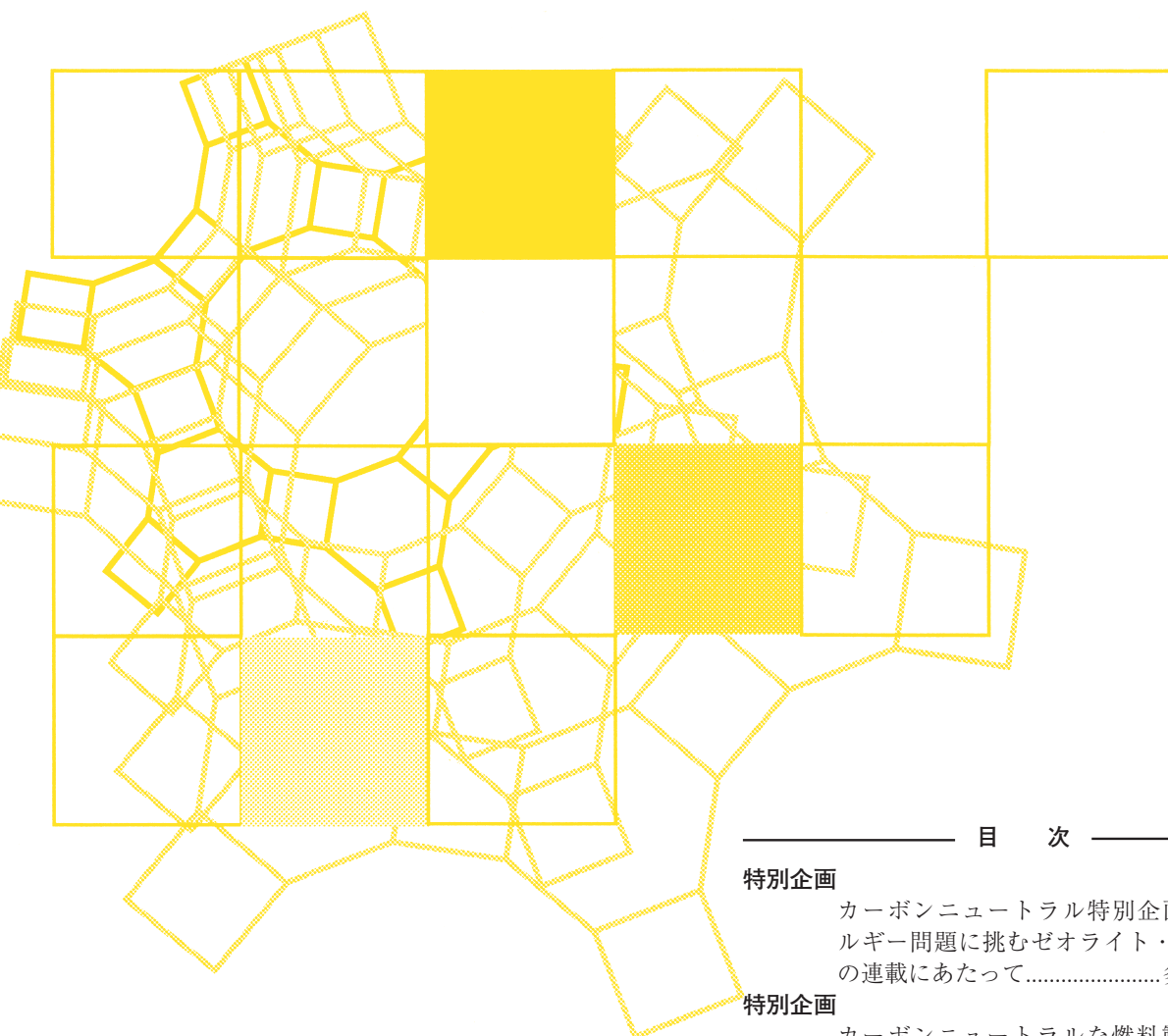


Vol.40  
No.2  
2023

# ゼオライト



## 目 次

### 特別企画

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」の連載にあたって.....多湖輝興 ...47

### 特別企画

カーボンニュートラルな燃料製造に必要なゼオライトの役割を考える.....里川重夫 ...48

解 説 マイクロ波加熱に適したゼオライト-炭素複合触媒.....岡本昌樹 ...55

解 説 固体電解質としてのゼオライトの電気的特性.....橋新 剛・松田元秀 ...63

ゼオゼオ ゼオライトのアスタリスク付き骨格タイプコードの廃止について.....窪田好浩 ...72

受賞者の声.....78

日本ゼオライト学会  
Japan Zeolite Association

レポート (81) お知らせ (85) 法人会員名簿 (90)

## 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」 の連載にあたって

ゼオライト編集委員長 多湖 輝興

石炭や石油などの化石資源の利用は、人類にとってかつてないほどの繁栄と発展をもたらしました。ここでは、燃料や化成品原料の製造工程に不可欠な触媒としてだけでなく、これらの製造段階と使用段階で排出される環境汚染物質の浄化触媒、水環境浄化のための吸着材として、ゼオライトは活用されてきました。天然ゼオライトに加えて、水熱合成により様々なゼオライトが合成可能となったことも、ゼオライトが多方面で利用されている理由です。一方、多量の化石資源の利用は、大気中や海洋中の二酸化炭素濃度を増加させています。そこで、2050年のカーボンニュートラル社会実現が掲げられ、化石資源利用の削減と再生可能エネルギー・資源の導入に向けた検討が進められています。

カーボンニュートラルに向けた化石資源利用の削減において、ゼオライトの活躍の場が縮小してしまうのか？と考えてしまいがちですが、そうではありません。カーボンニュートラルの実現には、二酸化炭素の固定化と回収・再資源化というカーボンリサイクル技術が不可欠です。高表面積やイオン交換、固体酸性といった優れた特性を備えたゼオライトは、二酸化炭素を燃料や化成品原料に転換するカーボンリサイクルを促進させる、優れた材料となる可能性を秘めています。第38回ゼオライト研究発表会では、「エネルギー問題に挑むゼオライト・多孔体」というカーボンニュートラル特別企画を実施し、4名の講師の方々からご講演をいただきました。カーボンニュートラル実現に向けた様々な取り組みに加えて、カーボンリサイクルにおけるゼオライトの可能性をご説明いただきました。ゼオライト誌では、今回の特別企画の内容を複数号にわたって紙面上で紹介します。会員の皆様とゼオライトの可能性を議論していきたいと考えています。

## 《 特別企画 》

カーボンニュートラルな燃料製造に  
必要なゼオライトの役割を考える

里川重夫

ゼオライトは、石油化学工業をはじめとする様々な近代文明の発展を支えてきた素材の一つである。現在、人類は地球温暖化問題に直面しており、燃料製造方法の脱化石資源化が求められている。大気からの二酸化炭素を回収・濃縮する方法、再生可能エネルギーを利用した水素製造方法、二酸化炭素と水素からメタノール経由およびFT合成経路で燃料製造する方法には、様々な新しい技術の開発が求められている。それらのいくつかのプロセスでゼオライトが活躍することが期待されている。つまり、ゼオライトはカーボンニュートラル社会を切り拓くためのキーマテリアルといえる。

キーワード：カーボンニュートラル、CO<sub>2</sub>回収、水電解、CO<sub>2</sub>水素化、ゼオライト

## 1. はじめに

ゼオライトが飛躍的に産業応用されたのは1970年代に石油精製、石油化学への応用が開始された頃である。石炭の利用が産業革命をもたらして人々の生活を変え、石油の利用がさらに生活の質を高め、ゼオライトの利用がそれを後押ししてきた。図1は新たなゼオライト構造の発見と工業化されたゼオライトの構造数を年ごとにプロットした図である<sup>1)</sup>。1970年代から右肩上がりで見られる。これが産業の高度化とゼオライト科学の深化をもたらした。最近では天然ガス利用プロセスの多くがゼオライト触媒に支えられている。一方で、石炭、石油、天然ガスといった化石燃料の大量消費は地上の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)濃度を上昇させた。それが地球温暖化やそれにともなう気候変動をもたらし、人の生活が脅やかされるようになってきた。今、世界はCO<sub>2</sub>濃度の上昇を止める方法を模索している。まずは、プライマリーバランスを成立させる必要があり、それがカーボンニュートラルへの取り組みである。化石燃料を使用する限り、地上のCO<sub>2</sub>が増加することは

明白である。地下貯留という方法もあるが、そのリスクや限界を考えると持続可能性は不透明である。そうすると、化石燃料を使わずにこれまでと同様の豊かな生活を享受できる新しいシステムが必要である。まさに化学プロセスの変革期にある。これまでのゼオライトの果たした産業応用の歴史を振り返ると、いくつかの場面で大きなブレイクスルーがあった。これからの社会においても、ゼオライトの役割は大きいものと思われる。本稿では2050年カーボンニュートラルを達成することを考えた場合にゼオライトの科学と工学が果たすべき役割について考えてみたい。

## 2. カーボンニュートラルな燃料・化学品製造プロセス

大気中のCO<sub>2</sub>を増やさないエネルギー利用方法を図2に示す。化石資源以外のエネルギー源というと、太陽光、風力、水力、地熱といった再生可能エネルギーである。これらのエネルギーから得られるのは電力で、これはCO<sub>2</sub>を発生させないことからグリーン電力と呼ばれる。しかし、電力は同時同量の原則があり、グリーン電力を利用できるのは需給タイミングが一致する場合に限られる。そこで電力を一次貯蔵する方法として、蓄電池を用いる方法や水素に変換して貯蔵する方法がある。蓄電池は一般的にそれほど大きな貯蔵量は望めないが、水の電気分解に

受理日：2023年2月13日

成蹊大学理工学部

〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1

E-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

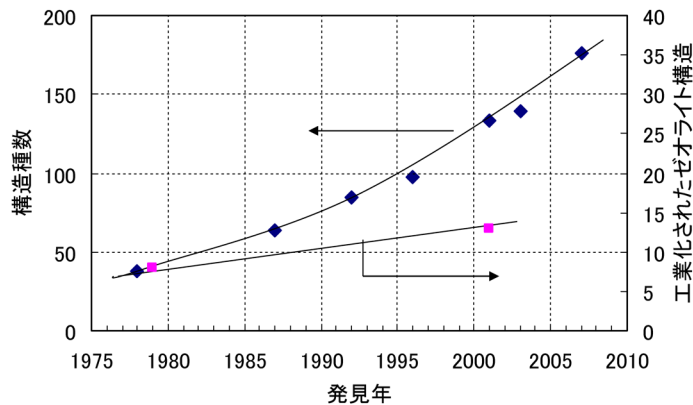


図1. 新規構造のゼオライトの発見数と工業化された構造数の関係<sup>1)</sup>

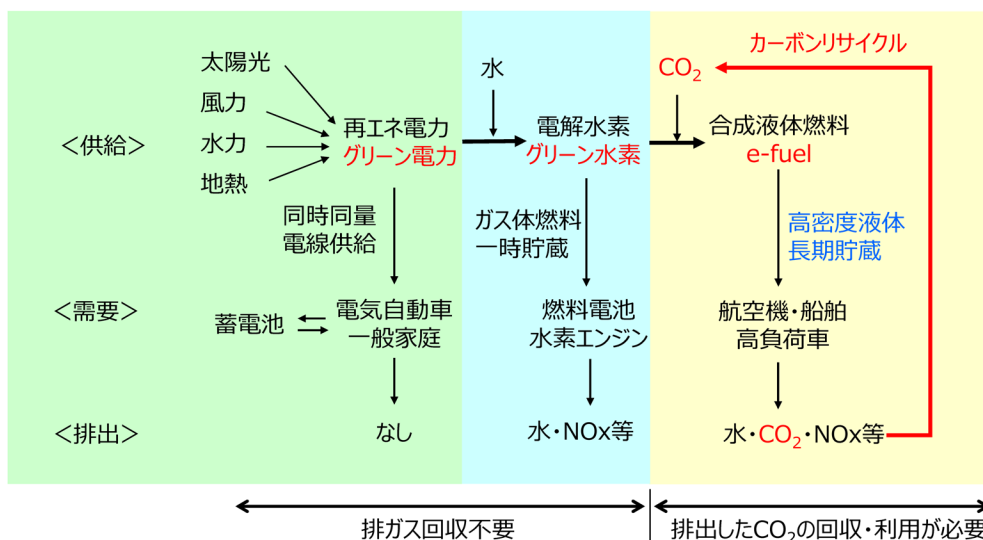


図2. カーボンニュートラルなエネルギーと物質の利用スキーム

より水素のような化学物質に変換すれば、連続的かつ大量にエネルギー貯蔵することができる。このように製造した水素をグリーン水素と呼ぶ。しかし、水素は体積エネルギー密度が低く、超高压・極低温でないと合理的な貯蔵ができないことから、やはり短期的な貯蔵方法にしかない。そこで、水素を $\text{CO}_2$ と反応させて炭化水素に変換すると、ガソリン、ジェット、軽油という既存の液体燃料に変換することができる。これらの燃料は現在でも自動車、航空機、船舶で使用されており長期備蓄も容易である。このように製造した液体燃料をe-fuelと呼んでいる。これらは既存のインフラをそのまま利用することから理想的な燃料といえるが、使用(燃焼)

時に $\text{CO}_2$ を排出することを忘れてはならない。したがって、大気中の $\text{CO}_2$ を増やさないためには、排出先からの $\text{CO}_2$ 回収利用を前提にした燃料製造をしないとカーボンニュートラルな取り組みにならない。

e-fuel製造に必要な化学プロセス体系を図3に示す。人工的に生み出した再生電力と水と $\text{CO}_2$ を利用して液体炭化水素を製造するには、大きく分けて「 $\text{CO}_2$ の回収・濃縮」、「水の電気分解」、「 $\text{CO}_2$ の水素化」の反応プロセスが必要である。これらのうち $\text{CO}_2$ の水素化には、メタノール合成からMTG (Methanol-to-Gasoline) 反応によりオレフィン・芳香族といったガソリン成分を製造するルートと、合成ガスからFT (Fischer-Tropsch) 合成により、ジェツ

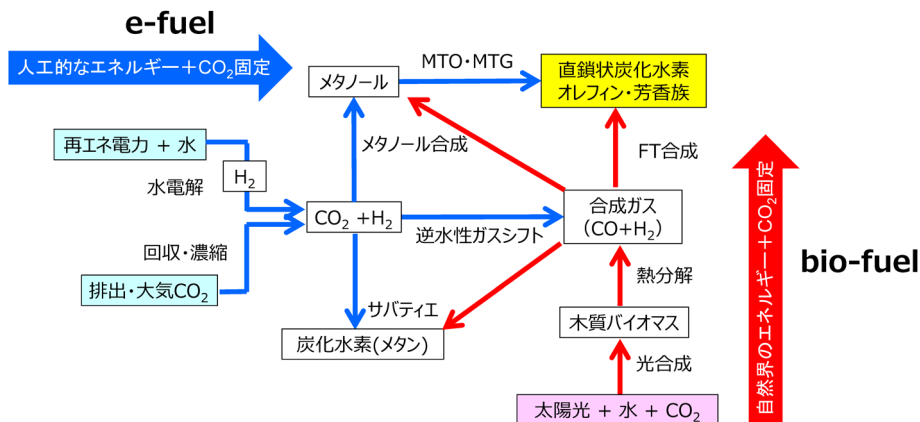
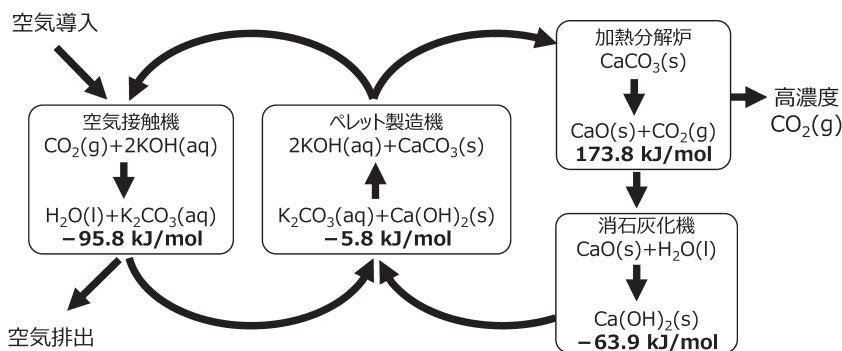


図3. e-fuel 製造に必要な化学プロセス

図4. Carbon Engineering 社のDACプロセス<sup>3)</sup>

ト、軽油、ワックスなどの直鎖状パラフィン系炭化水素を製造するルートの2系統に分かれる。サバティエ反応によるメタネーションも注目されているが、ガス体燃料であるメタンは水素と同様に高密度な移動体燃料には適さない。一方、光合成により比較的短時間に大気中のCO<sub>2</sub>を回収・固定する物質にバイオマス資源があり、地球上には未利用の木質バイオマスは大量に存在する。木質バイオマスの代表成分はセルロースであり、大まかな組成ではC/H/O = 1/2/1である。したがって、そのまま分解できればH<sub>2</sub>/CO = 2/1の合成ガスが得られ、FT合成により液体炭化水素の製造が可能である。このようにして合成した燃料はbio-fuelと呼ばれ、カーボンニュートラル燃料の一種である。ただ、バイオマス資源には自然環境や土地利用に関連して、生産量には限度がある。また、類似技術として人工光合成による水素製造やCO<sub>2</sub>固定の方法もあり、我が国では盛んに研究開発が行われている。人工光合成の社会実装は

さらに次世代の技術と考えられるので本稿では言及しない。

### 3. 二酸化炭素の分離回収

CO<sub>2</sub>の分離・回収方法は、大きく分けて化学吸収法、物理吸着法、膜分離法に分類される<sup>2)</sup>。アンモニア製造プロセスなど、大規模な化学プロセスでは化学吸収法が使われてきた。化学吸収法とはCO<sub>2</sub>を含むガスを塩基性溶液と接触させて溶液中にCO<sub>2</sub>を吸収させ、加熱再生することでCO<sub>2</sub>を発生させ回収・濃縮する方法である。化学吸収法は、他の化学プロセス内で発生する排熱を利用できることから、効率的な回収・濃縮法として利用されてきた。ただし、処理するガスのCO<sub>2</sub>濃度が10%程度と高い場合に有効な技術である。一方、カーボンニュートラルに必要な技術は空気中に約0.04%含まれる希薄なCO<sub>2</sub>を回収・濃縮する技術(Direct Air Capture: DAC)である。DACにはいくつかの方式があるが、カナ



ダの Carbon Engineering 社の方式の概要を図4に示す<sup>3)</sup>。大量の空気を KOH 水溶液と接触させる工程、CO<sub>2</sub> 回収した K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液から CaCO<sub>3</sub> に変換する工程、CaCO<sub>3</sub> を分解して CO<sub>2</sub> を回収する工程、CaO を水和する工程からなる。このうち CaCO<sub>3</sub> から CO<sub>2</sub> を排出する際の投入エネルギーが大きいなどコストダウンに向けた課題は多い。

一方、物理吸着法による CO<sub>2</sub> の回収・濃縮も検討されているが、従来はポンプ駆動電力が大きいことが問題とされてきた。しかし、カーボンニュートラルを目指す場合、使用できるエネルギー源は再エネルギーであり、加熱するにも電力からエネルギーを得る方法を考える必要がある。したがって、従来の考え方が大きく変わる可能性があり、物理吸着法にも可能性があると思われる。また、空気中には大量の水分など CO<sub>2</sub> 濃縮の妨害物質が多くあるため、吸着材には CO<sub>2</sub> に対する選択性が必要となる。このように考えると DAC のための CO<sub>2</sub> 回収・濃縮システムの開発にはゼオライトや MOF といった多孔質材料を用いた吸着システムも実現可能性があると思われる。

今後、世の中はどの方法で CO<sub>2</sub> を回収するかに関して多くの提案が出されることが予想される。その際に一つの方式で効率競争をしても、どの技術が適当かはわからない。異なる方式間で技術の優位性を比較する場合、「製造コスト」という軸で考えねばならず、設備投資 (CAPEX) と運転コスト (OPEX) がその両軸となる。これまでの化学プロセスは、石油化学コンビナートなどの排熱が多く存在するエリアで設計されてきたので、当然排熱利用技術はコストメリットがあった。しかし、DAC のように広い土地が必要で周囲に工場など存在しない環境で運転する場合、太陽光や風力が唯一のエネルギー源となる。そのような環境下でどの技術が最もコスト低減できるかを考える必要がある。

#### 4. 水の電気分解

水の電気分解に用いられる主要なシステムと、電解効率を示す I-V 曲線のイメージを図5に示す<sup>4)</sup>。アルカリ水電解法 (図5a) は、古くから水素製造に利用されている方法で、KOH 水溶液電解質中の水酸化物イオン伝導性を利用した水電解法である。既に工業化された技術であるが、理論電解電圧に対する過電圧 (電極抵抗) が高めで、通常は 2 V 程度で電

