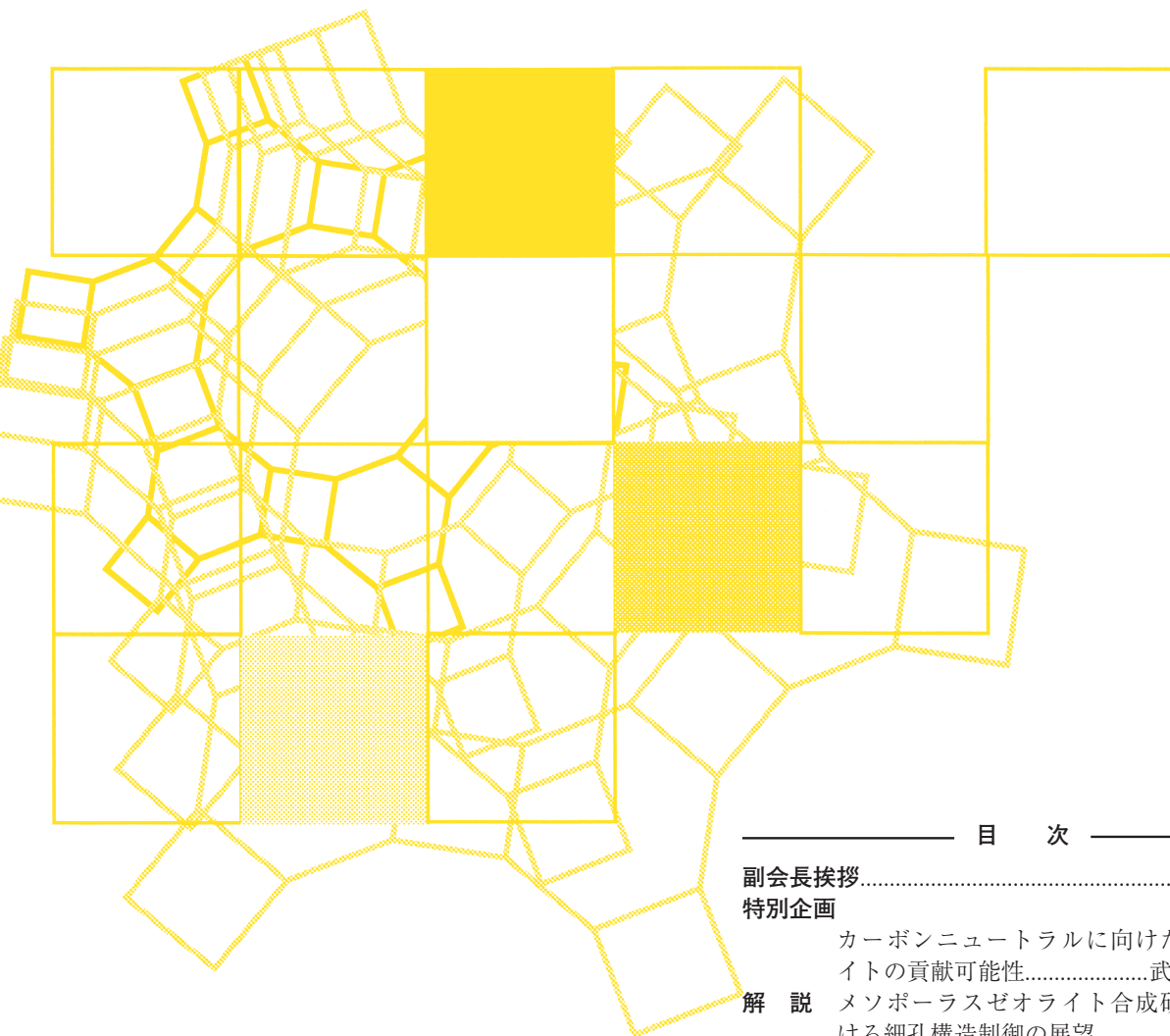


Vol.40
No.3
2023

ゼオライト



目次

副会長挨拶.....	95
特別企画	
解 説	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.....武脇隆彦 ... 96
解 説	メソポーラスゼオライト合成研究における細孔構造制御の展望松野敬成・高岡滉平・黒田一幸・下嶋 敦 ...103
解 説	Flexible MOF が示すゲート吸着挙動を活用した CO ₂ 吸着分離プロセスの検討平出翔太郎・宮原 稔 ...109
解 説	ゼオライトの高耐熱化と自動車排ガス触媒への利用遠藤慶徳・西川 丞・後藤秀和・小笠原正剛 ...117

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

レポート (130) お知らせ (146) 法人会員名簿 (149)

《 副会長挨拶 》

この度、武協会長のもとで、里川副会長とともに副会長を仰せつかりました。これまでも当学会が法人化する前後から財務を中心に会の運営に関わらせていただきました。今期より、改めて微力ではありますがお役に立てるよう尽力してまいります。

個人としてのゼオライトや規則性多孔体材料との関わりは、石油精製・石油化学のための触媒としての研究がきっかけとなります。いろいろな反応への適用を模索してきましたが、そう簡単に狙い通りの性能がでてくるわけではなく、試行錯誤を繰り返したものです。それでも、携わったゼオライト触媒が実際のプラントで実用化され、予想通りの活性や選択性を発揮するのを見ていると、素材の力に素直に感心します。その特徴的な物性や機能には興味が尽きず、触媒だけでなく、分離精製や吸着など、自分なりにさまざまなアプリケーションにトライしてきました。

さて、「日本ゼオライト学会」は、学会名にゼオライトとある通りに素材・材料を中心に据えて、合成、物性、利用と幅広い範囲でその可能性を追求する活動を支援しています。学会の主催行事には研究発表会、セミナー、夏の学校、フォーラムなどがありますが、産学の距離が近く、一体感のある学会活動ばかりだと感じています。ゼオライト研究発表会などは、会員の方々の多くのアイデアや成果に触れて、インスピレーションを得ることができる貴重な機会だと実感しています。

研究成果やアイデアを社会実装していくには、利用を担う産業界の会員がそのニーズを的確に発信していくことも重要だと考えます。武協会長は、具体的なニーズのひとつとして「カーボンニュートラ



日本ゼオライト学会副会長
壺岐 英

ル」を明示されました。我が国は、2050年までに、温室効果ガスの排出を全体としてゼロとするカーボンニュートラルを目指すことを宣言しており、持続可能な社会に向けた重要なテーマです。ゼオライト・規則性多孔体は多くの可能性を持っており、カーボンニュートラルに果たす役割が必ずあると思います。

会員の皆様におかれましては、是非とも積極的な学会活動へのご参加をお願い申し上げます。学会として、各種行事や活動を通じて産学官、合成・物性・利用などのさまざまな研究者の接点から、カーボンニュートラルにつながる新しい芽が生まれてくるような機会を提供できればと思います。企業側の理事として、脱炭素社会の実現、持続可能な社会の構築に貢献する技術の発展を少しでも支えることができるように、微力ながらその役目を果たしてまいりたいと思います。

《 特別企画 》

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

武脇隆彦

気候変動に関する政府間パネルの第6次統合報告書が提出され、気温上昇を1.5℃以下に抑えることが重要であり、そのためには、温室効果ガスの急激な低減が必要であるとされ、具体的な削減目標がかかげられた。日本においても2050年カーボンニュートラル宣言が出されており、様々な施策が行われている。カーボンニュートラル社会を実現するためには、多くの技術の開発、組み合わせが重要である。ゼオライトもその多様な機能を活かして、カーボンニュートラル社会実現のために貢献できると思われる。本稿では、カーボンニュートラル社会実現のための道筋の概略、CO₂のリサイクル社会実現のためのゼオライトの果たすべき具体的な役割について解説する。さらに筆者が行っている、CO₂削減にかかわるRDの例についても簡単に紹介する。これらを通じて、読者に問題意識を持っていただき、この分野への挑戦を促したい。

