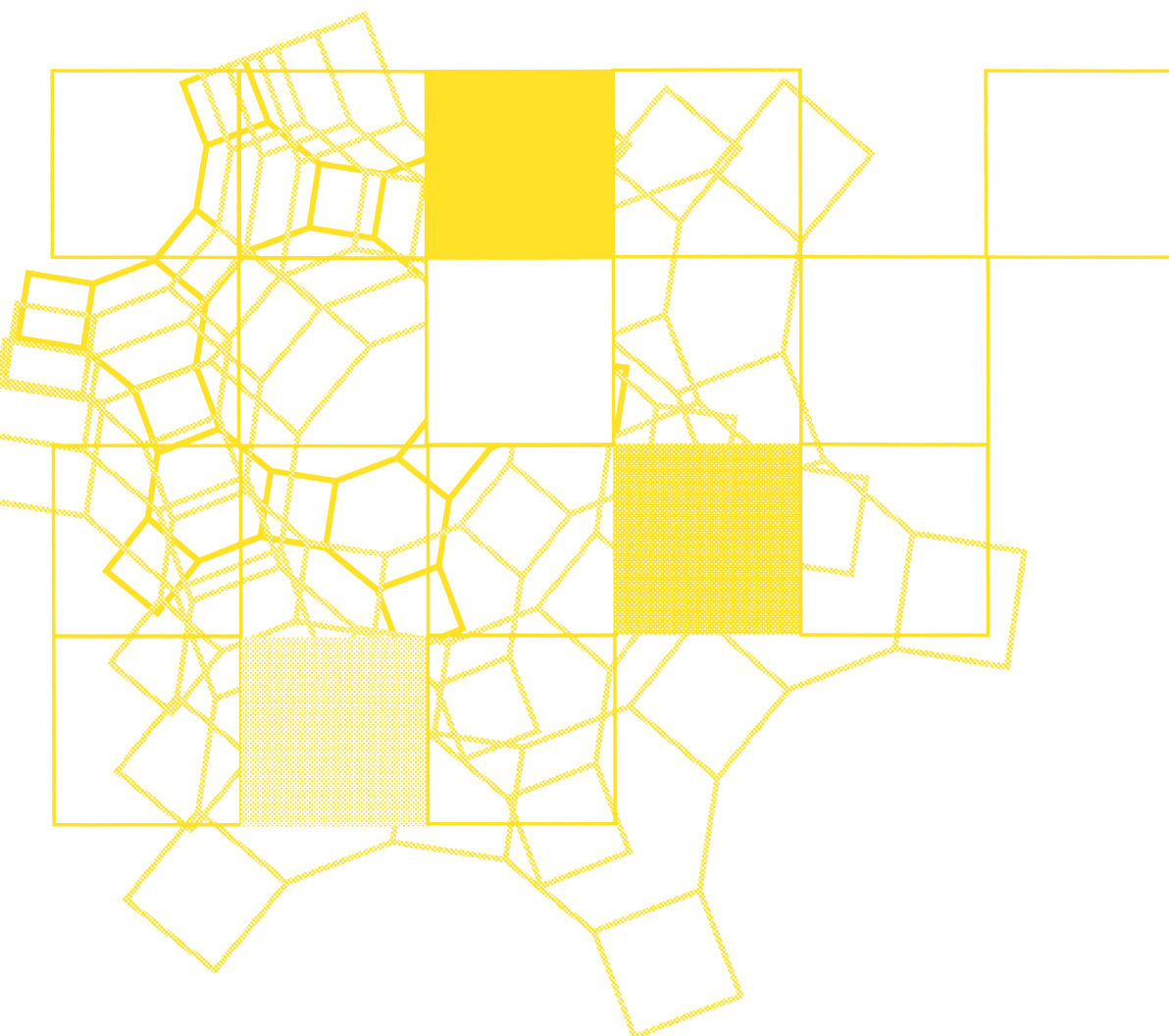


Vol.40
No.1
2023

ゼオライト



日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

目 次

- 解 説 ゼオライト細孔内で観測された Ag(I)-Xe
化合物形成を駆動力とする室温低圧下
における Xe 選択捕集
.....織田 晃・大久保貴広・黒田泰重 ...1
- 解 説 PCP/MOF の構造評価, 構造変化の解析,
実用化への取り組み
.....三浦大樹・近藤 篤・上代 洋 ...9

レポート (19) お知らせ (36) 法人会員名簿 (42)

《 解 説 》

ゼオライト細孔内で観測されたAg(I)-Xe化合物形成を
駆動力とする室温低圧下におけるXe選択捕集

織田 晃*・大久保貴広**・黒田泰重**

閉殻電子配置を有する貴ガス元素は化学的に安定である。そのため、貴ガスの捕集や精製は非常に困難である。ここでは、これら応用に向けた新しいコンセプトとして“orbital trap of Xe”を提案する。この概念はMFIゼオライト細孔内のAg(I)サイトが室温で引き起こすXe吸着／分離過程で見出された。ゼオライト格子酸素に配位されたAg(I)イオンは優れた電子受容性をもち、それがXe-5p→Ag(I)-5s電子供与相互作用を誘発し、室温低圧下でもXeと安定な σ 結合を形成することが実験と計算で示された。一方、Krの場合、Kr-4p軌道のエネルギーが比較的高いため、Kr-4p→Ag(I)-5sの電子供与相互作用が不安定となり、常温では安定な結合が形成されない。従って、XeとKrを識別する駆動力がAg(I)-MFI細孔内で生じる。実条件を模擬したXe/Kr混合ガスからのXe分離はAg(I)サイトを高濃度に含むAg(I)-MFIを用いて確かに達成され、“orbital trap of Xe”がXeを選択捕集に対して有効なアプローチであることが示された。

キーワード：常温低圧駆動Xe選択捕集，Agイオン交換MFIゼオライト，金属-貴ガス化学結合

1. はじめに

Xeは医療用画像処理，照明，半導体，レーザー，照明，不均一系触媒など幅広い応用性をもつ¹⁾。Xeは地球上に豊富に存在するはずだった。しかし，実際には大気中のXe濃度は0.087 ppm程度に過ぎない。他の惑星の貴ガス存在量と比較しても地球の大気中のXeは非常に不足しており，理論的に存在すると予想されるXeの90%以上が不足している。この不思議な現象は，missing Xeと呼ばれている^{2,3)}。

希薄なXeを空気中から直接捕集する方法はない。現在のXe回収技術はO₂精製工程で得られるKrとXeを含む液体O₂を用いた多段階低温蒸留プロセスを採用している⁴⁾。XeとKrの沸点は低く且つ類似しているため，この多段階蒸留のコストは極めて高い。Xeの日常生活への適用範囲を広げるためには

代替技術が必要である。

Xe吸着／分離技術の革新を目指した最近の研究では高表面積を有する多孔質材料の利用に焦点が当てられている⁵⁻¹¹⁾。特に，無限骨格を有するMetal-Organic-Framework (MOF)の研究が盛んで，細孔の組成やサイズ，ダイナミクスなどの制御がXe吸着に有効であることがわかってきている⁹⁻¹¹⁾。しかし，これらはファンデルワールス相互作用などの弱い相互作用をXe捕集の駆動力としているため，低圧ではよく機能しない。物理吸着量を多く稼げるのは高圧力領域のみであるため，ガス分離に有効とはいえない。Xe選択捕集技術の確立には室温低圧領域でさえもXeに対して選択的に且つ強く働く相互作用が必要である。しかし，閉殻電子配置を有する貴ガス元素は極めて安定であるため，化合物を作らないというのが従来の化学の基本的な考え方であった。

1933年にPaulingが初めて貴ガス化合物の存在を予言した¹²⁾。1962年にBartlettがオレンジ色の固体を合成し，この化合物がXeF⁺[PtF₆]⁻であることを明らかにし，貴ガス元素の「不活性」に対する基本認識を覆した¹³⁾。この後，貴ガスの化学は驚くべき発展を遂げ，FやOを含む数百の貴ガス化合物が見出され，そのリストは今でも増え続けている^{14, 15)}。

受理日：2022年9月11日

*名古屋大学大学院工学研究科

〒464-8603 愛知県名古屋千種区不老町

E-mail: akira@chembio.nagoya-u.ac.jp

**岡山大学学術研究院自然科学学域

〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

最近では貴ガス元素と金属や金属イオンとの結合も見出されている。1995年にPyykköによって初めて金属-貴ガス化合物の存在が理論的に提唱され¹⁶⁾、1998年にSchröderらによって XeAu^+ と XeAuXe^+ がガス状態で実験的に同定された¹⁷⁾。2000年にはSeidelとSeppeltが金属-貴ガス結合をもつ安定錯体として認識できる初めての $\text{AuXe}_4^{2+}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ の合成が報告された¹⁸⁾。11族元素(Cu, Ag, Au)の一連の貴ガス化合物が更に気相合成され、精密な結合状態解析によってM-Xe相互作用(M=Cu, Ag, Au)がM-Kr相互作用よりも安定であることが明らかになった¹⁹⁻²²⁾。これら相互作用を駆動力として利用するXe/Kr分離のアプリケーションの開拓が期待されるが、上述した化合物は気体状態(気相クラスター)あるいは極低温下でのみ確認されており、吸着への応用は検討されてこなかった。

このような状況下、我々はMFIゼオライト細孔内に固定化された孤立Ag(I)サイトが室温や低圧領域でも安定なAg(I)-Xe化合物を形成し、それを駆動力としてXeを化学吸着／分離する現象を見出した²³⁾。気相でのXeAg(I) F種の形成に関するGerryの研究と対応し¹⁹⁾、XeとKrを区別し、まるで気相クラスターのような振る舞いを示すのである。本稿では、Ag(I)イオン交換ゼオライトのXe吸着／分離能とその発現メカニズムに関して得られた結果を基礎として、ゼオライト細孔内に固定化された孤立金属イオンの特殊な電子状態について議論したい。

2. Ag(I)サイトのXe吸着特性

母体ゼオライトとしてSi/Al=11.9の東ソー社製のMFIゼオライト(HSZ-820NAA)を用い、液相イオン交換法により銀イオン交換MFIを得た。473 Kでの真空加熱脱気によって活性化を施して実験に用いた。試料中の全Ag量は 0.75 mmol g^{-1} であり、COをプローブ分子として用いた吸着滴定とin situ FTIRにより、 0.45 mmol g^{-1} の孤立Ag(I)サイトの存在が確認された。更に、in situ Ag K-edge XAFS分光により、孤立Ag(I)サイトの局所構造情報が得られ、孤立Ag(I)サイトを仮定した周期境界DFTモデルと矛盾しない結果であった(詳細は文献23を参照)。このAg(I)イオン交換MFI(Ag(I)-MFI)を用いて、Xe吸着性能の評価とメカニズムの解析を行った。

図1に298 Kで測定したAg(I)-MFIのXe吸着等温

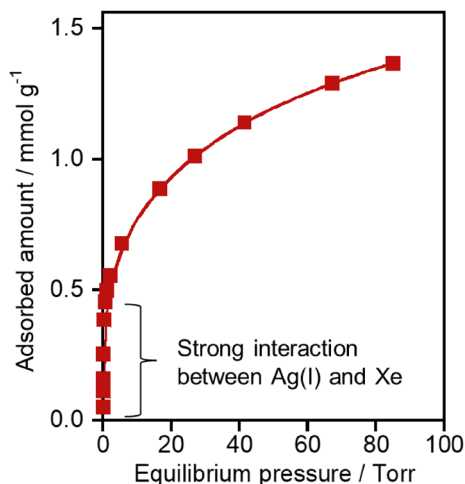


図1. 298 KにおけるXe吸着等温線。

線を示した。得られたXe吸着等温線は平衡圧力～1 Torrの領域で急峻な立ち上がりを示した。 H^+ -MFIやアルカリ金属イオン交換MFIは低圧域でXe吸着を示さなかったことから²⁴⁾、孤立Ag(I)種とXeとの間で特異的に強い相互作用が生じていることがわかる。1 Torr領域でのXeの吸着量、すなわち 0.45 mmol g^{-1} は、CO吸着等温線から推定したAg(I)量とよく対応した。従って、低圧Xe吸着過程への孤立Ag(I)サイトの関与が定量的にも支持された。

¹²⁹Xe-NMRは吸着Xe種の直接観察に有用なツールである。均一系または不均一系触媒や生体酵素の反応場の環境を反映して、高い分極率をもつXeは自身の電子雲を変調し、時にはXeクラスターの形成を伴って凝集を起こす。このようなXeの状態は¹²⁹Xe NMRの化学シフトによって識別できるため、Xeは反応場を解析するためのプローブ原子として広く用いられてきた^{6, 24-28)}。そこで、Xeを吸着させたAg(I)-MFI試料に対してin situ ¹²⁹Xe NMRスペクトル測定を行い、孤立Ag(I)サイト上でのXe吸着機構を直接解析した(図2)。強いXe吸着が起こる～ 0.31 mmol g^{-1} の吸着量の範囲では、¹²⁹Xe NMRシグナルが0 ppm付近にのみ観測された。このシグナルは孤立したXe原子に起因する。ゼオライト細孔内でXeクラスターに起因する¹²⁹Xe NMRシグナル(127～194 ppm)は全く観測されなかった。従って、孤立Ag(I)サイトはXeを原子状態で捕捉することがわかった。言い換えると、常温低圧領域でのXe吸着を引き起こす駆動力は原子状のAg(I)とXeと

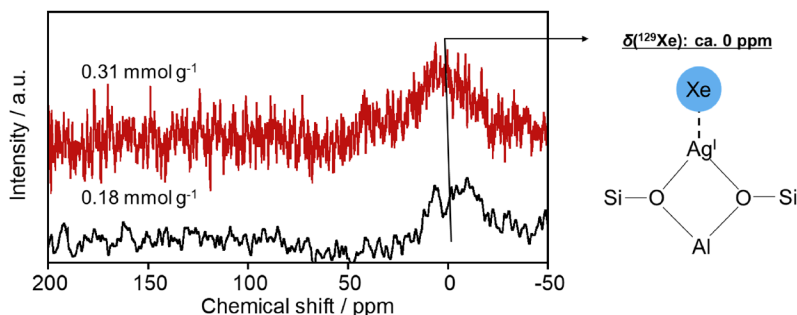


図2. 298 Kで0.18あるいは0.31 mmol g⁻¹のXeを吸着させたAg(I)-MFIの¹²⁹Xe NMR スペクトル. 推測されたXe吸着状態のスキーム図も右に示している.

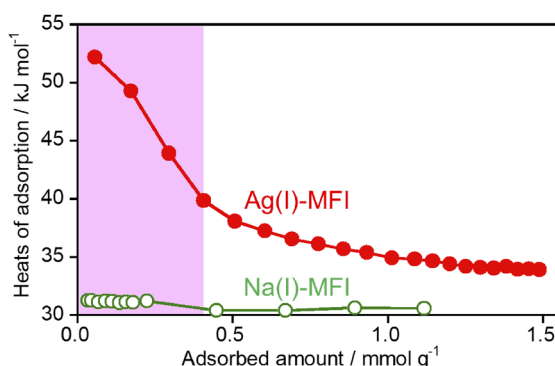


図3. 298 Kにおける微分吸着熱曲線: Ag(I)-MFIおよびNa(I)-MFI. 0~0.45 mmol g⁻¹のXe吸着量の範囲をハイライトしている.

の間で働く相互作用である。

この注目すべきAg(I)-Xe相互作用の強さに関する定量的な知見は298 KでのXe吸着熱測定から直接得られた(図3)。孤立Ag(I)サイトがXeを原子状態で固定する吸着量~0.45 mmol g⁻¹の範囲では53~38 kJ mol⁻¹の吸着熱が観測された。この吸着熱はAg(I)-Xe結合エネルギーに相当する。一方、Na(I)-MFIでは31~30 kJ mol⁻¹の吸着熱が観測された。つまり、Ag(I)-Xe相互作用はNa(I)-Xe相互作用よりも約22~8 kJ mol⁻¹安定である。Ag(I)-MFIにおいてのみ低圧域で特異にXe吸着が起こるという結果と矛盾しない。

低圧におけるXe吸着機構の理解を深めるために、次に、孤立Ag(I)サイトとXe原子との相互作用をDFT計算により解析した。Ag(I)サイトの周期境界DFTモデルにXe原子を付加すると、2.76 ÅのAg(I)-Xe結合を有するXe-Ag-(O_L)₂の逆Y字型構造が形成した(図4aおよび図2中のモデルも参照のこと)。得られたAg(I)-Xeモデルの¹²⁹Xe NMR化学シフト

は1.2 ppmとして見積もられた。この値は実験結果とよく対応し、Xeが単核状態で固定化されていることを支持した。量子化学計算の分野でゴールドスタンダード手法として利用されるCCSD(T)を超高速度で扱えるDLPNO-CCSD(T)と^{29,30)}、PBEレベルの周期境界モデル計算をハイブリッド化したDLPNO-CCSD(T):PBE-D3(BJ)エネルギー計算³¹⁾によりXe吸着エネルギーを高精度に算出した。得られた値は-53.6 kJ mol⁻¹であった。量子化学計算精度(Chemical accuracy: ±4 kJ mol⁻¹)を考慮すると³²⁾、算出されたXe吸着エネルギーは実験値とよく一致していると言える。すなわち、Ag(I)-Xe結合のモデルは熱力学的な観点からも支持された。

Xe吸着過程で生成するAg(I)-Xe種は、実験が実際に行われた室温で本当に安定に存在できるのか? この問いに答えるために、周期境界DFTモデルを用い、300 Kを仮定したAb initio molecular dynamics (AIMD)シミュレーションを行った。AIMDで予測された300 KでのXeとAg(I)の動的位置の軌道を

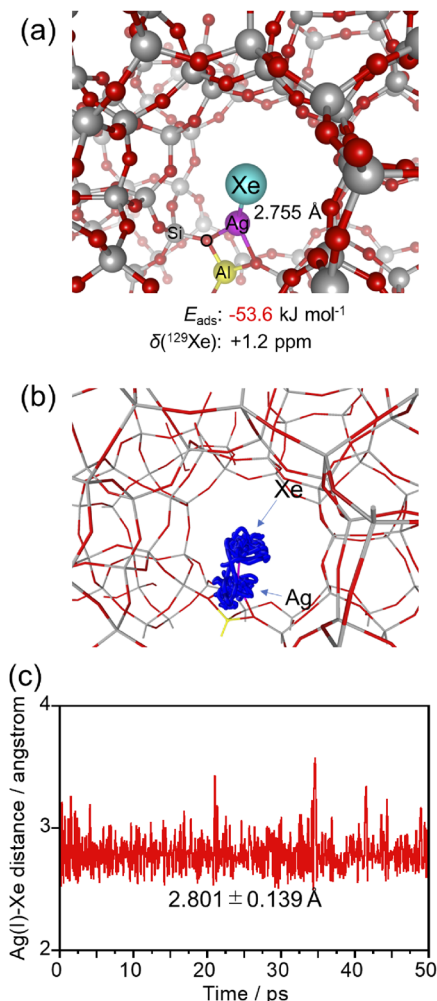


図4. (a) Ag(I)-Xe種の周期境界DFTモデル. (b-c) 300 Kを仮定した50 ps AIMDシミュレーションで観測された(b) Ag(I)-Xe動態の軌跡, および(c) Ag(I)-Xe結合長の経時変化.