解が行われる。一方、スルホン酸系プロトン伝導性ポリマーを用いた固体高分子膜 (PEM) 水電解法 (図5b) は、アルカリ水電解に比べて過電圧が低く電解効率がやや高いので早期の工業化が期待されている。しかし、この方法は電解質の酸性度が高く電極には稀少な貴金属しか利用できないため、資源量の制約や高コストになることが課題であり、卑金属電極の適用による低コスト化が課題である。例えば、カソード (水素発生極) は通常 Pt/C が使用されるが、貴金属に類似した性質を持つ電極材料として遷移金属炭化物 (TMC) などがある。また、様々な構造の材料が開発されているカーボン自身も電極としての性能がある。アノード (酸素発生極) は水の電気分解による酸素発生があるため多くの材料は溶出してしまう。現状では IrO<sub>2</sub> のみ使用できると考えられている。しかし卑金属である MnO<sub>2</sub> に微量の IrO<sub>2</sub> を添加するだけで使用できるという研究例もある<sup>5)</sup>。ただし、卑金属が利用できても図5c に示す過電圧が増大し、電流密度の低下をまねくと、電解効率の低下をとまなうので低コスト化は達成できない。水電解の過電圧は燃料電池の過電圧と異なり高電圧方向にかかるので耐久性への影響も大きい。

高温で作動する水素製造法に水蒸気電解法がある。酸素イオン伝導性のセラミックス電解質膜を利用して 800℃ 付近の高温で作動する水蒸気電解法 (SOEC) は、理論電解電圧が低いことから次世代の水電解技術として期待されている。基礎研究ではあるがゼオライトを原料としたガラス電解質膜に関する報告もある<sup>6)</sup>。ゼオライトは交換性陽イオンがあり、電気的絶縁性があるので、イオン伝導性電解質としての可能性がある。古くからゼオライトの有するブレンステッド酸点のプロトン伝導性が注目されているが、なかなか高い伝導度が出せていないのが現状である。

筆者らの研究グループは電解質の中性化に注目して検討したところ、水中でのゼオライト圧粉体表面のプロトン伝導現象を発見した<sup>7)</sup>。これは脱アルミニウムによりゼオライト表面に生成したシラノールネストが水中でのプロトン伝導性を促進していると考えている。現在、ゼオライト表面上のプロトン伝導メカニズムの研究と、ゼオライト電解質を用いた水電解セルの開発を進めている。今後、研究開発が進んだ段階で本誌にも紹介したい。

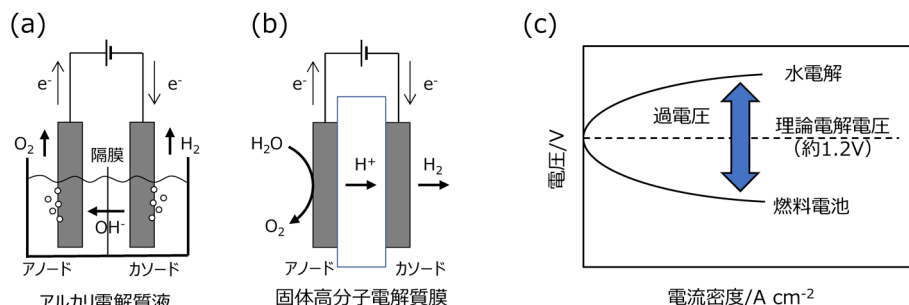


図5. 工業化が進められる (a) アルカリ水電解と (b) 固体高分子膜水電解の仕組みと (c) 水電解で発生する過電圧発生のイメージ

## 5. メタノール合成経由の燃料・化学品合成

メタノールは、石炭や天然ガスから合成ガスを經由して銅系触媒を利用して製造されているが、 $\text{CO}_2$ と水素からでも銅系触媒を用いて直接合成することができる。この方法は既に工業化可能な技術であるが、反応圧力を5-10 MPaという高压にしても平衡転化率が25%程度という平衡制約の厳しい反応である。したがって、生産規模により製造コストが大きく変動することとなる。また、メタノール合成触媒に酸触媒を加えるとジメチルエーテル (DME) が生成する。例えば、銅系触媒とゼオライトを混合すると  $\text{CO}_2$ と水素から一段でDMEを合成することができる<sup>8)</sup>。メタノールやDMEはそのまま自動車燃料として用いることができるので、再エネ電力と大気中の  $\text{CO}_2$ から製造すればカーボンニュートラルな燃料となる。

メタノールをZSM-5やSAPO34などのゼオライト触媒と接触させると、DMEからさらに脱水反応が進行して低級オレフィンが生成する。いわゆるMTO (Methanol-to-Olefin) 反応である。この方法を用いればエチレン、プロピレンを製造することができる。さらに反応が継続すると脱水素環化して芳香族化合物が得られる。芳香族が多く含まれるとガソリン燃料として利用できるため、MTG (Methanol-to-Gasoline) 反応となる。MTO, MTG 反応とも炭素析出の激しい反応であるが、反応と再生を繰り返すことで工業生産が可能である。MTG 反応を利用したガソリン製造はExxonMobil社がプロセスライセンスとなりニュージーランドや中国で商業的に行われた実績がある<sup>10)</sup>。この技術はe-fuel製造にも適用可能な技術であり、チリ南部で実施されている

Haru-Oni プロジェクト<sup>11)</sup>では、風力発電+水電解+DACで得た水素と  $\text{CO}_2$ からメタノール合成経由でガソリンを製造する事業が開始されており、いよいよカーボンニュートラルガソリンが誕生することが現実的となってきた。

上述の通りMTO反応によりエチレン、プロピレンの製造は可能である。しかし、石油化学製品の多くは分子内に酸素を有しており、これら低級オレフィンを製造してもさらに酸化反応により最終製品を製造することになる。今後、化学品製造原料がナフサからメタノールにシフトすることを考えると、メタノールからの直接化学品製造プロセスの方が効率的になると考えられる。ゼオライトはメタノールからの変換反応に有効な触媒である。

## 6. FT合成経由の燃料合成

FT合成とは合成ガスから鉄やコバルト触媒を用いて直鎖状の炭化水素の混合物を製造する方法である<sup>12)</sup>。メタノール合成と異なり  $\text{CO}_2$ からの直接合成はできない。したがって、カーボンニュートラルに製造するにはFT合成の前段で  $\text{CO}_2$ をCOに還元する必要がある<sup>13)</sup>。 $\text{CO}_2$ と水素の混合ガスからCOを生成する反応を逆水性ガスシフト反応という。この反応は吸熱反応のためCOへの転化率を上げるには高温で作動する触媒の開発が必要である。合成ガスが得られれば1-3 MPa程度の圧力で鉄系触媒やコバルト系触媒を用いてFT合成を進めることができる。代表的な生成物は炭素数の異なる直鎖アルカンの混合物で、Anderson-Schulz-Flory (ASF) 則に従い炭素数分布が決まるとされている。ただし、生成物は触媒の種類や反応条件によっても異なり、鉄系触媒を

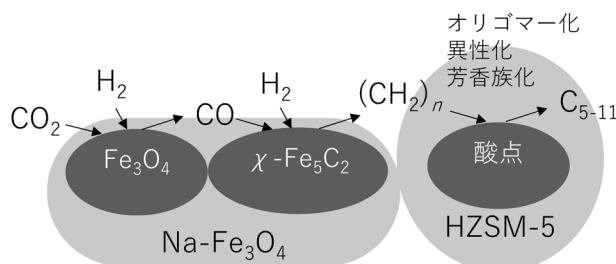


図6. CO<sub>2</sub>直接FT合成反応での鉄系触媒とゼオライトの複合効果

用いた場合は低級オレフィンが主に生成し、アルコール、カルボン酸などの含酸素化合物も副生成する。

FT合成による生成物の特徴を上述したが、この対策として以下の4つの機能がゼオライト触媒にはある。まず、①燃料に用いる場合は直鎖パラフィンでは流動性に欠けることから分枝構造にする必要がある、ゼオライトは直鎖パラフィンを異性化することができる。②液体成分になっていない低級オレフィンを芳香族化して液体燃料に組み入れることができる。③副生成物である含酸素化合物を脱水することで炭化水素にすることができる。さらに、④炭素数の大きなワックス成分を分解して液体収率を上げることができる。つまり、ゼオライトはFT合成反応により得られた一次生成物を、有用な成分に変換していくために必要不可欠な触媒である。富山大学の椿教授の研究グループでは長年この課題に取り組んできており、本誌でもコバルト触媒とY型ゼオライトを複合化することで、ASF則を打破して生成物分布を狭くして異性化させることに成功した研究成果が紹介されている<sup>14)</sup>。

CO<sub>2</sub>からの直接FT合成法の一つとして図6のように鉄系触媒とゼオライトを混合した例がある<sup>15)</sup>。鉄系触媒はNa-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のようなアルカリ添加酸化鉄が用いられるが、これが反応条件下では一部が $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>相を形成し、これがFT合成の活性点となる。この場合、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>上で逆水性ガスシフト反応が進行してCO<sub>2</sub>がCOに還元され、 $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>上でCOから低級オレフィンが生成し、ZSM-5上でオリゴマー化、異性化、芳香族化が進行して、ガソリン成分が生成していると説明している。このようにFT合成触媒とゼオライトを複合する方法はFT法による燃料合成においては今後標準的になってくると考えられる。

## 7. 廃プラのケミカルリサイクル

現在、廃プラスチックのリサイクルは燃焼利用するだけのサーマルリサイクルが主流であるが、燃やしてしまうとCO<sub>2</sub>になってしまうので地球温暖化対策としては問題である。そもそもCO<sub>2</sub>から炭化水素を作るのであれば、炭化水素のまま変換してケミカルリサイクルを目指す方が有利である。ポリエチレンは急速熱分解するとポリマー鎖が切れて様々な炭化水素の混合物となる。これを高温でH-ZSM5などのゼオライトに通すと芳香族化合物(BTX)が生成するという報告がある<sup>16)</sup>。熱分解とそれに続くゼオライトの触媒変換を上手に用いると廃プラの有用化学品への転換も進むのではないと思われる。

## 8. おわりに

カーボンニュートラル技術への転換はエネルギー利用や化学品生産の方法を大きく変えることになる。このことは既存の産業構造を大きく変革し、新たなビジネスチャンスを生み出すことは間違いない。これらの新しいプロセスでゼオライトが果たすべき役割は大きいと考えている。皆さんはどう思われますか。

## 参考文献

- 1) 板橋慶治, ゼオライト, **20**, 89 (2003).
- 2) 西尾匡弘監修, CO<sub>2</sub>の分離・回収・貯留の最新技術, エス・ティー・エス (2022).
- 3) D. W. Keith, G. Holmes, D. S. Angelo, K. Heidel, *Joule*, **2**, 1573 (2018).
- 4) 水素エネルギー協会編, 水素の辞典, pp. 272-279, 朝倉書店 (2014).
- 5) 孔 爽, 李 愛龍, 末次和正, 中村龍平, 東ソー研究報告, **65**, 25 (2021).
- 6) M. Koide, M. Kato, T. Sato, S. Kudo, *Electrochem.*, **83**, 459 (2015).



- 7) K. Hojo, T. Takahashi, K. Oshima, T. Haji, Y. Terayama, H. Matsumoto, S. Satokawa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **312**, 110743 (2021).
- 8) K. Oshima, S. Nakajima, S. Tada, R. Kikuchi, S. Satokawa, *Jpn. Petrol. Inst.*, **63**, 388 (2020).
- 9) M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.*, **29**, 3 (1999).
- 10) 石油学会編, 新版石油精製プロセス, pp. 257–261, 講談社 (2014).
- 11) <https://www.haruni.com/#/en>.
- 12) G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis 2nd, Vol. 6, pp. 2965–2994, Wiley (2008).
- 13) M. D. Porosoff, B. Yan, J. G. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 62 (2016).
- 14) 椿 範立, 浅野伸悟, ゼオライト, **36**, 64 (2019).
- 15) J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun, *Nat. Comm.*, **8**, 15174 (2017).
- 16) Y. Wu, K. Wang, B. Wei, H. Yang, L. Jin, H. Hu, *Sci. Total. Environ.*, **806**, 151287 (2022).

---

## Considering the Role of Zeolites in Carbon-neutral Fuel Production

Shigeo Satokawa

Faculty of science and technology, Seikei University

Zeolite is one of the materials that has supported the development of modern civilization such as petrochemical industry. At present, humankind is facing global warming, and there is a demand for a fuel production method that does not use fossil resources. New technologies are required for methods of recovering and concentrating carbon dioxide from the atmosphere, methods of producing hydrogen using renewable energy, and methods of producing fuel from carbon dioxide and hydrogen via methanol synthesis and via Fischer-Tropsch synthesis. Zeolite is expected to play an active role in several processes. In other words, zeolite can be said to be a key material for opening up a carbon-neutral society.

Key words: carbon neutral, CO<sub>2</sub> recovery, water electrolysis, CO<sub>2</sub> hydrogenation, zeolite

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

## マイクロ波加熱に適したゼオライト-炭素複合触媒

岡本昌樹

近年、マイクロ波加熱を利用した化学反応が注目されている。マイクロ波を利用することにより通常の加熱に比べて低温で速く反応が進行するなどの利点がある。固体触媒がマイクロ波を吸収できる場合、実際に反応が進行する場所である触媒のみを加熱し、反応器や溶媒を加熱する必要がないため、エネルギーの削減ができる。しかし、工業触媒としてよく使用されているゼオライトはマイクロ波照射によりほとんど加熱されない。マイクロ波を良く吸収する炭素とゼオライトを複合化することにより、マイクロ波加熱に適したゼオライト触媒を調製した。ゼオライト中の一部の細孔に炭素を充填することによりゼオライト粒子の内部から加熱され、反応が進行する場所であるゼオライト触媒のみを加熱できた。また、ゼオライト触媒の内部から加熱されることにより、触媒内部での反応が主に進行した。その結果、外表面での反応が抑制され、形状選択性を向上させることができた。

キーワード：マイクロ波加熱、炭素、FAU、MWW、形状選択性

## 1. はじめに

マイクロ波による加熱は、簡便に早く加熱できることから家庭用電子レンジに用いられるなど、広く利用されている。化学反応においてもマイクロ波加熱を利用した研究が数多く報告されている<sup>1-5)</sup>。ヒーターや電気炉などの通常の加熱を用いた場合に比べて、低温で速く反応を進行させることができることや、特定の部分のみを加熱できることによりエネルギーを削減できることなど、マイクロ波加熱には様々な利点がある。

液相反応では、マイクロ波により加熱できる溶媒を用いると、溶媒のみを選択的に加熱できるため、反応器を加熱する必要がない。固体触媒を用いる場合、触媒のみを選択的に加熱することができれば、反応器に加えて溶媒も加熱する必要がないため、大幅なエネルギーの削減が期待できる。マイクロ波加熱に用いられる固体触媒としては、マイクロ波を良く吸収する炭素などと複合化した触媒や、炭素を担体とした触媒が用いられている。炭素が選択的に加

熱されることにより、触媒活性点に熱が伝わり、反応が進行する。一方、化学工業ではゼオライトが触媒として良く使用されているが、シリカを主成分とする触媒は、マイクロ波をほとんど吸収しない。そのため、触媒を選択的に加熱することが難しい。このことがゼオライトを触媒とする反応において、マイクロ波加熱がほとんど用いられていない理由の一つとなっている。

また、ゼオライト触媒には、細孔内で反応が進行することにより形状選択性が発現するという特徴がある。通常の加熱方法では、反応器の外部から加熱され、触媒粒子全体が均一に加熱される。そのため、触媒反応が細孔内部だけではなく、外表面でも進行する。外表面で反応が進行すると、形状選択性が発現しない。もしゼオライト粒子の内部のみを加熱することができれば、外表面よりも細孔内部の温度が高くなり、外表面での反応を抑制することができる。すなわち、形状選択性の向上が期待できる。このことは、マイクロ波加熱を触媒反応に用いる場合の新たな利点になりうる。

本稿では、マイクロ波加熱に適したゼオライト触媒について、二つ紹介する。一つは、細孔に炭素を詰めたゼオライトをコアとし、そのコアを結晶成長させたコア-シェル構造のゼオライト触媒である。もう一つは、二次元に広がった2種類の細孔の一方

受理日 2022 年 10 月 25 日

慶應義塾大学自然科学研究教育センター

〒223-8521 神奈川県横浜市港北区日吉 4-1-1

E-mail: okamoto.m@keio.jp

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

に炭素を詰めて加熱場とし、もう一方の細孔を反応場とする、加熱場と反応場が交互に積層したゼオライト触媒である。

## 2. コアの細孔に炭素を充填したコア-シェル構造のFAU型ゼオライト触媒

FAU型ゼオライトは、工業的に使用されているゼオライトの一つである。FAU型ゼオライト触媒をマイクロ波で加熱することができれば、マイクロ波加熱の工業利用が期待できる。FAU型ゼオライトは12員環の細孔と細孔径よりも大きな空間であるスーパーケージを有するゼオライトである。この大きな細孔と空間には炭素を充填することができる<sup>6)</sup>。ゼオライト結晶の中心部(コア)の細孔とスーパーケージに選択的に炭素を充填することができれば、炭素がマイクロ波を吸収し、ゼオライト内部のコアを加熱することができるため、マイクロ波加熱に適した触媒となる。

Mochizukiらは、FAU型ゼオライトのコアに炭素を充填することにより、マイクロ波加熱に適したゼオライト触媒を初めて報告した<sup>7)</sup>。図1で示すように、まずコアのFAU型ゼオライト(Y)の細孔内に

炭素を充填し(CY)、その後、コアのゼオライトの周りにFAU型ゼオライトをエピタキシャルに結晶成長させ、コア-シェル構造(CY@Y)を調製した。最後にシェルの細孔内にあるFAU型の構造規定剤を抽出によって取り除き、プロトン型にイオン交換することにより、コアのみに炭素が詰まったFAU型のゼオライト(CY@HY)を調製した。成長前後のSEM像、およびTEM像から結晶成長していること、および、結晶断面の炭素の分布からコアのみに炭素が充填されていることを明らかにした。

CYを用いて、マイクロ波加熱に及ぼす炭素の効果を調べた。マイクロ波加熱には、TE103シングルモードキャビティーを用い、出力を30 Wに固定して、2.45 GHzのマイクロ波で加熱した(図2)。なお、周波数については国内での割り当てから、通常2.45 GHzのマイクロ波が加熱に使用される。マイクロ波発生器からアイリスを通してマイクロ波を導入し、プランジャーを動かしキャビティー内で共振させる。定常波には、電場が最大になるところ(E max)と、磁場が最大になるところ(H max)がある<sup>8)</sup>。

マイクロ波加熱の詳細については、成書を参照いただきたい<sup>9)</sup>。ここでは、誘電体の加熱について簡

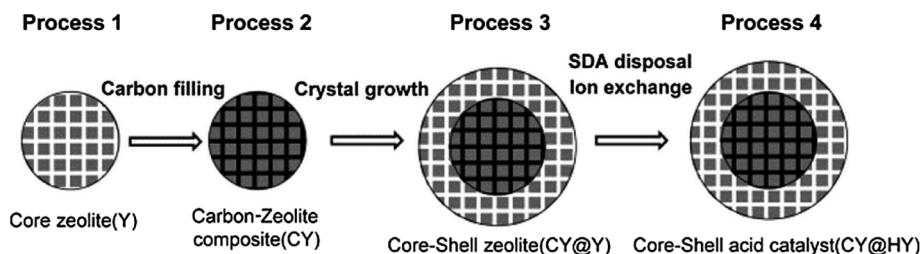


図1. コアの細孔に炭素を充填したコア-シェルゼオライト (CY@HY) の合成スキーム。

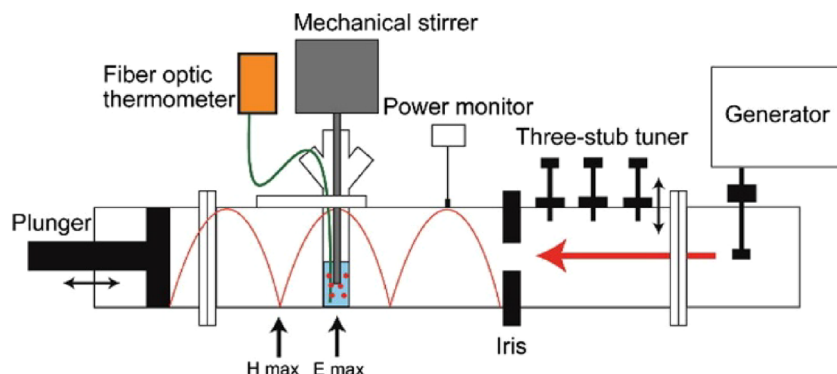


図2. マイクロ波照射による反応装置の概略図。

単に説明する。誘電体は、マイクロ波の照射によって物質固有の誘電損失 $\epsilon_r''$ と電場の大きさ $|E|$ の2乗に比例した熱 $P_e$ を発する<sup>9)</sup>。

$$P_e = \pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' |E|^2$$

(ただし、 $f$ : 周波数, 真空における誘電率:  $\epsilon_0$ )

なお、誘電損失は総説<sup>10)</sup>およびデータベース<sup>11)</sup>にまとめられている。水および活性炭がマイクロ波により加熱されるのは、誘電損失が10および35程度と大きな値であるためである。一方、直鎖アルカンやシリカは誘電損失が低い( $\ll 1$ )、温まりにくい。固体触媒の誘電損失は含水率などで変わるため、実測することが望ましい。例えばMWW型ゼオライトの誘電損失は、乾燥前後でそれぞれ実測値で0.052と0.008であった。

ゼオライトの分散液の位置が、電場が最大になるようにセットし、1200 rpmで攪拌した。分散液には、誘電損失が小さいヘプタン( $\epsilon_r'' = 0.003$ )を使用した。このヘプタンの温度を、光ファイバー温度計を用いて測定した。図3にマイクロ波照射後のヘプタン温度の経時変化を示す。ヘプタンのみでもマイクロ波により加熱されるが、CYを分散させると150秒でほぼ沸点に達した。炭素を充填していない通常のFAU型ゼオライト(Y)でもヘプタンのみよりは加熱される。炭素(誘電損失 $\epsilon_r''$ が35程度)を含むCYのほうが速く加熱された。このように炭素と複合化することによりCYが加熱され、ヘプタンも速く加熱されることがわかる。

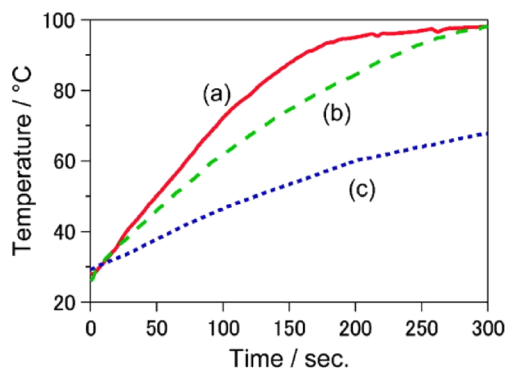


図3. マイクロ波によるゼオライト分散液(分散媒: ヘプタン)の加熱特性. (a) CYを分散したヘプタン, (b) Yを分散したヘプタン, (c) ヘプタンのみ.