キーワード：ゼオライト、気候変動、温室効果ガス、CO₂分離、CCUS

1. はじめに

2023年3月に気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)の第6次統合報告書(A6)が提出された。その中では、127の気候変動リスクが特定され、このリスクを低減させるためには、次の10年間における社会の選択と行動が鍵となるが、温室効果ガスの急激な低減がそのためには必須であるとされている。具体的には、パリ協定での2030年に温室効果ガス43%削減(2019年比)に加えて、2035年に温室効果ガス60%削減(CO₂は65%削減)が必要であることが明示されている。

ウクライナにおける戦争でロシアからの天然ガスの輸出が制限されている。世界中でエネルギーの重要性が再認識され、一時的に化石燃料への期待が高まる可能性があるが、欧州を中心に、これを機会に大きく化石燃料依存の体質を変化させようという気運が高まり、大きな変化があらわれる可能性がある。

日本においても2050年カーボンニュートラル宣

言が出され、それに伴うグリーンイノベーション戦略が立案された(2021年6月改訂)。2021年4月には2030年に46%の温室効果ガス削減が気候サミットで表明された。このように温暖化対策は喫緊の課題であるが、一方で国際エネルギー機関(International Energy Association, IEA)などの報告書では、そのための主要な技術はまだ完成されておらず、これからのイノベーションにかかっていると言われている。温暖化対策には、省エネルギー化をより促進するための技術、高効率かつ低コストのCO₂回収技術、回収したCO₂を有効利用する、いわゆるCCU技術、そのためのCO₂フリー水素製造技術、ポリマーのケミカルリサイクル技術など多くのイノベーションを必要とする新しい技術が必要である。

一方で、すでに様々な領域でゼオライトが利用されており、最近では、放射線汚染水の処理や、COVID-19のパンデミックにおける呼吸器系治療のための空気中からの酸素濃縮材料などに使われ注目されてる。また、これからのデジタル化社会においては、既存の材料では適用できない課題があらわれ、そのため新しい物性を持つ材料が必要となってくる。ゼオライトも例えばポリマーと複合化させたりすることにより、新しい物性の発現が実現できれば、用途の拡大が行われる可能性がある。

そういう点で、ゼオライトはカーボンニュートラ

受理日：2023年5月9日

三菱ケミカル株式会社

〒227-8502 横浜市青葉区鴨志田町1000

E-mail: takahiko.takewaki.mb@mcgc.com

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

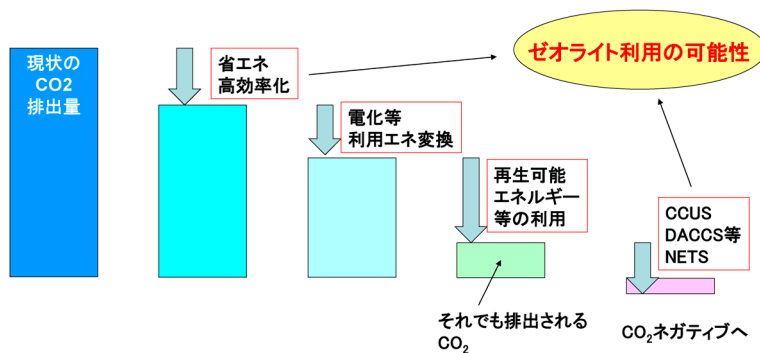


図1. カーボンニュートラルの方向性のイメージ

ルへ向けて重要となってくるCO₂分離や吸着による回収、CCUのための触媒反応などの分野で貢献できることがたくさんあると考えられる。気候変動という地球の危機において、まさしく産官学の連携でゼオライトが地球を救うことができるという大きな可能性があると思われ、研究開発を進めていくことが肝要だと思われる。

2. カーボンニュートラルの方向性のイメージ

CO₂排出量削減においては、図1に示すように、まず省エネプロセスの導入や機器の高効率化により、エネルギーの効率化を行う必要がある。さらにエネルギーを電化し、その電力を太陽光や風力などの再生可能エネルギーとしていくことが重要である。それでも排出されるCO₂については、種々のCO₂回収技術を利用して、できるだけ高効率低コストで回収、利用、貯蔵を行う必要がある。

気温上昇を1.5℃以下に抑えるためには、2050年に温室効果ガスがNETゼロとなる、いわゆるNet Zero Emission (NZE) シナリオが必要となる。そのためには、国際エネルギー機構 (IEA) の2022年度の世界エネルギー展望 (World Energy Outlook 2022) では、2050年に6.2 GtのCO₂回収が必要とされている。これは、現状の約150倍になる。また、IPCCのシナリオでは、条件により必要CO₂回収量が異なるが、平均では約16 Gtにまで達し、これは現状の約400倍となる。また国内のCCSにおいては、現状は実証試験が始まった程度であるが、2050年には2.4億tのCO₂の回収貯留が必要であるという目安が2022年に行われた第1回CCS長期ロードマップ検討会で出されている。このCO₂量は現状の日本の

CO₂排出量の約2割になる。

3. CO₂循環社会とゼオライトの関係

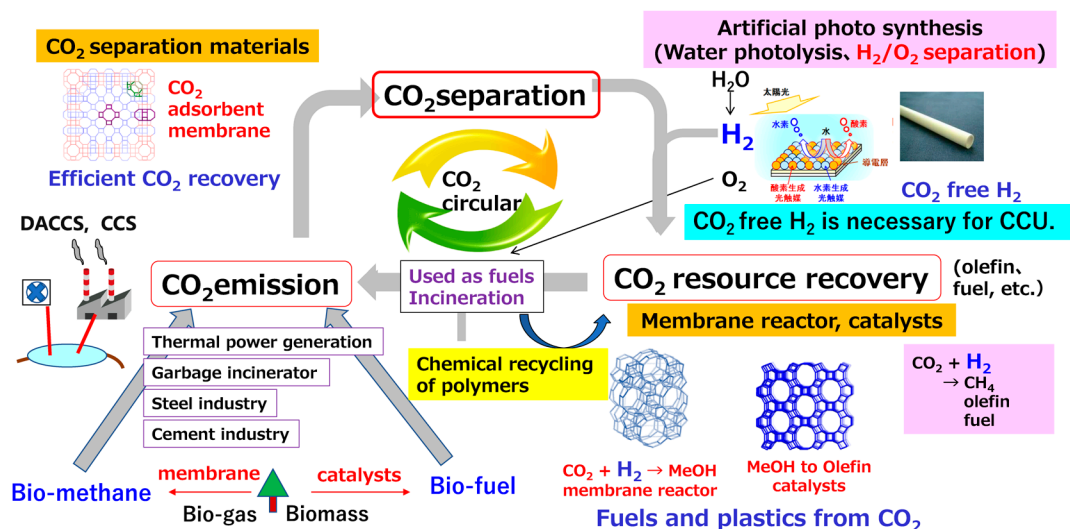
3.1 CO₂の分離、回収

このように気温上昇を抑えるためには、CO₂の回収、貯蔵はかかせないが、CO₂を回収し、有効利用するCO₂循環社会としていくことも重要である。CO₂循環社会とゼオライトとの関連について、図2にまとめた。

図2について、簡単に説明する。人間が社会活動を行うことにより、CO₂が発生する。火力発電、鉄鋼産業、セメント産業などが多大なCO₂を排出する産業であるが、もちろん化学産業などの他の産業や、ゴミ焼却場やオフィスや家庭からもCO₂は排出される。また、自動車や飛行機、船舶などの移動体からも膨大なCO₂が排出される。