図4bに示す。Xe原子は拡散することなく、孤立Ag(I)サイト上にピン止めされた状態で維持されることが確認された。AIMDシミュレーションで算出された平均Ag-Xe結合長は $2.80 \pm 0.14 \text{ Å}$ だった(図4c)。真空系であるにもかかわらず、算出された結合長は高压Xe下(1.7 GPa)でナトロライトゼオライト内で合成されたAg-Xe化合物のAg-Xe距離よりも0.3 Åも小さかった³³⁾。ゼオライト細孔内で創出される孤立Ag(I)サイトとXeとの間には強い相互作用が生じていることが実証された。

3. Xe吸着の駆動力

前述のように、孤立Ag(I)サイトは室温低圧下でもXe原子と安定な結合を形成することが示された。 H^+ -MFI, Na^+ -MFI, Li^+ -MFIゼオライトがXeに対してほとんど相互作用しないことを考慮すると、孤立Ag(I)サイトは静電的相互作用のみならず、軌道相互作用を利用してXeを捕捉していると推測できる。この仮説を実証するために、我々は実験的に支持されたDFTモデルを用いてMFIゼオライト細孔内で形成するAg(I)-Xe結合の電子状態を解析した。図5aには孤立Ag(I)サイトへのXe吸着時の電子密度変化を示している。Ag(I)-Xe中心に σ 対称性の電子密度の増加が観測された。これは σ 結合の形成を意味する。フロンティア軌道理論に基づく、Xe-5p (HOMO) \rightarrow Ag(I)-5s (LUMO) 電子供与相互作用由来の σ 結合であると帰属できる(図5b: 詳細は文献23を参照)。一方、 π 対称性の軌道相互作用は無視できるほどであった。従って、 σ 対称性の軌道相互作用がXe捕集において重要な役割を担う。

上述のXe-5p (HOMO) \rightarrow Ag(I)-5s (LUMO) 電子供与相互作用は孤立Ag(I)サイトの紫外-可視分光特性を劇的に変化させるほど強い。図5cはXe吸着過程におけるAg(I)-MFIのUV-Vis-NIRスペクトルを示している。Xe吸着過程におけるスペクトル変化に注目するため、ここでは、吸着前のスペクトルを基準とした差スペクトルを示している。試料中の孤立Ag(I)サイト量と同程度の量のXe (0.49 mmol g^{-1})を吸着させたとき、287 nmと258 nmに2つの吸収バンドが観測された。一方、Xe吸着量をそれ以上増加させてもこれらバンド強度はほとんど変化しなかった。従って、287 nmと258 nmのバンドは低圧領域で特異的に生成するAg(I)-Xe化合物由来の吸収帯であると帰属できる。この帰属の妥当性を検証するために、励起状態計算を行った結果、確かに、2つの吸収バンドはAg(I)-4d \rightarrow Ag-Xe* (LUMO) 電子遷移に割り当てられ、低圧領域におけるXe吸着に軌道寄付相互作用が大きく貢献していることが実証された(詳細は文献23を参照)。

4. 孤立Ag(I)サイトを用いた低圧・常温下でのXeとKrの区別: Orbital trap of Xe

これまで、Xeと金属原子の反応は気相クラスターの分野で広く研究されてきた。本研究と同様、M-Xe

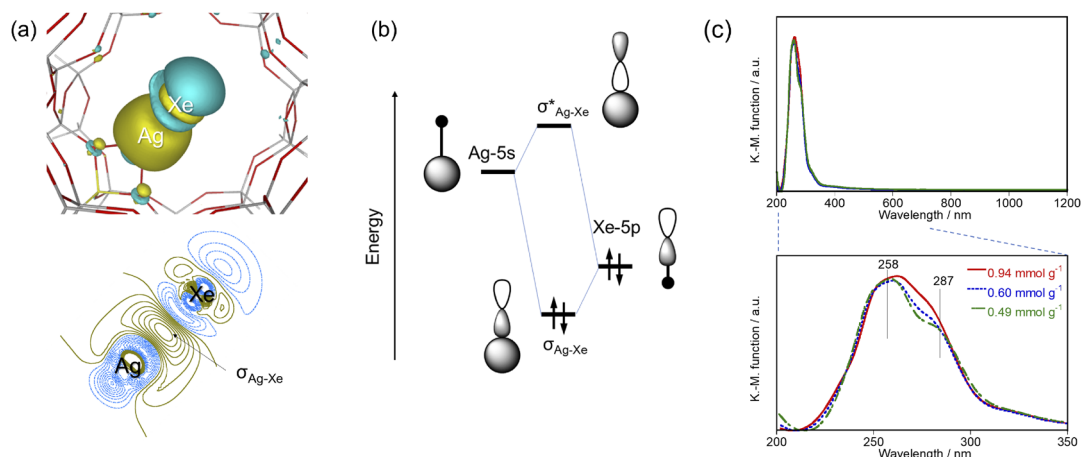


図5. (a) Xe吸着過程で生じる電子密度変化を表した図。下には等高線図も示した。(b) Ag-5s軌道とXe-5p軌道との重なりによって生ずる σ 相互作用を表した分軌道エネルギー準位図。(c) Xe吸着過程におけるUV-Vis-NIRスペクトルの変化。0.49, 0.60, および0.94 mmol g⁻¹のXeを室温で吸着させてin situ条件下で測定した。

結合の安定化における軌道相互作用の重要性は強調されていた。しかし、これまでに報告されてきたM-Xe結合は不安定で合成が難しいため、Xe吸着／分離には適用できなかった。従って、機能性のゼオライトの細孔内でAg(I)とXeの電子供与相互作用が気相のM-Xeクラスターと同様に観測された事実は吸着／分離への応用の観点から非常に興味深い。なぜこのような現象がゼオライト細孔内で生じるのか？重要なポイントは2つある。①骨格AlO₄四面体は実用に近い条件下でもAg(I)をゼオライト細孔内に原子レベルで分散させるアンカーサイトとしての重要な役割を担う。②負に帯電した骨格AlO₄サイトの配位がAg原子の電荷を+1に束縛することによってAgイオンに強い酸性度が付与され、それによってXe-5p→Ag(I)-5s電子供与相互作用が安定化される。結果として、[Ag(I)-Xe]⁺イオンガスを模したAg(I)-Xe局所構造がゼオライト細孔内に創出される。

次に、ゼオライト細孔内で起こるAg(I)-Xe化合物形成現象を駆動力として、常温低压条件下でXe分離が可能となることを示す。図6に298 KにおけるXe, Kr, N₂, およびO₂の吸着等温線を示している。Ag(I)-MFIはXeを吸着し、298 Kでラングミュア型の吸着等温線を与えたが、Krに対しては吸着材としてほとんど機能しなかった。更に、酸化還元不活性なAg(I)状態に由来し、O₂やN₂に対しても吸着挙動を示さなかった。従って、Ag(I)-MFIはXe/Kr/O₂混合ガスからのXe選択捕集に利用できる。図7aは

298 KにおけるXeおよびKrの破過曲線を示した。この実験ではXe/Kr/O₂混合物からXeを直接分離する実用条件を想定し、供給ガスの組成を50 ppm Xe-500 ppm Kr-200 kPa O₂とした。活性試験中、相対Kr濃度はほぼ1を維持しており、KrはAg(I)-MFIとほとんど相互作用していないことがわかる。一方、Xeは孤立Ag(I)サイトと強く電子供与相互作用するため、130分間もの間、Xe相対濃度はゼロのままであった。つまり、130分間、Xeの吸着に対してほぼ100%の選択性が実現したことになる。このXe選択吸着現象はAIMDによっても支持された(文献23のSupporting Information, Movie S5を参照)。XeとKrの吸着エネルギー差はDLPNO-CCSD (T):PBE-D3 (BJ) エネルギー計算によって15.9 kJ mol⁻¹として見積もられ、気相クラスター系とよく対応した。

XeとKrの吸着エネルギー差の起源はフロンティア軌道理論に基づいて説明される。XeとKrのイオン化エネルギーの比較からも明らかにように(IE_{Xe}=12.13 eV; IE_{Kr}=14.00 eV), Kr-4p軌道はXe-5p軌道よりも安定である。これはKr-4p (HOMO)からAg(I)-5s (LUMO)への電子供与性が比較的小さいことを示す。すなわち、Ag(I)は好んでXeと電子供与相互作用を形成することとなり、結果として高いXe選択性が発現する。軌道を介した電子の授受がXe選択捕集に有効であることを意味し、細孔材料の局所構造を用いた活性点の電子親和性の制御が革新的なXe選択捕集剤の開発につながることを示唆している。

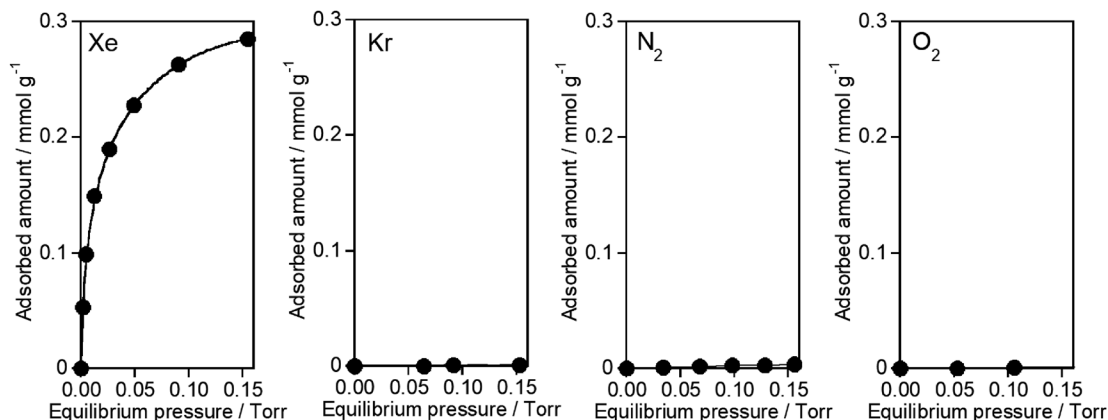


図6. Ag(I)-MFIを用いて得られたXe, Kr, N₂, およびO₂の298 Kにおける吸着等温線. 低圧域のみを示した.

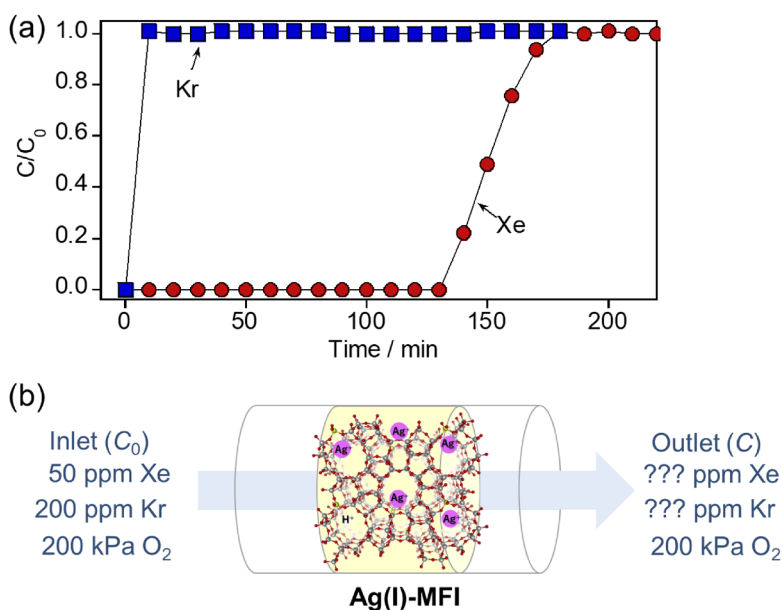


図7. (a) Ag(I)-MFIを用いて得られたXeおよびKrの298 Kにおける破過曲線. (b) 実験のイメージ.

5. おわりに

MFIゼオライト細孔内に固定化された孤立Ag(I)サイトによって特異に引き起こされるXe選択捕集のメカニズムについて述べた。孤立Ag(I)サイトは気相でのみ観測されているXe-5p→Ag(I)-5s電子供与相互作用を引き起こし、常温低圧でも安定なAg(I)-Xe結合を形成する。ゼオライト格子酸素は配位不飽和なAg(I)状態を強制し、Ag(I)の電子受容性を高めつつ、効率よくXeと接触する空間にAg(I)を配置するアンカーサイトとしての役割を果たす。結果として、電子受容性の高い孤立Ag(I)イオンはXeと

効率よく接触でき、Xe-5p→Ag(I)-5s供与相互作用によりAg(I)-Xe結合を常温低圧下でさえ形成する。Xeの電子供与性はKrのそれよりも大きいので、孤立Ag(I)サイトはXeと好んで電子の授受を介して結合を形成する。これがXe/Kr/O₂混合ガスからのXe選択捕集の駆動力として有効に機能する。このようなXe/Krの識別は静電相互作用やファンデルワールス相互作用などの弱い相互作用では到底達成できない。本研究は多孔質材料の局所構造を利用して活性中心の電子受容性を制御することが優れたXe吸着／分離機能を発現させる有効なアプローチであること

を示している。これらの知見は吸着／分離性能試験や分光学的実験に加え、活性中心の局所構造や電子状態のDFTモデル計算、貴ガス吸着エネルギーの高精度計算、および実条件を考慮したAIMDシミュレーションを組み合わせることにより初めて得られた。すなわち、本研究によって多孔質材料の局所構造を利用した選択的Xe吸着／分離技術の開発手法だけでなく、活性中心の状態とXe吸着／分離特性の相関を理解するための具体的な解析方法も示された。本研究結果から明らかのように、安定なM-Xe錯体の合成と応用はゼオライトのサブナノサイズの反応場において実現可能である。ゼオライト空間場を新物質合成場として捉え、利用することは、不安定なM-Xe化合物の合成化学を超えて、新しいM-Xe化合物の合成とその応用を展開する有効なアプローチであると言える。

謝辞

共同研究者の名古屋大学薩摩篤教授および沢邊恭一講師に謝意を表する。この研究は日本学術振興会科学研究費補助金若手研究(No.20K15297)、およびESICB(JPMXP0112101003)の支援を受けて行われた。また、文部科学省科学研究費補助金(No.21655021, No.16H04118, No.19K05499)の助成も受けた。微分吸着熱曲線および破過曲線の測定には大陽日酸ホールディングスグループの藤江和彦博士、飛騨野龍也博士、中村章寛博士に、¹²⁹Xe NMRとAg K端XAFSスペクトルの収集には香西裕恵博士と森俊謙博士、板谷篤司博士にご協力いただいた。

参考文献

- 1) I. Dmochowski, *Nat. Chem.*, **1**, 250 (2009).
- 2) W. A. Caldwell, J. H. Nguyen, B. G. Pfrommer, F. Mauri, S. G. Louie, R. Jeanloz, *Science*, **277**, 930 (1997).
- 3) C. Sanloup, B. C. Schmidt, E. M. C. Perez, A. Jambon, E. Gregoryanz, M. Mezouar, *Science*, **310**, 1174 (2005).
- 4) D. Banerjee, A. J. Cairns, J. Liu, R. K. Motkuri, S. K. Nune, C. A. Fernandez, R. Krishna, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 211 (2015).
- 5) S. M. Kuznicki, A. Ansón, A. Koenig, T. M. Kuznicki, T. Haasstrup, E. M. Eyring, D. Hunter, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1560 (2007).
- 6) C. Daniel, A. Elbaraoui, S. Aguado, M.-A. Springuel-Huet, A.

- Nossov, J.-P. Fontaine, S. Topin, T. Taffary, L. Deliere, Y. Schuurman, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15122 (2013).
- 7) L. Deliere, S. Topin, B. Coasne, J.-P. Fontaine, S. De Vito, C. Den Auwer, P. L. Solari, C. Daniel, Y. Schuurman, D. Farusseng, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 25032 (2014).
 - 8) L. Deliere, B. Coasne, S. Topin, C. Gréau, C. Moulin, D. Farusseng, *Chemistry*, **22**, 9660 (2016).
 - 9) D. Banerjee, C. M. Simon, S. K. Elsaidi, M. Haranczyk, P. K. Thallapally, *Chem*, **4**, 466 (2018).
 - 10) K. B. Idrees, Z. Chen, X. Zhang, M. R. Mian, R. J. Drouot, T. Islamoglu, O. K. Farha, *Chem. Mater.*, **32**, 3776 (2020).
 - 11) H. Wang, Z. Shi, J. Yang, T. Sun, B. Rungtaweeworanit, H. Lyu, Y. B. Zhang, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 3417 (2021).
 - 12) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1895 (1933).
 - 13) N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.*, 218 (1962).
 - 14) W. Grochala, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1632 (2007).
 - 15) J. Haner, G. J. Schrobilgen, *Chem. Rev.*, **115**, 1255 (2015).
 - 16) P. Pykkö, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2067 (1995).
 - 17) D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Pykkö, *Inorg. Chem.*, **37**, 624 (1998).
 - 18) S. Seidel, K. Seppelt, *Science*, **290**, 117 (2000).
 - 19) S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3248 (2004).
 - 20) S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 17000 (2004).
 - 21) J. M. Michaud, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7613 (2006).
 - 22) S. Pan, R. Saha, A. Kumar, A. Gupta, G. Merino, P. K. Chattaraj, *Int. J. Quantum Chem.*, **116**, 1016 (2016).
 - 23) A. Oda, H. Kouzai, K. Sawabe, A. Satsuma, T. Ohkubo, K. Gotoh, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 8312 (2022).
 - 24) H. Torigoe, T. Mori, K. Fujie, T. Ohkubo, A. Itadani, K. Gotoh, H. Ishida, H. Yamashita, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2642 (2010).
 - 25) I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3123 (1998).
 - 26) Q. Wei, G. K. Seward, P. A. Hill, B. Patton, I. E. Dimitrov, N. N. Kuzma, I. J. Dmochowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13274 (2006).
 - 27) H. Bunzen, F. Kolbe, A. Kalytta-Mewes, G. Sastre, E. Brunner, D. Volkmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 10191 (2018).
 - 28) D. Wisser, M. Hartmann, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 2001266 (2021).
 - 29) C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **138**, 034106 (2013).
 - 30) M. Saitow, U. Becker, C. Riplinger, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **146**, 164105 (2017).
 - 31) M. Rybicki, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 18151 (2018).
 - 32) J. Sauer, *Acc. Chem. Res.*, **52**, 3502 (2019).
 - 33) D. Seoung, Y. Lee, H. Cynn, C. Park, K.-Y. Choi, D. A. Blom, W. J. Evans, C.-C. Kao, T. Vogt, Y. Lee, *Nat. Chem.*, **6**, 835 (2014).

Selective Collection of Xe under Low Pressure at Room Temperature Driven by the Formation of Ag(I)–Xe Compound Observed in MFI Zeolite Pores

Akira Oda*, Takahiro Ohkubo** and Yasushige Kuroda**

* Department of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University

** Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

Rare gas elements are chemically stable because of their closed-shell electron configuration, which makes the collection and purification of rare gases very difficult. Here, we present a new concept, orbital trap of Xe, for these applications. This concept was discovered in the Xe adsorption/separation process induced by Ag(I) sites in MFI zeolite pores under low pressure at room temperature. Experiments and DFT calculations showed that Ag(I) ions coordinated to zeolite lattice oxygen have excellent electron accepting property, which induces Xe-5p→Ag(I)-5s electron-donation interactions and forms a stable σ -bond with Xe even in the low-pressure region and at room temperature. On the other hand, in the case of Kr, the relatively high energy of the Kr-4p orbital makes the Kr-4p→Ag(I)-5s electron-donating interaction unstable and stable bonds are not formed. Thus, a driving force to discriminate between Xe and Kr occurs in the Ag(I)-MFI pore. Separation of Xe from Xe/Kr/O₂ mixtures at ambient temperature, simulating the practical conditions, was indeed achieved using Ag(I)-MFI with high concentrations of Ag(I) sites, indicating that the orbital trap of Xe is a promising and efficient approach for selective Xe collection.