1-フェニルエタノールの脱水反応の触媒にFAU型ゼオライトを用い、ヘプタン溶媒の還流温度で反応を行った。CY@HYでは、コア部分の細孔は炭素で詰まっているため反応に関与できない。そこで、反応に使用できる細孔の容積が等量になるように触媒量を揃えた。生成物の収量を図4に示す。プロトン型のFAU型ゼオライト(HY)を触媒に用いた場合、通常加熱(CH)とマイクロ波加熱(MW)とでは収量に差はない。CY@HYを用いると、MWの時に高い収量が得られた。このことは、マイクロ波により選択的にCY@HYが加熱され、触媒が還流温度よりも高い温度になることにより、高い収量が得られ

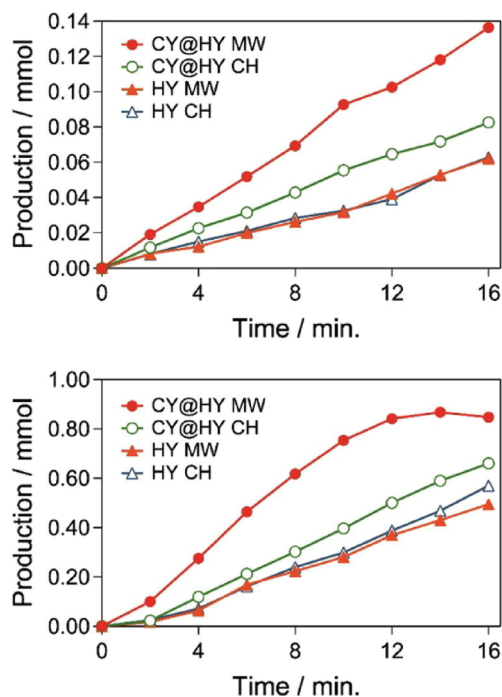
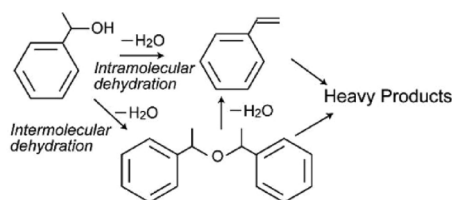


図4. 1-フェニルエタノールの脱水によるスチレン(上), およびビス( $\alpha$ -メチル-ベンジル)エーテル(下)の収量の経時変化. ●, ○: CY@HY (1.0 g), ▲, △: HY (0.58 g), MW: マイクロ波加熱, CH: 通常加熱.

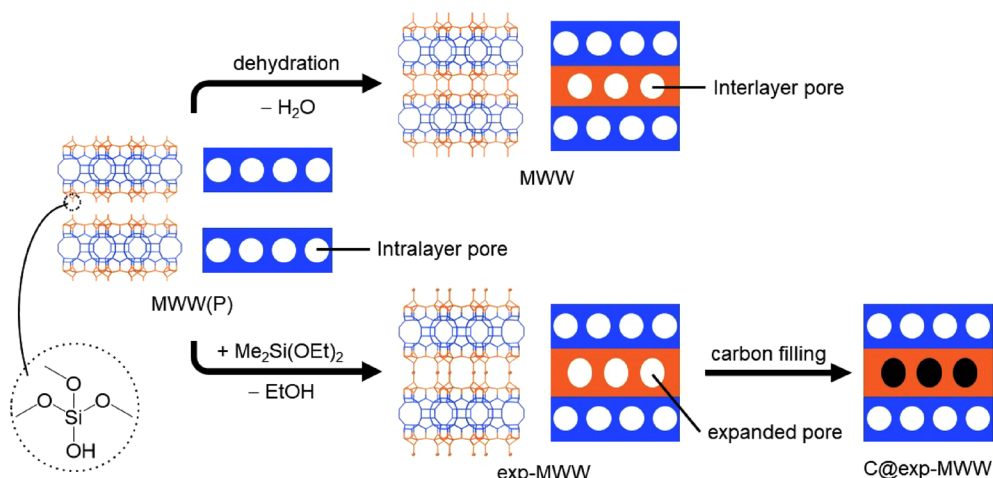


図5. 加熱場と反応場が交互に積層したMWW型ゼオライト (C@exp-MWW) の合成スキーム.

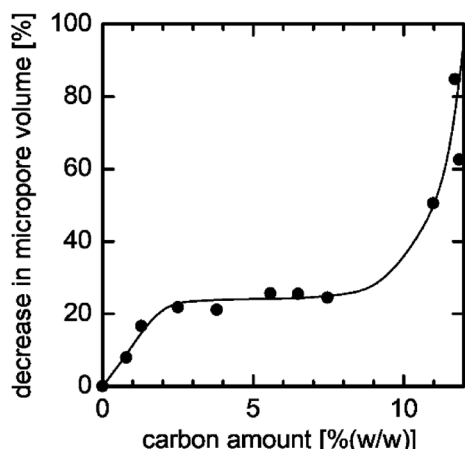


図6. exp-MWWへの炭素導入量に対するミクロ孔容積の減少量変化.

たと報告した。Arrheniusプロットを行い、触媒の温度を推定した結果、オレフィンおよびエーテルの生成については6℃および11℃高い温度になっていると算出された。

この報告では、ゼオライトを炭素との複合体にすることにより、マイクロ波加熱に適したゼオライト触媒を調製できることを示した。しかし、ゼオライト結晶のサイズが5  $\mu m$  程度で加熱場と反応場は数  $\mu m$  離れている。熱の効率的な伝導には、反応場となる細孔が加熱場と数 nm レベルで隣接していることが望ましい。すなわち加熱場と反応場が数 nm レベルで交互に配置された構造が理想的な構造であると考えた。

### 3. 加熱場と反応場が交互に積層したMWW型ゼオライト

MWW型ゼオライトは、2種類の二次元の細孔が交互に重なった構造である。もし一方の細孔にのみ炭素を充填することができれば、炭素が詰まった細孔と詰まっていない細孔が交互に重なった構造、すなわち加熱場と反応場が交互に配置された理想的な構造を作ることができる。しかし、MWW型ゼオライトの2種類の細孔はともに10員環細孔であり、一方のみに選択的に炭素を導入することが難しい。そこで、一方の細孔を拡張することを考えた。MWW型ゼオライトは、10員環細孔を有するシートが積み重なった層状のシリケート前駆体(MWW(P))を焼成することにより合成される。焼成により層間にもう一方の10員環細孔が形成される。Wuらは、このシリケート前駆体の層間を-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-で繋ぐことにより、層間で形成される10員環細孔を12員環に拡張することができることを報告した<sup>12)</sup>。層間拡張したMWW型ゼオライト(exp-MWW)を用いれば、炭素源の分子サイズの違いにより拡張した細孔のみに炭素源を導入することが可能となると考えた。図5に加熱場と反応場が交互に積層したMWW型ゼオライト、すなわち拡張した細孔に炭素を充填したMWW型ゼオライト(C@exp-MWW)の合成スキームを示す<sup>13)</sup>。

ゼオライトなどの多孔体材料の細孔内に炭素を形成する場合、炭素源にはフルフリルアルコール<sup>6)</sup>、トルエンとパラホルムアルデヒド<sup>6)</sup>、スクロース<sup>14)</sup>



などが報告されている。12員環の細孔内には入ることができるが10員環には入ることができない炭素源を調べた結果、スクロースが適していることがわかった。そこで炭素源としてスクロースを用い、窒素気流下200℃で重合させたのち900℃で炭化を行った。炭素の導入量に対するミクロ孔容積の減少量の変化を図6に示す。炭素量が3 wt%までは細孔容積は炭素量に比例して減少し、その後、一定になった。3 wt%までは拡張した12員環内に炭素が充填され、12員環細孔が埋まると、外表面に炭素が析出するため3 wt%以上で細孔容積の減少が見られなかったと考えた。10 wt%以上では、析出した炭素が外表面を覆い始めたため、10員環の細孔入り口を塞ぎ、急激に細孔容積が減少した。アルゴン吸着により、2種類の細孔のうち、どちらの細孔に炭素が充填されたかを調べた。図7に3 wt%の炭素を充填したexp-MWW (C@exp-MWW)の低圧領域における吸着等温線と、Saito-Foley法により算出した細孔径分布を示す。CormaらはMWW型ゼオライトの吸着等温線において、相対圧が $1 \times 10^{-5}$ 付近の吸着は10員環への吸着で、 $1 \times 10^{-5}$ から $1 \times 10^{-3}$ での吸着は、層間に形成される細孔内に存在する12員環の空間(スーパーケージ)への吸着であると報告している<sup>15)</sup>。層間を拡張すると $5 \times 10^{-4}$ 付近での吸着量が増えることから、この吸着は拡張した細孔への吸着と推測した。炭素を充填するとこの領域での吸着量のみが減少することから、炭素は拡張した細孔のみに吸着していると考えられる。このことは細孔径分布(図7右)を見ても、層間を拡張すると0.7 nm付近の細孔が増えるが、炭素を充填すると0.7 nmの細

孔のみが減少していることからわかる。

マイクロ波照射による加熱特性を調べるために、石英製の流通式反応管に触媒を充填し、予備加熱をしていないヘリウムガスを流通させながらマイクロ波を照射して触媒の温度を測定した。マイクロ波加熱装置には、気相反応用のマイクロ波加熱装置MR-2G-100(凌和電子株式会社、円筒型TM010モード共振器)を使用した。水がゼオライトに吸着しているとマイクロ波の照射によって水が加熱されることから、事前に200℃で3時間加熱し、触媒から吸着水を取り除いた。電場が最大となるとところに反応管を設置し、消費電力50 W一定で加熱した。触媒の温度は、反応管の側面から赤外放射温度計で測定した。酸型のMWW (H-MWW)では300秒で100℃に加熱されることに対し、C@exp-MWWでは450℃まで加熱された(図8)。MWWと炭素導入量と同量のグラファイトを物理混合したH-MWW + Gでは急速に加熱されるものの250℃までしか加熱されなかった。H-MWW + Gでは、グラファイトが加熱されてもMWWに熱を伝える前に気流によって熱が失われると考えられる。一方、C@exp-MWWでは炭素が粒子内部にあるため、ヘリウムにより冷却されにくく、熱が粒子内部にとどまっていると考えられる。すなわち、触媒内部に炭素を充填することにより気流により熱が失われることなく有効に利用できることがわかった。

MWW型ゼオライトは、芳香族のアルキル化<sup>16-19)</sup>、トルエンの不均化<sup>20,21)</sup>、アルコールの脱水<sup>22-24)</sup>、MTO反応<sup>25)</sup>、アルドール縮合<sup>26)</sup>など様々な反応の触媒として用いられている。その中で、トルエンの

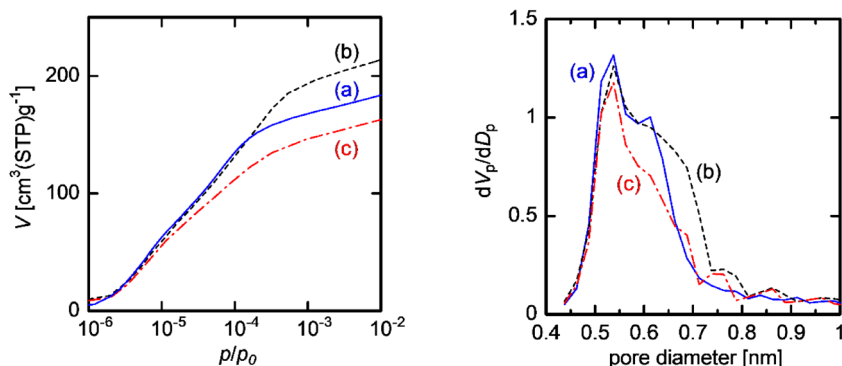


図7. 低相対圧におけるアルゴン吸着等温線(左)とSaito-Foley法による細孔径分布(右). MWW (a実線), exp-MWW (b破線), C@exp-MWW (c一点鎖線).

メチル化において、形状選択性が発現することがInagakiらによって報告されている<sup>16)</sup>。電気炉による通常加熱とマイクロ波加熱を用い、メタノールによるトルエンのメチル化を行った。触媒量は反応に有効な酸量が同量になるように揃えた。反応に有効な酸量とは、トルエンがアクセスできる酸点の量であり、トルエンと分子径がほぼ等しいピリジンを触媒に吸着させ、昇温脱離により脱離した量を反応に有効な酸量とした。通常の電気炉加熱では触媒層内部を熱電対で測定し、マイクロ波加熱では熱電対が使用できないため反応管の側面から赤外放射温度計で測定した。電気炉加熱において熱電対と赤外線温度計の温度差は赤外線温度計の方が高く、5℃以内の差であった。赤外線温度計が高い温度を示すのは

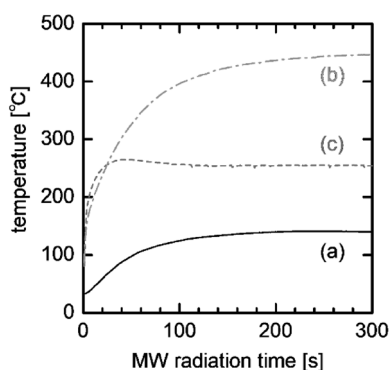


図8. マイクロ波加熱による温度変化. H-MWW (a 実線), C@exp-MWW (b 一点鎖線), H-MWW + G (c 鎖線).

電気炉では反応管の外側から加熱されているためと考えられる。

250℃で反応を行ったときのトルエン転化率を表1に示す。通常加熱では、H-MWWとH-C@exp-MWW、H-MWW + Gに触媒活性は大きな差がなかった。マイクロ波加熱では、H-MWW + Gの活性に変化はなかったが、H-C@exp-MWWではトルエン転化率が大幅に向上した。このことから、H-C@exp-MWWが選択的に加熱され、触媒内部の温度が高くなっていることがわかる。H-MWWを用い通常加熱で同等の転化率を得るためには、300℃程度必要であることから、マイクロ波熱を用いた時H-C@exp-MWW触媒内部は50℃程度高いことが推測される。

生成物選択性について、触媒量を調整し転化率を約20%に揃えて、マイクロ波加熱の影響を調べた(図9)。通常加熱においてH-MWWとH-C@exp-MWWを用いた場合の生成物分布はほぼ同じであった。H-C@exp-MWWを用いてマイクロ波加熱を行うと、*o*-キシレンの選択率が向上し、1,2,4-トリメチルベンゼンの選択率が減少した。Inagakiらによると、トリメチルベンゼンと*m*-キシレンは、それぞれ外表面酸点でキシレンのメチル化と*p*-と*o*-キシレンの不均化により生成すると述べられている<sup>16)</sup>。これらの反応は外表面酸点で進行しているため形状選択性を示さない反応である。マイクロ波加熱によりこれらの反応が抑えられた。マイクロ波加熱では触媒内部が加熱され外表面は気流により冷却されるため、外表面付近での反応が抑えられる。その結果、

表1 MWW型ゼオライトを触媒として用いたメタノールによるトルエンのメチル化におけるトルエン転化率

触媒	加熱方法 <sup>1</sup>	温度計 <sup>2</sup>	温度 [℃]	W/F (触媒重量/トルエン流速) [g h mol-toluene <sup>-1</sup> ]	転化率 [%]
H-MWW	CH	TC	250	8.1	6.9
H-C@exp-MWW	CH	TC	250	21.6	6.7
H-MWW + G	CH	TC	250	8.3	4.0
H-C@exp-MWW	MW	IR	250	21.6	21.7
H-MWW + G	MW	IR	250	8.3	4.2
H-MWW	CH	TC	280	8.1	9.9
H-MWW	CH	TC	300	8.1	23.9
H-MWW	CH	TC	250	24.3	20.7
H-C@exp-MWW	CH	TC	250	64.8	23.8

<sup>1</sup>CH: 通常加熱, MW: マイクロ波加熱, <sup>2</sup>TC: 熱電対, IR: 赤外放射温度計。  
トルエン 6.7 kPa (0.12 mmol min<sup>-1</sup>), メタノール 6.7 kPa (0.12 mmol min<sup>-1</sup>), 流通時間 1 h.

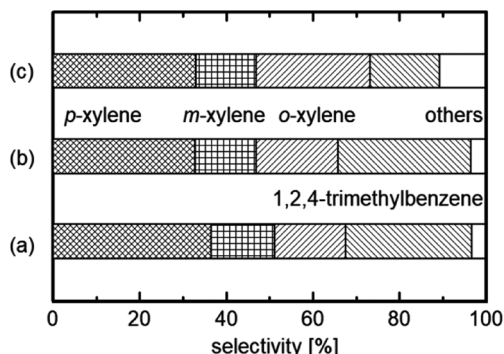


図9. トルエン転化率20%におけるトルエンのメチル化の生成物分布。(a) H-MWW, 電気炉加熱, (b) H-C@exp-MWW, 電気炉加熱, (c) H-C@exp-MWW, マイクロ波加熱.