まず、これらの排出ガスから、CO₂を分離回収する技術が必要となる。すでにアミン吸収の技術は実用化されているが、現状の技術では、アミンの安定性や溶媒加熱をする必要があることなどからの高コスト化の課題があり、新しいアミン吸収技術が研究されている。

それらに対して、吸着や膜分離といった技術が、より低コスト化の可能性があるということで、注目され研究されている。CO₂吸着材としては、アミン修飾シリカなど、アミン吸収液を応用したような吸着材がさかんに研究されている。修飾アミンの安定性などが課題であり、より安定な吸着材としてはゼオライトがあげられる。Y型ゼオライトなどが研究されているが、このようなゼオライトは、一般にCO₂吸着力は高いが、脱着においても大きなエネルギー

図2. CO₂循環社会とゼオライトとの関係

ギーが必要となり、吸着量から脱着量を差し引いた有効吸着量としては小さい場合が多い。有効吸着量を大きくするためには、高温でCO₂の脱着を促進させる、非常に低真空中で脱着させるなどの厳しいTSA、PSA操作が必要となり、エネルギーコストが高くなる場合が多い。吸着が容易で、脱着も容易な、トレードオフを打ち破るような性能を持つゼオライト吸着材の開発が期待される。

また、より低エネルギーでCO₂を分離回収できる可能性がある技術として、膜分離が研究されている。膜分離はポリマー膜が多く研究されているが、CO₂の透過性が不十分なものが多い。実用化のための透過性を得るためには、極端な薄膜化が必要となり、安定な生産にも課題がある。一方でゼオライト膜はCO₂透過性が高いものも発明されている。またゼオライト膜においては、低コスト化が課題の一つである。最近では、ゼオライト膜の高透過性とポリマー膜の加工性などを合わせ持たせたMixed Matrix Membrane (MMM)というゼオライト-ポリマー複合膜も研究されている。

CO₂を分離回収する場合に、火力発電所などの固定排出源の場合は、その設備に対応したCO₂濃度のガスを処理することになるが、自動車や飛行機などの移動体の場合は、CO₂は大気に排出される。この場合は大気中のCO₂を回収する必要がある。これをDirect Air Capture (DAC)という。大気中のCO₂は約

400 ppm程度であり、固定排出源の数%以上のものに比べて極端に低濃度となり、これまでにない技術が必要となる。ゼオライトも新しいプロセスなどを考案できれば、活用できる可能性があると思われる。

また、バイオガスの主成分はCO₂とCH₄であるが、ここからCO₂を分離したバイオメタンが最近注目されている。バイオメタンはCO₂ニュートラルになり、もしバイオメタンからのCO₂を貯留することができれば、カーボンネガティブの技術となる。ここでもゼオライトを利用したCO₂分離技術の発展が望まれている。

3.2 CO₂の化学転換

このようにして分離回収されたCO₂は貯留されるが、一部はリサイクルして有効利用できることが望ましい。しかし、CO₂のみでの有効利用は、ドライアイスの生産などと限定的であり、セメント材料への変換などが研究されている。CO₂をリサイクルしてポリマーの原料や燃料などの有価物が生産できれば、それらが人間活動において、燃焼等でCO₂を発生させたとしても、前述したCO₂分離回収技術により、再び有価物の原料とすることができ、CO₂のリサイクル社会が実現できる可能性がある。しかしながら、CO₂単独では有価物への変換はできないので、どうしても水素が必要となる。この水素も現状の化石燃料から作られる水素ではCO₂削減とはならないので、最低でもCCS付きの化石燃料由来の水素

(ブルー水素)である必要があり、(この点でもCO₂分離回収が必要となり、ゼオライトの利用の可能性もある。)できれば化石燃料由来でない、CO₂フリー水素、いわゆるグリーン水素である必要がある。CO₂フリー水素は、一般的には、太陽光や風力などの再生可能エネルギーを利用して電気により水を電気分解してできた水素である。その他の方法として、人工光合成とよばれる方法があり、これは、光触媒により、太陽光を利用して水を分解することにより水素を得る方法である。この方法の場合、水の分解で水素と酸素が生成するので、水素と酸素の混合ガスを分離する必要がある、ここでもゼオライト分離膜の活用可能性がある。

分離回収されたCO₂とCO₂フリー水素から、CH₄、オレフィン、燃料などが合成できる。ポリマーなどの原料となる低級のオレフィンの合成法として、CO₂と水素からメタノールを合成し、そのメタノールを原料としてMethanol to Olefin (MTO) 反応によりオレフィンを合成する方法がある。ノーベル化学賞を受賞したGeorge Olahは早くからメタノールを利用してCO₂のリサイクルを行うメタノールエコノミーを提案している^{1,2)}。

アイスランドのCarbon Recycling International (CRI)は2012年に、世界で初めてCO₂原料メタノール製造の大規模実証プラントを稼働させ、2014年には4000 t/年まで拡張させた。アイスランド特有の地熱を有効利用した例であるが、地熱発電により、水の電気分解で水素を製造し、その水素と地熱水蒸気に含まれるCO₂からメタノールを製造し商業運転を行っている。これにより、5600 t/年のCO₂が回収されている。CRIの技術はドイツや中国など多くの国でプロジェクトが進められている³⁾。ConventionalなCO原料としたメタノール製造プロセスは、天然ガス等の改質により合成ガスを製造し、それを原料として触媒を用いてメタノールを合成している。CO₂リサイクルを考える場合、原料はCOからCO₂へ変換する必要があると思われるが、その場合、反応においても大きく違いが生じてくる。CO₂原料の場合は低温低压の条件では、メタノールの平衡転化率がCOに比べて低い。例えば、平衡収率においては、200–250℃、50–100 barではCOの場合は55–89%になるのに対して、CO₂の場合18–58%にとどまる³⁾。また、CO₂の場合は、水素の消費量は大きくなり、

CO₂フリー水素のコストが大きく影響することとなる。上述したように、CO₂原料のメタノール合成反応の場合、従来の触媒固定床反応器(CFBR)では、平衡制約のためCO₂転化率およびメタノール収率が低くなる。そのため、全体のメタノール収率を上げるためには、反応後に大量の未反応物をリサイクルさせる必要がある、高コスト化の要因の一つとなっている。また、CO原料の場合と異なり、CO₂原料の場合には、反応においてメタノールとともに水が副生する。この高温の水蒸気により、例えば、触媒中の活性成分である金属微粒子の凝集が促進され、触媒劣化が生じる場合がある。これらの問題を解決する方法の一つとして、触媒反応と膜分離を一体化させた触媒膜反応器の検討が行われている。分離膜としては高温で安定である必要があるため、ポリマー膜などの有機膜は適用できない。そのため、無機膜、特にゼオライト膜が研究されている。分離膜としてA型ゼオライト膜を用いた場合、A型ゼオライトは非常に親水性が高いので、生成してくる水のみを透過することができる。そのため平衡限界を打破することができ、CO₂の転化率向上が期待できる。また、副生の水を除去できるので触媒の劣化の抑制についての効果も期待できる。多孔質支持体の上に緻密なA型ゼオライト膜を合成し、さらにその上にCuO/ZnO/Al₂O₃触媒の層を形成させて反応分離を行うことにより、例えば、250℃、35 barの反応条件で、通常の触媒反応器では平衡反応のため、25%程度しかCO₂転化率が到達しなかったに対して、触媒膜反応器を用いることにより、同条件でCO₂転化率が60%程度まで向上することができている。また分離膜をMFI型のゼオライト膜とし、メタノールを透過させる反応分離の検討についても行われている⁴⁾。この場合も平衡制約を大きく打破することができ、大幅な転化率向上が見られている。このようにゼオライト膜を用いた触媒膜反応による反応分離は、平衡制約がある反応において平衡をずらすことにより大幅な転化率向上が期待できるため、メタノール合成はもちろん、他の平衡制約がある反応においても大きな可能性を持っている。メタノールからオレフィンを合成するMTO反応においても、触媒としてゼオライトが活躍できる。合成条件や目的とするオレフィンの種類によって、CHA型SAPOやMFI型ゼオライトなどのゼオライトが使われている。