Key words: selective collection of Xe at low temperature and pressure, Ag ion-exchanged MFI zeolite, metal-noble gas chemical bond

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

PCP/MOF の構造評価，構造変化の解析，
実用化への取り組み

三浦大樹*・近藤 篤**・上代 洋*

多孔性金属錯体 (Porous Coordination Polymer: PCP, あるいは Metal-Organic Framework: MOF) は多様な構造を構築可能な結晶性の多孔性材料である。骨格構造に加え化学的・物理的性質の設計性が高いことから、ガス吸着・分離に限らず、触媒や磁性、イオン・プロトン伝導など様々な分野への応用的な研究が進められている。一部のPCP/MOFは構造柔軟性を示し、これまでの多孔性材料とは異なる特殊な吸着特性を発現する。PCP/MOF特有の性質を生かした実用化が検討され始めており、産業応用への発展が期待されている。PCP/MOFはゼオライトと同様にX線による構造評価は非常に重要であるが、構造変化に伴い単結晶性が消失することもあり、分子シミュレーションとリートベルト解析の組み合わせによる非単結晶性サンプルの構造決定手法も開発されている。X線構造解析以外にも骨格構造とゲスト分子の局所的な構造解析や相互作用評価のために、赤外・ラマン分光、NMRやEPR測定による分析も行われる。また近年はPCP/MOFの構造変化と特殊な吸着挙動を解析するために、ガス吸着とX線、あるいはラマンなどその他の測定との同時測定等の新たな測定・解析手法の開発が進んでいる。

キーワード：多孔性配位高分子，金属有機錯体，構造評価，構造柔軟性，ガス吸着

1. PCP/MOF とは何か

exo型の複座配位子と金属イオンを適切に反応させると、錯体構造が連続した高分子が得られる。錯体を含まない高分子の主鎖に金属錯体が側鎖として結合した材料(図1a)は高分子錯体と呼ばれているが、配位高分子 (Coordination Polymer: Metal-Organic framework: MOF) は、文字通り錯体の配位構造の連続体からなる高分子である(図1b, c)。図1には1次元鎖、2次元平面の配位高分子を例示したが、ジャングルジム様の3次元構造を有するものや、2次元構造と3次元構造が入れ子になった相互貫入型も存在する。配位高分子の大きな特徴の一つに、合成法によっては、創成時に細孔を持つものが得られる。

受理日 2022 年 11 月 7 日

* 日本製鉄株式会社

〒293-8511 千葉県富津市新富 20-1

E-mail: miura.g8y.hiroki@jp.nipponsteel.com (三浦)
kajiro.6ey.hiroshi@jp.nipponsteel.com (上代)

** 大分大学理工学部共創理工学部応用化学コース

〒870-1192 大分県大分市大字旦野原 700 番地

E-mail: kondoa@oita-u.ac.jp

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

これは Porous Coordination Polymer (PCP, 多孔性金属錯体, 多孔性配位高分子) と呼ばれている。PCP は必ず Porous であり、MOF は Porous とは限らないため、PCP と MOF は同一ではないが、便宜上本稿では PCP/MOF と表記する。世界最初の PCP/MOF の報告は、日本人の手により、早くも 1959 年に行われたと言われている¹⁾。その後の大きな転換点は、1997 年にガス吸着を利用して Coordination Polymer が細孔を有することを立証した論文²⁾と思われる。細孔を有することが明らかになり、活性炭やゼオライト等と同等の機能、すなわち触媒、ガス分離、ガス貯蔵等の産業応用が期待されるようになった。PCP/MOF は、非常に多様な金属イオンと配位子の組み合わせにより、多様な物理的、化学的性質を持つ細孔を構築可能であることから、学術的および産業応用的に大きな注目を集めることとなった³⁾。

機能の発見から 14 年後の 2011 年には、すでに PCP/MOF は、著名ジャーナルに相当数の論文が掲載される一大分野となるに至っている。この年に、J. Am. Chem. Soc 誌、Angewandte 誌、Chemical Communication 誌に掲載された PCP/MOF の論文は合わせて 200 報告を超えるが、その内約 60% は吸着・分

離, 35%は形態制御(結晶形状・サイズ制御, 膜化等), 20%が触媒, 9%が磁性, その他イオン伝導, プロトン伝導, 人工光合成であり, 多様な分野から注目される材料となっていたことがわかる。PCP/MOFは, 一般的にゼオライトと比べて, 耐熱性, 耐水・耐酸アルカリ性, 機械強度のいずれもが低い場合が多い。ただし, 前述の通り, 多様性がPCP/MOFの特徴の一つでもあるため, 500℃を超える耐熱性を示すPCP/MOFや, 耐沸騰水性, 耐酸性に優れるPCP/MOF等も知られている。一般的には耐水性が低いものが多いが, この耐水性の低さを逆手にとってPCP/MOFを実用化したユニークな例も知られている。また一般にガス吸着, 分離は常温に近い温度で行われることも多く, 高い耐熱性は要求されない場合も多い。

PCP/MOFの機械強度, 硬度等は一般的に低いが, 他の材料と比較して, 必ずしも極端に低いわけではない⁴⁾。ただし結晶の安定性は低いものが多く, 母液中では安定だが, 乾燥させると単結晶性を失う

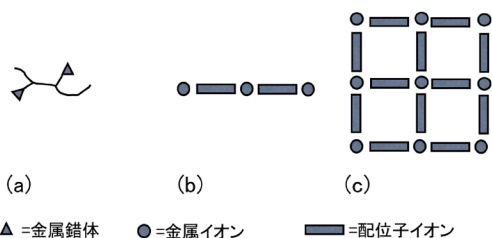


図1. 錯体を含む高分子の模式図。(a) 高分子錯体, (b) 1次元のPCP/MOF, (c) 2次元のPCP/MOF。

PCP/MOFは多い。単結晶X線結晶構造解析の測定のために低温にすると, 一般的には細孔内のゲスト分子(合成溶媒や大気中の水)の脱離を抑制できる場合が多いため単結晶性を保持しやすくなるが, 含水溶媒で合成された単結晶では, 水の凍結, 膨張等により結晶性が失われてしまうという, おそらくゼオライトではあまり起こり得ないようなケースも見られ, 結晶構造の決定には苦勞させられることも多い。ELM-12と呼ばれる積層型のPCP/MOFは, ゲスト分子の種類や量に依存して構造を多様に変化させる。そのため, ゲストの脱離した状態の結晶構造解析は, 低沸点で揮発しやすいメタノール溶媒で合成した結晶の構造をもとにして粉末X線結晶構造解析で決めるなど, 面倒な段取りで構造決定が行われている⁵⁾。

2. 構造柔軟型PCP/MOF

前章で述べた結晶の不安定性は, PCP/MOFの構造の柔らかさに起因していると考えられ, 比較的多くのPCP/MOFがこのような構造の柔らかさを示す。PCP/MOFのごく一部には, 構造の小さな変化ではなく, 物性に大きな影響を及ぼすレベルで大きく構造が変化するPCP/MOFが知られている。ガス分子の取り込みにより構造が変化する, 構造柔軟型PCP/MOFの代表例を図2に示す。

図2(a)は配位子の芳香環が回転することで細孔入り口の大きさが変化し, ガスの吸着特性が変化するタイプであり, sod型のネットワークを有するZIF-8と呼ばれるPCP/MOFが典型例である。図2(b)

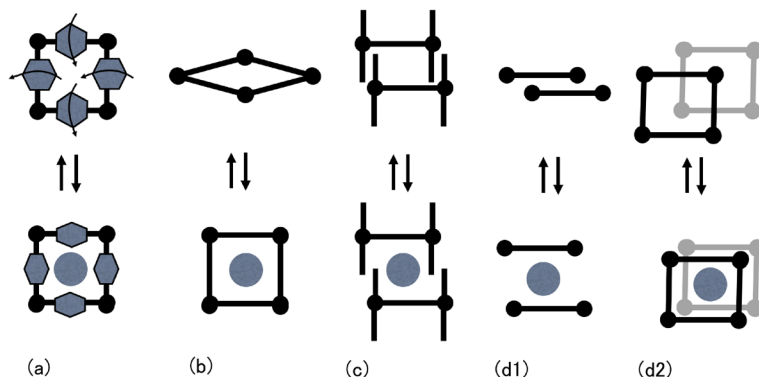


図2. 大きな構造変化を示すPCP/MOFの例。(a) ベンゼン環の回転, (b) 配位子/金属イオン/配位子の挟み角の変化(通称ブリージング型), (c) 噛合様式が変化する嵌合型, (d1, d2) スタック型。(d1)は側面図, (d2)は上面から見た図。各図の丸いイラストはゲスト分子。

は配位子／金属イオン／配位子の挟み角が変化するタイプで、ブリージング型と呼ばれる構造変化を生じ、MIL-53等が典型例である。図2(c)は、噛み合い型のネットワークの相対位置が変化することで空間が生じるタイプで、嵌合型と呼ばれる。図2(d)は、2次元の網目状格子がスタックしたPCP/MOFで、(d1)は横から、(d2)は上から見たイメージ図である。これは格子間距離が変化することで格子の間に空間が生じ、ガスが取り込まれるタイプで、ELMと呼ばれるPCP/MOFが典型例である⁶⁾。

構造柔軟性を有するPCP/MOFの特殊な性質として、ガスのゲート型吸着が挙げられる。2001年にIUPACのガス吸着の6分類では分類不能な特殊なガス吸着(N_2 , CO_2)が報告され、後にELM-11と命名された。またこのPCP/MOFが示す特殊な等温線形状は「ゲート吸着」と命名された⁷⁾。ただし2001年時点では、正確なPCP/MOFの構造、ゲート吸着が生じるメカニズムは解明されていなかった。2002年には、類似の積層型のPCP/MOFのネットワークがゲスト交換により相対位置を変化させることが知られていたため⁸⁾、同様の現象がELM-11でもガスにより引き起こされていると推定されていたが、構造柔軟性があるため、X線での結晶構造決定が難航した。2003年に、図2(c)に示す嵌合型のPCP/MOFに関し、脱溶媒に伴いPCP/MOFの構造が変化し、これがゲート型の吸着現象を生じさせていることが示唆された⁹⁾。その後、図2に示した種々のPCP/MOFの構造変化と、特徴的な等温線形状には多様な種類があることが報告された。図3に、構造柔軟型PCP/MOFがガス吸着による構造変化で示す等温線を示す。図3(a)で示される型の等温線は、図2(b)のブ

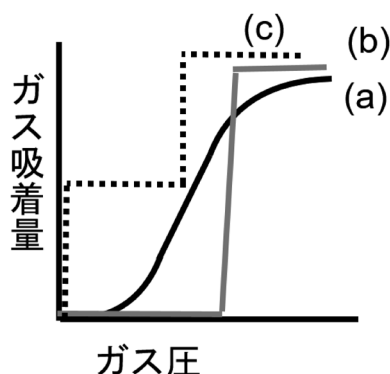


図3. 代表的なゲート型吸着等温線。

リージング型の構造変化をするPCP/MOFでよく見られるタイプである。ただし、初期の立ち上がりが細孔によるもの、その後の急激な等温線の立ち上がりが構造変化に由来する複合型の等温線のケースもある。図3(b)の、低圧部では吸着がほとんどなく、一定圧(ゲート圧)を超えたところで急激に吸着量が増大する型の等温線は、図2(d)の積層型のPCP/MOFに典型的である。この急激な吸着量の変化は、積層状のPCP/MOFが、ガス分子と包接体を形成する際に、協同現象が生じる特殊なメカニズムによると理解されている¹⁰⁾。前記のELM-12と呼ばれる積層型のPCP/MOFは、図3(c)の階段状の吸着等温線を示す。ELM-12もELM-11も基本構造は2次元積層型で同じであるが、ELM-11は、吸着前構造に細孔がないのに対し、ELM-12は僅かではあるが細孔が存在するため、図3(c)のような細孔吸着とゲート吸着の複合型の特殊な等温線を示す⁵⁾。構造柔軟型PCP/MOFに関しては、最初の報告から約20年が経過し、多様な構造と構造変化、機能が報告されている。これらの構造変化と吸着特性の解析のためには、後述する、X線-吸着同時測定装置やラマン-吸着同時測定装置等の特殊な技術が利用されている¹¹⁻¹³⁾。

X線-吸着同時測定は、温度やガスの圧力を制御しながらX線測定を行うことで、構造変化型PCP/MOFの、ガス吸着に伴う構造の変化や、ガス吸着状態を観察する特殊な技法である。SPRING-8やあいちシンクロtron光センター等の大型放射光施設の粉末X線ビームラインに備えられたガスラインや、(株)リガクから市販されている、粉末X線に、クライオスタットとガス吸着制御装置(マイクロトラックベル(株)製)を組み込んだラボ機等で測定を行うことができる。一般的な装置とは言い難いが、大学や企業への普及が始まっており、粉末X線、ガス吸着装置の扱いになれた研究者であれば比較的容易に測定を行うことができる。

前述の構造柔軟型PCP/MOFは、構造変化の前後とも結晶である、crystal-to-crystal型変化を示す場合が多いが、熱や圧力等で結晶性を失い、アモルファス化するPCP/MOFも報告され、これらは第4世代PCP/MOFとして分類され、注目を集め始めている¹⁴⁾。

3. PCP/MOFの構造評価

溶媒中で合成されたPCP/MOFは、一般に合成ま

たは洗浄に使用した溶媒分子を細孔内に内包し、熱重量分析 (TGA) や示差熱分析 (DTA) により溶媒分子の脱離や相変化現象が確認できる。また 77 K における N_2 吸着等温線の BET 解析により比表面積を見積もることなどが可能だが、これらの評価方法はゼオライトと共通であり、本稿では割愛する。本稿ではその他の構造評価や PCP/MOF に特有の構造変化の解析について、X 線構造解析を中心に簡単に紹介する。

3.1 構造評価と構造変化について

3.1.1 X 線構造解析

PCP/MOF のほとんどは、ゼオライトと同様な結晶性固体であり、その構造決定において X 線構造解析は非常に重要である。多くの PCP/MOF は単結晶として調製でき、単結晶 X 線回折 (SCXRD) の測定により構造解析・決定が可能である。実際の測定では一般的な測定と同様に単結晶をガラス棒やナイロンループ、ポリイミド性フィルムなど非晶質物質の先端にマウントし、回折ピークを取得する。しかし、前述の通り一部の PCP/MOF は化学的安定性が乏しく、大気中に曝すことで細孔内の溶媒の脱離や空気中の水分との反応、空気酸化により結晶性が失われ、構造決定に必要なデータが得られなくなる。このような PCP/MOF は、ガラスキャピラリーの中に単結晶を溶媒と共に封じることで、単結晶性を維持したまま測定できる。また PCP/MOF の骨格構造は、金属イオンと有機配位子による比較的柔軟な配位結合により形成されるため、中心金属の配位環境を変化させながら構造変化を示すことがある。安定性が高い PCP/MOF の場合は single-crystal-to-single-crystal 型変化を示し、変化後も SCXRD の解析による構造決定が可能だが、一部の PCP/MOF では結晶性は維持しているものの構造解析に十分な単結晶 X 線回折ピークが得られないことがある。この場合、リートベルト解析による構造解析が有効である¹⁵⁾。リートベルト解析は、結晶構造モデルを粉末 X 線回折 (XRPD) パターンから得られるピーク位置や形状などのパラメーターから最小二乗法により精密化し構造解析する手法である。この手法は解析に結晶構造モデルが必要となるため完全に未知の構造の解析はできないが、構造モデルを組み立てることができれば非常に有力な構造解析手段である。

前章で構造柔軟型 PCP/MOF である ELM-11 が、

構造変化に伴い単結晶性を失うために単結晶 X 線解析による構造決定が難しいことを述べた。そこで、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) と XRD パターンフィッティングの結果に基づいて構造モデルを構築し、それを元にリートベルト解析により構造精密化することで構造決定が達成された¹⁶⁾。また前述した ELM-11 のゲート吸着に伴う構造変化について、 CO_2 を用いて詳細に研究されている¹⁷⁾。 CO_2 内包 ELM-11 の構造を分子シミュレーションによりモデル化し、放射光粉末回折データのリートベルト解析と組み合わせることで、精密な構造決定と細孔内 CO_2 の可視化に成功している。ゲート吸着によって複雑な構造変化を示す PCP/MOF の構造を、このような手法で精密化に成功したのは初めての例だと考えられる。また細孔中の CO_2 分子とフッ素原子の相互作用が観察され、構造変化に影響を及ぼしていると考えられている¹⁸⁾。

ここまで SCXRD とリートベルト解析による構造解析・精密化について述べたが、構造精密化に用いない場合でも PCP/MOF の XRD 測定はゼオライトと同様に日常的に用いられる基礎分析の一つである。SCXRD 解析により構造が決定されている化合物はその構造データから容易にシミュレーションパターンが得られ、このパターンと実測の XRD パターンを比較することで同構造であることが判断できる。PCP/MOF は異なる中心金属や置換基を導入した配位子を用いることで同一の骨格構造を構築でき、その XRD パターンは若干のピークシフトや形状変化はあるものの同様なパターンを示す。そのため複数の組み合わせの内、1 種でも単結晶構造解析に成功すれば、その化合物群の構造同定も可能となる。その他にも、PCP/MOF のサイズ依存的な物性評価やハイブリッド材料の調整のために、ナノ粒子化や薄膜化した PCP/MOF が合成されるが、目的の PCP/MOF が合成できているか確認するために必須の測定である^{19, 20)}。

PCP/MOF の構造変化は前述した通りゲスト分子の吸脱着の他に温度変化によっても誘発される。近年これらのガス等により誘起される構造変化を観察するため *in situ* による XRD が活用されている。この測定のセットアップは通常、PCP/MOF 粉末を充填したガラスキャピラリーを接続したガス処理装置と液体窒素吹き付けによる温度制御がベースとな

る。これにより、任意のガス圧力や温度に調節しながらXRD測定することで、断続的に構造変化を観測することができる。吸着-X線同時測定については、3.1.2でより詳細に記述する。

3.1.2 吸着-X線同時測定

ELM-13はELMシリーズの一つであり、他のELM系材料と同様に2次元格子層が積層した層状化合物である²¹⁾。ELM-13はアセトン溶媒を用いて合成することができるが、単結晶構造解析より、合成時にはアセトンを内包し、隣接層間距離は6.84 Åとなっていた。図4には*in situ*で測定したアセトン脱離-吸着による放射光XRDパターン変化を示す。ELM-13の構造は*a*軸方向に2次元格子層が積層しており、*b*-*c*軸方向は2次元格子層の方向となっている。アセトン分子を内包した構造ではミラー指数020および002の回折線は近く、2次元格子のゆがみは小さい状態にある。しかし、30℃で真空引きするとミラー指数020の回折線は高角側にシフトし、一方ミラー指数002の回折線は低角側にシフトする。これは、図4に示すように2次元格子が大きくゆがんでいることを意味する。30℃から50-110℃に加熱温度を上げるとアセトン分子の脱離が進み、ミラー指数020および002の回折線の変化が大きくなるとともに、他のELM材料と同様に2次元層間距離が減少するため200の回折線が高角側に大きくシフトして

いることがわかる。真空加熱処理でアセトンを脱離させたのち、室温付近でアセトン蒸気を導入すると、2次元格子構造のゆがみの解消と2次元層間距離の拡張が起き、単結晶構造解析時の構造に類似した状態に戻ることがわかる。このように、吸着-脱着状態の*in situ*のXRD測定を行うことで、PCP/MOFの大きく、複雑な構造変化をとらえることができるようになる。

3.2 X線構造解析以外の分析による局所的構造評価

またXRD測定以外にも赤外・ラマン分光、NMR、EPR等の方法でより詳細な局所的な構造解析が行われている。

3.2.1 赤外 (IR)・ラマン分光

X線構造解析技術が未発達で、X線での構造決定が容易ではなかった時代には、対イオンの配位等を中心にIR、ラマン分光での構造の検討は極めて重要だったが²²⁾、X線測定装置および技法の発展に伴い、IR、ラマン分光による構造決定の重要性は低下した。しかしながら現在でも、細孔内に存在する合成時の溶媒などのゲスト分子挙動やPCP/MOFとの相互作用、骨格構造の安定性の評価に関してはIR測定が利用される場合もある^{23, 24)}。さらにガス吸着挙動に関しては、ガス分子の状態評価、特に配位不飽和部位を有する中心金属を含有するPCP/MOF (通称

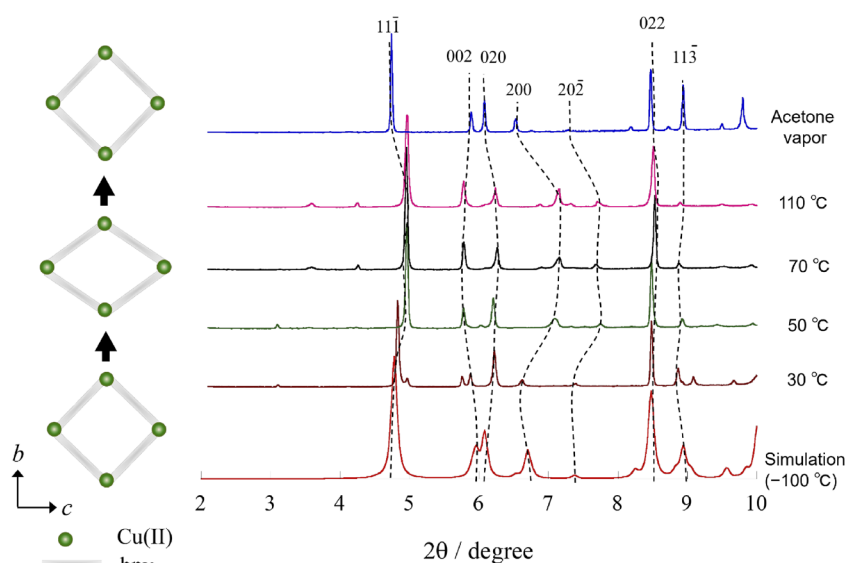


図4. ELM-13のアセトン吸脱着に伴うXRDパターン変化。

Open metal Site PCP/MOF, OMS-PCP/MOF) に関してよく活用されている。ガス分子の吸着により構造が変化するPCP/MOFに関しては、吸着-IR同時測定装置、吸着-ラマン同時測定装置による吸着状態およびPCP/MOFの構造変化の評価が重要な働きを果たしている。佐藤らは、カゴメ型と呼ばれる構造を有するOMS-PCP/MOFがCO吸着により構造が変化する様子を、吸着-IR同時測定装置と吸着-X線同時測定装置を併用することで、COの吸着状態が構造変化に及ぼす影響を明確にしている²⁵⁾。堀らは、超低周波領域での吸着-ラマン分光法を用いて、Cu-JAST-1と呼ばれるPCP/MOF中のフェニル環の回転運動を検討し、CO₂, Ar, N₂などのゲスト分子の吸着により著しく抑制されることを明らかにした²⁶⁾。