触媒内部での反応が優勢になり, 形状選択性が向上すると考えられる。

#### 4. まとめ

ゼオライトは化学工業において重要な触媒であるが, マイクロ波ではほとんど加熱できない。ゼオライトの細孔の一部に炭素を充填し, ゼオライトを炭素と複合化することによりマイクロ波によって加熱できることを示した。また, 実際に反応が進行する場所である触媒のみを加熱することで, 反応器全体を加熱する必要がなくなり, エネルギーの削減につながる。気相流通式反応装置では, 触媒外表面は気流に冷却されるため, 触媒粒子内での反応が優先的に進み, ゼオライト触媒の特徴の一つである形状選択性が向上することも明らかにした。このようにマイクロ波加熱はエネルギー効率の良い反応システムを構築できるだけでなく, 生成物選択性も向上できることから, 今後, マイクロ波加熱が化学工業においてさらに利用されることを期待する。

#### 謝辞

マイクロ波による加熱を行うにあたり, ご協力いただきました東京工業大学和田雄二特任教授, および九州大学椿俊太郎准教授に深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6250 (2004).
- 2) A. de la Hoz, Á. Diaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 164 (2005).
- 3) C. O. Kappe, D. Dallinger, *Mol. Diversity*, **13**, 71 (2009).
- 4) M. B. Gawande, S. N. Shelke, R. Zboril, R. S. Varma, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1338 (2014).
- 5) S. Horikoshi, N. Serpone, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 1197 (2014).
- 6) H. Nishihara, T. Kyotani, *Chem. Commun.*, **54**, 5648 (2018).
- 7) D. Mochizuki, R. Sasaki, M. M. Maitani, M. Okamoto, E. Suzuki, Y. Wada, *J. Catal.*, **323**, 1 (2015).
- 8) D. Mochizuki, M. Shitara, M. Maitani, Y. Wada, *Chem. Lett.*, **41**, 1409 (2012).
- 9) 堀越 智(編著), 篠原真毅, 滝澤博胤, 福島 潤(共著). *マイクロ波化学: 反応, プロセスと工学応用*, 三共出版(2013).
- 10) C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 213 (1998).
- 11) 誘電率・透磁率データベース, <https://permittivity.jp/>.
- 12) P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8178 (2008).
- 13) M. Okamoto, T. Sakatsume, S. Tsubaki, Y. Wada, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 14585 (2022).
- 14) S. H. Joo, S. Jun, R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 153 (2001).
- 15) A. Corma, V. Fornés, J. M. Guil, S. Pergher, Th. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Microporous Mesoporous Mater.*, **38**, 301 (2000).
- 16) S. Inagaki, K. Kamino, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A*, **318**, 22 (2007).
- 17) Y. Shi, E. Xing, W. Xie, F. Zhang, X. Mu, X. Shu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **215**, 8 (2015).
- 18) M. Osman, S. Al-Khattaf, U. Díaz, C. Martínez, A. Corma, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 166 (2016).
- 19) W. Chu, X. Li, S. Liu, X. Zhu, S. Xie, F. Chen, Y. Wang, W. Xin, L. Xu, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 12244 (2018).
- 20) L. Liu, M. Cheng, D. Ma, G. Hu, X. Pan, X. Bao, *Microporous Mesoporous Mater.*, **94**, 304 (2006).
- 21) Y.-J. Ji, B. Zhang, L. Xu, H. Wu, H. Peng, L. Chen, Y. Liu, P. Wu, *J. Catal.*, **283**, 168 (2011).
- 22) D. Liu, A. Bhan, M. Tsapatsis, S. A. Hashimi, *ACS Catal.*, **1**, 7 (2011).
- 23) M. M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes, M. Pillinger, M. F. Ribeiro, A. A. Valente, *Appl. Catal. A*, **417**, 243 (2012).
- 24) M. V. Rodrigues, C. Vignatti, T. Garetto, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, L. Martins, *Appl. Catal. A*, **495**, 84 (2015).
- 25) S. Wang, Z. Wei, Y. Chen, Z. Qin, H. Ma, M. Dong, W. Fan, J. Wang, *ACS Catal.*, **5**, 1131 (2015).
- 26) X. Du, Y. Yang, D. Shi, C. Lin, Y. Qiu, J. Sun, *Microporous Mesoporous Mater.*, **268**, 117 (2018).

# Zeolite–Carbon Composite Catalysts for Microwave Heating

Masaki Okamoto

Research and Education Center for Natural Sciences, Keio University

Chemical reactions utilizing microwave heating have gained much attention recently, because compared to conventional heating, microwave heating increases reaction rate and reduces the temperature. When solid catalysts have the ability to absorb microwaves, heating only the catalyst, which is an actual reaction area, reduces energy consumption because it becomes unnecessary to heat the reactor and solvent. However, zeolites, which are often used as industrial catalysts, are difficult to heat via microwave radiation. Zeolite catalysts suitable for microwave heating were developed by forming composites of zeolites with carbon, enabling them to absorb the microwave effectively. When the zeolite pores were partially filled with carbon, the internal part of the zeolite particles could be heated by microwaves; moreover, only the zeolite catalyst over which the reaction occurred was heated. Thus, the catalytic reaction primarily occurred within the catalyst itself as it was heated from the inside. Consequently, unselective reactions catalyzed by acid sites on the external surface of the zeolites were inhibited, improving the shape selectivity.

Key words: microwave heating, carbon, FAU, MWW, shape selectivity

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

## 固体電解質としてのゼオライトの電気的特性

橋新 剛<sup>\*,\*\*,\*</sup>・松田元秀<sup>\*\*\*</sup>

イオン交換、触媒、吸着などゼオライトが示す化学的特性はこれまでに多くの用途を生み出している。一方、物理的特性に対する関心は限られ、応用に向けた検討例は化学的特性に対する検討例に比べ少ない。たとえば、物理的特性の一つに電気的特性がある。アルミノシリケート骨格からなるゼオライトは電子絶縁体である。しかし、アルミノシリケート骨格内でのイオンの振る舞いに注目すると、ゼオライトはイオン伝導性を示す材料としての魅力を有する。最近我々の研究グループは、アナルサイムの単結晶を用いた検討から、アナルサイムが高いナトリウムイオン伝導性を示すことを見出し、CO<sub>2</sub>用ガスセンサの固体電解質として応用可能であることを明らかにした。ここでは、我々の検討結果を交えながら、アルミノシリケート骨格内でのイオンの動きに対する水分子の影響や結晶の方位がイオン伝導性に与える影響について触れてみたい。

キーワード：アナルサイム、ナトリウムイオン伝導、固体電解質、ガスセンサ、二酸化炭素検知

## 1. はじめに

組成や構造の違いにより200種以上の存在が報告されているゼオライトは、吸着剤<sup>1)</sup>、触媒<sup>2)</sup>、ガス分離材料<sup>3)</sup>など、化学的性質に着目した応用分野で広く活用されている。一方、それら化学的性質の応用例の広がりと比較すると、ゼオライトの物理的性質の応用はいまだ未踏に等しい状況ともいえる。物理的性質としては力学特性、熱特性、光学特性ならびに電気特性などがあるが、本稿の英語タイトル「Electrical Properties of Zeolites as a Solid Electrolyte」でCAS SciFinder<sup>®</sup>を用いて検索すると、1934~2023年に英文学術論文誌に出版された件数は62,035であった(2023年2月4日現在)。コンセプトワード10種に加え、ゼオライト以外の材料を除外するために

frameworkで絞り込んで検索した結果(1,845件)を棒グラフとして図1に示す。ヒットしたワードが論文で使用されている頻度の高さを第3位まで降順で示すと、電気伝導、固体電解質、ゼオライトであった。これらのワードはゼオライトの電気的特性に関心が集まっていることを示している。最近、筆者らは、実用材料としてはあまり高い関心が持たれておらずゼオライト合成の中ではしばしば不要物として捉えられているアナルサイム(analcime: ANA)に注目し、その電気的特性を検討した結果、ANA巨大単結晶のナトリウムイオン伝導が水を含有するかどうかで変化すること、脱水ANAを基として作製されたセンサが二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)に曝されることで起電力を示すことを見出している<sup>4)</sup>。前者の脱水ANAは450 Kを境に高温側でナトリウムイオン伝導が高い傾向を示していた。後者については、熱重量測定(Thermogravimetry; TG)の結果に基づく脱水後のANAは吸湿性が低いため、脱水ANAが示す特性は大気中の水の影響を受け難いと考えることができる。固体電解質としての可能性を検討するため、炭酸塩層と脱水ANAの組合せで作製した電極によりCO<sub>2</sub>検知を行った。723, 773, 823 Kで生じた起電力はネルンスト式に従っていた。炭酸塩層はCO<sub>2</sub>の吸着材として作用し、反応電子数は2であった。このガス検知機構は三浦らによって報告されている炭酸塩層とナ

受理日 2023年3月9日

\*熊本大学大学院先端科学研究部物質材料生命工学部門

〒860-8555 熊本市中央区黒髪2丁目39-1

E-mail: hashishin@msre.kumamoto-u.ac.jp

\*\*熊本大学大学院先端科学研究部附属半導体研究教育センター

〒860-8555 熊本市中央区黒髪2丁目39-1

\*\*\*熊本大学産業ナノマテリアル研究所表面・粒界部門

〒860-8555 熊本市中央区黒髪2丁目39-1

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



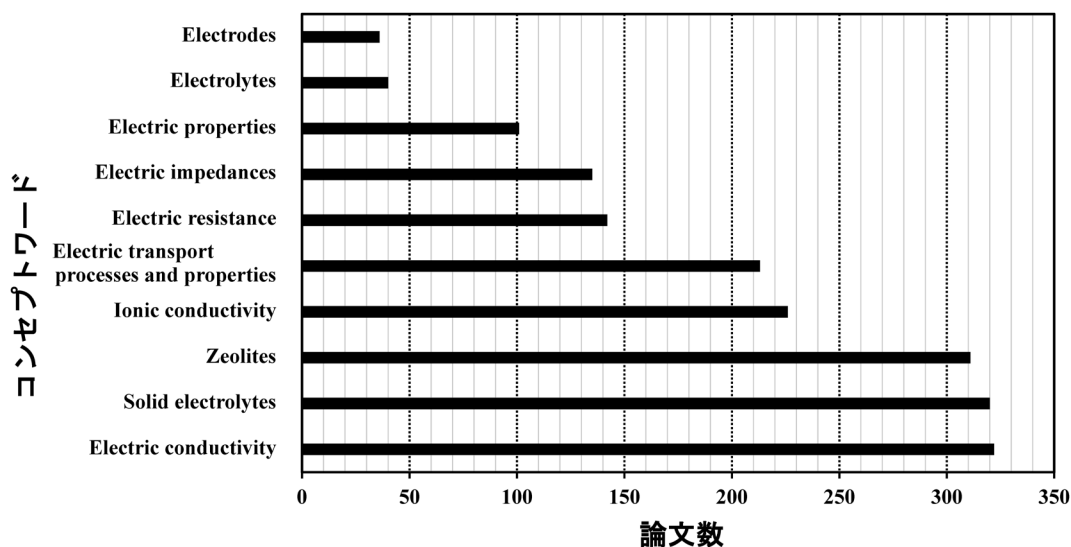


図1. 検索条件による絞り込み結果 (CAS SciFinder<sup>®</sup>).

トリウムイオン超伝導体 (NASICON) とを組み合わせた電極と類似である<sup>5)</sup>。

本稿では、ゼオライトの電気特性の内、ナトリウムイオン伝導への影響因子であるアルミノシリケート骨格や水との相互作用についての研究動向を概観しながら筆者らのアナルサイムのナトリウムイオン伝導について触れてみたい。

## 2. ゼオライトのイオン伝導

ナトリウムイオン伝導に関する報告として、1976年のGoodenoughらの「Fast Na<sup>+</sup>-Ion Transport in Skeleton Structures」は広く知られる<sup>6)</sup>。NASICON (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) が573 Kで導電率  $0.2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  を示し、ナトリウムイオン伝導体が注目されるようになった。ゼオライトに関しては1992年にKelemenらが合成オフレタイト、カンクリナイト、ゼオライトAの粉末成形体に対してインピーダンス分光法によりイオン伝導度を測定し、A型ゼオライトが873 Kにおいて  $2.9 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  を示したと報じている<sup>7)</sup>。1999年にSchäferらは、323~383 Kの温度範囲でSTI型ゼオライト ( $3.61 \sim 155 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) がANA ( $7.29 \sim 21.4 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) や HEU ( $3.35 \sim 15.1 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) よりも高いイオン伝導を有することを見出している<sup>8)</sup>。これはSTI [100] ( $4418 \text{ \AA}^3$ ) がANA ( $2586 \text{ \AA}^3$ ) やHEU ( $2110 \text{ \AA}^3$ ) よりも比較的大きな格子体積を有することに起因するとされている。ゼオライトのイオン伝

導はアルミノシリケート骨格が形成する空間をカチオンが移動するとの考えから、格子体積が大きければイオン伝導しやすいと考えられてきた。アルミノシリケート骨格が形成する空間はキャビティと呼ばれ、ゼオライトではキャビティ内のカチオン移動にアルミノシリケート骨格との静電的相互作用が影響を及ぼすことが議論されている (後述)。

### 2.1 アルミノシリケート骨格内でのイオン伝導性

ゼオライトのイオン伝導性はアルミノシリケート骨格で形成されるキャビティ内で生じ、たとえばプロトン伝導ではキャビティ内の水分子間のプロトンホッピングが担うと提唱されている<sup>8)</sup>。一般にゼオライトは数電子ボルトの広いエネルギーギャップを示すため、Frankeら<sup>9)</sup>は、電子伝導を示さない代わりに、ポリアニオンホスト格子に静電的に結合している交換可能なカチオンが並進運動を実行することに着眼した。彼らは、プロトンが電荷補償陽イオンであるH型ゼオライトを用い、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比の異なる脱水ゼオライト H-ZSM5 (30, 50, 80, 150, 280, 1000) の電気特性を複素インピーダンス分光法により検討した。H型ゼオライトでは、各Alサイトに架橋ヒドロキシル基が形成されるため、プロトンがアルミノシリケート骨格からの静電引力を克服し、隣接する空サイトに移動するエネルギーはアルミニウムサイトの空間距離に依存する。古典的なホッピング理論やDebye-Hückel理論を実験結果に適用し、

$^1\text{H}$ -MAS-NMRや量子化学計算からの推測では、プロトン緩和はアルミニウムを取り囲む酸素サイト間の小さなプロトン移動による局所的な再配向運動ではなく、並進プロトンホッピングから生じることを示唆する結果が得られている。加えて、プロトン並進運動の活性化エネルギーとプロトンホッピングが生じる割合を量子力学-原子間ポテンシャル関数法(QM-Pot)を用いて算出した結果<sup>10)</sup>、並進運動の初期段階( $\text{AlO}_4$ サイトを離れる段階)の活性化エネルギーは、Al-Al距離が14, 8, 6Åの場合、それぞれ127, 119, 83  $\text{kJ mol}^{-1}$ であった。このように、プレnstettedサイトとなるヒドロキシル基の空間的な分離が小さくなると、両者のクーロンポテンシャルによる相互作用が大きくなり、プロトンジャンプのエネルギー障壁が低くなることが指摘されている。Jordanらはソーダライトとカンクリナイト中のナトリウムイオンの運動を力場計算、固体NMRおよびインピーダンス分光法により調べた<sup>11)</sup>。カチオンはアニオンと相互作用すると局所的な運動が促進される。しかし、局所移動度の高い系がすべて良好なイオン伝導性を示すわけではなく、移動の協同性も重要な要素である。ソーダライトでは、ハロゲンアニオン( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )が存在すると、ナトリウムの局所運動と長距離輸送のエネルギー障壁が低くなることがわかった。エネルギー障壁は、アニオンのサイズが大きくなり、遷移状態での配位数が減少するにつれて増加する。 $^{23}\text{Na}$ 固体NMRによると、大きな細孔を持たないソーダライト構造中のすべてのナトリ

ウムイオンは470 Kまでは可動性が低かった。クロム酸ソーダライト中のすべてのカチオンおよびアニオン相互作用を持たない小さなカンクリナイト $\epsilon$ -ケージ中のナトリウムイオンは高温では局所運動が制限されていた。より開放的なカンクリナイトのチャンネル系では、クロム酸アニオンの近傍でナトリウムイオンの選択的な高い局所運動が観測された。これらの結果は、開放系チャンネルにおいて、アニオンとの相互作用により少なくとも局所的にナトリウムの移動が促進されることを示唆する。

## 2.2 イオン伝導性における水分子の影響

キャビティ内での水分子間のプロトンホッピングがプロトン伝導を担う<sup>8)</sup>という観点から、水分子がカチオン伝導の補助的な役割を担う可能性がある。筆者らのANA単結晶においてもイオン伝導性が見られた(図2)ことから、水分子の補助的役割を伴ったメカニズムで、含水ANAのアルミノケイ酸塩骨格内におけるナトリウムイオンの伝導が促進されると考えられる。具体的には、水分子が $\text{Na}^+$ に配位することで、アルミノケイ酸塩骨格との相互作用が弱まり<sup>11, 12)</sup>、イオン伝導性が向上するという解釈である。ANAは組成 $\text{Si}/\text{Al}=2$ となるアルミノケイ酸塩骨格を持っており、 $\text{TO}_4$ 四面体の中心原子Tが $\text{Si}^{4+}$ のときは中性である。しかし、Tが $\text{Al}^{3+}$ の場合、四面体は負に帯電し、 $\text{AlO}_4^-$ 付近に $\text{Na}^+$ が配位することによって補われる。低温領域では、 $\text{H}_2\text{O}$ が $\text{Na}^+$ に配位して $\text{AlO}_4^-$ と $\text{Na}^+$ の間の静電相互作用を弱め、ナトリウムイオン伝導が促進されたと考えられる。

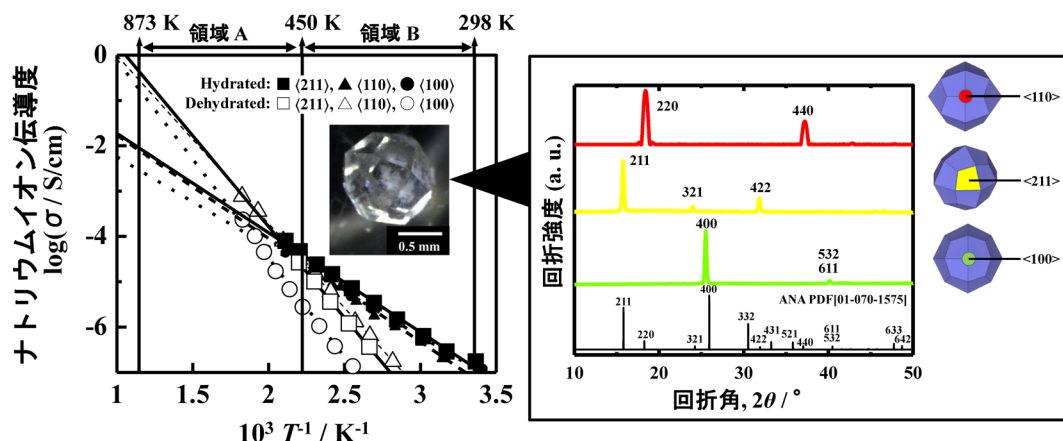


図2. アナルサイム (ANA) 巨大結晶におけるナトリウムイオン伝導度. 含水および脱水ANAの<211>, <110>, <100>方向の伝導度を示すアレニウスプロットと結晶面に垂直な結晶表面の微小部XRDパターン.

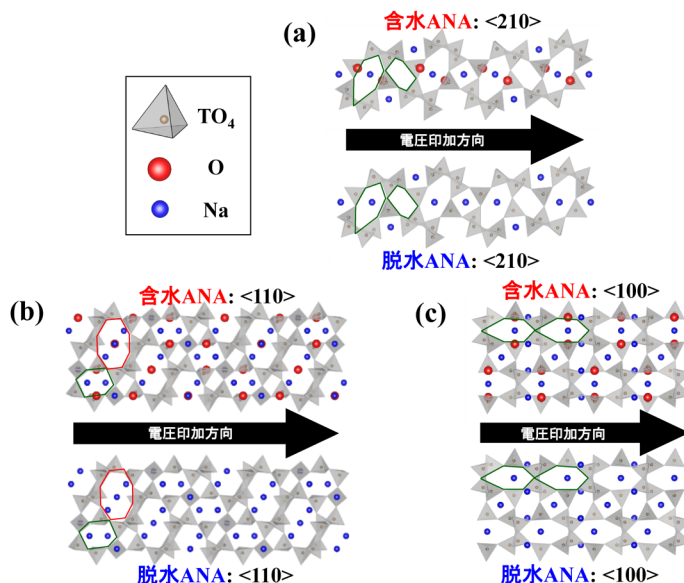


図3. 含水ANAと脱水ANAの3つの結晶方位における構造モデル. 矢印は印加電圧の方向.  $\text{TO}_4$ はフレームワーク. ここで, Tは $\text{Al}^{3+}$ または $\text{Si}^{4+}$ が占める四面体の配位サイト. 赤と青の球はそれぞれ水分子の酸素とナトリウムイオンに対応. 緑枠: 6員環の代表例, 赤枠: 8員環の代表例, 結晶方位: (a)  $\langle 210 \rangle$ , (b)  $\langle 110 \rangle$ , (c)  $\langle 100 \rangle$ .