CO₂と水素から燃料を合成する場合にもゼオライトが用いられる場合がある。Fischer Tropesch (FT) 反応は、合成ガス (COと水素) からオレフィンや軽油などを合成する反応であり、CO₂を原料とする場合は、逆シフト反応でCOとして反応させる方法や、直接CO₂と水素から反応させる直接FT合成方法などが研究されている。燃料としては、ガソリン燃料、ディーゼル燃料、ジェット燃料など種々の燃料があり、それぞれ最適な炭素数の範囲が異なる。FT反応では、一般的には、炭素数の分布がブロードになってしまう。そこで、クラッキングや異性化能を持つゼオライトとFT触媒を複合化させることにより、炭素数の選択性を変化させ、所望の燃料分布を持たせる研究が行われており、ゼオライトの活用が有望な方法の一つとされている^{5,6)}。

CO₂とCO₂フリー水素から合成されたオレフィン類は、種々のポリマーとなり、様々に利用される。CO₂リサイクル社会を目指すには、このようなポリマーをリサイクルする必要がある。リサイクルの方法には、マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクル、サーマルリサイクルなどがあるが、ポリマーの原料となるオレフィン類に変換するケミカルリサイクルにおいて、ゼオライトを触媒とする研究が活発に行われている⁷⁾。また、バイオマスからバイオ燃料を合成する触媒としてもゼオライトが研究されている⁸⁾。構造、組成が異なるゼオライトが持つ固体酸性、形状選択性などが他の金属触媒などとの組み合わせにより大きな進展を生み出す可能性がある。

このように、CO₂リサイクル社会のための、CO₂

の分離回収、回収したCO₂からの有価物の生成、そのようにして合成されたオレフィンからのポリマーのケミカルリサイクル、また分解してもカーボンニュートラルとなり、貯留によりカーボンネガティブとなるバイオ原料の利用などの様々なサイクルポイントにおいてゼオライトは吸着、分離、触媒などの機能を発揮することにより、有用な材料になる可能性があることがわかる。

4. CO₂排出量削減のためのRD例の紹介

我々は、これまで上記に関連するRDを種々行ってきた。その中の一つとして、NEDOの人工光合成化学プロセスプロジェクトがある。このプロジェクトは、2012–2021年度(2012–2013年度は経済産業省、2014年度からはNEDOのプロジェクトとして実施)の事業で、太陽光エネルギーを用いて、水やCO₂などの低エネルギー物質を、水素や有機化合物などの高エネルギー物質に変換する技術の開発を実施してきた。図3に人工光合成プロジェクトの概略を示したが、大きく三つのプロセスからなる。すなわち、①太陽光下で光触媒による水の光分解を行い、水素／酸素を製造し、②生成する水素／酸素混合ガスから、分離膜等を用いて、水素を安全に分離し、③合成触媒を用いて、このSolar-水素とCO₂から、化学品原料であるエチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造するプロセスからなるものである。ゼオライトが関係するプロセスとしては、②と③のプロセスがあげられる。ここでは、②のプロセスについて簡単に紹介する。②の水素分離プロ

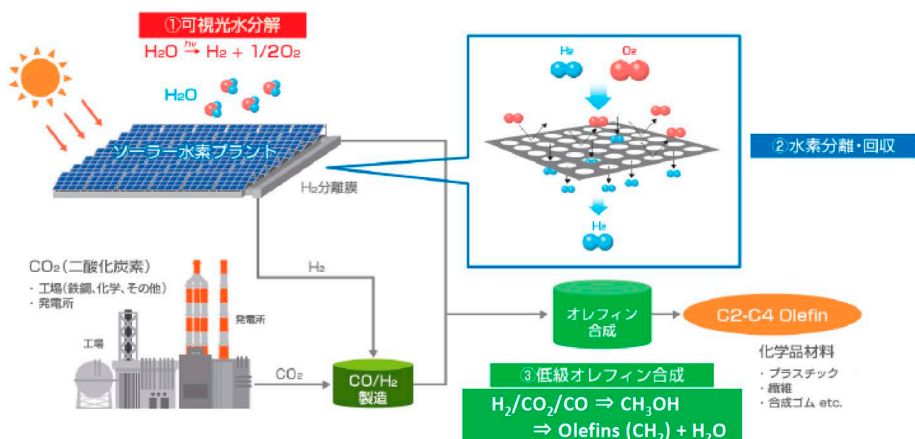


図3. NEDO人工光合成化学プロセスPJの概要

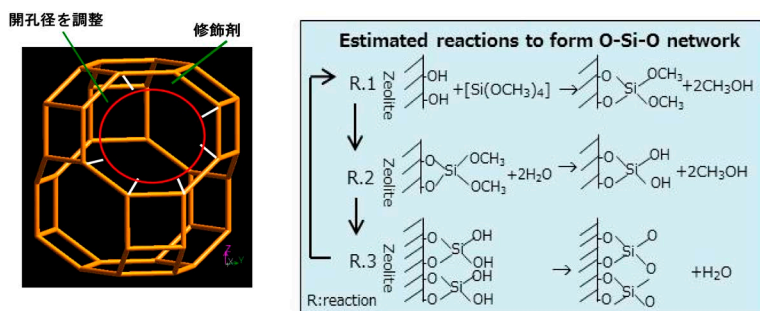


図4. 表面修飾のイメージと想定している表面反応

セスにおいては、光触媒により生成する爆鳴気を形成する水素／酸素混合ガスから、水素を高効率で、しかも安全に分離する分離膜、および分離膜モジュールの開発となる。この目的を達成するためには、「高性能な分離膜の開発」と「分離膜モジュールの安全設計」の二つの技術を確認する必要がある。我々は、可燃性ではない無機物であるゼオライト膜を対象として研究を行った。ゼオライト膜による分離の場合、 CO_2/CH_4 分離のように細孔径よりも大きい分子と小さい分子を分けるというような形状選択性を用いる場合が多い。しかし、水素と酸素、あるいは、安全上のモデルガスとしての窒素の大きさは、通常のゼオライトの細孔の大きさに比べると、いずれも小さいので、すべて細孔内を透過してしまう。そのため、これらの混合ガスにおいては、大きな水素透過選択性の発現が期待できない。そこで、人工光合成プロジェクトにおいては、ゼオライト膜を表面修飾することにより細孔径を制御することを試み、その結果、高い分離性能を発現させることに成功した。表面修飾のイメージと想定している表面反応について図4に示した。表面修飾前のCHA型ゼオライト膜と表面修飾後の膜について、 CO_2 、水素、窒素、 CH_4 の各ガスの0.1 MPaG、 50°C でのパーミアンスを測定した結果をもとに、水素／窒素、 CO_2 ／窒素、水素／ CH_4 についての表面修飾前後でのCHA膜のパーミアンス比を図5に示した。水素／窒素のパーミアンス比は、6から100近くまで大きく増加した。同様に、 CO_2 ／窒素、水素／ CH_4 のパーミアンス比についても大きく上昇しており、表面修飾により、細孔径を制御できたと想定される。