3.2.2 NMRとEPR

吸着による構造変化は、多くの場合、吸着-X線同時測定装置により評価されるが、骨格構造全体の構造変化や、対イオンや配位子中のベンゼン環等の運動や相互作用、細孔内のゲスト分子の挙動について、NMRによる解析も利用されている²⁷⁻³¹⁾。またNMRでは反磁性体のみが測定・分析が可能となる一方で、EPRでは不対電子スピンの分析を行うため、PCP/MOF骨格構造中の常磁性中心金属の配位環境の分析に有用であり、中心金属周りに注目した構造変化の分析が活用されている³²⁾。

4. 実用化への取り組み

4.1 PCP/MOFの優位性、デメリットと産業応用

ゼオライトや活性炭が、触媒やガス分離の分野で産業上重要な役割を果たしていることから、デザイン性に優れるPCP/MOFは、既存の多孔体を超える機能性材料を創出しようとして、産業应用到に大きな期待が寄せられてきた。実際、PCP/MOFの学会で併催される企業向けのセッションでは、ヒートポンプ型エアコン用のために、PCP/MOFが数百キログラム規模で量産され始め、2025年にはガス貯蔵・分離、ドラッグデリバリーシステム、触媒、センサー等で実用化され、10億円市場が形成されるという見通しが発表されるなど、PCP/MOFの実用化に関する期待は大きく膨らんでいる。ただし、現時点では大きな市場形成には至っていない。

PCP/MOFは非常に多くの種類の金属イオンと配位子を利用できることから、デザイン性に優れていると言われる。例えば2座のカルボン酸型配位子が含むベンゼン環の数を変える、あるいは側鎖を導入することで図5のような、細孔のサイズ、細孔壁の形状を制御したPCP/MOFの合成が可能となる。このような自由な細孔デザインは科学者の夢とも言えるが、産業応用の視点から考えると、特殊な配位子合成コスト、それを用いた特殊なPCP/MOFの合成コスト、PCP/MOFの安定性等、デメリットも大きくなりがちである。特殊医療、軍事、宇宙航空等、機能のためにはコストが度外視されるような特殊な

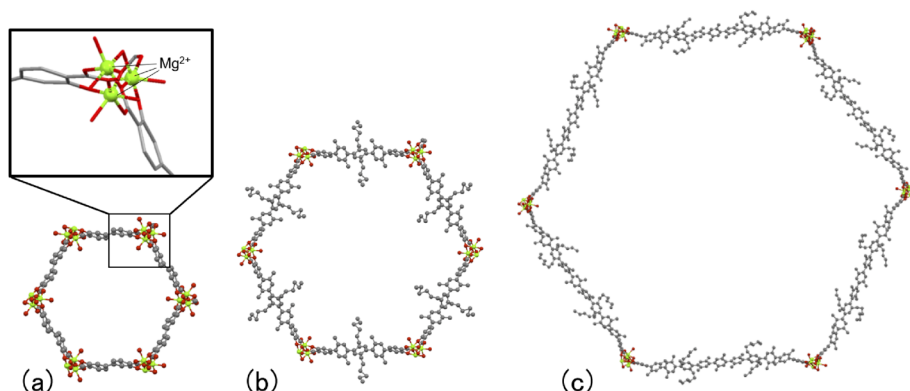


図5. マグネシウムイオンと配位子から合成される多様な構造のPCP/MOF. (a) ベンゼン環2個を含む配位子(水酸基の側鎖)、Mg-Mg距離は約2.5 nm. (b) ベンゼン環5個と、2個のヘキシル機、4個のメチル基、六角形の対角のMg-Mg距離は約4.7 nm. (c) ベンゼン環11個と、4個のペンチル基、14個のメチル基、Mg-Mg距離は約10 nm. いずれもネットワークの1格子分を抜書き。

野³³⁾を除けば、PCP/MOFのデザイン性により高機能が実現されても、トータルコストパフォーマンスが既存材料に劣っていれば、当然実用化は難しい。このため、非常に安価で分離が要求されるCO₂分離の場合は、PCP/MOFの性能はゼオライトを超えているとする論文も少なからずあるが、トータルパフォーマンス的には、必ずしもPCP/MOFが吸収液やゼオライトを使用した既存の分離法に対して大きな優位性を持つとは言えず、また産業界からの安価分離の要求には、十分には応えられていないようである^{34, 35)}。

PCP/MOFの論文が急激に増え始めた2000年代初頭は、ジメチルホルムアミドを溶媒とした高温を要するPCP/MOF合成法や、高温高压を必要とするソルボサーマル法を用いたPCP/MOFの合成報告が多く、また単結晶合成を目的とした反応で収率が極端に低い論文も多かった。さらに高価な合成配位子を用いたPCP/MOF合成論文も多く、結果としてPCP/MOFは高価で作りにくい材料という印象が広まってしまった感がある。ただしその後、硫酸アルミニウムやテレフタル酸などの非常に安価な原料から機能性のPCP/MOFを合成する論文、あるいは、室温で短時間の反応でPCP/MOFを合成する論文等が多数発表されている³⁶⁾。加熱工程がなく、ほぼ混ぜた瞬間に高収率で得られるPCP/MOFは、明らかに活性炭やゼオライトに比して製造コストは低くなると考えられるが、残念ながら、安価な原料、安価な製造法で合成でき、なおかつ既存材料を超える特性を発現するような、三拍子揃ったようなPCP/MOFは未だに開発されていないようである。結果として、PCP/MOFは必ずしも高価な材料ではないし、既存材料を遥かに超える特性を発現しうる材料ではあるが、トータルコストパフォーマンスが必ずしも高くないことが、実用化にされたPCP/MOFは未だに数少ない理由と考えられる。

実用化されたPCP/MOFの例としては、MOF Technologies社が開発した、毒性を有する半導体ガス用の、PCP/MOFを充填したボンベ(NuMat Technologies社のION-Xボンベ)が挙げられる。産業用の安価なガスボンベではなく、高価な半導体ガスであり、また毒性を有するため、ボンベに充填された大きな比表面積のPCP/MOFにより低压で多量のガスを保持できる特性により実用化につながった好例

といえる。また多くのPCP/MOFは耐水性が低いが、この一般には弱点と思われる特性を利用して実用化した例が、同じくMOF Technologies社から実用化された、果物類の鮮度保持材である“TurPick”である。果物の鮮度を低下させるエチレンの効果を阻害する因子をPCP/MOFに吸着させておき、冷蔵庫内の水分でPCP/MOFが壊れる際に、吸着されていた成分が放出され、果物の鮮度低下を防止する仕組みであり、こちらも着眼点の勝利と言える。これらの例の通り、PCP/MOFの特徴を生かせる特殊な分野での実用例はいくつか出始めているが、市場が大きい一般用途、産業用途での実用例はまだなく、今後の発展が期待されている。

4.2 構造柔軟型PCP/MOFのガス分離への応用

前記の通り、構造柔軟型PCP/MOFは、既存材料では考えられない大きな材料構造の変形により、ゲート型の吸着特性を示すという特殊な性質を示す。このようなPCP/MOFならではの特性を生かしたガス分離が検討されている。

地球温暖化防止を目的として将来の大規模CO₂分離システムの開発が行われており、吸着剤としてはCO₂吸着量が多い、ゼオライト13X相当とされる東ソー製のF-9HAが検討されている³⁷⁾。図6にF-9HAと、ゲート型PCP/MOFのELM-11のCO₂吸着等温線(25℃)の脱着枝を示す。表1に、それぞれの吸着剤の所定圧力でのCO₂吸着量(25℃)を示す。F-9HAのCO₂吸着量は100 kPaで117 mL (STP)/gと多いが、CO₂との親和性が高いため、20 kPaでも依然として85 mL (STP)/g (100 kPaでの吸着量の73%)の

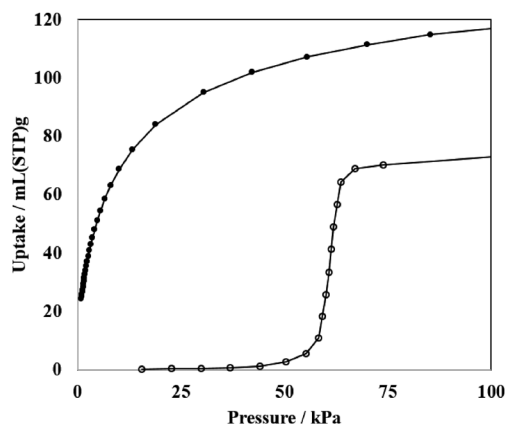


図6. F-9HA (●)とELM-11 (○)のCO₂脱着等温線(25℃)。

表1. F-9HA および ELM-11 の脱着過程における各圧力でのCO₂吸着量 (mL (STP)/g, 25℃)

	100 kPa	40 kPa	20 kPa	10 kPa	5 kPa
F-9HA	117	101	85	68	47
ELM-11	73	1	0	0	0

表2. F-9HA および ELM-11 の100 kPaから各圧力まで減圧した際のCO₂回収量 (mL (STP)/g, 25℃) (カッコ内は回収%)

	40 kPa	20 kPa	10 kPa	5 kPa
F-9HA	16 (14)	32 (27)	49 (42)	70 (60)
ELM-11	72 (99)	73 (100)	73 (100)	73 (100)

CO₂を吸着している。一方で、ELM-11は70 kPa付近からCO₂の脱着が始まり、40 kPaではほとんどのCO₂が脱着している。これは、このゲート圧を境に構造が変化し、吸着していたCO₂が脱着するという特殊なメカニズムによる。表2に、それぞれの材料に100 kPaでCO₂を吸着させ、所定圧まで減圧した場合に回収可能なCO₂量を示す。F-9HAは、10 kPaまでの減圧で100 kPaで吸着したCO₂の約4割、5 kPaまでの減圧でやっと6割が回収できるに過ぎないが、ELM-11の場合は、40 kPaで99%が回収可能である。真空ポンプのエネルギー効率は真空に近づくほど低下するため、ゼオライトよりも遥かに高い圧力でCO₂を回収できる構造柔軟型PCP/MOFでは、より省エネのCO₂プロセスを創出できる可能性がある。昭和電工株式会社と日本製鉄株式会社は、このような構造柔軟型PCP/MOFを利用したCO₂分離システムの開発を、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のグリーンイノベーション基金事業のCO₂の分離回収等技術開発プロジェクトにおいて着手している^{38, 39)}。PCP/MOFを利用したガス分離を目的とした国家プロジェクトは国内外で多数行われてきたが、構造柔軟型PCP/MOFに特化した大型国家プロジェクトは世界初であり、特殊なPCP/MOFの機能を生かした省エネ型CO₂分離システムの創出が期待されている。

ELM-11のような、急峻な1段型のゲート吸着と異なり、2段型の吸着現象のメリットは必ずしも明確にされていないが、2段型ゲートを示すELM-12は、プロパン／プロピレンの高効率な分離が報告さ

れている⁴⁰⁾。

5. まとめ

PCP/MOFの柔軟性に起因した構造変化や特殊な吸着挙動について例を示すとともに、X線やIR、ラマン、NMRを利用した構造解析手法、さらには実用化への取り組みについて紹介した。PCP/MOFの構造変化は骨格構造中の空間の変形を生み出し、ゲート型吸着やブリージング型吸着といった、ゼオライトなど剛直な多孔性材料では見られない特殊な吸着挙動を示す。PCP/MOFはゼオライトと同様に単結晶X線解析により構造決定が可能だが、その構造柔軟性ゆえに単結晶性が不安定な場合があり、溶媒雰囲気下での測定も行われる。また構造が変化した際にはその単結晶性を失ってしまうことが多々あり、シンクロトロン放射光粉末XRDパターンをリートベルト解析による構造精密化も利用される。またXRD測定以外にも局所的な構造解析のために、IR・ラマン分光、NMR、EPR測定も非常に有用な分析である。PCP/MOFの構造変化と特殊な吸着挙動を解析するために、吸着とX線、あるいはラマンの同時測定ができる技術が利用されている。PCP/MOFの実用化例はまだそれほど多くないが、多量の毒性ガスを低圧で保持できるPCP/MOF充填ボンベ等PCP/MOFならではの特徴を生かした商品が実用化されている。今年度には、構造柔軟型PCP/MOFを利用した高効率なCO₂分離システム開発を目指した大型国家プロジェクトも始動している。今後もPCP/MOFならではの特性を生かした産業応用の発展が期待される。

参考文献

- 1) Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 1221 (1959).
- 2) M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1725 (1997).
- 3) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 4) J. C. Tan, T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *PNAS*, **107**, 9938 (2010).
- 5) A. Kondo, H. Noguchi, L. Carlucci, D. M. Proserpio, G. Ciani, H. Kajiro, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12362 (2007).
- 6) H. Kajiro, A. Kondo, K. Kaneko, H. Kanoh, *Int. J. Mol. Sci.*, **11**, 3803 (2010).
- 7) D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 50 (2001).

- 8) K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3395 (2002).
- 9) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 428 (2003).
- 10) H. Kanoh, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, M. Inoue, T. Sugiura, K. Morita, H. Tanaka, T. Ohba, K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.*, **334**, 1 (2009).
- 11) V. Bon, E. Brunner, A. Pöpl, S. Kaskel, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1907847 (2020).
- 12) 北川 進, 堀 彰宏, 松田遼太郎, 河口智也, 前川修也, 松原英一郎, 久保田佳基, 佐藤洋平, 田中義人, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 101 (2022) doi: 10.18957/rr.10.1.101.
- 13) あいちシンクロトロン成果報告 (実験番号 201702083), https://www.aichisr.jp/content/files/seikahoukoku/2017/1IS2_201702083.pdf.
- 14) S. Horike, S. S. Nagarkar, T. Ogawa, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 6652 (2020).
- 15) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- 16) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.*, **6**, 2581 (2006).
- 17) H. Tanaka, S. Hiraide, A. Kondo, M. T. Miyahara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11533 (2015).
- 18) A. Kondo, S. Noro, H. Kajiro, H. Kanoh, *Coord. Chem. Rev.*, **471**, 214728 (2022).
- 19) T. Omiya, K. Sasaki, Y. Uchida, N. Nishiyama, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 3779 (2018).
- 20) H. Miura, V. Bon, I. Senkovska, S. Ehrling, S. Watanabe, M. Ohba, S. Kaskel, *Dalton Trans.*, **46**, 14002 (2017).
- 21) A. Kondo, H. Kajiro, T. Nakagawa, H. Tanaka, H. Kanoh, *Dalton Trans.*, **49**, 3692 (2020).
- 22) M. Goldstein, F. B. Taylor, W. D. Unsworth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 418 (1972).
- 23) C. Petit, B. Mendoza, T. J. Bandosz, *Chem. Phys. Chem.*, **11**, 3678 (2010).
- 24) X. Lin, A. J. Blake, C. Wilson, X. Z. Sun, N. R. Champness, M. W. George, P. Hubberstey, R. Mokaya, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10745 (2006).
- 25) H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R. V. Belosludov, S. Sakaki, M. Takata, S. Kitagawa, *Science*, **343**, 167 (2014).
- 26) S. Kusaka, Y. Nakajima, A. Hori, A. Yonezu, K. Kikushima, W. Kosaka, Y. Ma, R. Matsuda, *Faraday Discuss.*, **225**, 70 (2021).
- 27) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chemistry*, **10**, 1373 (2004).
- 28) S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7226 (2006).
- 29) S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3246 (2008).
- 30) H. C. Hoffmann, B. Assfour, F. Epperlein, N. Klein, S. Paasch, I. Senkovska, S. Kaskel, G. Seifert, E. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8681 (2011).
- 31) K. Ohazama, T. Ueda, K. Ukai, M. Ichikawa, H. Masu, H. Kajiro, H. Kanoh, *Crystals*, **10**, 328 (2020).
- 32) M. Mendt, P. Vervoorts, A. Schneemann, R. A. Fischer, A. Pöpl, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 2940 (2019).
- 33) T. G. Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, O. Yaghi, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 163 (2011).
- 34) Y.-S. Bae, R. Q. Snurr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11586, (2011).
- 35) D. Danaci, M. Bui, N. M. Dowell, C. Petit, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **5**, 212 (2020).
- 36) M. Sánchez-Sánchez, N. Getachew, K. Díaz, M. Díaz-García, Y. Chebude, I. Díaz, *Green Chem.*, **17**, 1500 (2015).
- 37) 齊間 等, 茂木康弘, 原岡たかし, JFE 技報, **32**, 44 (2013).
- 38) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, グリーンイノベーション基金事業で, 圧力が低く, CO2 濃度の低い排気ガスから CO2 を分離回収する技術開発に着手, https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101541.html.
- 39) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, (別紙 2) 事業概要資料, <https://www.nedo.go.jp/content/100946350.pdf>.
- 40) L. Li, R.-B. Lin, R. Krishna, X. Wang, B. Li, H. Wu, J. Li, W. Zhou, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7733 (2017).
-

Structural Evaluation, Structural Change Analysis and Industrial Application of PCP/MOF

Hiroki Miura*, Atsushi Kondo** and Hiroshi Kajiro*

*Nippon Steel Corporation

**Applied Chemistry Course, Department of Integrated Science and Technology,
Faculty of Science and Technology, Oita University

Porous Coordination Polymer (PCP) and Metal-Organic Framework (MOF) are crystalline porous materials capable of constructing diverse structures. Because of their designability of chemical and physical properties in addition to their framework structures, they are being investigated not only for gas adsorption and separation, but also for catalytic, magnetic, and ionic- and protonic- conductivity applications. Some PCP/MOFs show structural flexibility and develop unique adsorption properties different from those of conventional porous materials, which are expected to develop into industrial applications. The structural characterization of PCP/MOF by X-ray is very important as well as that of zeolite. However, since PCP/MOF may lose its single-crystallinity during structural changes, a method to determine the structure of non-single-crystalline samples by combining molecular simulation and Rietveld refinement has also been developed. In addition, infrared and Raman spectroscopy, NMR, and EPR measurements are also used to evaluate the local structure and interactions between the framework structure and guest molecules. In recent years, new measurement and analysis techniques, which are simultaneous measurement of gas adsorption and other measurements such as X-rays or Raman, have been developed to analyze the correlation between the structural changes and the unique adsorption behavior of PCP/MOF.