図2に示されるように, ナトリウムイオン伝導度は高温(領域A)と低温(領域B)に分ける境界温度である450 Kで反転している。文献11によると, ソーダライト構造中のすべてのナトリウムイオンは470 Kまでは可動性が低いと述べられている。ソーダライトとANAの主要な孔路の直径はそれぞれ2.2 Åと2.6 Åで, その大きさが同程度である<sup>13)</sup>ことから, 図2のナトリウムイオン伝導においても, 450 K以上の温度で水の影響を受け難くなると考えられる。

### 2.3 ナトリウムイオン伝導性の結晶方位依存性

イオンブロッキング電極を用いた直流法から, 含水ANAの伝導度におけるイオン輸率は約95%と評価された。次の興味として, ANAのナトリウムイオン伝導に結晶方位依存性があるかどうかである。図2の右側には単結晶X線回折(XRD)パターンを示している。アルミノケイ酸塩骨格に配位するナトリウムイオンに対する水分子の影響は温度に依存し, 含水ANAではナトリウムイオンに水分子が配位することで $\langle 110 \rangle$ 方向の伝導が促進されると考えられる。図2に示した3つの結晶方位( $\langle 211 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ )のナトリウムイオン伝導度を比較すると, 含水ANAではナトリウムイオン伝導度の差が小さいのに対し, 脱水ANAでは $\langle 211 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ で同じ,

表1. 結晶方位 $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 211 \rangle$ に対する各結晶方位の角度差. [I]  $\langle 210 \rangle$ との角度差, [II]  $\langle 111 \rangle$ との角度差。

[I]	
結晶方位	$\langle 210 \rangle$ との角度差, $\theta / ^\circ$
$\langle 100 \rangle$	26.6
$\langle 110 \rangle$	18.4
$\langle 211 \rangle$	24.1
[II]	
結晶方位	$\langle 111 \rangle$ との角度差, $\theta / ^\circ$
$\langle 100 \rangle$	54.7
$\langle 110 \rangle$	35.3
$\langle 211 \rangle$	19.5

$\langle 100 \rangle$ で一桁低い伝導度になっている。図3に含水ANAと脱水ANAの3つの結晶方位( $\langle 211 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ )におけるナトリウムイオンの伝導経路を示す。Anchellらは, 3つの8員環が取り囲む6員環のキャビティを有するANAにおいてカチオン伝導におけるエネルギー障壁が低いことを報告している<sup>14)</sup>。これを考慮すると,  $\langle 210 \rangle$ に沿った伝導経路によるナトリウムイオンの移動距離は短いと思われる(図3(a))。表1に3つの結晶方位( $\langle 211 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ )と $\langle 210 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ との角度差を示す。 $\langle 210 \rangle$ との角度差が

小さい〈110〉や〈211〉はナトリウムイオン伝導が高く、〈210〉との角度差が大きい〈100〉はそれが低い。〈210〉(図3(a))は6員環同士が近接し、4員環は伝導経路を邪魔しないが、〈110〉(図3(b))は6員環と8員環が交互に存在し、8員環同士をナトリウムイオンが伝導すれば4員環は伝導経路の邪魔にならない。〈100〉(図3(c))は6員環同士の距離が離れており、4員環が6員環の繋がりを一부분断している。ANAではNaサイトの占有率は0.6667で、1ユニットセルあたりのサイトの約3分の1が空席である。この空席を利用することでナトリウムイオン伝導が生じると考えるのが妥当である。含水ANAでは、水分子の存在のためナトリウムイオンが受けるアルミノシリケート骨格からの静電相互作用が弱くなり、ナトリウムイオン伝導が円滑になっていると考えられる。他方、脱水ANAのナトリウムイオン伝導については、完全に水が除去されてもナトリウムイオンの存在確率(Naの占有率)は含水時と変わらず、アルミノシリケート骨格との静電相互作用を克服すればナトリウムイオンが伝導するといえる。

アルミノシリケート骨格との静電的相互作用は、カチオンが6員環の中心に位置するほど強くなると言われている<sup>7,14</sup>。Na<sup>+</sup>は〈100〉と〈210〉配向の6員環の中心に位置しているが、後者では員環距離が短く、イオン伝導が促進される可能性があることが判明している。〈110〉配向の場合、6員環内に2個または3個のNa<sup>+</sup>が観察された(図3(b))。このNa<sup>+</sup>はアルミノケイ酸塩骨格中のAlの負極性(Al<sup>δ-</sup>)に起因する静電引力によって捕捉され、さらに水分子がNa<sup>+</sup>に配位していると考えられる。Na<sup>+</sup>とAlの間の静電引力( $F_{\text{static}}, \text{Na}^+ - \text{Al}^{\delta-}$ )とNa<sup>+</sup>とH<sub>2</sub>O(H<sub>2</sub>O<sup>δ-</sup>)の間の静電引力( $F_{\text{static}}, \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}^{\delta-}$ )を比較すると、次のような関係があることがわかった。低温では $F_{\text{static}}, \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}^{\delta-} > F_{\text{static}}, \text{Na}^+ - \text{Al}^{\delta-}$ (図2の領域B)、高温では $F_{\text{static}}, \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}^{\delta-} < F_{\text{static}}, \text{Na}^+ - \text{Al}^{\delta-}$ (図2の領域A)であった。

### 3. ゼオライトのガスセンサへの応用

ゼオライトをガスセンサに応用する研究は1995年のNaYが挙げられる。NaYによるガス検知はインピーダンス<sup>15</sup>と静電容量<sup>16</sup>の測定によって実施していた。前者は1000 ppm ブタンに対するインピーダンス変化の周波数依存性が動作温度(523, 583, 623 K)で異なることを示した。後者は1000 ppm ブ

タンに対する応答時間と回復時間が648 Kでそれぞれ200秒と150秒であることを示した。2002年にH-ZSM5厚膜センサが693 Kで100 ppm NH<sub>3</sub>に対してベース抵抗の約35%の抵抗減少を示すことが報告された<sup>17</sup>。2007年に選択性を改善する試みとして、還元性ガスに高感度であるPd-SnO<sub>2</sub>にMFIもしくはLTAを被覆したセンサが開発された<sup>18</sup>。この報告では、MFI被覆センサがH<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oに、LTA被覆センサがC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHやH<sub>2</sub>Oにそれぞれ選択性を示すことが報告された。2008年に673 Kで30~100 ppm H<sub>2</sub>Oに対して濃度依存性を示すH-ZSM-5湿度センサが報告されている<sup>19</sup>。以降、エタノール選択性を有する3層LTA(1層約26 μmのLTAを3回スクリーン印刷)やトルエン選択性を有する3層MFI等のSnO<sub>2</sub>との複合体<sup>20</sup>、ウェアラブル用皮膚センサとしてアセトン濃度を高める新規FAU<sup>21</sup>が開発されてきた。これら提案されたセンサはゼオライトをガス吸着材として用いることに主眼を置いていた。ゼオライト自体のイオン伝導を主体とするセンサ<sup>15-17</sup>ではセンサ応答が低いため、酸化物半導体との組合せ<sup>18-21</sup>でセンサ応答の向上とゼオライトによる分子選択性付与が試みられてきたことになる。

一方、排出されたCO<sub>2</sub>の濃度は、2015年から世界レベルで400 ppm/年に達した<sup>22</sup>。Winklerらは、軽負荷車両は450 ppmでの大気CO<sub>2</sub>濃度の安定化と一致していると主張している<sup>23</sup>。このような状況から、軽負荷車両を含む多くの車両から排出されるCO<sub>2</sub>濃度を監視するためには、実車に搭載可能なコンパクトなCO<sub>2</sub>センサが必要となる。CO<sub>2</sub>センサでは、排気ガスの温度が873 Kに達するため、873 K以上の耐熱性が求められる<sup>24</sup>。この要求に応えるために、773~923 Kの動作温度において、4 ppm~40%のCO<sub>2</sub>濃度を検出するための固体電解質型センサが開発された<sup>5</sup>。CO<sub>2</sub>センサの固体電解質としてANAを用いることができれば、固体電解質型CO<sub>2</sub>センサの製造における原料コストの低減が期待できる。

#### 3.1 ANAの固体電解質としての可能性

これまでに筆者らが作製したANA型ゼオライトの単結晶はその大きさが1 mm以下と扱いにくい。固体電解質としての応用は限られてくる。また、多結晶体や粉末成形体では結晶粒の形状や大きさ、さらには粒子間の接触が異なるため、導電性に違いが生じる場合が多い。図4は、ANAの単結晶、多結



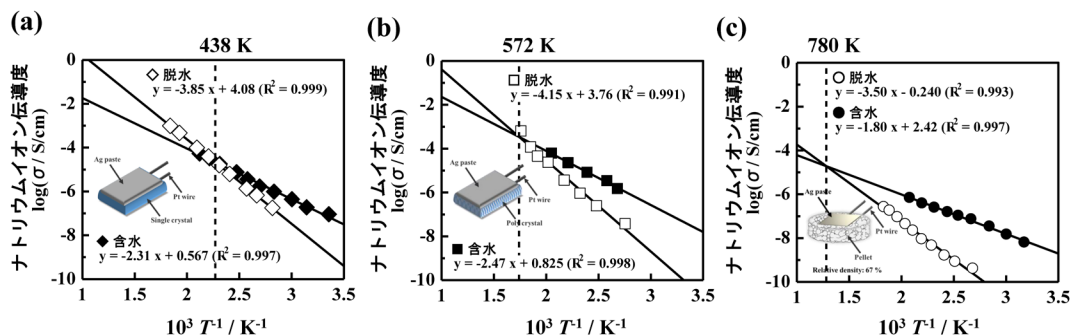


図4. 異なる組織からなるANA型ゼオライト試料のナトリウムイオン伝導度. (a) 単結晶ANA, (b) 多結晶ANA, (c) 粉末成形体ANA.

晶それに粉末を一軸加圧した粉末成形体のナトリウムイオン伝導度の温度依存性を示す。脱水前後のナトリウムイオン伝導度の傾向は図2に示したものと同様で、3つの試料で同様の傾きが得られたことから伝導機構に違いがないことがわかる。含水ANAでは、粉末成形体のナトリウムイオン伝導度(図4(c))は多結晶のそれ(図4(b))より約2桁低かったが、多結晶と単結晶のナトリウムイオン伝導度は同程度であった。これらの結果から、含水ANA型ゼオライトのナトリウムイオン伝導度は細孔の配向に大きく影響されないことが示唆された。また、粉末成形体の伝導度が低かったのは、測定試料の相対嵩密度が67%と低いため、粒子間の接触頻度が減少し、電荷移動種であるナトリウムイオンの円滑な移動が阻害された影響が大きいと考えられる。多結晶は単結晶と同程度のナトリウムイオン伝導性を示すことから、固体電解質としての応用が期待される。

### 3.2 ANA緻密膜の低濃度CO<sub>2</sub>検知

Na<sup>+</sup>に対するH<sub>2</sub>Oの配位状態は、含水ANAではナトリウムイオン伝導性に影響を与えるが、脱水ANAではその影響を考える必要はない(第2.3項)。ANAのガス検知用固体電解質としての適用性を評価するため、H<sub>2</sub>Oがナトリウムイオン伝導に影響を与えない脱水ANAを用い、CO<sub>2</sub>検知を行った。具体的には、YSZ基板上にANA種結晶を育成し(図5-I, II)、溶液処理により二次成長を誘起して厚さ~400 μmの多結晶ANA緻密膜を得た(図5-III, IV)。このANA緻密膜をYSZ基板から剥離し、CO<sub>2</sub>検知に用いた。

ANA緻密膜センサの300~2000 ppm CO<sub>2</sub>存在下での応答・回復の有無を確認した結果、すべての濃

度において起電力(EMF)が観測された(図6)。CO<sub>2</sub>濃度が低いほど応答が短時間で飽和しやすい傾向にあり、300 ppmの場合は応答が10秒以内に飽和した。4 ppmのCO<sub>2</sub>に曝されたNASICONセンサの90%応答時間は8秒以下<sup>5)</sup>と報告されていることから、ANA緻密膜センサの性能はppmレベルのCO<sub>2</sub>検知に十分であると考えられる。2000 ppmのCO<sub>2</sub>存在下でNASICONベースのセンサが発生する起電力は、723 Kで50 mVと報告されており<sup>25)</sup>、本研究で作製したANAベースの薄膜センサは同様の条件で~225 mVを示した。その観測された性能は、小畑らによって作製されたNASICONをベースとするセンサの性能と同程度である<sup>26)</sup>。もし、ANAのナトリウムイオン伝導性がCO<sub>2</sub>の吸着によって劣化していたならば、ANAベースのセンサでは起電力は観測されないはずである。したがって、CO<sub>2</sub>が10000 ppm以下の雰囲気では、ANA型ゼオライトは固体電解質として機能したと考えられる。

CO<sub>2</sub>検知における反応(図7(a))は、炭酸塩層がCO<sub>2</sub>ガスを吸着し、ANAが反応に関わるナトリウムイオンの伝導を担うことで進行する。熱力学的平衡論を用いて計算した反応全体(Na<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> ⇌ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)のギブス自由エネルギーは、723, 773, 823 Kでそれぞれ -214.8, -208.3, -202.0 kJ/molであった。2電子反応の起電力は、ネルンストの式から求めることができる。

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln C(\text{CO}_2)$$

図7(b)は、723, 773, 823 Kにおける起電力のCO<sub>2</sub>濃度依存性を示す。723, 773, 823 Kにおける最小二乗による近似直線の傾きは、それぞれ62.8, 74.8, 76.4



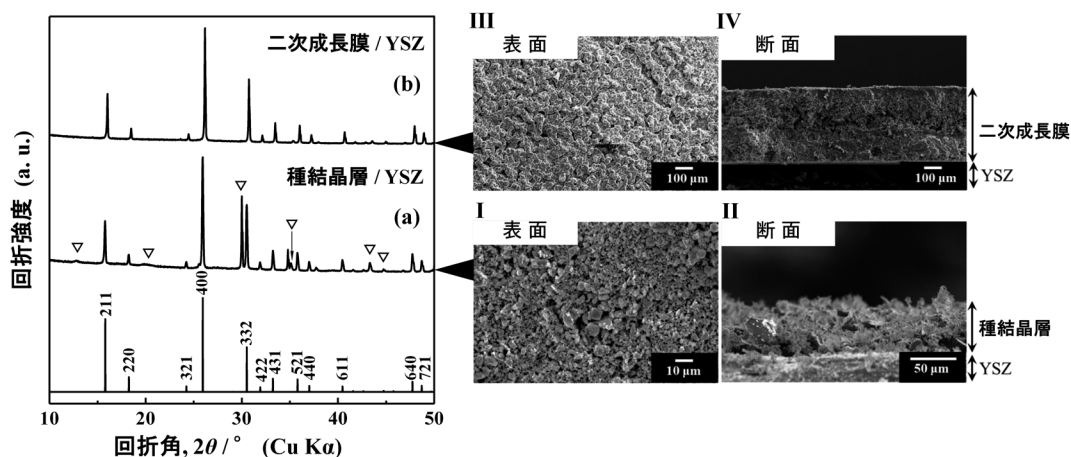


図5. イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 基板上に作製された種結晶層の水熱反応前後におけるX線回折パターン ((a), (b)) とSEM像 (I)~(IV))。ICDDパターン (ANA: 00-041-1478),  $\nabla$ : YSZ基板。

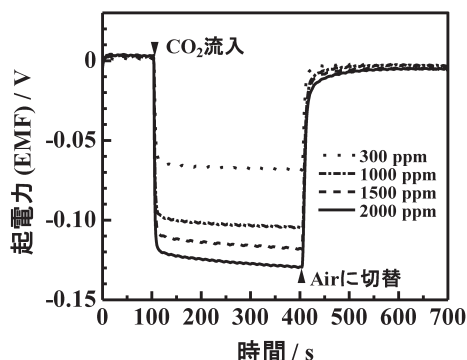


図6. ANA緻密膜センサの723 Kにおける300~2000 ppm  $\text{CO}_2$  に対する応答・回復曲線。

mV/decadeと算出された。これらの傾きの値をネルンストの式に適用すると、反応電子の数は723, 773, 823 Kでそれぞれ2.28, 2.05, 2.10となり、本センサの動作に寄与する反応電子の数は2であることがわかる。

### 3.3 ANA緻密膜センサへの期待

図7(b)のEMFの $\text{CO}_2$ 濃度依存性を示す近似直線から検出下限を見積もった結果、723, 773, 823 Kでそれぞれ約0.80, 約16, 約51 ppmであった。一般に、 $\text{CO}_2$ は化学的に安定であるため、選択検知が難しいとされるガスである。本研究のANA緻密膜センサは補助層に炭酸塩を用いているため、 $\text{CO}_2$ に対する低濃度選択検知が期待できる。特に、固体電解質型 $\text{CO}_2$ センサはLISICONやNASICONのようにアルカリイオン伝導体が多いため、補助層にアルカリの炭

酸塩を用いることが多い<sup>27)</sup>。アルカリの炭酸塩は湿度の影響を受けやすく、使用中にドリフトの影響を受けやすいことが知られている。こうした欠点を克服するため、吸湿性の低い $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を用いることが有効とされているが、長期安定性に課題が残ると報告されている。本研究の脱水ANAを用いた緻密膜センサは脱水しても吸湿しない特性(図8)を持つ。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{BaCO}_3$ を補助層として用いた $\text{CO}_2$ センサは200日以上にわたって良好な感度が維持され、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ よりも優れている<sup>28)</sup>ため、本研究の補助層に $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{BaCO}_3$ を採用している。また、揮発性有機化合物や硫化水素等の還元性ガスを大気中で測定する際の妨害ガスとしての大気中 $\text{CO}_2$ 濃度の確認に有効と考えられる。ANA緻密膜センサの $\text{CO}_2$ 検知の温度範囲(723~823 K)は先述の還元性ガス検知の温度範囲と重複するため、先述の還元性ガスを半導体式や接触燃焼式の半導体ガスセンサで検知する際は、このセンサの後方にANA緻密膜センサを配置することで、分解副生物として生成する $\text{CO}_2$ 濃度の検知を行えば、高価なガスクロマトグラフィー質量分析法(GS/MS)を使用することなく、ガス検知機構の特定への応用が期待できる。

### 4. おわりに

温室効果ガス世界資料センター(WDCGG)の調べによると、2021年の世界の平均 $\text{CO}_2$ 濃度は前年比で2.5 ppm増の415.7 ppmであることが報告されている<sup>29)</sup>。工業化が進む1750年以前の平均的な値

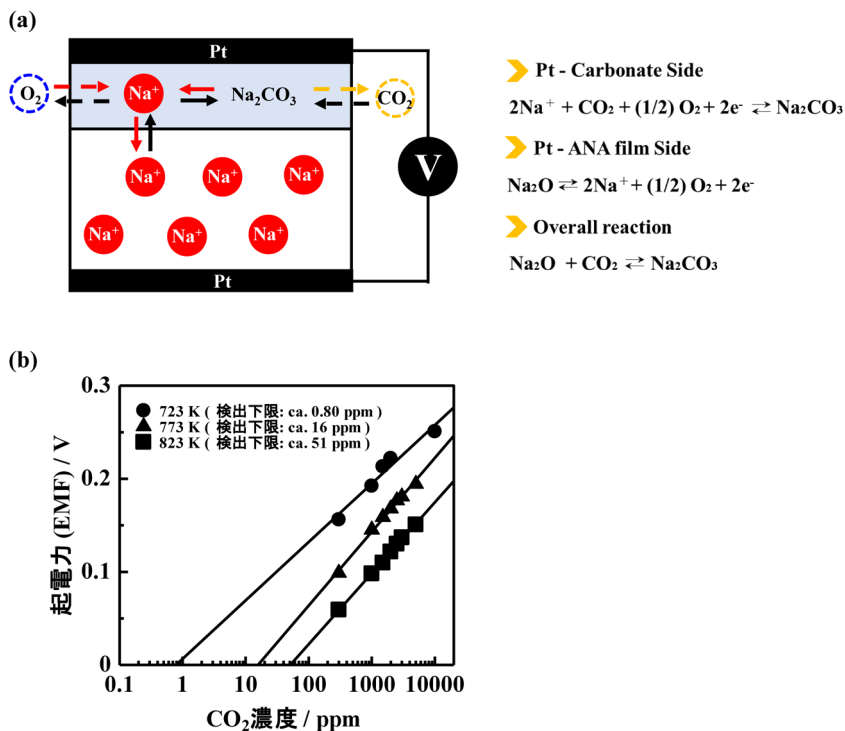


図7. ANA緻密膜センサのCO<sub>2</sub>検知. (a) Pt/炭酸塩層/ANA/PtにおけるCO<sub>2</sub>検知機構模式図と反応機構, (b) 起電力のCO<sub>2</sub>濃度依存性.

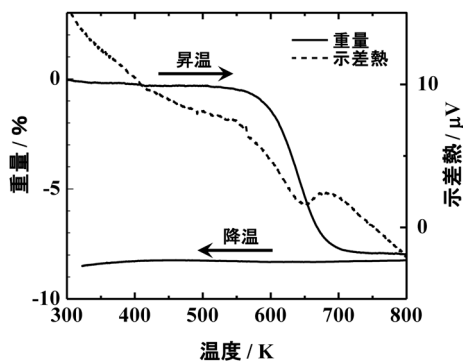


図8. 熱重量測定 (TG) および示差熱分析 (DTA) 曲線.