高性能な水素分離膜の開発とともに重要であるのが、光触媒により水から生成した水素／酸素=2/1の

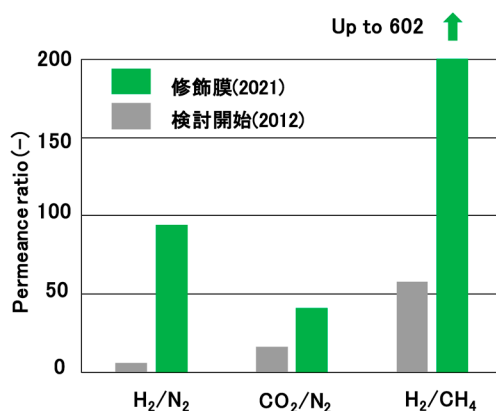


図5. 表面修飾前後のガスパーミアンス比

爆鳴気から水素を安全に効率よく分離するための分離膜モジュールの設計である。しかし、水素酸素混合ガスの爆発安全性については、これまで十分な知見が存在しない。そこで水素酸素混合ガスの温度、圧力等の様々な条件において、どのような場合に爆発が生じるのか、あるいは爆発が生じても消炎させることができるのかなどについての基礎データを取得することが重要である。そのため、人工光合成プロジェクトでは、爆発安全性評価装置を作製し、上記の基礎データを取得した。また、産業技術総合研究所安全科学研究部門爆発利用・産業保安研究グループとの共同研究により、安全対策が完備されている設備を利用することで、水素／酸素混合ガスを用いた、よりプロセスに適合した爆発危険性評価試験に基づくデータを取得している。これらの基礎データをもとに、安全な分離膜モジュールの設計を進めた。そのようにして三菱ケミカルの研究所内においても、安全に水素／酸素混合ガスの分離実験ができる装置を作

成し、実際に水素／酸素混合ガス分離実験を行った。その結果、水素／酸素=2/1の混合ガスから修飾ゼオライト膜を用いることにより、透過水素濃度は96%を超え、爆発範囲をはずすことができ、また水素回収率も目標の90%を十分に超えることができた。

5. おわりに

気温上昇を抑制するためのカーボンニュートラルの重要性について、IPCCやIEAの資料をもとに説明し、温室効果ガス削減のためのCO₂リサイクル社会の実現において、ゼオライトの持つ様々な機能がCO₂の分離、回収、有効利用の点で非常に重要な役割を果たす可能性があることを示した。しかし、NEZシナリオを達成するための技術はまだまだ開発段階で、これからの発展にかかっていると言われている。したがって、ゼオライトを含め、他の種々の技術についてもまさにこれからが正念場であり、今からの頑張りが地球の将来を左右すると言っても過言ではないと思われる。その点で、研究者ひとり

ひとりが未来を想像しながら、ゼオライトはもちろん、他の技術についても果敢に挑戦して多くのブレークスルーを成し遂げていくことを心から期待する。

参考文献

- 1) G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2636 (2005).
- 2) G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. Surya Prakash, *J. Org. Chem.*, **74**, 487 (2009).
- 3) V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, S. Fendt, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 3207 (2020).
- 4) N. Sakamoto, ポスター発表, TOCAT8, P1175 (2018).
- 5) N. J. Azhari, N. Nurdini, S. Mardiana, T. Ilmi, A. T. N. Fajar, I. G. B. N. Makertihartha, S. Subagio, G. T. M. Kadja, *J. CO₂ Utilization*, **59**, 101969 (2022).
- 6) J. Li, Y. He, L. Tan, P. Zhang, X. Peng, A. Oruganti, G. Yang, H. Abe, Y. Wang, N. Tsubaki, *Nat. Catal.*, **1**, 787 (2018).
- 7) H. Yuan, C. Li, R. Shan, J. Zhang, Y. Wu, Y. Chen, *Fuel Process. Technol.*, **238**, 107531 (2022).
- 8) G. Papanikolaou, D. Chillè, S. Perathoner, G. Centi, M. Migliori, G. Giordano, P. Lanzafam, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **11**, 112330 (2022).

Potential Contribution of Zeolites toward Carbon Neutrality

Takahiko Takewaki

Mitsubishi Chemical Corporation

Intergovernmental Panel on Climate Change is producing the Sixth Assessment Report, which states that it is important to limit the temperature increase to 1.5°C or less and that a drastic reduction of greenhouse gases is necessary to achieve this goal, and specific reduction targets have been set. In Japan, the 2050 Carbon Neutral Declaration has been issued and various measures are being implemented. In order to realize a carbon-neutral society, the development and combination of many technologies will be important, and zeolites may be able to contribute to the realization of such a society by taking advantage of their various functions. This paper outlines the roadmap for the realization of a carbon-neutral society, explains the specific role that zeolites should play in realizing a CO₂ recycling society, and briefly introduces examples of RD that the authors are conducting to reduce CO₂ emissions. I would like to encourage researchers to become aware of the issues and take up challenges in this field.

Key words: zeolite, climate change, greenhouse gases, CO₂ separation, CCUS

《 解 説 》

メソポーラスゼオライト合成研究における
細孔構造制御の展望松野敬成^{*,**}・高岡滉平^{*}・黒田一幸^{*,**}・下嶋 敦^{*,**}

本稿ではメソポーラスゼオライトの細孔構造を精密に制御する合成法に焦点をあてて従来法と近年の発展について紹介し、その課題を明らかにしたうえで最近我々が取り組んでいるナノ多孔質金属酸化物を鑄型とする合成法についても紹介する。ゼオライト中にメソ細孔構造を精密に作り込むことは触媒・吸着性能を向上させるうえで重要であり、ごく最近では金属酸化物との複合触媒においてもナノ構造制御の重要性が示されている。多孔質炭素を鑄型に用いることで細孔径と構造規則性を制御できることが報告されているが、疎水性の炭素鑄型中でゼオライトを水熱合成することが難しい点が問題であった。そこで、筆者らは比較的親水的な金属酸化物を鑄型に用いるという着想により解決を試みた。その結果、逆オパール構造の多孔質酸化コバルトを鑄型として用いることにより、水熱合成法により鑄型の内部でゼオライト (silicalite-1) を成長させた後、鑄型を除去することで規則的なメソ細孔構造を得ることに成功した。多孔質炭素を鑄型とした場合と比較して、鑄型外部でのゼオライト形成がより抑制されたことが確認された。

キーワード：メソポーラスゼオライト、シリカナノ粒子、金属酸化物、鑄型法、水熱合成法

1. はじめに

ゼオライトに階層的なマクロ・メソ細孔構造を導入して物質の拡散性を高め、触媒活性・吸着性能を向上させる試みは様々行われてきた^{1,2)}。細孔のサイズに応じて物質の拡散性は大きく変化するため、スケールの異なる細孔を作り込むことは特性向上に大きく寄与するため重要である。特に、3次元的に規則的なメソ細孔構造を導入することで物質拡散性の向上³⁾により触媒活性が高まり、拡散経路の短縮によりコーキングの形成も抑制できる⁴⁾。このような利点を有するため細孔構造と拡散性に関する研究⁵⁾がなされているほか、近年では階層構造の設計⁶⁾や白金ナノ粒子を内包したメソポーラスゼオライトのワンポット合成⁷⁾など合成手法の開拓が着実に進ん

でいる。ゼオライトを単独で利用するのではなく、金属⁷⁾や金属酸化物⁸⁾との複合触媒も大きな注目を集めているトピックである。金属酸化物とゼオライトの複合化については、中空ゼオライトの内側が酸化鉄で被覆されたダブルシェル中空構造をもつタンデム触媒がFischer-Tropsch合成 (FTS) において高い選択性を示す⁹⁾ことが最近報告され、触媒のナノ構造制御により反応を制御することの重要性が明らかとなってきた。ゼオライト系材料のナノ構造と物性との相関を明らかにするうえでも、精密な構造制御法の確立が望まれている。ゼオライトの階層的な細孔構造制御に関しては数多くの論文・総説が出版されており、歴史と研究例の詳細については先達のを参照されたい。本稿では、筆者らの観点・興味に基づいて既往の研究を取り上げて紹介する。特にメソポーラスゼオライトの精密合成法について、従来法の特徴と進展を紹介して課題を整理し、複合触媒の構造制御という観点も包含した最近の我々の取り組みについても紹介する。