Key words: porous coordination polymer, metal-organic framework, structural analysis, structural flexibility, gas adsorption

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 レポート 》

The 20th International Zeolite Conference (IZC2022) での
活動報告書東京工業大学物質理工学院応用化学系応用化学コース
博士後期課程1年 澤田 真人

スペインのバレンシアで開催されたIZC school, 20th International Zeolite Conference (IZC2022), およびポスター発表に参加しました。開催都市となったバレンシアはマドリード、バルセロナに次ぐ第三の都市で、中世の歴史的な建築物も多く素晴らしい都市でした。宿泊しているホテルまでの帰り道に、闘牛場やサンタ・マリア大聖堂を身近に見ることができ、その日の疲れも軽くなったように思います。バレンシアは本初子午線が通っているものの、夏季は時差が+2時間であるため、夜9時頃でも空は明るく、大きな違和感を抱きました。多くの方もご存知の通り、スペインはワインが有名で、会期中のCoffee breakやInformal Dinnerでも用意してくださり、バレンシアの食文化も堪能することができました。

はじめに、二日間にわたるIZC schoolでは、“FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF ORDERED POROUS MATERIALS”というテーマの下、10人の著名な先生方による講演を拝聴しました。脇原先生によるゼオライト合成において鍵となる技術や、Rafael Gómez-Bombarelli先生によるMachine learningを用いた合成可能なゼオライトの予測に関する技術など、様々な視点からのゼオライトの基礎および最新技術を学ぶことができました。途中、コーヒープレイクやランチの時間が設けられており、現地の名物であるパエージャ(通常、海鮮ではなくウサギの肉や豆、インゲン豆の入っている)や、オレンジジュースなどが振舞われました。会食中、数人の参加者に声をかけ、中国の研究者やオーストラリアの研究者達と仲良くなることができました。彼らとはお互いの研究や国の文化について話し合うことができ、とても有意義な時間となりました。

続いて、五日間にわたる国際会議では、世界で最先端の研究内容を目の前で聞くことができ、現地参加ならではの勢いを感じました。私自身、現地参加



図1. IZC schoolの記念品

する国際学会は初めてであり、世界中でこんなにも多くのゼオライト研究者がいて、これだけ発想力豊かな研究が行われていることに感動しました。と同時に、自身の研究に対する意欲が一層掻き立てられました。これらの講演を通して、自身の研究を更に深める分析手法や、自身の研究を発展させ得る着想を得ることができました。会期中、多くの招待講演やKey note講演も行われ、既知・未知を問わず体系的な知識を得ることができて、とても得難い機会となりました。また、これまであいまいであったゼオライト転換や異なるpHでのゼオライト形成に関する理解を深められました。講演を拝聴する中で、カーボンブラックを用いた階層構造化やゼオライト表面のシリル化が、自身の研究と融合させることで、更

に高性能なゼオライト触媒開発が可能であるとの着想を得ました。どのように組み込むかはまだ検討中ですが、これまでに報告例の少ないカーボン導入による粒子形態制御等に取り組んでいこうと考えています。

IZA General Assembly では各委員会からの報告や委員会メンバーの投票に加え、今後、開催が予定されている 21st IZC (中国, 大連), 22nd IZC (USA, Pennsylvania) の紹介がありました。

ポスターセッションでは、10人以上の方々に質問をいただき、また、相当数の方々にご覧いただきました。自身のポスター発表を通して、私のような駆け出しの研究者が周りから注目してもらえるような研究の一端を担わせていただいたことに、大きな喜びを感じました。また、自身の研究を更に前に進めるような助言を数多くいただき、大いに参考になりました。例えば、ゼオライト外表面の酸密度のみの評価だけでなく内部酸量も見積り、内部と外部の酸量の割合を算出することで、界面活性剤共存効果の価値がより明らかになるとのご指摘をいただきました。現在、他種ゼオライトに本研究成果が適応可能かどうかを調査中であり、他種ゼオライト間で内部と外部の酸量の割合等を比較することで、合成ゲル中での界面活性剤の働きの本質に迫っていきけるのではないかと気づきを得られました。他にも、界面活性剤共存効果として確認された、ゼオライト粒子の微粒子化や外表面に存在する Al プレンステッド酸点の位置制御化を切り離して考えた時、どちらの効果が MTO 反応活性の向上に大きく寄与しているのかとの質問をいただきました。この対照実験に関して、すでに検討しているところであり、得られた微粒子化や酸点の位置制御化効果を正確に評価し、本成果をより多くの方に提供できるよう努めてまいります。一方で、彼らと議論する中で、英語での表現力の乏しさを痛感しました。帰国後は、再度このような場で議論させてもらえるような英語力を身につけるべく、精進してまいります。

会期中、Coffee break や他のポスターセッションの時間に海外の研究者に声をかけ、アメリカの研究者やベルギーの研究者達と仲良くなることができました。彼らと研究や国の文化について話し合うことができ、MIT の研究者とは連絡先を交換しました。彼女の研究内容は、Machine learning を駆使したゼ



図2. 国際会議 開会式の様子



図3. 国際会議場での記念写真(筆者：左から二番目)

オライト合成に関する予測であり、非常に興味深く感じました。この技術は自身の研究に取り入れることができると感じており、現在彼女と連絡を取っています。

最後に、IZC2022主催のCity TourとInformal Dinnerでは、世界的な文化都市や伝統料理を堪能し、世界中の研究者と交流を深められました。歴史的な建造物や文化を知り、時に参加者と意見を交わすことは純粋に楽しく、また満ち足りた気分となりました。お酒を酌み交わしながらする研究に関する話や日常



図4. City Tourで見学したセラノスの塔



図5. 開催地バレンシアで名物のパエージャ

会話は、いつも以上に話が弾み、最近はコロナ禍でなかなか機会がなかったためか懐かしい気持ちになりました。思いがけなくも、日本人で初めてお会いする方々とも交流を深めることができ、コロナ禍に修士から入学した私にとって貴重なつながりを作れたと感じました。

今回、IZC2022に参加して、海外の研究者と議論・交流を深める貴重な経験をすることができました。また、気鋭の研究者から第一線の研究者による講演

や、研究者との議論を通して多くの気づきを得ることができました。このような素晴らしい機会を与えていただけたことに感謝し、このような舞台に再び参加できるよう更に研究に邁進してまいります。

末筆ではございますが、「若手研究者のIZC2022海外渡航費用助成」によりご支援いただいたZMPC2018実行委員会並びに日本ゼオライト学会、そして関係者の皆様方に厚く御礼申し上げます。

《 レポート 》

The 20th International Zeolite Conference (IZC2022) での
活動報告書東京工業大学物質理工学院応用化学系応用化学コース 横井研究室
博士後期課程1年 中村 研吾

スペインのバレンシアで開催されたIZC pre school および20th International Zeolite Conference (IZC2022)に参加し、IZC2022ではポスター発表を行いました。開催都市バレンシアはいわゆる中世ヨーロッパの街並みがそのまま残っており、まるでタイムスリップしたかのような非日常感を味わうことができました。私が宿泊したホテルはセントラルマーケットと呼ばれるヨーロッパ最古の市場の目の前にあったため、滞在中は市場で食材を購入し簡単に調理して朝ごはんにする、まるで現地民のような生活を体験できました。

二日間をかけて行われたIZC pre schoolでは“FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF ORDERED POROUS MATERIALS”をテーマとした、10人の先生方による講演を拝聴しました。脇原先生によるゼオライト合成の基礎知識を皮切りとして、マシンラーニングや分光分析、Molecular Simulationなど普段は勉強するのがなかなか難しい基礎知識や最新技術を学ぶことができました。プレスクールではbreak timeやlunchなど、参加者同士がコミュニケーションをとれる時間が多く設けられていました。

話は少し前後しますが時はスペイン出発前、私は若手研究者のIZC2022海外渡航費用助成に採択され

たのを受け、名刺を作成することにしました。助成条件に「IZC2022への出席を契機に、積極的に海外との研究者と交流し、ネットワークの構築を目指すこと」とあったため、名刺をばら撒くことでネットワークの構築を図りつつ、交流の際の話の種になるかと考えたからです。とりあえず30枚刷ったので、この名刺をすべて配りきることを目標にして日本を発ちました。

話は戻りまして時はプレスクール。そういった目標を掲げていた私にとって、このbreak timeやlunchの時間は名刺をばら撒く絶好の機会でした。こうして意気込んで臨んだ私を待ち受けていたのはなかなか非情な現実でした。参加者の大半はおそらく同じ大学で固まり楽しそうに談笑しており、部外者は非常に話しかけにくい雰囲気となっており、そもそも日陰者人見知りの私にとっては言語の壁以前に初対面の人に声をかけることが難題となりました。結局プレスクール二日を通して片手で数えるほどの枚数しか配ることができず、先の一週間弱の国際会議およびそこで行うポスター発表での雪辱を誓うこととなります。

中日一日、地中海見学を挟んだ後に、五日間にわ



図1. セントラルマーケットの様子



図2. IZC preschool会場での記念写真(筆者：中央)



図3. IZC会場での記念写真(筆者：右から二番目)

たる 20th International Zeolite Conference が開催されました。私は博士1年でありながら、あの忌々しき流行り病のせいで今回が初の現地参加する国際学会でした。そのため日本の学会との違いにたびたび驚かされることとなります。その第一号が、誰もスーツを着ていなかったということです。壇上に立つ発表者ですら私服らしき服を着ていました。そのため一見すると学会らしからぬ、和やかな雰囲気となっていました。次に驚いたのが圧倒的なまでの参加人数です。この学会は内容がゼオライトに限定されているのも関わらず巨大なホールの席を埋めるほどの人がおり、かつその参加者全員が、それぞれ独創的な研究を行っているという事実に感動すら覚えました。

私の研究内容はゼオライトを触媒として用いたメタン転換なので、触媒反応に関する講演を中心に聞いて回りました。単純な知識や最新の研究結果を把握できただけでなく、多くの研究者の独特な着眼点を学ぶことができたのは非常に大きな糧となったと思います。まず、やはりCO₂改質に関する講演が多い印象を受けました。しかし、どうやって低コストでCO₂を転換するか、そして転換先をどんな物質にするかというところにそれぞれの独創的な考え方や

工夫がぎっしりと詰め込まれておりました。なかでも私が個人的に興味深いと感じたのは、ゼオライトにカーบอนを詰め込んだ後にゼオライトを除去することで得られる炭素物質、通称 Zeolite templated carbon (ZTC) を電極として用いてCO₂を還元する研究です。ZTCは高表面積、高導電性、化学的安定性を有しており、さらに表面に酸素を多く含有していることから電極として最適だと説明していました。私はそもそもZTCの存在すら知らなかったため、ゼオライトと電気的な反応が合体したこの研究は思いも寄らないものであり、広い視野を持つことの重要性を改めて理解しました。

またCHAを用いたMTG反応や金属イオンと酸点を併せ持つBifunctional zeolite catalystなども大変参考になりました。前者の講演では、CHA触媒を用いたMTG反応の場合にデュアルサイクルメカニズムのうちアロマティクス側しか進行しないことを示しており、CHAを触媒として使う上で知っておくべき知識が身に付きました。後者の講演ではCO₂からDMEへの直接転換に用いる触媒を3Dプリンターにて作製し、従来の触媒と反応活性を比較していました。3Dプリンティングによって従来の触媒調製法では不可能だった、異なる活性種の高精度な分布が可能となったことを報告する内容だったのですが、私は未だに信じ切れていません。もし本当にこのようなことが可能であるなら、自分の触媒への応用も期待できるため、今後も動向を注視していきたいと考えています。

勝負の二日目、私がポスターを行う日がやってきました。私は発表そのものよりも、いかにして名刺を押し付けるかで頭がいっぱいでした。(一日目は一枚も配れませんでした。)発表中は少しでもポスターの前で立ち止まってくださった方に積極的に声をかけ、とりあえず名刺を渡したうえで自己紹介をしていました。その甲斐があつてか、10人以上の方に来ていただきました。質問内容はやはり反応メカニズムについてが目立ちました。この部分に関してはまだまだ詰めれてなかったため、納得させられる説明が満足にできず、自分の無力さを痛感しました。次いで反応条件を変えた際の反応結果の変化に関する質問が多く、多くの方に興味を持ってもらえることの裏返しなのかと感じ、自信につながりました。始まる前は不安だった英語も、始まってしま

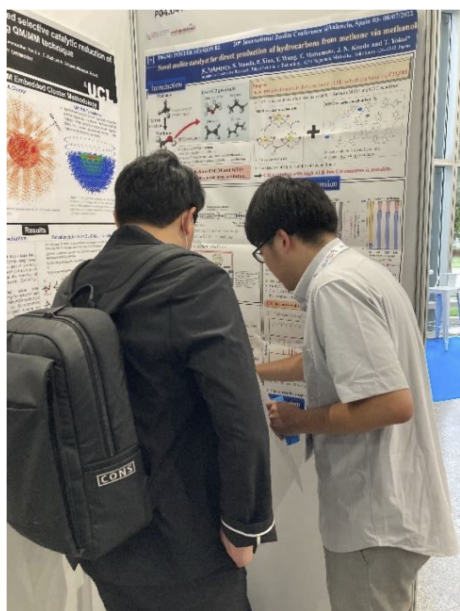


図4. IZC ポスター発表の様子(筆者：右)

えば意外となんとかになりました。来訪者の方々が気をつけて優しい英語で話してくれたのだと思います。

会期中には Informal Dinner にも参加しました。簡易的な立食パーティーでワインを片手に参加者と交流したのち、円卓のテーブルに移動して豪華なディナーを堪能させていただきました。ここではこれまで接点のなかった日本人の参加者と主に交流しました。ご時世により日本人ですらこれまであまり知り合う機会がなかったため貴重なつながりを構築できました。本来であればその後も banquet や ITQ への訪問など、様々なイベントが予定されていたのです



図5. Informal Dinner 会場の様子

が、コロナにかかってしまい参加できなくなってしまいました。初めての国際学会だったので羽目を外しすぎました。体調管理を怠った結果、貴重な機会を失ってしまったのは非常に悔しいです。この失態は次への教訓として強く心に刻むことにします。

今回、IZC2022に参加して、世界中の研究者と議論できたことは非常に良い経験となりました。また、最先端の研究に関する講演を聞くことは、単純な学びだけでなく、日々の研究へのモチベーションにもつながりました。このような貴重な機会をいただきありがとうございました。ちなみに名刺は数枚余る結果となりました。コロナにかかっていなければ間違いなく配りきれました。本当です。

末筆となりますが、「若手研究者のIZC2022海外渡航費用助成」によりご支援いただいたZMPC2018実行委員会並びに日本ゼオライト学会、そして関係者の皆様方に厚く御礼申し上げます。

《 レポート 》

IZC2022 参加報告～コロナ禍の国際学会～

東京大学 吉岡達史

0. 準備

海外で開催される国際学会が初めてであるのはもちろんのこと、私用の旅行を含めても海外への渡航自体2年半ぶりである。航空券やスーツケースの手配、保険など久しぶりの準備ばかりであった。研究室のスタッフや同行者に相談しながら手配を行いなんとか準備を終えることができた。

渡航の準備よりも大事なのが発表の準備である。英語発表の経験がないわけではないが、学会のような広い会場で英語で発表した経験はない。それも、発表自体は練習・暗記すればできるようになるが、質疑応答で英語の質問を英語で返すのが難しい。研究室の先生方の前で発表練習を実施して練習はしたものの、不安が残る中で出発日を迎えた。

1. 往路航空機

往路はアブダビ・フランクフルトの2回乗り継ぐ旅程であった。全部で26時間程度かかったことになる。論文を読んだり発表原稿を眺めたりしていたらそれほど長くは感じなかったが、それでもバレンシアの空港に到着したときはどっと疲れが出た。

最初の成田→アブダビのフライトで、通路を挟んで隣の大学生グループが全くマスクをつける様子が

なく、CAに注意されてもすぐに外してしまい、「ここでコロナをうつされたらスペインから帰れないのだろうか」と不安になった。しかし、その程度で不安に思っているようでは甘いということをフランクフルトの空港に到着して思い知ることになる。

右下の写真がフランクフルトの空港の到着コンコースの写真である。飛行機を降りたばかりというのに、半分くらいしかマスクをしていない。この後、乗り継ぎのために出発ロビーに向かうと、マスクをしている人は1割もいなかった。ヨーロッパでは「コロナ禍は終わっている」と実感した瞬間である。なお、ドイツ人の名誉のために付け加えておくと機内に乗り込む際には全員律儀にマスクを着用しており、彼らがルールを守っていないわけではないようだった。

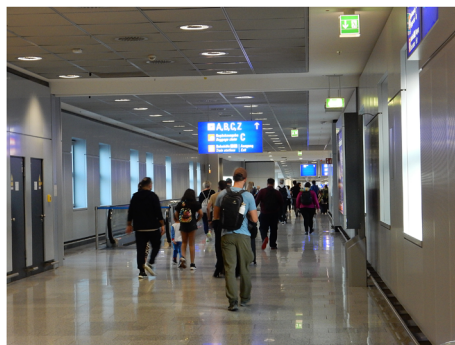
2. IZC School

IZC Schoolはバレンシア市街の大学で開講された。トップバッターは我が協原先生、以下10人のゼオライトなどのエキスパートに講演をいただいた。

特に印象に残っているご講演をいくつか紹介する。ストックホルム大学のTom Wilhammar先生に



アブダビ→フランクフルトの航空機



フランクフルト空港のコンコース



会場のバレンシア大学ADEIT



会場のバレンシア国際会議場

は、原子スケールでの観察が可能な高分解能電子顕微鏡観察の講演をしていただいた。高分解能顕微鏡の論文は過去にも読んだことがあり、細孔内の有機物の存否やプローブ分子を用いたAI位置観察などがあったと記憶しているが、今回のご講演では最新の技術を用いた観察をすることで構造欠陥の直接観察が可能になったとのことだった。質疑応答のためにAI位置の直接観察は可能か、と質問したところ、「今までたくさんの人が挑戦してきて見事に失敗してきた。電子顕微鏡の研究者としては、技術と手法の改良が進めば可能になる(と信じている)」との回答であった。

MITのRafael Gómez-Bombarelli先生は機械学習による結晶相予測の研究に関するご講演をしていただいた。現在所属している研究室でも過去に似たような研究をしていたこともあり、専門外ながらなじみのあるテーマだった。様々な論文からデータセットを集めるような研究ではまずデータを(例えば手作業でPCに打ち込んだりして)集めるのが一苦勞であり、さらに細かい攪拌操作、スケールの違いなど定量化が難しいうえしばしば論文に明記されていないような部分をデータにするのが難しいというお話があったと思う。データセットは多い場合は1000程度必要であり、もう少し少ない数で機械学習を行えば自グループ内の統一された実験条件によるデータで機械学習できるのではないかと質問したところ、30個程度のデータで機械学習をする論文は実際存在するが考慮できるパラメータの数が少なくなり「人間が頭で考えた方が早い」という事態になってしまうそうである。

その他、分光学について双方向形式の講演をして

いただいたトリノ大学のSilvia Bordiga先生、ゼオライト膜について講演をしていただいたモンペリエ大学のAnne Julbe先生も印象に残っている。

2日目の昼食時に立食パーティーがあり、学生同士で交流をすることができた。大半の学生がヨーロッパ人どうし(スペイン人どうし?)で固まっておりなかなか入っていけなかったが、デンマークに留学している中国人学生、フランスに留学しているレバノン人学生などとお話する貴重な機会を得た。

ちなみに、スクールの会場でもやはり誰もマスクをしていなかった。

3. IZC 2022

2日間にわたるスクールの後に、いよいよメインの学会が始まった。会場はバレンシアの中心街から地下鉄で4駅の、やや郊外よりのカンファレンスホールであった。初日は受付とウェルカムパーティーである。会場の廊下を利用した立食パーティーであった。相変わず誰もマスクをしていない中、Schoolで知り合った東工大の学生とお話したり、有名な研究者の方にご挨拶したりして2時間が過ぎた。

翌日は自分の発表であるが、ここ数年で最も緊張する発表だった。なにしろ、発表する会場が2階席まであるような会議場で最も広い会場である。壇上にはおしゃれな照明と「IZC2022」という謎のオブジェ、スクリーンには登壇者をアップ表示する画面までついており、こんな豪華な会場で発表できる機会は後にも先にもそうそうあるものではない。前日のウェルカムパーティーの直前までホテルで練習を



壇上で発表する大久保先生



その20分後に壇上で発表する筆者

行い、当日は緊張のあまりほかの人の発表もあまり頭に入らず、中座して廊下で印刷したスライドを眺めたり小声で発表練習をしていたような記憶がある。

僕の発表は16時20分からであるが、その直前は15時から我々が久保達也教授の全体講演1時間、16時からは広島大学の津野路先生の講演であった。久保先生の全体講演では2階席までである会場に参加する全員が集合し、そこで久保先生に自分の発表の宣伝をしていただき、大変ありがたい一方で緊張がさらに高まった。

口頭発表であるので、発表は15分間、質疑応答が5分間である。完全に頭が真っ白になってしまった場合に備えて手元に原稿を用意して壇上に立ったが、幸い発表自体は大きなトラブルもなく終了した。質疑応答では2人の方に質問をいただいた。1人目は無難に回答したものの、2人目のミュンヘン工科大学のJ. Lercher先生の「ゼオライトのどのサイトに欠陥ができていいのか」という質問には十分に答えられず課題が残った。

実はこの発表の裏で、かの有名なセントアンドリュース大学のR. Morris教授のKey note講演が開かれていた。どうやら聴衆の大半をそちらに取られてしまっていたようで(本音をいえば私もそちらを聞きに行きたかった)残念だったが、発表後に講演を聞けなかった人も含め何人かの人に質問に来ていただき、大変うれしかった。

自分の発表が終了したところで、特に興味深かったほかの講演を紹介させていただく。横浜国大の窪田先生のご講演が興味深かった。窪田先生がスチーミング時のシリコンマイグレーションについて論文

を出されていることは承知していたが、リートベルト解析により欠陥のサイトやその移動についての考察が興味深かった。特に、スチーミングであるサイトから別のサイトに欠陥が移動することが実証されているのは興味深かった。

ポーランドのグループが講演した“embryonic zeolite”に関する話題も興味深かった。Embryonic zeoliteはXRD測定ではアモルファスだがゼオライト様の秩序構造をもっている材料(ゼオライトになりかけている非晶質)で、これを原料にゼオライトを合成する研究などが報告されているが、今回の講演ではembryonic zeolite自体にイオン交換をして触媒試験したところ高い性能を示したとのことであった。もしかすると、ゼオライトのように完全に結晶になってしまったものよりも適度に「ゆるい」構造の方が触媒に向いているのかもしれない。私の研究でも、適度に「崩れた」ゼオライトの方が性能が良いという結果を得たこともあり、興味をもつことができた。