とされる 278.3 ppm と比べて 49% の増加である。人に有害となる CO<sub>2</sub> 濃度 (10000 ppm) に達するのはかなり先のことはあるが、一般的に人が集まる会議室等では 1000 ppm を超えるため、バックグラウンドとしての CO<sub>2</sub> 濃度の上昇は避けた方がよいのが世界の共通認識になっている。この一環として、航空機による大気観測—CONTRAIL プロジェクトがある。航空機を利用して、地上観測では捉えられない

CO<sub>2</sub> をジェット機内でモニタリングできるようになっている<sup>30)</sup>。カーボンニュートラルの一環として国土交通省は最大離陸重量 500 トンあたり旧式機材では約 3.5 kg/km の CO<sub>2</sub> 排出量を約 2 kg/km に減らすためにバイオジェット燃料を含む持続可能な航空燃料 (Sustainable Aviation Fuel: SAF) への切替えが検討されている<sup>31)</sup>。これらの取り組みからも、周囲の湿度環境の影響を受け難く、CO<sub>2</sub> を測定できるセンサが不可欠になってくる。本稿のアナルサイム多結晶緻密膜センサに用いたアナルサイムは脱水すると吸湿しない特異な性質を有することから、将来の CO<sub>2</sub> モニタリングに資する材料として有望と考えられる。

#### 参考文献

- 1) K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16035 (2003).
- 2) H. Li, C. Qiu, S. Ren, Q. Dong, S. Zhang, F. Zhou, X. Liang, J. Wang, S. Li, M. Yu, *Science*, **367**, 667 (2020).
- 3) E. R. Geus, M. J. D. Exter, H. V. Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3101 (1992).

- 4) T. Hashishin, H. Shimomura, R. Kamiyama, M. Matsuda, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 19480 (2022).
- 5) N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **9**, 165 (1992).
- 6) J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976).
- 7) G. Kelemen, G. Schön, *J. Mater. Sci.*, **27**, 6036 (1992).
- 8) O. Schäf, H. Ghobarkar, U. Guth, *Ionics*, **5**, 1 (1999).
- 9) M. E. Franke, U. Simon, *Solid State Ionics*, **118**, 311 (1999).
- 10) M. E. Franke, M. Sierka, U. Simon, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5207 (2002).
- 11) E. Jordan, R. G. Bell, D. Wilmer, H. Koller, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 558 (2006).
- 12) R. A. Secco, Y. Huang, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 999 (1999).
- 13) 鳥居一雄, 浮選, **25**, 184 (1978).
- 14) J. L. Ansell, J. C. White, M. R. Thompson, A. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4463 (1994).
- 15) C. Plog, W. Maunz, P. Kurzweil, E. Obermeier, C. Scheibe, *Sens. Actuators B*, **25**, 403 (1995).
- 16) P. Kurzweil, W. Maunz, C. Plog, *Sens. Actuators B*, **25**, 653 (1995).
- 17) R. Moos, R. Müller, C. Plog, A. Knezevic, H. Leye, E. Irion, T. Braun, K.-J. Marquardt, K. Binder, *Sens. Actuators B*, **83**, 181 (2002).
- 18) M. Vilaseca, J. Coronas, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, J. Santamaria, *Sens. Actuators B*, **124**, 99 (2007).
- 19) S. Neumeier, T. Echtermann, R. Bölling, H. Pfeifer, U. Simon, *Sens. Actuators B*, **134**, 171 (2008).
- 20) P. Tarttelin Hernández, S. M. V. Hailes, I. P. Parkin, *Sens. Actuators B*, **242**, 1281 (2017).
- 21) Y. Yamada, S. Hiyama, T. Toyooka, S. Takeuchi, K. Itabashi, T. Okubo, H. Tabata, *Anal. Chem.*, **87**, 7588 (2015).
- 22) D. R. Feldman, W. D. Collins, P. J. Gero, M. S. Tom, E. J. Mlawer, T. R. Shippert, *Nature*, **519**, 339 (2015).
- 23) S. L. Winkler, T. J. Wallington, H. Maas, H. Hass, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 6453 (2014).
- 24) A. Kakouei, A. Vatani, A. K. B. Idris, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, **9**, 13 (2012).
- 25) K. Kaneyasu, K. Otsuka, Y. Setoguchi, S. Sonoda, T. Nakahara, I. Aso, N. Nakagaichi, *Sens. Actuators B*, **66**, 56 (2000).
- 26) K. Obata, S. Matsushima, *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 213 (2010).
- 27) 石原達己, 電気化学および工業物理化学, **69**, 198 (2001).
- 28) F. Salam, S. Bredikhin, P. Birke, W. Weppner, *Solid State Ionics*, **110**, 319 (1998).
- 29) S. A. Montzka, The NOAA Annual Greenhouse Gas Index (AGGI) (2022)。
- 30) 町田敏暢, ファルマシア, **45**, 155 (2009).
- 31) 国土交通省航空局, 第16回基本政策部会配付資料3 (2021).

## Electrical Properties of Zeolites as a Solid Electrolyte

Takeshi Hashishin<sup>\*,\*\*\*</sup> and Motohide Matsuda<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Division of Materials Science and Chemistry, Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University

<sup>\*\*</sup>Forefront Research and Education Center for Semiconductors, Kumamoto University

<sup>\*\*\*</sup>Division of Surface and Grain Boundary, Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University

The chemical properties of zeolites, such as ion exchange, catalysis, and adsorption, have been utilized in many applications. On the other hand, the physical properties of zeolites have received limited attention for practical uses compared to the chemical properties. Electrical property is one of the physical properties. Zeolites composed of aluminosilicate frameworks are electronic insulators. However, in considering the behavior of ion-exchangeable cations within cavities formed by the aluminosilicate frameworks, zeolites are potential as solid electrolytes with cation conduction. Our research group recently found out high Na<sup>+</sup> ion conduction for analcime in investigations using single crystals, and reported to have the applicability as a solid electrolyte of gas sensor for CO<sub>2</sub> sensing. In this paper, the influence of water molecules on the movement of cations within the cavities and the effect of crystal orientation on ionic conductivity are briefly discussed with our experimental results for analcime.

Key words: analcime, sodium ion conduction, solid electrolyte, gas sensor, carbon dioxide detection

## 《ゼオゼオ》

# ゼオライトのアスタリスク付き 骨格タイプコードの廃止について

窪田好浩

横浜国立大学大学院工学研究院

### 1. はじめに

International Zeolite Association (IZA)<sup>1)</sup>には5つのCommission (Catalysis Commission, MOFs Commission, Natural Zeolites Commission, Structure Commission, Synthesis Commission)がある。このうち、Structure Commission (IZA-SC)が構造に関する諸々のことを決めており、三文字コードの承認と管理についても然りである。各Commissionの決定事項はHPで知られるが、対面による周知の場も3年に一度ある。IZAは、3年に一度主催している国際会議 (International Zeolite Conference; IZC)の会期中に、毎回必ず全体会議の時間を設定して各Commissionからの重要な決定事項が参加者に周知されるよう努めている。例えば、三文字コードの呼び方に関する件が、2001年7月にフランス・モンペリエで開催された第13回IZCにおいてアナウンスされたことが筆者の記憶に残っている。それまではStructure Type Code (STC)と呼ばれていたものが、「骨格トポロジーのみ」という意味を強調してFramework Type Code (FTC)と変更されたことが、このとき明確に周知された。直近の第20回 (2022年7月にスペイン・バレンシアで開催されたIZC-2022)においても重要なアナウンスがなされた。それは、三文字コードに付されるアスタリスクが廃止されたことである。そこで本稿では、アスタリスクの持っていた意味と矛盾点、廃止の意義と問題点などについて説明することとした。

### 2. ゼオライトの骨格構造

ゼオライトの特徴は結晶性であることとマイクロ孔を持つことである<sup>1-3)</sup>。IZA-SCは、個々の骨格トポロジーに対して審査を経てFTCを与えている<sup>4)</sup>。IZA-SCのデータ・ベースは「Atlas of Zeolite Frame-

work Types」(以降「アトラス」と呼ぶ)として第6版 (2007年)<sup>5)</sup>までは冊子体として出版されていたが、現在はweb site<sup>6)</sup>により運用されている。FTCは化学組成の情報を全く含まず、あくまで骨格トポロジーのみを表す<sup>7)</sup>。この定義によれば、FTCが共通でも物質として異なるものが存在して良いことになる。現存するFTCは約250種であるが、実際にはその数倍の数の物質が存在する。FTCが共通であるゼオライト類のうち、FTC命名の元となった物質を「Type Material」と呼ぶ (例えば、FAUの場合はfaujasiteである)。FTCといくつかの記号を組み合わせ、ゼオライトの化学構造を的確に表現する統一的な方法が提案されており、普及の努力がなされている<sup>8)</sup>。しかし、その後の経過を見ると、それほど忠実には採用されておらず、妥協点が存在するものと思われる。

なお、図1よりFTCの数が順調に伸びていることが明白であるが、今回のアスタリスク廃止で9個減少したため、2022年末の時点でFTCは251個となっている。

### 3. Intergrowthを含む構造

本節ではアスタリスク廃止前に遡り、アスタリスクを用いた表記の説明をしていく。そのため、改訂前の表現方法を用いる。いくつかのゼオライト骨格は、積層 (スタッキング) 様式が異なる複数のpolymorphからなっており、構造規則性を乱す原因にもなっている。例えばベータ型ゼオライトは、積層様式が異なるpolymorph AおよびBのintergrowthであることが良く知られている<sup>9)</sup>。Polymorph Aは、[100]および[010]から見るとABAB・・・stacking, polymorph Bは[110]および[110]から見るとABCABC・・・

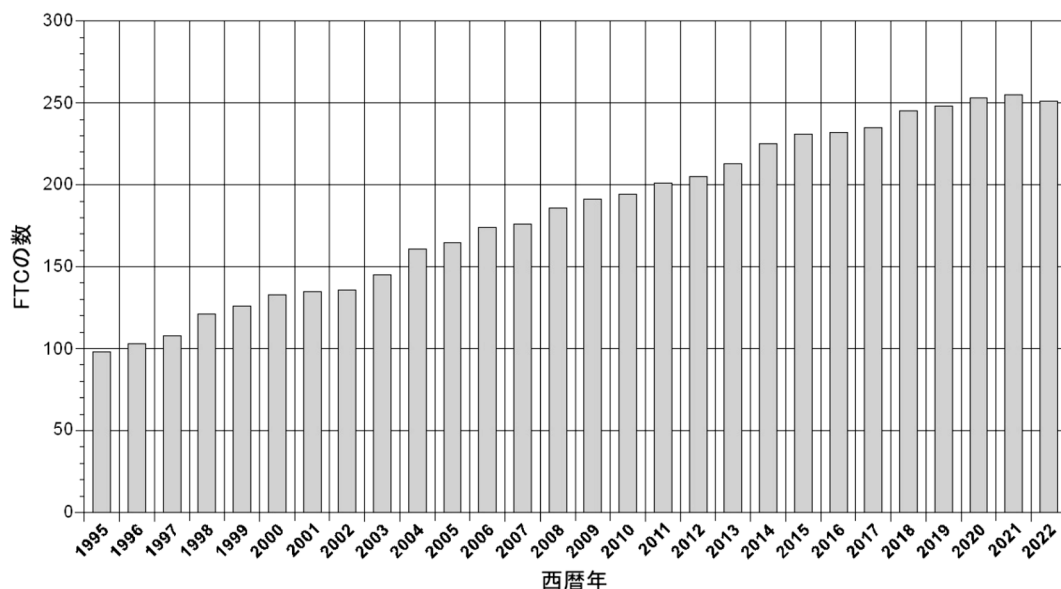


図1. FTCの数の変遷

stackingであるものをいう(図2)。より詳しく述べると, polymorph Aは $P4_122$  ( $P4_322$ )というキラルな空間群を持ち, 一方polymorph Bはキラルではない<sup>7)</sup>。この二種のpolymorphは格子エネルギーにほとんど差がなく<sup>10)</sup>, また, 二種の積層の速度論もほとんど同じなので, 純粋なpolymorph AおよびBを得ることは非常に困難であり, まだ成功例がない。アトラス<sup>5,6)</sup>に記載されている骨格構造は純粋なpolymorph Aであるが, 粉末X線回折のシミュレーション<sup>11)</sup>や高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)<sup>12)</sup>による検討から, 実際のサンプルはほぼA:B = 45:55のintergrowthと考えられる。この実状を三文字コードに反映させたのが\*BEAという表記である。もし仮に純粋なpolymorph AおよびBが得られたとしたら, その三文字コードはそれぞれ「BEA」, 「BEB」となるべきであろう(ただし, \*BEAのAは本当はpolymorph AのAではなく, betaのaに由来している<sup>5,6)</sup>)。

このように, 単一のpolymorphを合成することは構造化学的にチャレンジングな課題の一つであったが, 新型ゼオライトの中には, スタッキングの制御に成功し, polymorphを単一にした例が目立つ。ベータ型ゼオライト関連構造の場合, Cormaらによって純粋なpolymorph C (BEC)の合成が達成された。物質名はITQ-17<sup>13)</sup> (Type MaterialはFOS-5<sup>14)</sup>)で

ある。Polymorph Cの投影図は図3aに示すとおりであり, 理論的には存在が予想され, 格子エネルギーはpolymorph AやBよりも低く見積られていたが<sup>10)</sup>, Cormaらが, ケイ素のかわりに一部ゲルマニウムを用いる方法(Ge添加法)や, 水酸化物の代わりにフッ化物を用いる方法(フッ化物法)を組み合わせた上で, 適切な有機の構造規定剤(OSDA)を用いることによって, 合成に成功した。Fと4員環との親和性<sup>15)</sup>, Geを導入した際の結合角の変化等が影響して, D4R型のSBUが生成しやすくなったと考えられている<sup>16)</sup>。このD4Rは実際Ge含有量が高い。Polymorph Cについて補足すると, BECで言うpolymorph CはHigginsらが報告しているもの<sup>17)</sup>とは異なる。Higginsらのpolymorph Cは, [100]から見るとABAB・・・stacking, [010]から見るとABCABC・・・stackingであるものを言う(図3b)。Polymorph Aとpolymorph Bの変わり目において一瞬現れる積層様式でもある(単一の結晶相としては得られていない)。一方, BECは\*BEAとは異質の骨格構造で, この両者のintergrowthの例はない。したがって, BECの合成は\*BEAのstacking制御というよりは, 異なる骨格構造の合成と見たほうが良いという見方もある。

\*BEAと類似の積層問題を含んでいるものには, ZSM-12 (MTW)<sup>18)</sup> や SSZ-31 (\*STO)<sup>19, 20)</sup>, CIT-1/SSZ-26/SSZ-33 族(12-10-12細孔系)などがある。



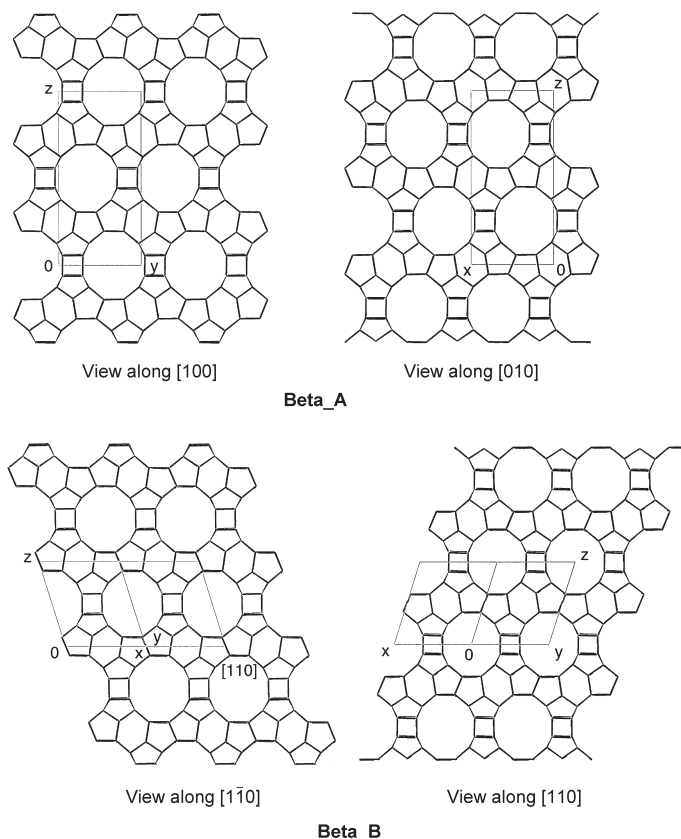


図2. ベータ型ゼオライト (Beta) の polymorph A (Beta\_A) および polymorph B (Beta\_B)

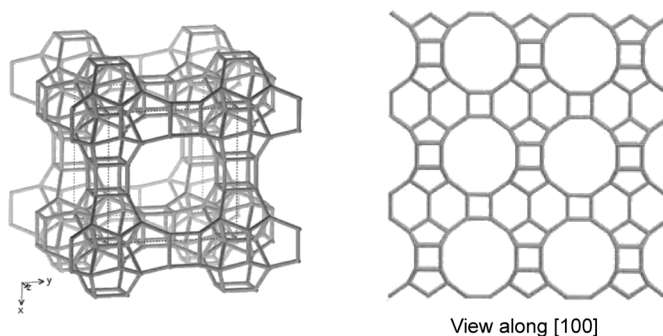
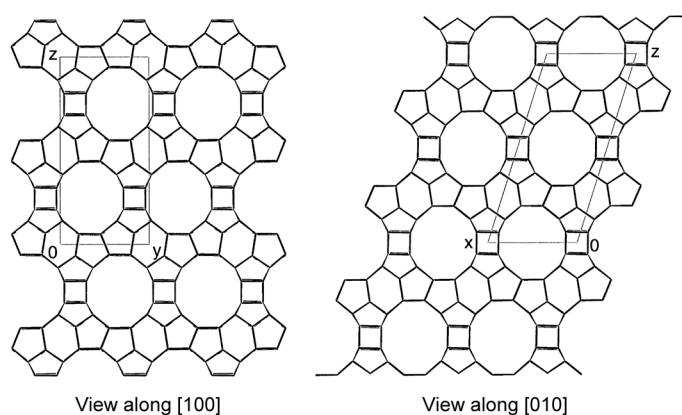
ZSM-12とSSZ-31はいずれも12員環方向から見たトポロジーがbetaと同じなので当然ともいえるが、MTWの場合にはあまりはっきりとした記述はない。TEMを用いてMTWのスタッキングを調べたところ、合成時に使用するSDAの種類により polymorph A: polymorph Bの割合が異なることがわかった<sup>21)</sup>。しかしいずれの場合も、polymorph Bの比率が圧倒的に大きかった。SSZ-31には理論的に8種類のpolymorphが存在するが、主としてそのうち4種類のpolymorphから成ることが1998年に報告され<sup>19)</sup>、より多くのpolymorphが存在することがその後わかっている<sup>20)</sup>。Polymorphによる秩序低下が一因<sup>20)</sup>で、FTCの承認までに時間を要したが、2008年になってようやく\*STOというFTCが与えられた。

CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族(12-10-12細孔系)は、\*BEAの関連構造ではないが類似の積層問題を含んでいる<sup>22, 23)</sup>。CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族のpolymorph AおよびBの骨格構造を図4に示す。いま、polymorph A:

polymorph Bの割合を $(100-P):P$ とすると、CIT-1は $P=100$ 、SSZ-26は $P=15$ 、SSZ-33は $P=30$ に相当する<sup>23)</sup>。 $P=100$ のCIT-1が、OSDAでpolymorphを完全に制御したおそらく最初の例である。この例は、適切なOSDAを用いることによってpolymorphの制御が可能であることを示している。驚くべきことに、Cormaらはその後、Ge添加法を用いて\*BEA族だけでなく、このCIT-1/SSZ-26/SSZ-33族のpolymorph C (= ITQ-24; IWR)の合成をも達成した<sup>24)</sup>。

#### 4. アスタリスク廃止後の措置

前節までの事情から一つの疑問が生じる。CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族の純粋なpolymorph BにはCON, polymorph CにはIWRという、実物質由来のFTCがこれまでも与えられていたが、intergrowthであるSSZ-26やSSZ-33にはFTCが与えられていなかった。\*BEAや\*STOと同様にアスタリスク付きのFTCが与えられても良さそうに思えるのに何故そう

(a) Framework of **BEC** (= Beta polymorph BEC)(b) **Beta\_CH**図3. **BEC**型ゼオライトと **Beta\_CH** との比較

ではないのか。おそらく、いったんそれを与えると、SSZ-26やSSZ-33が同一のFTCで表されてしまうことを避けたのではないか。また、すでにアスタリスク付きのFTCが与えられている物質でも、polymorphの比率の異なる物質が出現したら対応に困ることになることも容易に想像できる。近年、アスタリスク付きのFTCの申請が急増している背景もあり、Structure Commissionはついに、CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族に対する措置と同様に、どのintergrowthにもFTCを与えないという決断をしたものと考えられる。アスタリスク付きのFTC自体を廃止し、純粋なpolymorphが合成された場合のみにFTCを与えるというわけである。