2. メソポーラスゼオライトの合成

メソポーラスゼオライトの合成方法は (i) 塩基を

受理日：2023年4月1日

*早稲田大学理工学術院先進理工学部応用化学科

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

E-mail: matsuno@aoni.waseda.jp (松野)

shimojima@waseda.jp (下嶋)

**早稲田大学各務記念材料技術研究所

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

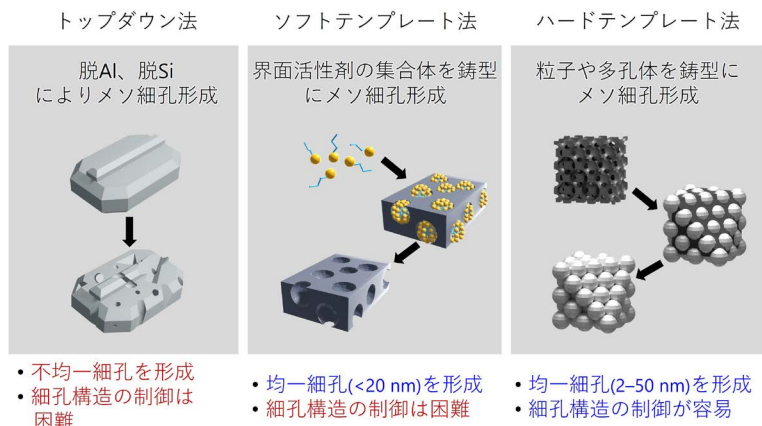


図1. メソポーラスゼオライトの主な合成手法. 参考文献10を基に改変.

用いてエッチングする方法(トップダウン法), (ii) 有機構造規定剤(OSDA)を設計する方法(ソフトテンプレート法), (iii) ナノ粒子やナノ多孔体を鋳型に用いる方法(ハードテンプレート法), の三種類に大別される(図1)。

2.1 トップダウン法とソフトテンプレート法によるメソポーラスゼオライトの合成

トップダウン法では高温の水蒸気と酸, あるいは塩基を用いてゼオライトを溶解させると骨格の不均一な溶解が進行し, 連続的なメソ細孔が生じる^{11,12)}。高温での水蒸気処理とその後の酸処理では, 骨格のAlなどの金属種と酸素の結合を切断して金属種を除去できる。その結果, 欠陥の形成と周囲のゼオライト骨格のアモルファス化を生じつつ, メソ細孔が形成される。簡便にメソ細孔を導入可能な手法であるため工業的にも利用されているものの, 金属種を脱離させる原理上, ゼオライト骨格中の金属種の存在比率も変化してしまうため, 触媒作用にも変化が生じる。一方で塩基性水溶液を用いる方法はSi-O-Si結合を切断することで脱ケイ素により細孔を形成することができ, 粒界や欠陥から反応が進行する。処理条件によって細孔径や空隙率をある程度制御可能であり, 酸処理よりも金属種の溶出が抑制できる。しかし, Alの存在比率によって溶解の進行の仕方が異なるため, Si/Al比が重要となる¹³⁾。Alが多い場合は溶解自体が起こりづらくメソ細孔が発達せず, Alが少ない場合には溶解が進行するため相対的に大きな細孔が形成する。そのため, 処理条件にもよるものの, 結晶内にメソ細孔を形成するために

はSi/Al=25~50程度が望ましいことが報告されている¹⁴⁾。このようなトップダウン法は低コストでメソ孔を導入できるというメリットをもつが, 一方で細孔構造を精密に制御することは困難である。

ソフトテンプレート法はOSDAである第四級アンモニウムカチオンに長鎖のアルキル基などを導入し, ゼオライトの結晶化と分子集合体(ミセル)を鋳型としたメソ細孔の形成という二つの役割をもたせる方法である。このようなミセルテンプレートによるメソポーラスゼオライトの合成は比較的小さいメソ細孔(<10 nm)の形成に有利であり, 均一な細孔の形成が可能である。その細孔構造は2次元的, 3次元的なものが知られており, Ryooらのグループは長鎖(炭素数16)のアルキル基とトリアルコキシシリル基を含むOSDAを設計することで, 第四級アンモニウム基の周囲でMFIゼオライトの結晶化を進行させつつ長鎖アルキル基によるメソ細孔の形成を同時に行うことに成功している¹⁵⁾。作製可能なメソ細孔径は数nm~10 nm程度で比較的均一であるが, 経時変化で細孔径が大きくなることが確認されている。炭素数16のアルキル鎖では10 nmの集合構造の形成は考えにくいいため, 結晶化の進行に伴い数nmのメソ細孔が崩壊して連結し, 大細孔になっている可能性が考えられる。その後, 同グループは二つの第四級アンモニウム基と炭素数22のアルキル鎖を有するOSDAを用いることで層状構造のゼオライトを作り出すことに成功している。厚さ約2 nmのMFIナノシートがアルキル鎖により隔てられたメソ構造体が得られ, 焼成により有機物を除去するこ

とでMFIナノシート間にメソ細孔を有するメソポーラスゼオライトが形成された¹⁶⁾。また、Cheらのグループは第四級アンモニウム基を二つつ長鎖の界面活性剤にアゾベンゼンを導入し、 π - π スタッキングにより異方的に集積させることで、直線的な四角柱状メソチャネルをもつMFIゼオライトの合成を報告している¹⁷⁾。このように界面活性剤の集合構造を制御しつつアンモニウム基の周囲でゼオライト骨格を形成させることで、メソポーラスゼオライトのメソ細孔構造を作り込むことに成功している。さらに、ごく最近、Nairらのグループは両末端にアンモニウムカチオン、中央にビフェニル基をもつ炭素鎖長20以上のOSDAを合成・使用することでゼオライトナノチューブの合成を報告¹⁸⁾している。ゼオライトナノチューブは内側がMFI型、外側がBeta型に類似した構造を取っていると推定されている。以上のメソポーラスゼオライトはいずれも非常に薄い細孔壁(単層~数nm程度)をもち、表面積の増大による転化率の向上が確認されたほか、VesidrylやJasminaldehydeの合成反応¹⁵⁾や分岐鎖を有するポリエチレンのクラッキング¹⁶⁾など比較的大きい分子を用いた触媒反応の進行が確認されている。一方でミセルを鋳型にする方法には制御が難しいファクターもある。低分子量の界面活性剤を用いるため細孔径の幅広い範囲での制御は難しく、制御できるのは数nm程度である。特殊なOSDAの設計・合成技術を要するためコストが大きくなり、また合成可能なゼオライトの構造もほとんどがMFIである。

2.2 ハードテンプレート法による細孔構造が制御されたメソポーラスゼオライトの合成

ハードテンプレート法は細孔構造の精密制御に最も適した方法である。ナノ多孔質炭素の存在下でゼオライトを合成し、焼成により炭素を除去することで鋳型の細孔構造を反映したメソポーラスゼオラ

イトの合成が可能である¹⁹⁾。例えば、Tsapatsisらのグループは球状シリカナノ粒子集積体の細孔構造を転写して作製した直径数十nmの球状細孔をもつ多孔質炭素を鋳型に用いることで、球状ゼオライトが規則配列したような三次元規則的な細孔構造を有するメソポーラスゼオライトを合成している²⁰⁾。このような多孔質炭素鋳型を用いる場合は細孔外部でのゼオライト析出の抑制が重要な課題となる。