あまりにも危険なため自分自身ではおおよそやりたくない研究だが、「酸性条件を用いてフッ酸でゼオライトを合成する」という研究もあった。フランスのV. Valtchev教授のグループで、pH2の強酸性条件でゼオライトを合成すると結晶成長が遅くなり結晶径が大きくなるとのことだった。アルミニウムの多い条件での合成が難しいのが難点だそうである。

4. パーティーと不都合な真実

ウェルカムパーティーのほかに、4日目にインフォーマルディナー、5日目にバンケットが行われた。4日目のインフォーマルディナーは会場からバ



バンケット会場の様子

スで郊外のレストランに連れていかれ、立食パーティーののち花火が打ち上げられ(!), さらにディナーを経て午前1時に解散となった。これが国際学会か、と度肝を抜かれたものである。

5日目のディナーは市街中心部の高級ホテルであった。横浜国大の窪田先生と同じテーブルに座っていると、突然ルーヴェン・カトリック大学のM. Moliner先生が同じテーブルにやってきて窪田先生の隣に着席された。色々な論文で何度も名前を拝見している先生だったので驚いたが、先日発表した自分の論文について「読んだよ! とても面白い論文だった!」とのお言葉をいただいて大変うれしかった。

このころ、我々日本からの参加者にもコロナの魔の手が忍び寄ってきた。私の研究室からは私以外にも何人か参加していたが、帰国のために新型コロナウイルスの抗原検査・PCR検査をしたところ何人か陽性が出てしまった(当時は現地出国前のPCR検査が必須であった)。私は幸い陰性であったが、人によっては何度再検査を受けても陽性が出て2週間程度帰国できない人もいたようである。さらに、上記のバンケットの翌日、最終日の学会に出席するために会場に来たところ、どの部屋に行ってもあらゆる方向から5秒おきに咳の音が聞こえるではないか……。あ

れだけノーマスクでパーティーやらコーヒープレークやらやっているとはこうなるのも不思議ではないが、ここで感染してはたまらないので指導教員に許可を取り早めに会場を離れることにした。

5. 今後の国際学会への教訓

今後も国際学会は開かれるだろうが、コロナ禍という状況は当然変わらないであろうし、ここで今後国際学会に行く方への教訓を残しておく。

まず、保険には入っておくことである。場合によってはコロナに感染した場合でも治療費用のみが出るだけで追加の宿泊費用等が保障されない場合もあるらしく、保障内容もよく確認しておく必要がある。また、面倒を避けるために帰路の飛行機はキャンセル・変更が可能な(または、キャンセル手数料が低額な)プランを予約しておくのが望ましい。キャンセルが電話ではなくwebでできるとさらによい。あるいは、日本に残る研究室メンバー・秘書等がすぐに航空会社等に連絡を取れるよう手配しておくのもよい。

さらに、万が一検査で陽性が出た場合に誰にどのような連絡をするのか決めておき、また延泊する場所や行く病院も目星をつけておくのが望ましい。延泊したり帰路の飛行機を予約する場合に備え、限度額に相当の余裕があるクレジットカードを持っていく必要がある。現地ではあらゆる手段で感染対策を行うべきである。可能なら手荷物に抗原検査キットを持って行ったりするのもよいだろう。

最後に、今回私の研究室でそうだったが、研究室の先生方全員が同じ国際学会に参加するのはリスク回避の観点から極力避けるべきである。最悪の場合、先生方が全員帰国できず研究が長期間停止してしまうことになりかねない。

末尾ながら、渡航費用の一部を助成いただいたZMPC2018組織委員会の皆様に深くお礼を申し上げます。

《 レポート 》

IZC2022 参加報告書

東京大学大学院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 佐田 侑樹

学会参加日程

IZC2022には下記の日程で参加した。

行き：7/1-7/2

学会参加：7/3-7/8

帰り：7/9-10(事前予定)，実際には後述の理由により7/21-22

学会会場

IZC2022はスペイン南東部に位置するバレンシアのValencia Conference Centerで行われた(図1左)。学会会場の様子は図1右の通りである。

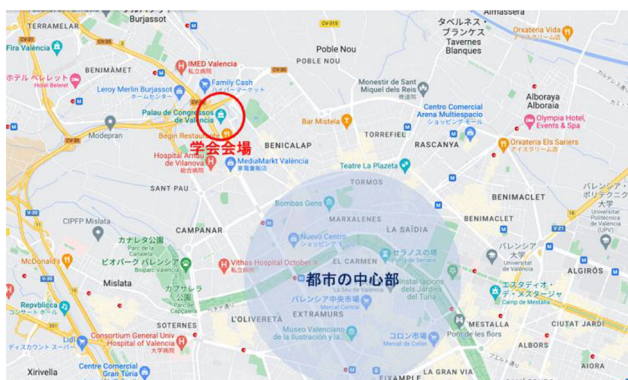


図1. 学会会場の位置及び様子

3 JULY	4 JULY	5 JULY	6 JULY	7 JULY	8 JULY
9:00-9:30 Open Ceremony AUDITORIUM 1 Plenary lecture 1: Zeilites and water Impact on sorption and catalysis Johannes A. Lercher Lecture "Fundation Ramon Areca"	9:30-9:45 AUDITORIUM 1 Plenary lecture 2: The impacts of new electron crystallographic techniques on developing nanoporous materials Xiaodong Zou	9:45-10:00 AUDITORIUM 1 Plenary lecture 3: Molecular diffusion as key for the understanding of gas separation through Limitations through Knowledge and Manipulation of Diverse Crystallization Pathways Jurgen Caro and Jörg Kärger	10:00-10:15 AUDITORIUM 1 Plenary lecture 4: Designing Zeolites with Reduced Diffusion Limitations through Knowledge and Manipulation of Diverse Crystallization Pathways Jeffrey D. Rimer	10:15-10:30 AUDITORIUM 1 Plenary lecture 5: Will zeolite-based catalysis be as relevant in future bioeconomics as in crude oil refineries? Z.D. Bert F. Sels	10:30-10:45 AUDITORIUM 1 Plenary lecture 6: Will zeolite-based catalysis be as relevant in future bioeconomics as in crude oil refineries? Z.D. Bert F. Sels
10:45-11:00 Coffee break	11:00-11:30 Coffee break	11:30-11:45 Coffee break	11:45-12:00 Coffee break	12:00-12:15 Coffee break	12:15-12:30 Coffee break
12:30-12:45 KN 1 Christian Serre	12:45-13:00 KN 2 Pablo Bernal	13:00-13:15 KN 3 Rafael E. Morris	13:15-13:30 KN 4 Ben Stiller	13:30-13:45 KN 5 Silvia Bordiga	13:45-14:00 KN 6 Yoshitomo Kubota
14:00-14:15 KN 7 Helena de Oliveira	14:15-14:30 KN 8 Philip Llewellyn	14:30-14:45 KN 9 Michael Thewissen	14:45-15:00 KN 10 Yi Wan	15:00-15:15 KN 11 Yu Wan	15:15-15:30 KN 12 Michael Thewissen
15:30-15:45 KN 13 Rafael E. Morris	15:45-16:00 KN 14 Silvia Bordiga	16:00-16:15 KN 15 Yoshitomo Kubota	16:15-16:30 KN 16 Michael Thewissen	16:30-16:45 KN 17 Yi Wan	16:45-17:00 KN 18 Michael Thewissen
17:00-17:15 KN 19 Rafael E. Morris	17:15-17:30 KN 20 Silvia Bordiga	17:30-17:45 KN 21 Yoshitomo Kubota	17:45-18:00 KN 22 Michael Thewissen	18:00-18:15 KN 23 Yi Wan	18:15-18:30 KN 24 Michael Thewissen
18:30-18:45 KN 25 Rafael E. Morris	18:45-19:00 KN 26 Silvia Bordiga	19:00-19:15 KN 27 Yoshitomo Kubota	19:15-19:30 KN 28 Michael Thewissen	19:30-19:45 KN 29 Yi Wan	19:45-20:00 KN 30 Michael Thewissen
19:00-19:15 Registration	19:15-19:30 Welcome Party	19:30-19:45 Registration	19:45-20:00 Welcome Party	20:00-20:15 Registration	20:15-20:30 Welcome Party

図2. IZC学会プログラム

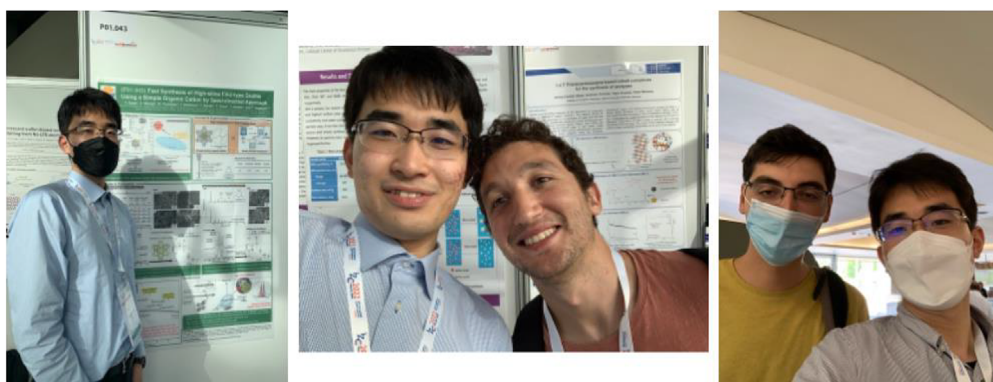


図3. 学会期間中のポスター発表やコーヒーブレイクでのディスカッションの様子

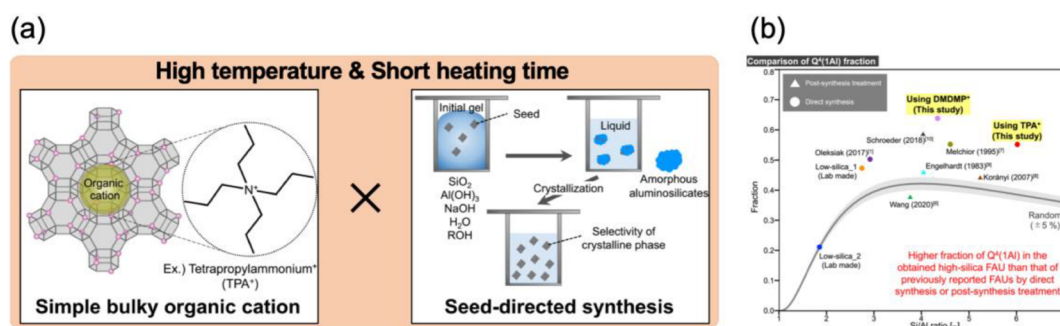


図4. 本学会での発表内容概要. (a) ハイシリカナFAU型ゼオライトの高速合成コンセプト図, (b) 既報FAUとのQ⁴(1Al)量の比較

学会プログラム

学会は図2に示すような日程で行われ、Plenary lectureがRoom 1で朝一番および一部午後一番で、口頭発表はRoom 1-4で毎日主に午前中と午後の一部で、ポスター発表は7/4, 5, 7の3日間にわたってそれぞれ実施された。また、セッション間にはコーヒーブレイク等も設けられ、研究活動における情報交換を行う有意義な時間となった。さらに、期間中にはWelcome PartyやCity Tour, Informal Dinner, Conference Banquetも実施され、研究活動の情報交換以外にも他の学会参加者とコミュニケーションを取る機会が多くあった。

報告者の学会期間中の活動

本学会において、私は7/4実施のポスターセッションにてP01.043.で発表を行った。ポスターセッションにおいては、非常にありがたいことに2時間のポスターセッションでほとんど途切れることなく

多数の方に見聞きしていただけた(図3)。他大学の学生やPDの方だけでなく、企業からの参加者も多く聞きに来てくださり、そうした中で私の研究に対して今後の展望や産業応用を考えた上での企業側からの要望をディスカッションできたことは非常に有意義であった。具体的な議論の内容としては、今回の学会に“Fast Synthesis of High-silica FAU-type Zeolite Using a Simple Organic Cation by Seed-directed Approach”という題目でハイシリカナFAU型ゼオライトの高速合成(図4(a))およびその生成物の物性について発表したが、特に次の3点がディスカッションの話題として多く取り上げられた。

- ・発表で示したバッチ型反応器を用いた合成系に対する流通反応装置への応用可能性やそれに向けた課題
- ・合成に用いた有機構造規定剤(organic structure-directing agent, OSDA)や種結晶の必要性
- ・発表で示したハイシリカナFAUのAl分布の特異性

に対して、より応用の部分での市販FAUと差別化

特にOSDAや種結晶の必要性については、企業からの参加者から質問をいただくことが多く、本発表のハイシリカFAUの高速合成法¹⁾が従来法と比較して簡便かつ短時間である点(図4(a))は高く評価された一方で、OSDAを用いずに同程度のFAU型ゼオライト合成法が確立できる取り組みを期待するといった意見をいただくことが多かった。対して比較的アカデミックに近い研究者からは、これまで議論されてこなかったハイシリカFAUのAI分布に着目した分析結果(図4(b))に興味を持っていただくことが多かった。中でも、OSDAフリーで合成したFAUのAI分布解析に取り組まれていたヒューストン大学のProf. Jeffrey D. RimerとのディスカッションではハイシリカFAUを高結晶で得ることが難しい点、それによってAI分布の議論をするための分析手法が限定的である点が話題となり、その課題を解決しうる高結晶のハイシリカFAUを合成したことそのものも評価していただけた。ただし、AI分布の特異性については複数の参加者から触媒活性試験や酸強度評価といった実験結果でポスト処理で調製される市販のFAUと差別化できるのかといった意見をいただくことが多かった。この点は今後の実験で研究をより深めていきたいと感じた。

また、私の研究を発展させる上で理論計算を組み合わせられないかと以前から考えていたが、それに取り組むにあたっての苦悩している部分について理論計算を得意とするPDの方から意見をもらう機会を得られた。具体的なアプローチについては、今後の研究のために割愛させていただくが、有機物とゼオライト骨格構造の有機-無機複合体のような状態については、分子動力学計算やDFT計算等を用いて系のエネルギー最安定状態における有機物や骨格構造の状態を推算することは比較的容易に行える。一方で、私の研究のように骨格外カチオンに複数の有機、無機カチオンが共存するような系で同様の計算は計算コスト等の点で難しい。この辺りの課題に対してのアプローチを議論した。このディスカッションは、今後の共同研究を含めた研究活動の発展につながりうる有意義な議論であった。

特に興味深かった発表内容

特に興味深く印象に残った研究内容を2件紹介す

る。

- ・エネルギー計算によるF⁻イオンを考慮したOSDA合成におけるゼオライトの結晶相選択性の評価 (S. León Rubio, G. Sastre Navarro)

これまで様々な原子を考慮したゼオライト結晶および骨格外カチオンの全エネルギー計算は聞いたことがあったが、F⁻イオンを考慮して実験結果と一致するレベルでの有意なエネルギー差が計算できる報告²⁾は初めて聞いた。さらに、この研究の興味深いことは彼らの論文でも言及されている²⁾が、計算に用いる力場のポテンシャルをcore-shellモデルではなく、Monte Carloシミュレーションで取り扱うために、簡易なcoreモデルに落ち込みかつ、にも関わらず合成実験結果を再現できる精度を担保されている点が特に興味深かった。

- ・シミュレーション、ビッグデータ、機械学習を用いたゼオライト結晶構造の制御 (D. Schwalbe-Koda, O. Santiago Reyes, S. Kwon, C. Paris, E. Bello-Jurado, Z. Jensen, E. Olivetti, A. Corma, T. Willhammar, Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, R. Gomez-Bombarelli)

私自身がゼオライト合成に対する機械学習アプローチを用いた研究を行ってきた経緯や、機械学習アプローチとハイスループット合成を組み合わせたゲルマノシリケート合成³⁾を先駆けとしてProf. M. Molinerを中心に計算機的アプローチによる新規ゼオライト合成を目指す研究が進んでいることを知っていたため、彼らの発表には注目していたが、発表を聞いて改めてアプローチの引き出しの多さ^{4,5)}と、計算機支援を実験的にゼオライト合成のアウトプット⁶⁾に落とし込んでいる部分に凄さを感じた。この背景には、彼らの発表中에서도設計的ゼオライト合成のサイクルとして示されていたが、目的の応用物性を設定し、適したゼオライトをいかに効率的に設計・選定し、実際に合成まで実現させるかという研究の全体像や意識が、実験的にゼオライト合成にアプローチする研究者だけでなく、計算機的アプローチを専門として関わる研究者にも共有されているからだと感じた。こういった意識の高さは私自身の研究への姿勢・意欲をより駆り立てる良い機会になった。

学会における感想

・学会全体の発表内容に関して

まず最も強く印象に残ったのは、私自身の関心が強いものもあるが、計算機科学が実験的アプローチを本当の意味でサポートできるようなレベルになってきている研究が増えてきたことである。3年前のIZCおよび昨年のFEZAにも参加し、近年の論文も追っていく中で理解してはいたが、オンサイトでディスカッションも交えながら研究を聞くことでその印象がより強く感じることができた。特に応用部分(触媒反応やイオン交換)へ用いられるポテンシャルの精度や考慮可能な元素の種類が拡張しているのはもちろん、合成に対しても全てが完全ではないが合成への適用を目指す研究が以前に比べて多くなっている印象を受けた。こうした流れを考えると、計算機科学と合成実験の研究者が共同的に研究を進めることは今後より加速していくと思う一方で、それぞれの立場の研究者がより相手の分野を理解することが求められる上に両方をつなげられる研究者の需要は高まるのではないかと感じた。

一方で、やはり合成や分析の最前線にはまだまだその専門性を突き詰めた研究者が必要であるだろうということはヒューストン大学のProf. Jeffrey D. Rimerやストックホルム大学のProf. Xiadong ZouのPlenary lectureを拝聴する中で強く認識させられた。

・自らのポスター発表および学会期間中での活動に関して

国内外を含めてオンサイトでのポスター発表は3年ぶりであり、温度感やディスカッションの密度に懐かしさと新鮮さの両方を抱くと共に、特にポスター発表でのオンサイトの重要性を認識できる機会になった。それは聞きに来てくれる人数だけでなく、一人一人とディスカッションできる内容の幅や、時に複数人を交えることで起こる考え方や価値観の共有といったあらゆる面で感じさせられた。口頭発表に対して質問を行う機会も得られたが、そこでの質疑の双方向性についてもやはりオンサイトだからこその密度の濃さを感じた。

・その他の事象に関して

本学会では指導教員である大久保達也教授がPlenary lectureを行ったのを初め、学生も含め多くの日本人研究者が口頭発表に登壇されていた。私自身は、今回はポスター発表という形での参加になった

が、特にRoom 1,2のような壇上に上がるような会場での発表は会場の雰囲気も含めて一味違ったものがあり、自らの研究を登壇して発表したいという感情が芽生えた。

また私事ではあるが、本学会参加期間中にCOVID-19に感染するという事象が発生した。これに伴い、一部の学会プログラムへの参加を見送ることになっただけでなく、7/8に予定していたITQの若手研究者との交流機会も見送ることになった。この点は助成をいただき、貴重な機会を得た身として非常に残念であった。こうした交流の機会については今後別の機会で改めて設けられたらと切に願う。

報告者の今後の研究活動に対する本学会参加の意義

まずは、本学会がゼオライト関係の学会としても3年ぶりのオンサイトでの国際学会ということでそこに参加して海外のゼオライト研究者と直接会ってディスカッションする機会を得られたことに何より大きな意義があったと感じる。本学会参加を通じて、私自身だけでなく、世界中の研究者が今回のようなオンサイトでの学会が行われることを心待ちにしていたことがわかったと共に、他の分野に比べて格段に人数の多い研究分野とは言えないのかもしれないが、関わっている各研究者の熱量や能力の高さを改めて実感した。これは自分自身の研究へのモチベーションを高めるために非常に有意義なものとなった。また、現在博士3年である私にとって、修了後のキャリアや研究活動の幅を広げていくことも本学会参加の一つ大きな目的であり、そういった点でゼオライトをはじめ様々な無機材料の核生成について基礎的な研究を行っているヒューストン大学のProf. Jeffrey D. Rimerや、私も研究しているInterzeolite conversion法について近年特に盛んに取り組んでいるルーヴェン大学のProf. M. Dusselierとディスカッションの機会を得られたことは博士課程での自らの研究を将来より広げていくためのつながりを作るという点でも非常に有意義なものとなった。

謝辞

まず、本学会参加において本助成金を出していただいたゼオライト学会(ZMPC2018組織委員会)の皆様にはこの場を借りて改めて感謝を申し上げます。

また、本助成には直接関係しないのですが、本学会参加中に私がCOVID-19に感染するという事象が発生し、バレンシアでの延長滞在を余儀なくされた際に多大なる支援をいただきましたITQのProf. Fernando Reyにこの場を借りて改めて感謝を申し上げます。

引用文献

- 1) Y. Sada, S. Miyagi, K. Iyoki, M. Yoshioka, T. Ishikawa, Y. Naraki, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **344**, 112196 (2022).
- 2) S. Leon, G. Sastre, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 2078 (2022).
- 3) Z. Jensen, E. Kim, S. Kwon, T. Z. H. Gani, Y. Román-Leshkov, M. Moliner, A. Corma, E. Olivetti, *ACS Cent. Sci.*, **5**, 892 (2019).
- 4) D. Schwalbe-Koda, S. Kwon, C. Paris, E. Bello-Jurado, Z. Jensen, E. Olivetti, T. Willhammar, A. Corma, Y. Román-Leshkov, M. Moliner, R. Gómez-Bombarelli, *Science*, **374**, 308 (2021).
- 5) D. Schwalbe-Koda, O. A. Santiago-Reyes, A. Corma, Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, R. Gómez-Bombarelli, *Chem. Mater.*, **34**, 5366 (2022).
- 6) E. Bello-Jurado, D. Schwalbe-Koda, M. Nero, C. Paris, T. Uusimäki, Y. Román-Leshkov, A. Corma, T. Willhammar, R. Gómez-Bombarelli, M. Moliner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202201837 (2022).