代替措置としてStructure Commissionは、2022年6月24日付でweb siteに「Intergrowths」というタブ(ページの表題は「Database of Disordered Zeolite Structures」)

を新たに設置し、アスタリスク付きのFTCを従来有していて今回それらを失ったトポロジー群に関して、構造的な説明を詳細に行っている。例えば、CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族と本稿で述べている物質群は、今回から「Intergrowth family **SSZ-31**」と分類されている。最も身近な例はベータ型ゼオライトであり、intergrowthからなる物質のトポロジーは**Beta**と表記されている。そして、純粋なpolymorphはpolymorph A (**Beta\_A**), polymorph B (**Beta\_B**), polymorph CH (**Beta\_CH**), polymorph BECに分類されている。ここで、**Beta\_CH**は前節で述べた「Higginsらのpolymorph C」<sup>17)</sup>であり、polymorph BECはまさに三文字コード**BEC**のことである。**BEC**はすでに存在するが、その他のpolymorphについては、単一相の実サンプルがまだ存在しない。

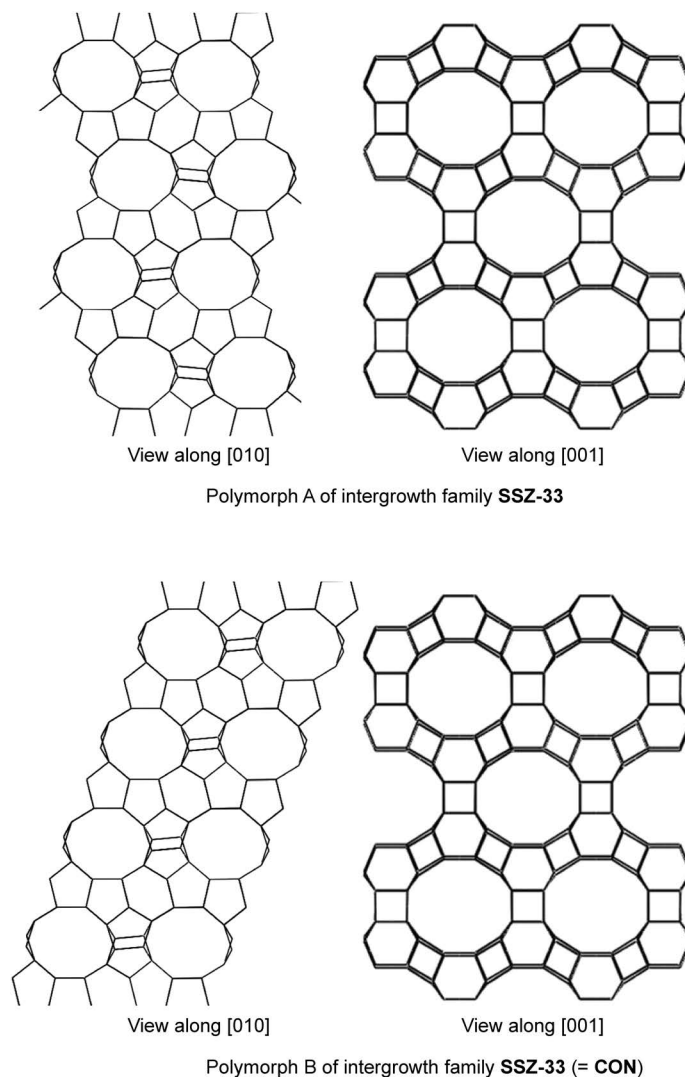


図4. CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族 (intergrowth family **SSZ-33**) の骨格構造

## 5. おわりに

前節で述べた扱いにより、これまで釈然としなかった部分が格段に改善されたため、構造解析の専門家には歓迎されている。一方で、過去の論文で多用されてきた\***BEA**という表記について、今後は何らかの注釈を加えなければならない点で、今後長い間様々な不都合が予想されるといったデメリットがある。元々は、アスタリスクを導入したことに原因があるのだが、見方を変えると、ゼオライト合成の歴史の初期に合成されたベータ型ゼオライトについて、intergrowthにもかかわらず1980年代には詳細な構造の理解がなされていたのは驚異的なことと言え

る。ベータ型ゼオライトが学術的にも工業的にも非常に有用な物質であることなどから、Structure Commissionは、「三文字コードを持たないことが物質として格下を意味することは決してない」と強調している。今後もゼオライトのコミュニティーでは、一面的な見方を一人歩きさせないように、情報交換を密に行うことが必須と考えられる。

## 参考文献

- 1) 富永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社(1987).
- 2) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社(2000).
- 3) M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).

- 4) 辰巳 敬, 触媒, **40**, 185 (1997).
- 5) Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite, Framework Types*, 6th ed., Elsevier, Amsterdam (2007).
- 6) Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, H. Gies, B. Marler. Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 7) L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 3 (2003).
- 8) M. M. J. Treacy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 1 (2003).
- 9) M. M. Treacy, J. M. Newsam, *Nature*, **332**, 249 (1988).
- 10) S. M. Tomlinson, R. A. Jackson, R. A. Catlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 813 (1990).
- 11) M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4<sup>th</sup> edition, Elsevier, Amsterdam (2001).
- 12) Y. Sasaki, Y. Yoshida, C. A. J. Fisher, T. Ikeda, K. Itabashi, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **225**, 210 (2016).
- 13) A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2277 (2001).
- 14) T. Conradsson, M. S. Dadachov, X. D. Zou, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **41**, 183 (2000).
- 15) M. A. Camblor, L. A. Villaescusa, M. J. Diaz-Cabañas, *Topics in Catalysis*, **9**, 59 (1999).
- 16) A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature*, **431** 287 (2004).
- 17) J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbough, *Zeolites*, **8**, 446 (1988).
- 18) R. B. LaPierre, A. C. Rohrmann, J. L. Schlenker, J. D. Wood, M. K. Rubin, W. J. Rohrbough, *Zeolites*, **5**, 346 (1985).
- 19) R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, I. Chan, C. Y. Chen, S. I. Zones, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3732 (1997).
- 20) H. van Koningsveld, R. F. Lobo, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10983 (2003).
- 21) S. Ritsch, N. Ohnishi, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, Y. Kubota, Y. Sugi, *Chem. Mater.*, **10**, 3958 (1998).
- 22) R. F. Lobo, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3766 (1995).
- 23) R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84A**, 461 (1994).
- 24) R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7820 (2003).

## 第38回ゼオライト研究発表会 若手優秀講演賞 受賞者の声

### 若手研究者部門

A13「フッ素を用いないハイシリカCHA型アルミノシリケートの合成とMTO反応活性評価」

東北大学 大須賀遼太

この度は、若手優秀講演賞という名誉ある賞をいただくことができ、大変光栄に存じます。学会関係者の皆様ならびに審査していただいた皆様に御礼申し上げます。

近年、8員環小細孔ゼオライトを用いた触媒反応系に注目が集まっています。本発表で着目したCHA型ゼオライトは、小細孔ゼオライトの代表格として精力的に研究されているゼオライトの1つです。CHA型ゼオライトが有する利点として、幅広いSi/Al比で合成可能である点が挙げられます。その一方で、Si/Al比が100を超えるようなCHA型ゼオライトを合成するには、合成ゲル中にフッ素イオンを用いるのが一般的であり、環境負荷を考慮すると、決して好ましいとは言えないのが現状です。そこで、我々は、フッ素を用いずにSi/Al比が100を超えるCHA型アルミノシリケートの合成を試みました。

本研究では、種結晶を添加した合成ゲルに対して、エージング処理を施した後に水熱処理を行うといった手法を開発しました。通常、ゼオライト合成において種結晶の添加は水熱処理の直前に行うことが一般的です。しかし、本研究では、水熱処理前にエージングを行うことで合成ゲル中にCHA型構造のビルディングユニットを供給し、CHA型ゼオライトが結晶化しやすい条件を見出すことができました。本手法を適用することで、フッ素イオンを用いない水熱合成でもSi/Al比が150を超えるCHA型ゼオライトの合成が可能となりました。このようにして得られたハイシリカCHA型ゼオライトはフッ素を用いた場合に比べて、小さな粒子で得られ、methanol to olefins反応に対して、良好な触媒性能を発揮することがわかりました。

最後になりますが、本研究を進める上でご指導、ご協力いただいた村松淳司先生、蟹江澄志先生、横井俊之先生、松本剛博士、藪下瑞帆先生、澤田真人氏にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

### 学生部門

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」

東京工業大学 横井研究室 D1 澤田真人

第38回ゼオライト研究発表会では、「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」と題しまして、異なる種類の種結晶を用いたCON型ゼオライト合成を行い、種結晶の種類やSi/Al比の違いが合成時間や物理化学的特性にどのような影響を与えるかについて発表を行いました。本研究により、CON型ゼオライトを合成する際にCON型ゼオライトを種結晶として用いると、ビルディングユニットを一部共有しているBetaゼオライトを用いた場合と比較して、早く結晶化が始まることがわかりました。また、適度にアルカリ溶液に溶解するSi/Al比の種結晶を用いることで、種結晶がより効果的に作用し、さらに短時間で結晶化することが明らかとなりました。結果として、従来法と比較して合成時間をおよそ半分に短縮することに成功しました。

この度は、若手優秀講演賞受賞をいただくことができ、大変光栄に思います。これもひとえに横井先生を初め、研究室の内外を問わず多くの方のお力添えのおかげと感謝しております。ゼオライトの魅力に触れて横井研究室の門をたたいてから、かれこれ3年が経ちますが、このような賞をいただくのは今回が初めてであり、とても感慨深いものがあります。この賞を励みに、これからも研究活動に邁進していきますので、これからもご指導ご鞭撻のほど何卒よろしくお願いいたします。



## 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」

早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻 下嶋研究室 M1 川久保優香

この度は若手優秀講演賞という荣誉ある賞をいただき、また自身の研究を高く評価いただいたことを大変光栄で嬉しく思います。新型コロナウイルスの影響で大変な状況の中、対面開催での運営に尽力いただいた学会関係者の皆様、発表を聴講・審査してくださった皆様に厚く御礼申し上げます。

研究背景には、Ti含有ゼオライトTS-1の主な活性種が $\text{TiO}_4$ 四面体の頂点共有による二核Tiサイトだと示唆した最近の報告があります。触媒活性点の構造とその特性解明のため、活性点周りの構造を模倣した分子を合成し性質を調査する試みがあります。講演では、モデル分子としての利用が期待される二核Tiサイトを有するシロキサン系分子の合成およびその性質調査について報告しました。本研究では、1頂点が欠損した不完全縮合かご型シロキサンとTi源の反応により、1頂点にTiを導入したかご型シロキサン分子がTi-O-Ti結合で架橋した二核Tiサイトを有する分子の生成を確認しました。従来、 $\text{TiO}_4$ 四面体の頂点共有からなる二核Tiサイトを有する化合物を単離し触媒特性を含む化学的性質を調査した報告はなく、さらなる研究により活性点に関する新たな知見が得られると考えています。受賞を励みに、今後もさらなる成果を目指し精進してまいります。

最後になりますが、本研究をご指導いただきました下嶋敦教授、黒田一幸教授をはじめとする研究室の皆様にもこの場をお借りして深く感謝申し上げます。

## 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」

徳島大学大学院創成科学研究科理工学専攻応用化学システムコース 杉山・霜田研究室

M1 奥坂憲伸

この度は、第38回ゼオライト研究発表会におきまして若手優秀講演賞という荣誉ある賞を受賞させていただき、大変光栄に思っております。この場をお借りしまして、学会関係者の方々、審査してくださった先生方、ならびにご聴講いただいた皆様に厚くお礼申し上げます。

今回の発表内容は、脱炭素化に向けた燃料製造プロセスの検討に関するものです。近年、地球温暖化問題の解決に向けて、早急なカーボンニュートラルの実現が必要とされています。こうした現状から、 $\text{CO}_2$ を有効活用し価値ある製品へ変換することで排出量を削減するという取り組みが注目を集めています。そこで本研究では、プロセスシミュレーションソフトを駆使して、工場の排ガスから回収した $\text{CO}_2$ と再生可能エネルギーを使用した水の電気分解から得たグリーン $\text{H}_2$ を原料としてメタノールを合成し、そのメタノールを脱水してジメチルエーテル(DME)を合成する間接法DME合成プロセスを設計しました。その際に、DME合成反応器に導入する固体酸触媒を変更することによるプロセス効率への影響を検討しました。今後は、直接法DME合成プロセスとの比較検討や、プロセスのさらなる高効率化を目指したいと考えております。

今回の受賞はひとえに、日頃から丁寧にご指導くださった霜田直宏先生、杉山茂先生、ならびに研究室の方々のおかげです。この場をお借りして皆様に御礼申し上げます。この受賞を励みに、今後もより一層研究に邁進してまいります。

## C8「ゼオライトヘテロ界面の構造予測とその効果」

東京大学工学系研究科化学システム工学専攻 M1 大石宏太

この度は名誉ある賞をいただき大変光栄に思います。発表の場を設けていただいた学会関係者の皆様に深く御礼申し上げます。

異なる骨格構造を有したゼオライトがヘテロ界面を形成する現象は、FAU/EMT, Betaといったインターグロースゼオライトに広くみられ、単相のゼオライトを上回る性能を秘めています。新規の連晶ゼオライトを開発することによって高性能な材料を得ることが期待できますが、どの組み合わせの骨格構造ならばヘテロ

界面を形成し得るのか、網羅的に調べたデータは報告されていませんでした。本研究では、ゼオライトの骨格構造から幾何学的にヘテロ界面を作成し、その評価指標の提案を行いました。ヘテロ界面作成アルゴリズムの構築により、インターグロースゼオライトの網羅的な探索を可能としただけでなく、提案した評価指標により、連晶ゼオライトを直接合成するには、界面エネルギーがゼロに近く、かつ構造の密度が近いことが必要であるという可能性が示唆されました。

今回の受賞を励みに、今後もより一層研究に精進していく所存です。今後ともご指導ご鞭撻のほどよろしくお願いします。

## C23「GME型ゼオライトが示すCO<sub>2</sub>ステップ吸着挙動」

関西大学大学院 分離システム工学研究室 D1 樋口雄斗

この度は、第38回ゼオライト研究発表会において若手優秀講演賞という荣誉ある賞をいただき、大変光榮に思います。日本ゼオライト学会関係者の方々ならびに本発表に対して審査を行っていただいた方々にこの場をお借りして深く御礼申し上げます。

本研究発表では、GME型ゼオライトが示した2段階でCO<sub>2</sub>吸着量が増加する挙動のメカニズムを結晶構造の変化ならびに細孔内カチオンの移動の観点からご報告させていただきました。ステップ状の吸着挙動は、構造柔軟性を有する金属有機構造体(MOF)ではよく知られている現象ですが、骨格がリジッドであるゼオライトにおいては比較的めずらしい挙動であると考えられます。この吸着挙動のメカニズムを解明することができれば、将来にはわずかな圧力差でCO<sub>2</sub>を吸脱着できるPSAプロセスの確立が期待できます。そのために、今後はGME骨格内のカチオンサイトの解明やCO<sub>2</sub>吸着時の細孔内ポテンシャルエネルギーの解析等に取り組み、多角的な観点からGME型ゼオライトの特異的なCO<sub>2</sub>吸着挙動のメカニズムを明らかにしたいと思います。

最後に、今回の荣誉ある賞をいただけたのも日々私の研究に対して熱心にご指導くださいました田中俊輔教授ならびに研究室で苦楽を共に過ごすメンバーのおかげであるため、この場をお借りして深く御礼申し上げます。今回の受賞を励みに、より一層研究に精進したいと思います。

## 《 レポート 》

## 第38回ゼオライト研究発表会参加報告

関西大学大学院 理工学研究科 分離システム工学研究室 樋口 雄斗

第38回ゼオライト研究発表会が令和4年12月1日(木)と12月2日(金)の2日間にわたり、徳島県徳島市あわぎんホールで開催されました。研究発表はA, B, Cの3つの会場にそれぞれ分かれて行われました。発表の内訳は、特別講演1件、依頼講演2件、特別企画4件、総合講演3件、一般講演73件の計83件でした。

第36回、37回はCOVID-19の影響でオンラインでの開催となりましたが、第38回では3年ぶりの現地開催となりました。私自身もD1ではありますが、ゼオライト研究発表会に初めてin-personで参加することができ、ゼオライト等の研究分野に携わる方々と直接交流することができたことを非常に嬉しく思います。それぞれの会場では様々な研究発表に対する意見や質問等が多く飛び交い、非常に熱い議論が展開されていました。参加者の研究に対する熱意やゼオライトを社会に広く展開していきたいという思いが強く伝わってきました。

1日目の午後には2つの依頼講演と1つの特別講演が行われました。1つ目の依頼講演は東工大のHermann Gies氏による「Structural disorder of zeolite frameworks: The analysis of the disorder, the formal description and worked examples」という題目でのご講演でした。Intergrowth構造のゼオライトや構造中に歪みを有するZSM-48などを例に挙げて、ゼオライトの構造歪みの度合いをPXRDパターンの変化から推測するという内容を中心にお話しいただきました。Intergrowth構造のゼオライトを研究で扱う私にとっても構造歪みの度合いを推し量る方法は非常に興味を沸く内容でした。また、英語での講演はまるでゼオライトの国際学会に参加しているかのような感じであり、日本にいらながらも非常に貴重な体験となりました。

次の依頼講演では、ジョンソン・マッセイ・ジャパンの山田岳氏に「自動車排ガス規制の歴史と触媒技術」という題目で講演いただきました。日本や

欧米諸国の自動車排ガス規制に関する社会的背景、排ガス浄化装置の仕組みなどの説明を中心に、今後の自動車排ガス規制に対応した触媒技術に求められる要素などをお話しいただきました。普段、触媒を扱わない私にとっても触媒技術の歴史的背景を掴むことができる非常にわかりやすい説明であり、世界各国の規制に対応するための触媒開発の難しさや今後さらに規制が厳しくなると予想される現状に我々は触媒技術を用いてどのように対応していくべきかと自分自身も考えさせられる機会となりました。

特別講演は、「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」という題目で東北大多元研の村松淳司氏によるご講演でした。メカノケミカル法を用いたゼオライト骨格内への金属種の導入を中心にお話しいただきました。「よく定義された」=「誰でも合成できる」というゼオライト分野における再現性という観点での非常に重要な内容に加えて、最後には東北大青葉山新キャンパス内に現在建設中の次世代放射光施設NanoTerasuの全貌に関しても動画を用いて説明いただきました。SPRING-8をよく利用する私にとっても是非NanoTerasuを訪れてゼオライトの結晶構造解析を行いたいと思う紹介内容であり、NanoTerasuの完成と利用が待ち遠しくなりました。

2日目の午後には、カーボンニュートラル実現に向けたゼオライト等の多孔質材料の貢献と応用を主軸とした「エネルギー問題に挑むゼオライト・多孔体」というタイトルの特別企画で4件の講演が行われました。

特別企画の1件目では、今年度から日本ゼオライト学会会長に就任された三菱ケミカルの武脇隆彦氏が「カーボンニュートラルに向けたゼオライトの貢献可能性」についてご講演されました。世界的な気候変動に対してCCUS技術が注目される中、我々はゼオライトを分離材や触媒として用いることによ

り、カーボンニュートラル実現にどのように貢献することができるのか？に関してお話いただきました。現在私達が直面するエネルギー・環境問題に対して、ゼオライトを主軸に立ち向かうことが可能な分野を改めて再認識することができた内容でした。第38回ゼオライト研究発表会では、ゼオライトを用いた触媒反応や吸着・膜分離プロセスに関する多くの発表が行われました。地球温暖化という非常に大きな課題を前にして、ゼオライトを用いた研究のベクトルが明確に示される機会となりました。武協会長のゼオライトに対する思いは、我々の社会問題解決への思いを改めて一つにさせたと思います。

次に、旭化成株式会社の西山ブディアント氏に「旭化成のカーボンリサイクルへの取り組みのご紹介」についてご講演いただきました。ポリカーボネートの原料となるジフェニルカーボネートの製造プラントやポリウレタンの原料であるイソシアネートの新規製造プロセスを中心に、ポリマー製造の中核を担う旭化成株式会社独自の製造プロセスをご紹介いただきました。カーボンリサイクルで重要となるCO<sub>2</sub>誘導体(尿素)を用いたヘキサメチレンジイソシアネート製造技術は、我々の興味を掻き立てる技術であり、CO<sub>2</sub>からOを切り離さずにカーボンサイクルを回すという、いわゆる「非還元型のプロセス」の重要性を理解することができました。