ドライゲルコンバージョン(DGC)法は、乾燥ゲルからゼオライトの結晶化が可能であるため、鋳型外部への前駆体の溶出を抑制しやすいという点でメソポーラスゼオライトの合成に適しており、比較的多くの報告がある²⁾。マクロ細孔とメソ細孔を有する階層的な炭素鋳型を用いることにより、マイクロメートルスケールの結晶中で40 nm程度のメソ細孔と90 nm程度のマクロ細孔が規則的に相互連結した階層的なBeta型ゼオライトが得られている。その階層的な細孔構造に基づいて触媒活性の向上や嵩高い分子を用いた反応に有効であることが報告されている⁴⁾。

一方、水熱合成法を適用する場合では合成途中でこまめな洗浄により外部析出物を取り除く必要がある²¹⁾(図2)。具体的には、まず多孔質炭素鋳型をゼオライト前駆体に添加し、低温かつ短時間の水熱合成を行う。鋳型内外でゼオライトの核発生が生じるため、純水洗浄により鋳型外部のゼオライト核を除去する。その後また低温かつ短時間の水熱合成と洗浄を繰り返すことで、鋳型内部で選択的にゼオライトを結晶成長させることができる。このように煩雑な操作が要求されるため、水熱法によりメソ細孔構造が精密に制御されたメソポーラスゼオライトを合成することは容易ではなかった。

筆者らは最近、金属酸化物ナノ多孔体を鋳型に用いて細孔内部でゼオライトを水熱合成することで、メソポーラスゼオライトの合成が可能であることを



図2. 多孔質炭素を鋳型に用いた水熱合成法によるメソポーラスゼオライトの合成と課題。

見出した^{22, 23)}。金属酸化物の存在下でゼオライトを水熱合成した例は少なく、用いる場合でも金属種を骨格に導入する目的で使用される。金属酸化物は強塩基性水溶液中で加熱すると溶解して金属酸塩や金属水酸化物を形成するものも多いため、組成とナノ構造を安定的に保つ必要がある鑄型には適さない。さらに、ゼオライト形成後には簡単に除去できることが望ましいため、両方の要求を満たす必要がある。したがって金属酸化物自体を鑄型にするという着眼点がなかった可能性がある。筆者らの金属酸化物をゼオライト合成の鑄型にするという着想は、シリカを鑄型としてコバルト酸リチウムのナノ多孔体を合成するという全く別の材料系での小さな気づきが基になっている。その検討では石英と酸化コバルトのナノ複合体が生成し、目的の材料を得ることはできなかった。しかし何とか石英を除去して生成した酸化コバルトの分析だけでもできないかと考え、強塩基性条件で加圧・加熱を行ってみたところ、石英だけが選択的に溶解し酸化コバルトはナノ構造が保持されるということが分かった。一方で、酸化コバルトは実験器具にこびりつくことが多々あり、塩酸や硝酸などの強酸で溶解して洗浄できることも知見としてもっていた。これらの経験から酸化コバルトは高い耐塩基性と低い耐酸性を兼ね備えることが記憶に残っており、メソポーラスゼオライトの合成面での課題を整理したときに、強塩基性条件下で水熱合成を行うゼオライト合成の鑄型候補として自然に着想された。

筆者らの検討で、規則的な球状細孔を有する酸化コバルト鑄型を作製し、その細孔中で水熱合成反応を行うことでsilicalite-1を形成させ、最後に酸処理により酸化コバルトを除去することで鑄型の細孔構造を反映したメソポーラスsilicalite-1を得ることができた。酸化コバルト鑄型は球状シリカナノ粒子がface-centered cubic (fcc) 構造に配列したシリカコロイド結晶^{24, 25)}を鑄型に用いて、粒子間隙で酸化コバルトを析出させた後、シリカのみを塩基処理により除去することで作製した。この方法はシリカナノ粒子の粒径を制御することで、数十nm程度の細孔をnm単位で精密にサイズ制御できる利点がある。また、比較のためにシリカコロイド結晶を鑄型として作製した多孔質炭素を鑄型として用いて同様の実験を行った。合成したsilicalite-1の走査型電子顕微鏡

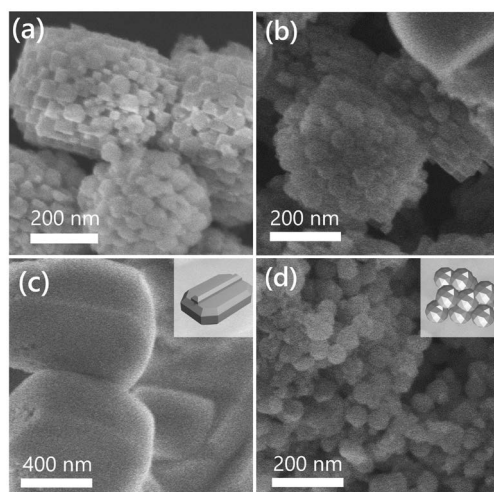


図3. メソポーラス silicalite-1 の電子顕微鏡像：(a) 多孔質酸化コバルト鑄型を使用，(b～d) 多孔質炭素鑄型を使用。

像より、酸化コバルトを鑄型にした場合には細孔構造を精密に転写した規則性メソポーラス構造が確認された(図3a)。一方で、炭素鑄型を用いた場合には、同様の規則性メソポーラス構造(図3b)のほかに、鑄型外部で析出したと考えられるcoffin形状の結晶(図3c)や鑄型内部で連続的に成長せずに不規則に凝集したと考えられるナノ粒子(図3d)が多数観察された(図3)。ナノ粒子の直径は分布があるものの、ほとんどが鑄型の細孔径よりも小さかった。いずれもX線回折パターンからsilicalite-1の形成を確認し、ICP発光分光分析からCoの残存量は定量下限以下であり酸処理による除去を確認した。

上記のようなナノ構造の違いの起源は現在調査中であるものの、鑄型の親水性の違いによると推測している。炭素鑄型を用いた際に外部析出やナノ粒子が形成したことは、前駆ゲルが炭素鑄型との界面積を低減するように析出してゼオライトを形成することを示唆している。炭素鑄型は疎水的な細孔壁からなるため、導入された親水的なゼオライト前駆体は親和性が低く、先行研究²²⁾と同様に鑄型外部での結晶成長が起こりやすかったと考えられる。また、球状細孔の連結部(連結孔)を越えるような連続的な結晶成長が起こりづらく、各球状細孔内で前駆体が孤立して球状ゼオライトナノ粒子が形成した結果、鑄型除去後にナノ粒子の配列が保持されず不規

則な集合体となったと考えられる。これは形成したゼオライトナノ粒子の直径が鋳型細孔径よりも小さいこととも整合する。一方で、酸化コバルト鋳型の表面には水酸基が存在すると考えられ、比較的親水的である。そのため細孔内に導入した前駆体は鋳型中にとどまりやすく、鋳型外部での結晶成長が抑制されたと推定される。また、鋳型表面と前駆体の親和性が高いために前駆体が複数の細孔に渡って析出し、連結孔を越えてケイ酸種が拡散することで連続的な結晶成長が起こりやすい状況にあったと考えられる。