《 レポート 》

第29回ゼオライト夏の学校参加報告

東京大学大学院総合文化研究科国際環境学教育機構 助教 中村 優希

2022年9月6日～7日の2日間にわたって、第29回ゼオライト夏の学校がオンラインで開催されました。6名の講師の先生方を含む計76名の方々が参加し、ゼオライトの構造や合成法などの基礎から最先端の研究紹介や実用例まで、幅広い内容の講演が行われました。

1時間目は、東京大学の脇原 徹先生に「ゼオライト合成の基礎」というテーマでご講演いただきました。ゼオライトの基礎知識や合成法、ならびにその応用についてわかりやすくご説明くださり、ゼオライトがいかに持続可能な社会の実現において、重要なキーマテリアルであるかを熱弁してくださいました。ご講演の中で、主要なゼオライトの一種として知られているBEA*ゼオライトの正式表記法がbetaに統一されたことについても周知くださいました。多岐にわたるゼオライトの合成法やゼオライトサイエンスのフロンティアについてもご紹介いただき、ゼオライトの基礎から応用分野に至るまでを楽しく学ぶことができました。

2時間目は、関西大学の田中俊輔先生に「金属有機構造体の合成と応用」というタイトルで、多孔質材料として近年注目を集めているMetal-Organic Framework (MOF)の構造やその応用についてお話いただきました。有機分子を金属へ配位させることで得られる構造の柔軟性や、ターゲット分子の取り込みと放出におけるメカニズムについても基礎からご説明くださいました。MOFの利点のみならず、合成におけるコストや調製溶媒に大きく依存する安定性などの改善点についても触れられ、最近の研究動向のご紹介もいただきました。有機分子と金属の組み合わせでその性質をチューニングできるMOFの特性と応用面での可能性を知ることができ、理解が深まりました。

3時間目は、東京農工大学の前田和之先生より「MOF・ゼオライト類縁物質の粉末X線結晶構造解析」についてご講演いただきました。X線回折が起

きるメカニズムからはじまり、単結晶vs.粉末回折の理論やシンクロトロンを使用した際の分解能の高さといった実践についてのお話まで、わかりやすく解説していただきました。また、ミクロ多孔性試料への窒素ガス導入による相転移を、*in-situ* PXRDを用いて構造を解析された研究や、TEMによる電子線回折を利用したMOFの結晶構造解析の研究についてもご紹介いただきました。X線結晶構造解析法について、理論や基礎知識のみならず最先端の測定法まで網羅していただき、構造解析の奥深さに触れることができました。

4時間目は、産業技術総合研究所の遠藤 明先生に「ガス吸着を用いたナノ多孔体の細孔構造評価」という題目で、ゼオライトやメソポーラスシリカ、MOFなどの多孔質物質のガス吸着測定についてお話いただきました。1次データである吸着等温線から算出できる基礎的な情報から、吸着質の選択や種々の測定条件の設定における留意点と得られたデータの解析手法に至るまで、幅広くご紹介くださいました。測定法の原理についてもご解説いただき、原理を理解することの重要性を示してくださいました。普段、何気なく使用しているBET理論の取り扱い方や、メソ孔分布の計算手法として用いているBJH法などのベースとなっている毛管凝縮理論についても、新たな知見を得ることができました。

5時間目は、東京大学の小倉 賢先生より「ゼオライト触媒の科学と応用」について、演習実験を交えた講義形式でご講演いただきました。フルオレsein合成の演習実験の傍ら、Big 5と称されているゼオライトの紹介とそれぞれの基礎構造からはじまり、酸点の形成メカニズムやゼオライトを触媒として用いた応用例についてもわかりやすくご説明くださいました。ゼオライト触媒を含む種々の酸触媒のうち、どれがフルオレsein合成に有効かを理論立てて予測し、得られた結果を考察する中で必要となる基礎知識についてもご解説いただきました。「よ

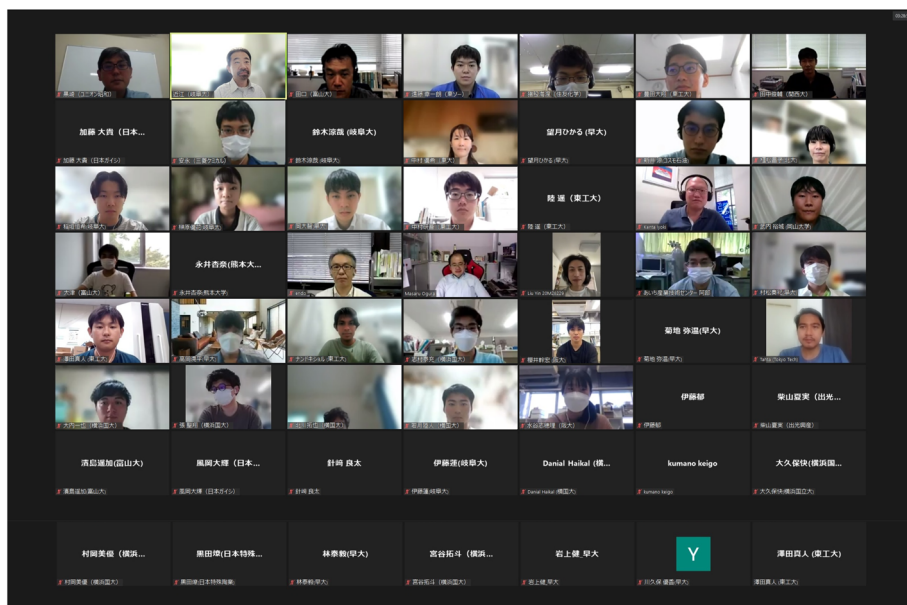
い触媒とは何か?なぜその触媒を使用するのか?」といった触媒を選ぶ上で考慮すべき観点についても触れられ、気づきの多いセッションとなりました。

6時間目は、ユニオン昭和株式会社黒崎文雄先生から「ゼオライトの吸着用途分野への応用」に関するお話をいただきました。主なゼオライトのビジネス領域と、吸着やイオン交換性能を活かした製品開発についてもご紹介いただきました。また、ゼオライトの分子篩効果や、高温下における水の吸着能の高さ、ならびに圧力や温度、薬品における耐久性の高さなどについても、実験例とともにご説明くださいました。多様な製品にゼオライトが活用されていることを知ることで、その汎用性に驚かされました。「納得のいかない研究結果でも、製品化の糸口になり得るかもしれない」と共同研究を呼びかけるメッセージまでくださり、ゼオライト産業の今

後のさらなる発展にも期待が持てました。

講義の合間には、ポスターセッションも設けられました。計9件の講演が行われ、いずれも活発に議論がなされました。夏の学校終了後には、優秀ポスター賞として、早稲田大学の岡大智さんと岐阜大学の稲垣恒希さんが高石哲男記念賞を受賞されました。岡さんと稲垣さん、おめでとうございます。

今回、初めて本学校へ参加し、ゼオライトをはじめとする多孔質物質について、多岐にわたる知見を基礎から学ぶことができ、貴重な機会をいただきました。複雑な理論なども含め、わかりやすくかつ丁寧にご講演くださった先生方、ならびに近江先生をはじめ本学校の企画・運営に携わってくださった皆さまに、この場をお借りして心より御礼申し上げます。



お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2023年2月5～8日	5th EAZC Euro-Asia Zeolite Conference	5th EAZC Conference Committee	韓国・釜山
7月2～6日	FEZA2023 9 th Conference of the Federation European Zeolite Associations	FEZA2023 Conference Committee	Slovenia・Portorož-Portorose
7月9～14日	13th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2023)	一般社団法人日本膜学会	千葉・千葉市
8月5～6日	Gordon Research Seminar “Nanoporous Materials and Their Applications (GRS)”	Gordon Research Seminar Committee	USA・Andover
11月30日～12月1日	第39回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	東京・江戸川区
2024年7月21～25日	ZMPC2024	ZMPC2024 Conference Committee	大阪・大阪市

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

第38回ゼオライト研究発表会

プログラム

第一日目 12月1日(木)

午前の部		
A会場	B会場	C会場
(9:30～)	(9:30～)	(9:30～)
A1 石炭からのMF型シリカライト合成速度に及ぼすTPAB濃度の影響 (佐世保高専) ○奥谷京・長田秀夫・渡辺哲也・田中泰彦	B1 マンボーマシシカKIT-6を用いたコバルト触媒の調製とFT合成反応への応用 (成蹊大理工工 ^A ・東京大院工 ^B ・成蹊大理工工 ^C) ○今野光 ^A ・原田椿平 ^B ・柳田晃秀 ^A ・田代啓悟 ^C ・小倉賢 ^B ・里川重夫 ^C	C1 HF-Betaの酸触媒特性とLewis酸点のキャラクタリゼーション (北大院地球環境 ^A ・北大院環境科学 ^B) ○大友亮一 ^A ・中村太一 ^B ・神谷裕一 ^A
A2 緑物廃砂を用いたゼオライトの合成 (都市大院総理工工) ○久野翔大・江場宏美	B2 γ酸分解反応を駆動するPdAgCl相持マンボーマスカーボン触媒の開発 (大阪大院工) ○藤田達也・森浩亮・山下弘巳	C2 Betaゼオライト欠陥サイトへのO ₂ 導入によるコーキング抑制 (阪大院基工) ○國領伸哉・三宅浩史・内田幸明・西山憲和
A3 火山灰(軽石)を主原料としたCHAFAUFE型ゼオライトの合成 (早稲田大理工工) ○山崎真也・野村大翔・安井万奈・山崎淳司	B3 水からの過酸化水素生成を駆動可能な構造欠陥を導入した金属有機構造体(MOF)光触媒の開発 (大阪大院工・JUSTさきかけ ^B) ○本田虎太郎 ^A ・近藤吉史 ^A ・森原泰隆 ^{A,B} ・森浩亮 ^A ・山下弘巳 ^A	C3 リン酸エステル化合物を用いたリン修飾ベータ型ゼオライトの調製と熱安定性 (秋田大院理工工) ○小笠原正剛・松本出海・三浦康太・齊藤寛治・加藤純雄
休憩(10分)		
(10:40～)	(10:40～)	(10:40～)
A4 低結晶性FAU型ゼオライトを用いたLTA型ゼオライト合成 (東大院工) ○吉田悠希・佐田有樹・佐野庸治・大久保達也・脇原徹	B4 ゲル骨格補強法を用いて調製したミクロ-メソ-マクロ階層構造触媒による低密度ポリエチレンの接触分解反応 (三重大) 水野昭大・橋本忠範・O石原 篤	C4 大細孔ゼオライトのポスト修飾による機能化 (東工大) ○豊田大翔 ^A ・P. Techasarin ^B ・王勇・松本剛・保田修平・野村淳子・横井俊之
A5総 講演中止	B5 Betaゼオライトを用いた有機溶剤中のポリエチレンの触媒分解挙動の検討 (早大先進理工 ^A ・早大ナノ・ライフ ^B ・早大理工総研 ^C) ○三浦えり ^A ・加茂徹 ^B ・酒井求 ^B ・松方正彦 ^{A,B,C}	C5 種々の接触分解反応に対するYNU-5ゼオライトの固体酸触媒特性 (横浜大院理工工 ^A ・横浜大院工 ^B) ○西村京輔 ^A ・志村泰充 ^A ・稲垣裕史 ^B ・窪田好浩 ^B
A6総 Control of the distribution of framework Al atoms in the 8-ring zeolites and its impact on catalysis (Tokyo Tech ^A ・Ruhr-University Bochum ^B) P. Xiao ^A K. Nakamura ^A ・Y. Lu ^A ・Y. Wang ^A ・H. Gies ^{A,B} ・O.T. Yoko ^A	B6 Betaを用いた有機溶媒中におけるポリプロピレンの分解挙動の検討 (早大先進理工 ^A ・早大ナノ・ライフ ^B ・早大理工総研 ^C) ○松下真大 ^A ・加茂徹 ^B ・酒井求 ^B ・松方正彦 ^{A,B,C}	C6 ゼオライト膜を用いた水電解セルによる水素発生 (成蹊大院理工工 ^A ・成蹊大理工工 ^B ・九州大 ^C ・GNER ^C) ○齊藤大成 ^A ・後藤光次郎 ^B ・田代啓悟 ^B ・松本広重 ^C ・里川重夫 ^B
	B7 複合型ゼオライト系触媒によるナフテン類の水素化分解 (千代田化工研究セ) ○程島真鼓・金井隆一・本宮あづさ・今川健一	C7 フェナントロリンを炭素源としたCMK-10の調製とLED-IC電極への適用 (横浜大院理工工 ^A ・横浜大院工 ^B) ○田中大樹 ^A ・窪田好浩 ^B ・稲垣裕史 ^B

午後の部		
A会場	B会場	C会場
(13:00~)	(13:00~)	(13:00~)
A7 Preparation of encapsulated Cu nanoparticles in ZSM-5 zeolite by fast hydrothermal synthesis (UTokyo ^A , Tokyo Tech ^B , Kyoto Univ. ^C) OR, Simaracas ^A , R. Kanomata ^B , S. Yasuda ^B , S. Yamaguchi ^A , H. Fujitsuka ^C , T. Tago ^B , T. Yokoi ^B , T. Okubo ^A , T. Wakihara ^A	B8 酸強度の異なるゼオライト触媒を用いた水素共存下での直鎖ハラフンの接鎖分解 (横浜国大理工工 ^A , 横浜国大理工工 ^B , 横浜国大理工工 ^C) O志村泰充 ^A , 西村京輔 ^A , 北川拓也 ^B , 稲垣伶史 ^C , 窪田好浩 ^C	C8 ゼオライトヘテロ界面の構造予測とその評価 (東大院工) O大石宏太 ^A , 村岡恒輝 ^B , 中山 哲
A8 Direct synthesis of Sn-containing MWW-type zeolites and their physicochemical properties (Tokyo Tech) OP, Techasarintr, Y. Lu, P. Xiao, Y. Wang, J. N. Kondo, T. Yokoi	B9 Pt担持ゼオライト触媒による低鎖ノルマルパラフィンの水素化異性化・分解反応の制御ー各種ゼオライトへのアルカリ金属担持効果ー (東工大 ^A , 京大 ^B) O木村健太郎 ^A , 榎賀隆志 ^A , 土屋匠 ^A , 藤境大裕 ^B , 多湖輝興 ^A	C9 放射光X線分光によるゼオライト骨格中ヘテロ原子位置分布解析 (東北大SRIS ^A , 東北大IMRAM ^B , 東北大 ^C) O二宮翔 ^A , 西堀麻衣子 ^A , 大須賀遼太 ^B , 田中銀平 ^B , 荻下瑞穂 ^C , 蜷江清志 ^A , 村松淳司 ^A , 脇原徹 ^A
A9 Spiro-7型錯体を単一原料に用いたアルミシリケートの合成 (中大理工工 ^A , 京大院理工工 ^B , 東工大 ^C) O今泉暁 ^A , 中田明伸 ^B , 松本剛 ^C , 横井俊之 ^C , 張浩徹 ^A	B10 シリカ担持貴金属触媒を用いたシクロアルカンの加水素分解 (横浜国大理工工 ^A , 横浜国大理工工 ^B , 横浜国大理工工 ^C) O前川裕城 ^A , 若月陸人 ^B , 稲垣伶史 ^C , 窪田好浩 ^C	C10 元素選択的な分析によるゼオライト合成中のOsカチオンの構造規定効果の解明 (東大院工 ^A , 電通度光科学研究セ ^B , 量研機構 ^C , 物材機構 ^D) O山田大貴 ^A , 堀川裕史 ^A , A. Chokkalingam ^A , 伊奈稔哲 ^B , 町田晃彦 ^C , 富中恒史 ^D , 大久保達也 ^A , 劉振東 ^A , 伊與木健太 ^A , 脇原徹 ^A
休憩(10分)		
(14:10~)	(14:10~)	(14:10~)
A10 TMAOH-SiO ₂ -H ₂ O合成系における合成条件の影響 (岐阜大工 ^A , 岐阜大院自科技 ^B , 岐阜大高等研 ^C) 星野桃子 ^A , 五藤真永 ^A , 日置颯星 ^B , 宮本学 ^A , 上宮成之 ^A , O近江靖則 ^C	B11 Mo/Betaゼオライト触媒による多環芳香族の部分水素化・開環 (鳥取大工) O関野紗矢香・菅沼学史・辻悦司・片田直伸	C11 8員環ゼオライトの脱Al挙動に及ぼす金属カチオンの影響 (横浜国大理工工 ^A , 横浜国大理工工 ^B) O奥田多絵 ^A , 稲垣伶史 ^B , 窪田好浩 ^B
A11 MSE型ゼオライト製造用の新規構造指向剤の開発 (相模中研 ^A , 東ソー ^B) O中西勇介 ^A , 荒木啓介 ^A , 吉岡真入 ^B , 榎本祐介 ^B	B12 Ag微粒子内包MMFを利用したエタノール転換反応 (東工大物質理工工) O後藤秀和・浅海礼智・阿比留諒輔・木村健太郎・多湖輝興	C12 連続流通方式によるBetaの超高速脱アルミニウム (東大院工) 南綾乃・O竹本晶紀・米澤泰夫・劉振東・坂場豊・A. Chokkalingam・伊與木健太・佐野庸治・大久保達也・脇原徹
A12 MSE型ゼオライトの焼処理による欠陥とT分布の制御 (横浜国大理工工 ^A , 横浜国大理工工 ^B) O中村海生 ^A , 稲垣伶史 ^B , 窪田好浩 ^B	B13 Mg ₂ Zn導入ZSM-5を用いたエタノールの脱水素芳香族化 (阪大院基工) O藤見知香・三宅浩史・内田幸明・西山憲和	C13 小細孔ゼオライトの脱アルミニウムにおける細孔拡大とその効果 (東工大 ^A , JSTだきがけ ^B , 三菱ケミカル ^C , 産総研 ^D , JFRC ^E) O吉岡達史 ^A , 伊與木健太 ^A , 堀田悠介 ^C , 上村佳大 ^D , 加藤文晴 ^E , クレイグ・A・J・フィッシャー ^E , 劉振東 ^A , 大西良治 ^C , 佐々木慶吉 ^E , 遠藤明 ^D , 武岡隆彦 ^C , 佐野庸治 ^A , 大久保達也 ^A , 脇原徹 ^A
休憩(10分)		