ENEOS株式会社の壺岐英氏には「エネルギー・液体燃料の低炭素化とその技術開発の取り組み」という題目でご講演いただきました。我々の生活物品を輸送する際に必要となる航空機や船舶の燃料に焦点を当て、カーボンニュートラル実現に向けてどのような代替燃料に転換させる必要があるのかを中心にお話いただきました。やはり注目されるのはカーボンフリーである水素や蓄電池などの次世代代替エネルギーではありますが、重量エネルギー密度ならびに体積エネルギー密度の両者が高いバイオジェット燃料への直接燃料代替は難しいと考えられます。現在用いている液体燃料を代えずに、どのようにしてカーボンニュートラルに貢献できるか？という難しい課題への挑戦をお聞きすることができた貴重な機

会でした。航空機を利用する立場としても、燃料をカーボンニュートラル化し、どれだけ低コスト化することができるのかは非常に気になる内容であり、今後の技術開発の発展に注目したいと思いました。

最後は、成蹊大学の里川重夫氏に「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」という題目でご講演いただきました。カーボンニュートラル技術としてCO<sub>2</sub>分離や水素製造、燃料合成、ケミカルリサイクル等の多角的な観点からお話いただきました。ゼオライト研究発表会最後の講演でもあり、カーボンニュートラル実現に必要となるゼオライト触媒の今後の使い道をZSM-5等の具体的なゼオライトを例に挙げてお話いただき、現状ゼオライトが直面する社会的課題を再認識することができました。武協氏、西山氏、壺岐氏のご講演内容をまとめ上げたかのような、締め括りとしてふさわしい内容のお話を展開していただきました。

最後に、今年度もCOVID-19を考慮して懇親会は行われませんでした。現地でゼオライト研究発表会が開かれたことで、ようやく皆様方と対面で交流できたことが何よりの成果でした。これまで、オンラインでの学会参加を主に経験してきた私にとっても、会場での直接の発表および聴講は非常に刺激的でありました。第38回ゼオライト研究発表会実行委員会の方々も会場の準備から当日のコロナ対策をしながらの運営まで、オンラインの時とは異なる苦労が多数あったと思われます。この場をお借りして、第38回ゼオライト研究発表会を運営いただいた実行委員会の方々ならびに日本ゼオライト学会の皆様にも深く御礼申し上げます。次回の第39回ゼオライト研究発表会は東京で開催される予定となっております。日本国内においてもCOVID-19による規制はわずかながら緩和してはいるものの、まだまだ油断できない日々が続くと思われます。第38回ゼオライト研究発表会に参加した皆様ならびに日本ゼオライト学会会員の皆様の日々のご健康を祈るとともに、次回のゼオライト研究発表会においても対面での研究発表と聴講ができることを心から願っております。



## 《 レポート 》

## 第6回ゼオライトセミナー参加報告

北海道大学触媒科学研究所 触媒材料研究部門 中谷 勇希

2022年12月16日(金)に現地およびオンラインのハイブリッド形式にて、第6回ゼオライトセミナーが鳥取大学工学部講堂で開催されました。筆者は普段、 $\text{SiO}_2$ 担持合金触媒をメインに扱っており、ゼオライトをテーマに研究は行ってきませんでした。しかし、研究室の他グループではゼオライトに関する研究を行っており、ゼオライトに対して少ないながらも接する機会がありました。そこで、ゼオライトに関して知見を深めたいと考えていたところ、ゼオライト学会のHPにて今回のセミナーを発見したので、参加させて頂きました。今回は東大生産技術研究所の茂木堯彦先生、広島大の津野地直先生、名古屋大の織田晃先生、東北大多元物質科学研究所の大須賀遼太先生の計4名のご講演がありました。

まず初めに、「ゼオライトを用いたオレフィン合成：反応空間と生成物分布との関連性」と題して、茂木先生がMTO (Methanol-to-Olefins) 反応を例にゼオライト特有のナノリアクターとしての触媒作用を紹介されました。細孔構造/反応ガス種/反応ガスの接触時間などのファクターが得られる生成物分布/触媒寿命をなぜ変化させるかについてゼオライトの細孔内の反応中間体(カーボンプール)に基づいて分かりやすく説明頂きました。その際に、真に活性な中間体を同定するために定常状態同位体過渡応答解析により、カーボンプールへとアプローチしておられました。MTOの複雑な反応メカニズムを解明することは難易度が高いことだと思いますが、過渡応答を巧みに用いてアプローチされており、自分の研究にもフィードバックできるのではないかと興味を引かれました。

次に、「オンデマンドなゼオライト合成のための研究開発」と題して、津野地先生がご講演されました。AEIゼオライトの合成系を例に(1)ゼオライト合成における合成中間体(オリゴマー)の解析、(2)XRD, NMR, ESI-MS等を組み合わせた多角的な分析によるメカニズム推定をお話し頂いた後、ゼオライ

ト合成の多様化やゼオライトの特性コントロールなどについてもお話し下さいました。また、層状ケイ酸塩上でのゼオライト様新規活性点の設計についてもご紹介いただきました。ゼオライト形成過程を明らかにするために固相分析だけでなく液相分析からも合成中間体をトレースされており、ゼオライトがどのように形成されるかのイメージをつかむことができました。

その後、「ゼオメタルの化学」と題して、織田先生がゼオライト細孔内で成り立つ原子レベルの電荷補償を利用することで、異常原子価をはじめとする既存元素の新奇電子状態の創成ができること、そしてそのユニークな活性点の利用例をご講演されました。前例の少ない現象に実験と理論の両面からアプローチされており、このような現象もあるのだと納得とともに驚きました。極低圧域でもXeや $\text{CO}_2$ を固定することができるAgイオンやCaイオンサイトのご紹介がありましたが、従来の材料では達成困難な難題を解決するユニークな材料としての可能性に特に魅力を感じました。

最後に、「赤外分光法を用いたゼオライトの触媒特性評価」と題して大須賀先生がゼオライトの酸塩基をメインにご講演頂きました。筆者の研究テーマに酸塩基性質が絡んでくることはほとんどなく、不得手な領域なのですが、プローブの構造/ゼオライトの骨格構造/スペクトルのアサイメント/シフトなどを丁寧に記述して頂いており、酸塩基の知識が少ない筆者でもわかりやすいご講演でした。筆者個人としては、講演の後半でご紹介されたゼオライト細孔が発現するConfinement effectと酸・塩基特性の関係に興味を引かれました。

ゼオライトの合成から特性評価、触媒反応、反応機構解明まで幅広くゼオライトのご講演を頂き、ゼオライトに関する知見が深まったと感じます。講演頂いた先生方のご丁寧な説明、そして質疑応答の際の学生からの質問の多さが印象的でした。近年は



COVID-19の影響から現地とオンラインのハイブリッド形式が主流となり、オンラインから気軽に参加することが可能となりました。筆者もまたその恩恵を受けており、非学会員学生としてオンラインで

参加させて頂きましたが、参加して実りのある機会でした。このような機会をご提供いただき感謝申し上げますとともに、ゼオライトセミナーが今後も活発に開催されることを祈っております。

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2023年7月2～6日	<b>FEZA2023 9<sup>th</sup> Conference of the Federation European Zeolite Associations</b>	<b>FEZA2023 Conference Committee</b>	<b>Slovenia・Portorož-Portorose</b>
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	<b>Gordon Research Seminar “Nanoporous Materials and Their Applications (GRS)”</b>	<b>Gordon Research Seminar Committee</b>	<b>USA・Andover</b>
9月4～5日	第30回ゼオライト夏の学校	日本ゼオライト学会	
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	<b>ZMPC2024</b>	<b>ZMPC2024 Conference Committee</b>	<b>大阪・大阪市</b>

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。

## 2023年度ゼオライトフォーラムと 2023年度社員総会のお知らせ

開催日：2023年6月9日（金）

会場：三菱ケミカル(株) Science & Innovation Center（〒227-8502 横浜市鴨志田町 1000）

（青葉台駅より東急バスで約10分「青61：日体大」ゆき「田奈高校前」下車すぐ）

現地アクセス：<https://www.m-chemical.co.jp/company/mcc-location/pdf/aobadai.pdf> 参照

\* 公共交通機関をご利用ください（バスは5分に1本程度あります）。

構内は撮影禁止、禁煙です（喫煙所はありません）。

構外でも近隣のご迷惑となるため喫煙はご遠慮ください。

時 間	催 し
12:30 受付開始 13:10～16:30	2023年度ゼオライトフォーラム 「カーボンニュートラルへ向けた動向と技術開発」
16:35～17:35	2023年度社員総会
18:30～	懇親会（調整中）

## 2023年度ゼオライトフォーラム 「カーボンニュートラルへ向けた動向と技術開発」

主催：日本ゼオライト学会

協賛：一般社団法人触媒学会，公益社団法人化学工学会，公益社団法人石油学会，公益社団法人日本化学会（予定）

日時：2023年6月9日（金）13:10～16:30

会場：三菱ケミカル(株) Science & Innovation Center（〒227-8502 横浜市鴨志田町 1000）

（青葉台駅より東急バスで約10分「青61：日体大」ゆき「田奈高校前」下車すぐ）

現地アクセス：<https://www.m-chemical.co.jp/company/mcc-location/pdf/aobadai.pdf> 参照

\* 公共交通機関をご利用ください（バスは5分に1本程度あります）。

構内は撮影禁止、禁煙です（喫煙所はありません）。

構外でも近隣のご迷惑となるため喫煙はご遠慮ください。

プログラム：

秋元 圭吾（RITE）

「カーボンニュートラル実現に向けた対策技術の展望（仮）」

児玉 昭雄（金沢大学）

「廃熱駆動型温度スイング吸着の高度化によるカーボンニュートラル実現への貢献」

鎌田 博之（IHI）

「IHIにおけるCO<sub>2</sub>の燃料および化学原料化への取り組み」

参加費：日本ゼオライト学会，協賛学会

一般会員および法人会員会社の社員 3,000円（税込み）

シニア会員，名誉会員 1,000円（税込み）

学生 1,000円（税込み）

上記以外の方 5,000円（税込み）

参加申込：日本ゼオライト学会のイベント参加登録サイトで料金や注意事項を確認後、Peatixにて事前の参加登録および決済をお願いいたします。当日受付はいたしません。

参加登録締切：2023年5月19日（金）

懇親会：18：30～ 三菱ケミカル(株)Science & Innovation Center内にて（調整中）

参加費 未定（当日支払い 5,000円程度の見込み）。

備考：フォーラム終了後、その後に開催される2023年度社員総会終了後、弊社ショールームを見学希望される方は見学可能です。参加登録時に見学登録も一緒にお願いします。ご希望に添えない場合がありますがご了承ください。

① 16:35～17:05（先着10名）

② 17:05～17:35（先着20名）

③ 17:35～18:05（先着20名）

☆但し、見学は、外国為替法令に基づき、居住者に限らせていただきます。非居住者にあたる、来日6か月未満の留学生、外国居住者、外国居住中で一時帰国している日本人等は見学いただけません。**(Showroom tours are limited to residents of Japan, in accordance with foreign exchange laws and regulations. Non-residents, such as foreign students who have been in Japan for less than 6 months, foreign residents, and Japanese who are living abroad and have temporarily returned to Japan, are not allowed to visit.)**

問合せ先：杉田 美樹（三菱ケミカル(株)）

E-mail:miki.sugita.mc[at]mcgc.com（[at]を@に変えてください）

---

## 一般社団法人日本ゼオライト学会 2023年度社員総会開催通知

皆様のお手元に郵送しております社員総会開催通知に記載の通り、社員総会を開催しますので、社員の皆様にはご出席くださいますようお願いいたします。

日時：2023年6月9日（金）16:35～17:35（予定）

場所：三菱ケミカル(株)Science & Innovation Center（〒227-8502 横浜市鴨志田町1000）

定款により、本学会の社員は個人（一般・シニア・名誉）会員および法人会員と定められています。社員の皆様は開催通知に同封した用紙に出欠の有無を記入し、また委任状を提出される場合には必要事項を記入し、5月9日（火）までに到着するよう事務局に電子メール、Fax、郵送または直接ご提出ください。

---

## 2023年度会費納入のお願い

一般社団法人日本ゼオライト学会 会員各位

平素は学会活動にご協力いただきありがとうございます。

皆様のお手元に2023年度年会費請求書を郵送しております。ご納入のほど、よろしくお願いいたします。

---

### 第30回ゼオライト夏の学校

毎年恒例となっているゼオライト夏の学校も30回の節目を数えるに至りました。コロナ禍の影響については慎重に勘案しますが、今年はオンラインでの開催を目指しております。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手研究者を主な対象として、研究の第一線でご活躍の講師の方々に、多孔体の合成、構造解析などの基礎から応用技術を含めたトピックスまで、わかりやすく解説頂きます。皆様の奮ってのご参加をお待ちしています。

主 催：一般社団法人日本ゼオライト学会

協 賛：一般社団法人触媒学会、公益社団法人石油学会、公益社団法人日本セラミックス協会、公益社団法人日本化学会(予定)

会 期：2023年9月4日(月)13:00～9月5日(火)14:30

会 場：コロナ禍の影響を勘案しつつ関東近郊でオンライン開催予定

プログラム：(敬称略)

#### 【1日目】

13:00-13:10 開会の辞

13:10-14:00 【1時間目】「ゼオライト合成の基礎」 伊與木健太(東大)

14:00-14:10 休憩

14:10-15:10 【2時間目】「金属有機構造体の合成と応用」 田中俊輔(関西大)

15:10-15:20 休憩

15:20-16:20 【3時間目】「MOF・ゼオライト類縁物質の粉末X線結晶構造解析」  
前田和之(東京農工大)

16:20-16:30 休憩

16:30-17:30 【4時間目】「ガス吸着を用いたナノ多孔体の細孔構造評価」 遠藤 明(産総研)

17:30-19:00 夕食

19:00-21:00 【ポスターセッション】

#### 【2日目】

7:30- 9:00 朝食

9:10-10:10 【5時間目】「ゼオライト触媒の科学と応用」 小倉 賢(東大)

10:10-10:20 休憩

10:20-11:20 【6時間目】「ゼオライトの工業応用一般」 綱島秀紀(Z-ケミカル)  
「ナノゼオライトの工業的利用の現状」 山本真矢(中村超硬)

11:20-11:30 ポスター賞表彰式、閉会の辞

11:30- 昼食後解散

ポスター発表：20件程度 なおポスター発表内容は部外秘とし、予稿集などの印刷物も作らないクローズドな催しとします。

申込締切：2023年8月25日(金)

参加費：開催形態によるため検討中

申込方法：2023年7月1日(土)から、以下のサイトにて申し込みをお願いいたします。後ほど、詳細な参加方法をご連絡します。

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

世話人：伊與木健太(東大) [k\\_iyoki\[at\]chemsys.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:k_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp)

中村浩史郎(旭化成) [nakamura.kgc\[at\]om.asahi-kasei.co.jp](mailto:nakamura.kgc[at]om.asahi-kasei.co.jp)



## 第39回ゼオライト研究発表会

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

日 時：2023年11月30日（木）～12月1日（金）

会 場：タワーホール船堀  
（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1, TEL: 03-5676-2211（代））  
URL: <http://www.towerhall.jp/>

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

講演の種類：1) 特別講演（一般公開講座）（討論を含めて60分）。

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

3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

特 別 企 画：カーボンニュートラル特別企画として数件の依頼講演を予定。

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込：総合研究発表及び一般研究発表を募集いたします。総合研究発表及び一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限ります（発表申込時入会申請中でも可）。7月3日（月）よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また，若手優秀講演賞（学生部門および一般部門）を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で30歳以下（2024年3月31日時点）の学生でない会員の発表を対象としますが，エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

講演申込締切：2023年9月1日（金）

予稿原稿締切：2023年10月27日（金）（9月中に執筆要領をお送りします。）

登 録 費：会員（主催ならびに協賛の学協会の個人会員，およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）6,000円（不課税），シニア会員3,000円（不課税），学生3,000円（税込），非会員12,000円（税込）（予稿集代を含む。）

懇 親 会：2023年11月30日（木）講演終了後，タワーホール船堀2階 瑞雲  
参加費（税込）会員6,000円，シニア会員・学生3,000円

問い合わせ先：下嶋 敦（早稲田大学）

TEL: 03-5286-3281, E-mail: [shimojima@waseda.jp](mailto:shimojima@waseda.jp)

## 一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2023年3月現在, 五十音順)

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

## 表紙裏写真の説明

秋田県大仙市協和産の菱沸石と濁沸石

東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 萩原成騎

火山砕屑岩を貫く熱水脈から沈殿した菱沸石 (Chabazite) と濁沸石 (Laumontite) です。秋田県荒川鉱山の形成に関係した熱水脈の可能性が高いゼオライトです。荒川鉱山の標本は水晶が一般的ですが、本標本のようなゼオライト脈も認められます。現在の荒川鉱山は、鉱山周囲での鉱物採集が禁止されているため、ある意味“幻の産地”です。

## 編集後記

最近、対面でのコミュニケーションの価値を噛みしめる機会が多くなってきました。オンラインが中心となっていた各種イベントが、ハイブリッドも含めて集会形式で開かれるようになってきていることを喜ばしく思います。この3年を振り返ると、一時は通勤、通学も制限され、非電子化資料のみでは情報共有が難しい場面もありました。

本誌は冊子体として印刷されておりますが、10年以上前に電子化、検索のシステムが運用開始されており（参考：Vol. 25 p. 42）、「解説」、「ゼオゼオ」等が閲覧可能です。電子化されている資料の中にはVol. 1の「解説」も含まれ、これまでの学会の歴史や貴重な基礎研究・実用例についてまとめられた蓄積に触れることが出来ます。これまでも、時代を反映した最新の情報が掲載され残されてきていると感じておりますが、本号では新しい連載企画も始まり一読者として楽しみにしております。また、編集委員の一員として微力ながら本学会の発展に携われればと考えております。

(M. O.)

## 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. 2 令和 5 年 4 月 15 日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

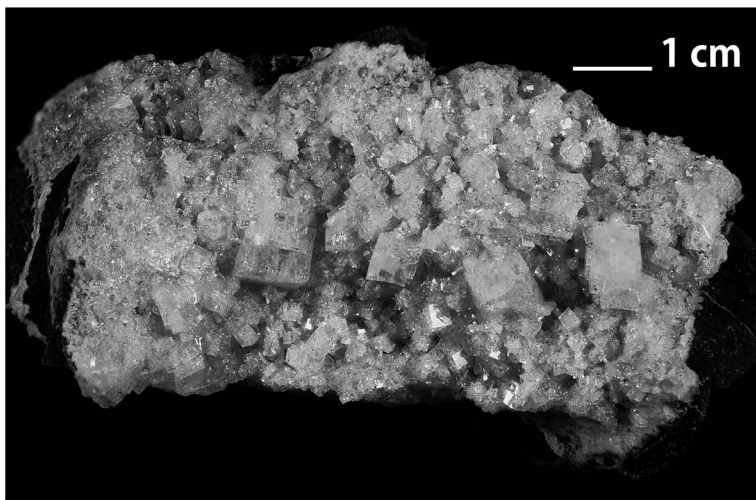
〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

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

E-mail: [jza-post@as.bunken.co.jp](mailto:jza-post@as.bunken.co.jp)

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

印 刷 株式会社 国際文献社



菱沸石（Chabazite；菱面体結晶）と濁沸石（Laumontite；小型の柱状結晶）  
秋田県大仙市協和産  
（写真提供：東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 萩原成騎）



## 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：0.01m<sup>2</sup>/g (N<sub>2</sub>/Ar)、0.0005m<sup>2</sup>/g (Kr)

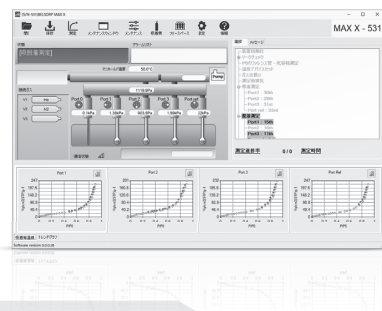
細孔分布：直径0.35～500nm

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：N<sub>2</sub>、Ar、Kr、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等、その他非腐食性ガスおよび蒸気

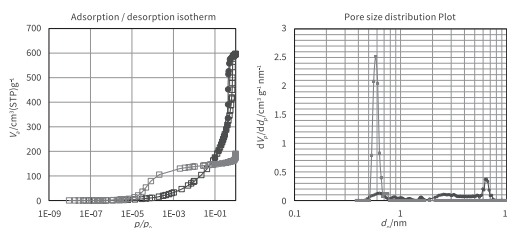


## ソフトウェア

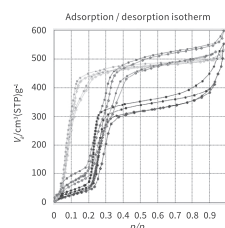


## 測定例

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](mailto:info@microtrac-bel.com)