(15:20～)	(岐阜大) 近江靖則	(15:20～)	(北九州市大) 今井裕之	(15:20～)	(徳島大) 山本孝
A13	フッ素を用いないハイスリカCHA型アルミノシリケートの合成とMTO反応活性評価 (東北大 ^A ・東工大 ^B) ○大須賀遼太 ^A ・藪下瑞帆 ^A ・松本剛 ^B ・澤田真人 ^B ・蟹江澄志 ^A ・横井俊之 ^B ・村松淳司 ^A	B14	Co/MFIゼオライトを触媒とするメタンによるベンゼンメタル化の機構 (東北大未来科学技術 ^A ・東北大金研 ^B ・鳥取大工 ^C) 尾澤伸樹 ^{A,B} ・松原仁志 ^C ・坂本大河 ^C ・大塚明歩 ^C ・辻悦司 ^C ・菅沼学史 ^C ・久保百司 ^{A,B} ・〇片田直伸 ^C	C14	Revealing the amorphous-to-crystalline transformation in zeolite synthesis using in situ high-energy X-ray total scattering measurement (UTokyo ^A ・JASRI/SPRING-8 ^B) OP. Hu ^A ・A. Minami ^A ・Y. Sada ^A ・H. Yamada ^B ・K. Ohara ^B ・T. Okubo ^A ・T. Wakihara ^A
A14	直接合成法によるCON型アルミノシリケートゼオライトの合成 (東工大 ^A ・三菱ケミカル ^B) ○澤田真人 ^A ・松本剛 ^A ・保田修平 ^A ・陸遥 ^A ・王勇 ^A ・小野塚博晴 ^B ・韓喬 ^B ・堤内出 ^B ・野村淳子 ^A ・横井俊之 ^A	B15	シリケートを前駆体としたMFIゼオライト内包Ni触媒の開発とメタン改質活性評価 (東工大) ○高橋諒太・張翰昇・木村健太郎・藤真大裕・多湖輝興	C15	X線吸収分光によるゼオライト合成メカニズムの追跡 (東北大SRS ^A ・東北大IMRAM ^B ・東北大工 ^C) ○西堀麻衣子 ^{A,B} ・二宮翔 ^{A,B} ・大須賀遼太 ^B ・田中銀平 ^B ・藪下瑞帆 ^C ・真木祥千子 ^A ・蟹江澄志 ^{A,B} ・村松淳司 ^{A,B}
A15	有機構造規定剤の途中添加によるCON型ゼオライトの低コスト合成法の開発 (東大院工 ^A ・三菱ケミカル ^B) ○渋谷拓海 ^A ・竹本晶紀 ^A ・小野塚博晴 ^B ・堤内出 ^B ・武脇隆彦 ^B ・大久保達也 ^A ・伊與木健太 ^A ・脇原徹 ^A	B16	CHA型ゼオライトの金属カチオン交換およびメタン転換触媒特性に及ぼすA分布の影響 (東工大) ○中村 研吾・俣田 修平・X. Peipei・松本 剛・野村 淳子・横井 俊之	休憩(10分)	
(16:30～) (鳥取大) 片田直伸					
依頼講演1 Structural disorder of zeolite frameworks: The analysis of the disorder, the formal description and worked examples (Ruhr-University Bochum ^A ・Tokyo Tech. ^B ・ETH Zürich ^C) OH. Gies ^{A,B} ・L. McCusker ^C ・C. Baerlocher ^C ・T. Yokoi ^B					
(17:00～) (徳島大) 山本孝					
依頼講演2 自動車排ガス規制の歴史と触媒技術 (ジョンソン・マッセイ・ジャパン) 山田 岳					
休憩(10分)					
(17:40～) (徳島大) 加藤雅裕					
特別講演 よく定義された結晶性メタロシリケート合成と放射光計測による構造解明に向けて (東北大多元研) 村松淳司					

第二日目 12月2日(金)

午前 9時～12時			午後 13時～16時		
A会場		B会場	C会場		
(9:30～)	(産総研) 若林隆太郎	(9:30～)	(東大) 伊與木健太	(9:30～)	(名大) 織田克
A16	メソポーラスカーボンを利用した炭化二オプブナノ粒子の合成 (成蹊大院理工 ^A ・成蹊大院理工 ^B) ○小林省吾 ^A ・井上陽南子 ^A ・ 田代啓悟 ^B ・里川重夫 ^B	B17	ピログルタミン酸の水素化に対するゼオライト担持Ru触媒の 選択性の支配因子 (鳥取大工) ○生田遥美・菅沼孝史・辻悦司・片田直伸	G16	エチレン徐放固体材料の開発を志向した銀イオン交換 ゼオライトのエチレンの吸着・徐放特性の評価 (北大院環境科学) ○Y. Huang, R. Ootomo, K. Shimizu, Y. Kamiya, S. Nono
A17	ゼオライト錯型を用いた窒素ドープカーボンのedge-siteの制御 (阪大院理工 ^A) ○谷口友里華・周安博・三宅浩史・内田幸明・ 西山憲和	B18	ナフタレン誘導体の異性化・メチル化反応に対するYf型 ゼオライトの触媒作用 (鳥取大工) ○松尾菜那美・森脇優・菅沼孝史・辻悦司・ 片田直伸	G17	排水中のアンモニア/アンモニウムイオン回収のための 非晶質アルミ/シリケートイオン交換体の開発 (東大院工) ○竹村正守・R. Simancas・伊與木健太・ 大久保達也・脇原徹
A18	多孔質炭化コバルトを結晶成長の足場としたメソポーラス ゼオライト合成 (早大先進理工 ^A ・早大材研 ^B) ○高岡晃平 ^A ・松野敬成 ^{A, B} ・ 小池正和 ^{A, B} ・和田宏明 ^{A, B} ・黒田一幸 ^{A, B} ・下嶋 敦 ^{A, B}	B19	フッ素系有機物を導入したゼオライトに鼓蝕体を包入した触媒を 用いたベンゼン酸化反応 (愛媛大院理工) ○石田唯人・山口修平・八尋秀典	G18	水質浄化剤としての適用に向けたUio-66の官能基導入と その効果 (東邦大院理) ○塚田彩友・今野大輝
休憩(10分)					
(10:40～)	(早大) 松野敬成	(10:40～)	(愛媛大) 山口修平	(10:40～)	(産総研) 遠藤明
A19総	金属ホスホン酸塩のメソポーラス構造化と骨格内有機基の 多様化 (産総研) ○木村辰雄	B20	二酸化炭素の水素化によるジメチルエーテル合成プロセスの設 計: 固体酸触媒の選択とプロセス効率の評価 (徳島大院理工) ○奥坂憲伸・安藝慶宏・霜田直宏・杉山茂	C19総	ゲート効果を示すいくつかの柔軟性MOFのガス吸着・脱離 等温線の解析 (石巻専修大院工) ○山崎達也・菊池尚子・佐瀬洋人・ 横山寿美枝・塩谷歩美・高橋秀典・渡邊春輝
A20	ビレン骨格を有する多孔性金属ホスホネートMOFの蛍光特性 (東農大院工) ○鳥居真那・佐藤岳・森田将司・前田和之	B21	CO ₂ 水素化によるメタノール合成のためのSilicalite-1内包 Cu-ZnO触媒の開発 (東工大 ^A ・京大 ^B ・東大 ^C) ○鹿又緑斗 ^A ・栗野興紀 ^A ・ 木村健太郎 ^A ・廣嶋大裕 ^{A, B} ・R. Simancas ^C ・保田修平 ^A ・ 松本剛 ^A ・脇原徹 ^A ・榎井俊之 ^A ・多湖輝興 ^A	C20	CHA型ゼオライトの水素昇温吸着測定と同位体分離 (富山大水素研セ) ○田口 明・濱島道加・中森祐実・米山優紀
A21	使用済みPETボトルを出発原料とするUio-66のワンストップ 合成 (東邦大院理) ○岩谷伸太郎・今野大輝	B22	二酸化炭素水素化のための複合化触媒におけるMOR型 ゼオライトナノ粒子の形態制御 (東大院工 ^A ・茨大院理工 ^B ・JST さきがけ ^C) ○大石琉聖 ^A ・ 岡崎未奈 ^B ・木下泰嘉 ^{B, D} ・L. L ^A ・小林芳男 ^B ・山内紀子 ^B ・ 大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A ・多田昌平 ^B ・伊與木健太 ^{A, C}	C21	電気化学的CO ₂ 吸脱着システムへの規則性メソポーラス カーボン電極の応用 (横浜国大院理工 ^A ・横浜国大院工 ^B) ○大内一也 ^A ・窪田好治 ^B ・ 稲垣伶史 ^B
A22	中和反応を伴う両親媒性有機分子の除去とメソポーラス アルミナの合成 (産総研) ○若林隆太郎・木村辰雄	B23	Insight on the effect of NaOH treatment with ZnZrOx/MFI for one-pass CO ₂ conversion to value-added products (Grad. Sch. Eng. UTokyo ^A ・Grad. Sch. Sci. Eng. Ibaraki Univ. ^B ・ Col. Eng. Ibaraki Univ. ^C) ○D. L ^A ・K. Iyoki ^A ・G. Anand ^A ・ H. Kinoshita ^B ・S. Tada ^C	C22	量子化学計算により見出されたアルカリ土類金属イオン交換 ゼオライト上での低圧二酸化炭素の新奇な固定機構 (名大) ○織田克・沢邊恭一・薩摩篤

午後の部			
A会場		B会場	C会場
(13:10～)	(防衛大) 西宏二	(13:10～)	(成蹊大) 里川重夫
A23	Ti含有ゼオライトの触媒活性点をモデルとしたシロキサン系分子の合成 (早大先進理工 ^A ・早大材研 ^B) ○川久保優希 ^A ・足野拓也 ^A ・黒田一幸 ^{A,B} ・下嶋敦 ^{A,B}	B24	イオン交換P8種のNO _x 吸着脱離特性を決定づけるゼオライト構造制御因子の解明 (名大院工 ^A ・広島大 ^B) ○齋山祥平 ^A ・津野地直 ^B ・織田晃 ^A ・薩摩篤 ^A
A24	Sitnakite型シリコチタネートの調製とその塩基触媒特性 (横浜国大院理工 ^A ・横浜国大院工 ^B) ○村岡美優 ^A ・宮谷拓斗 ^A ・窪田好浩 ^B ・稲垣伶史 ^B	B25	NH ₃ -SCR酸化ハーフサイクルの全解析を目指したCu-AEIモデル触媒を用いた分光学イメージング (名大院工) ○小川敏太郎・織田晃・沢邊恭一・薩摩篤
A25	Sitnakite型シリコチタネートの酸化触媒としての応用 (横浜国大院理工 ^A ・横浜国大院工 ^B) ○宮谷拓斗 ^A ・村岡美優 ^A ・窪田好浩 ^B ・稲垣伶史 ^B	B26	自動車排ガス浄化用Hcトラップ触媒のためのNi微粒子内包BEAゼオライトの開発 (東工大院物質理工) ○阿比留諒輔・後藤秀和・タンエツクフイ・木村健太郎・藤塚大裕・多湖輝興
A26	階層型チタノシリケート[Ti]-YNU-50の調製と酸化触媒性能 (横浜国大院理工 ^A ・横浜国大院工 ^B) ○張聖翔 ^A ・稲垣伶史 ^B ・窪田好浩 ^B	B27	Stabilization of Iron-loaded Zeolite Beta by Liquid-Mediated Treatment for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia (Grad. Sch. Eng., UTokyo) ○J. Yu, K. Iyoki, S. P. Elangovan, H. Fujinuma, T. Okubo, T. Wakihara
休憩(10分)			
カーボンニュートラル特別企画「エネルギー問題に挑むゼオライト・多孔体」 (14:40～) (富山大) 田口明			
①	カーボンニュートラルへ向けたゼオライトの貢献可能性 (三菱ケミカル) 武脇隆彦		
(15:10～)	旭化成のカーボンリサイクルへの取り組みのご紹介 (旭化成) 西山ブディアント		
休憩(10分)			
(15:50～)	(三菱ケミカル) 武脇隆彦		
③	エネルギー・液体燃料の低炭素化とその技術開発の取組み (ENEOS) 香坂 英		
(16:20～)	カーボンニュートラルな燃料製造に必要なゼオライト触媒を考える (成蹊大) 里川重夫		

(徳島大) 霜田直宏
GME型ゼオライトが示すCO₂ステッピング吸着挙動
(関西大理工) ○樋口雄斗・田中俊輔

LSXによる二酸化炭素の吸着分離と吸着熱の回収
(豊橋技科大理工) ○松本明彦・長谷川恵一・長谷川雄士・伊藤博光

二次成長法による多孔質管状支持体へのシリカライ膜の成膜と二酸化炭素の分離能
(徳島大^A・岐阜大^B・マイクロトラックベル^C)
○赤木空良^A・日向成綱^A・加藤雅裕^A・近江靖則^B・仲井和之^C

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2023年1月現在, 五十音順)

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1 旭化成(株) | 18 千代田化工建設(株) |
| 2 (株)アントンパール・ジャパン | 19 東ソー(株) |
| 3 出光興産(株) | 20 (株)豊田中央研究所 |
| 4 宇部興産(株) | 21 株式会社中村超硬 |
| 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 (株)キャタラー | 25 日本ガイシ(株) |
| 9 クラリアント触媒(株) | 26 日本ケッチェン(株) |
| 10 コスモ石油(株)中央研究所 | 27 富士化学(株) |
| 11 (株)シナネンゼオミック | 28 マイクロトラック・ベル(株) |
| 12 (株)島津製作所 | 29 水澤化学工業(株) |
| 13 新東北化学工業(株) | 30 三井化学(株) |
| 14 住友化学(株) | 31 三井金属鉱業(株) |
| 15 セイケムジャパン合同会社 | 32 三菱ケミカル(株) |
| 16 太陽化学(株) | 33 ユニオン昭和(株) |
| 17 太陽日酸(株) | |

表紙裏写真の説明

新潟県柏崎市小杉のゼオライト類
—今はなき幻のゼオライト産地—

東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 萩原成騎

新潟県柏崎市には、中ノ岳に代表される安山岩岩体が複数分布しています。この岩体には、脈状に方解石、オパール、トムソン沸石、ソーダ沸石、灰十字沸石、ギスモンド沸石が分布しています。

今回紹介する標本は、柏崎市小杉採石場にて柱状節理が見られる暗灰色の橄欖石輝石安山岩中に脈状に分布するトムソン沸石（ドーム状）と灰十字沸石（角柱状結晶の集合）です。現在は砕石場の営業が終了しており、幻の産地となっています。

編集後記

昨年度、初めてゼオライト夏の学校に講師として参加し吸着剤の用途紹介をさせて頂きました。Web形式での発表であったため会場の雰囲気が分からず自信がありませんが、少しでも皆様の研究開発にお役に立てたのであれば幸甚です。

諸先生方の講義は、基礎的なお話から最新情報まで幅広くゼオライトについて分かり易くご説明頂き大変勉強になりました。特に小倉先生の講義は、実験を交えながら対話形式で講演されており、発表者としても非常に参考になりました。また、ポスター発表もWeb形式のため、限られた表示スペースしか写せないという制限の中、小さい文字でもはっきりと見えるように資料の配置や画面操作を工夫されていると感じました。

ようやく新型コロナの影響も落ち着きつつあり、第38回ゼオライト研究発表会も対面形式での発表会となりました。しかし、ここ数年のWeb会議ツールの発達もあり、以前よりもWeb形式での講演・発表会の機会が増えると思いますので、今回の経験を活かし限られた条件下でも分かり易い工夫を心掛けていきたいと思っています。

(F. K.)

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

田中俊輔 (関西大)

Managing Editor

Shunsuke Tanaka (*Kansai University, Suita*)

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*)

小笠原正剛 (秋田大)

Masataka Ogasawara (*Akita University, Akita*)

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. 40, No. 1 令和 5 年 1 月 31 日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

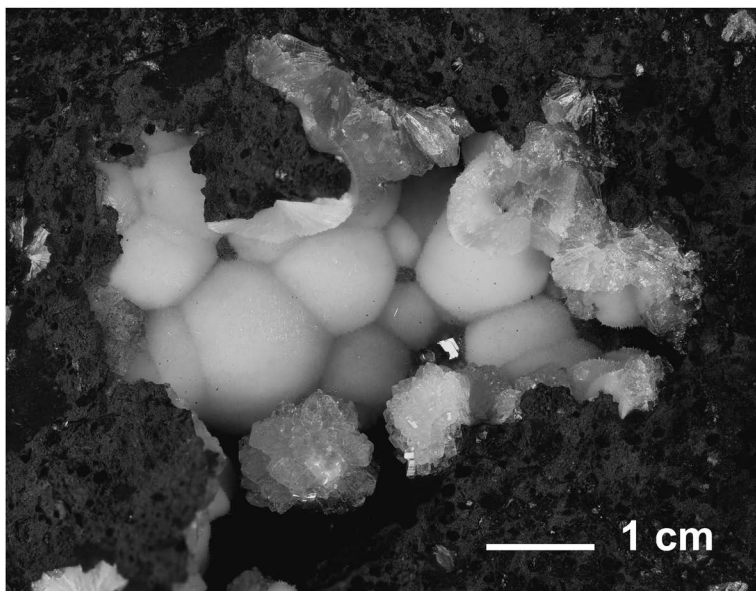
〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

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



柏崎市小杉産のトムソン沸石と灰十字沸石
(写真提供：東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 萩原成騎)

水熱合成反応装置

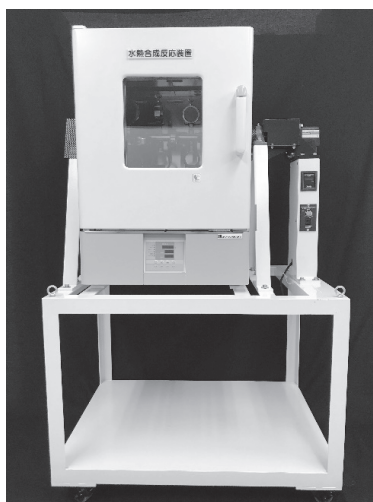
Zeolites 合成反応装置

☆仕様条件

- ・設計圧力：3MPa 設計温度：200℃
- ・リアクター材質：外筒 SUS304 / 内筒 PTFE

☆主な特徴

- ・リアクターを加熱装置内に設置して回転させる攪拌方式
- ・合成反応中の温度均一性及び内容物の剥離性を重視
- ・異なる試料を同時に（2-12 種）実験することができ、比較実験に最適
- ・初めての方にも容易に扱える操作性



サイズ：W1200×D800×H1750mm 以内

外筒：SUS304 内筒：PTFE

横浜支社 住所：〒231-0013 横浜市中区住吉町 5-64-1

電話：045-350-3436 FAX：045-350-3438

本 社 住所：横浜市港南区大久保 2-2-26

E-MAIL：info@hiro-company.co.jp HP：<http://www.hiro-company.co.jp>

HIRO COMPANY

新世代BELSORPのフラグシップモデルがここに完成

～最高性能を最高品質で～

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX X

新製品

比表面積：0.01m²/g (N₂/Ar)、0.0005m²/g (Kr)

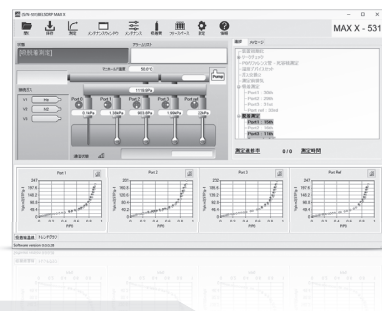
細孔分布：直径0.35～500nm

各種ガス／蒸気吸着評価

- BET比表面積・ミクロ孔からの細孔分布を最大4検体評価
- 低温～高温、低压～高压等、広範囲な条件下でガス・蒸気吸着測定
- 測定条件を自動最適化、設定点を的確に短時間で測定可能なガス導入量最適化機能 (GDO)
- 少量の試料で世界最高水準の高精度測定 (フリースペース連続測定法 (AFSTM™))
- 吸着質：N₂、Ar、Kr、NH₃、H₂O、CO₂、H₂、CO、O₂、CH₄等、その他非腐食性ガスおよび蒸気

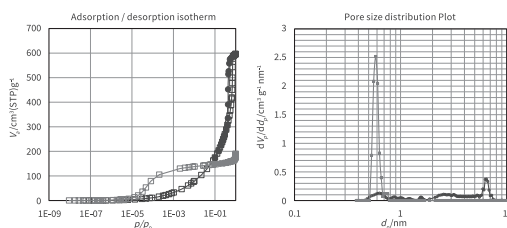


ソフトウェア

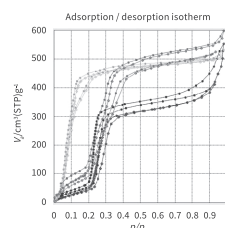


測定例

Ⅰ 極低圧Ar (87.3K) 吸着等温線およびGCMCによる細孔径分布
SBA-16 (●), MS-5A (○)



Ⅱ MOFの水蒸気吸着等温線 (298K/293K)
フマル酸アルミニウム (●), UIO-66 (■), MIL-160 (○)



アプリケーション



触媒



電池



カーボン



製薬



化粧品



セメント



トナー



顔料



セラミックス



電子部品

MicrotracMRB
粉体評価一覧

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、高压吸着量評価、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、水銀ポロシメトリ

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