3. おわりに

本稿ではメソポーラスゼオライトの細孔構造を制御する合成手法とその近年の発展、さらに筆者らの最近の研究について取り上げた。ナノ多孔質酸化コバルトを鋳型に用いたメソポーラス silicalite-1 の合成は、従来の炭素鋳型が疎水的であるという問題点を克服した高規則性メソポーラスゼオライトの合成を可能にした。現在本手法の適用可能性についてさらなる検討を進めており、金属酸化物の組成やゼオライトの組成・種類を変更して検討を続けている。また、金属酸化物は単にゼオライトの鋳型として有用であるばかりでなく、鋳型除去前の複合体自体も金属酸化物-ゼオライト複合触媒としての活用が期待できる。近年、BaoらのグループはメソポーラスゼオライトとZnCrOxの複合触媒がFTSにおいて炭素鎖数2~4の炭化水素を選択的に合成できることを報告している²⁶⁾。さらに近年になって、Weckhuysenらのグループは酸化鉄-ZSM-5複合体のナノ構造を制御したタンデム触媒を合成し、FTSにおいて炭素数5以上の比較的長鎖の炭化水素の選択性が向上することを報告した⁹⁾。鉄源を含有する球状炭素粒子の周囲にゼオライトナノ粒子を集積させた後、焼成することにより、内側が酸化鉄、外側がZSM-5からなるダブルシェル構造の直径数百nm程度の中空粒子が得られている。このようなユニークな構造が高い選択性の起源となっており、金属酸化物とゼオライトの複合化およびそのナノ構造制御の重要性が明らかになってきている。しかし、その合成方法は炭素を鋳型にしたゼオライト合成に近いものの、細孔構造や細孔径の制御が難しい。メソポーラスゼオライトの精密な合成技術が活用されることで今後の

発展が期待できる分野といえる。金属酸化物とゼオライトをナノレベルで精密に複合化する技術は複合触媒材料の自在な設計を実現する基礎技術となりうるため、今後の課題として取り組んでいきたい。

謝辞

本稿で取り上げた筆者らの研究成果は共同研究者である小池正和博士、村本奈穂氏、和田宏明教授らの尽力および研究助成資金の支援により得られたものであり、謝意を表します。三菱マテリアル-早稲田大学理工学術院包括協定と、一部JSPS科研費研究活動スタート支援(JP21K20494)による支援を得て実施しました。

参考文献

- 1) K. Na, M. Choi, R. Ryoo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **166**, 3 (2013).
- 2) L.-H. Chen, M.-H. Sun, Z. Wang, W. Yang, Z. Xie, B.-L. Su, *Chem. Rev.*, **120**, 11194 (2020).
- 3) C.-C. Chang, A. R. Teixeira, C. Li, P. J. Dauenhauer, W. Fan, *Langmuir*, **29**, 13943 (2013).
- 4) M.-H. Sun, L.-H. Chen, S. Yu, Y. Li, X.-G. Zhou, Z.-Y. Hu, Y.-H. Sun, Y. Xu, B.-L. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 19582 (2020).
- 5) V. Vattipalli, X. Qi, P. J. Dauenhauer, W. Fan, *Chem. Mater.*, **28**, 7852 (2016).
- 6) H. Peng, T. Dong, S. Yang, H. Chen, Z. Yang, W. Liu, C. He, P. Wu, J. Tian, Y. Peng, X. Chu, D. Wu, T. An, Y. Wang, S. Dai, *Nat. Commun.*, **13**, 295 (2022).
- 7) D. Farrusseng, A. Tuel, *New J. Chem.*, **40**, 3933 (2016).
- 8) F. Jiao, J. Li, X. Pan, J. Xiao, H. Li, H. Ma, M. Wei, Y. Pan, Z. Zhou, M. Li, S. Miao, J. Li, Y. Zhu, D. Xiao, T. He, J. Yang, F. Qi, Q. Fu, X. Bao, *Science*, **351**, 1065 (2016).
- 9) J. Xiao, K. Cheng, X. Xie, M. Wang, S. Xing, Y. Liu, T. Hartman, D. Fu, K. Bossers, M. A. van Huis, A. van Blaaderen, Y. Wang, B. M. Weckhuysen, *Nat. Mater.*, **21**, 572 (2022).
- 10) D. Xu, H. Lv, B. Liu, *Front. Chem.*, **6**, 550 (2018).
- 11) M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Chem. Lett.*, **29**, 882 (2000).
- 12) M. Hartmann, M. Thommes, W. Schwieger, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 2001841 (2021).
- 13) Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chem. Rev.*, **106**, 896 (2006).
- 14) J. C. Groen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13062 (2004).
- 15) M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D.-H. Choi, R. Ryoo, *Nat. Mater.*, **5**, 718 (2006).
- 16) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **461**, 246 (2009).
- 17) X. Shen, W. Mao, Y. Ma, D. Xu, P. Wu, O. Terasaki, L. Han, S. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 724 (2018).
- 18) A. Korde, B. Min, E. Kapaca, O. Knio, I. Nezam, Z. Wang,

- J. Leisen, X. Yin, X. Zhang, D. S. Sholl, X. Zou, T. Willhammar, C. W. Jones, S. Nair, *Science*, **375**, 62 (2022).
- 19) C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7116 (2000).
- 20) W. Fan, M. A. Snyder, S. Kumar, P.-S. Lee, W. C. Yoo, A. V. McCormick, R. L. Penn, A. Stein, M. Tsapatsis, *Nat. Mater.*, **7**, 984 (2008).
- 21) H. Chen, J. Wydra, X. Zhang, P.-S. Lee, Z. Wang, W. Fan, M. Tsapatsis, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 32, 12390 (2011).
- 22) 高岡滉平, 村本奈穂, 松野敬成, 小池正和, 和田宏明, 下嶋 敦, 黒田一幸, 第37回ゼオライト研究発表会, A16 (2021).
- 23) K. Takaoka, T. Matsuno, M. Koike, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima, 5th Euro Asia Zeolite Conference, P1-15 (2023).
- 24) T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13664 (2006).
- 25) K.-M. Choi, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **47**, 10933 (2011).
- 26) F. Jiao, J. Li, X. Pan, J. Xiao, H. Li, H. Ma, M. Wei, Y. Pan, Z. Zhou, M. Li, S. Miao, J. Li, Y. Zhu, D. Xiao, T. He, J. Yang, F. Qi, Q. Fu, X. Bao, *Science*, **351**, 1065 (2016).

Synthesis of Mesoporous Zeolites and the Future Prospects for Controlling the Porous Structure

Takamichi Matsuno^{*,**}, Kohei Takaoka^{*},
Kazuyuki Kuroda^{*,**} and Atsushi Shimojima^{*,**}

^{*}Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Waseda University

^{**}Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University

In this paper, we focus on the conventional synthesis methods of mesoporous zeolites with precisely controlled nanopore structures, and the recent development and challenges are introduced. Then, our new synthetic method using a nanoporous metal oxide as a template is presented. The precise control of mesopore structures of zeolites is crucial to improve the catalytic performances. The importance of nanostructures has also been demonstrated very recently in zeolite-metal oxide mixed catalysts. Previous studies have shown that nanoporous carbon templates are useful for the control of pore size and structural regularity of mesoporous zeolites. However, hydrothermal synthesis of zeolites using hydrophobic carbon templates is often plagued by the zeolite formation outside the template. We attempted to solve this problem by using a relatively hydrophilic metal oxide as a template. When nanoporous cobalt oxide was used as a template, silicalite-1 was preferentially grown inside the template by the hydrothermal synthesis, giving ordered mesoporous zeolite by the template removal. In contrast, when carbon was used as a template, external precipitation and the formation of small nanoparticles occurred under the same conditions.

Key words: mesoporous zeolite, silica nanospheres, metal oxides, templating method, hydrothermal synthesis

《 解 説 》

Flexible MOF が示すゲート吸着挙動を活用した
CO₂ 吸着分離プロセスの検討

平出翔太郎・宮原 稔

カーボンニュートラルの実現に向けてCO₂排出量の削減や再生可能エネルギーの活用が進んでいるが、これらの取り組みだけでは限界があり、CO₂回収技術の開発が必須とされている。そのため吸収・膜・吸着の各分野で研究開発が白熱しているが、特に吸着分野においては骨格構造に柔軟性を有する金属有機構造体 (Flexible MOF) が注目を集めている。Flexible MOF はある閾値の圧力において構造変形を伴うステップ状の吸着挙動 (ゲート吸着) を示す。このステップ状の吸着量増減からは吸着成分の脱着回収が容易であり、かつ、転移の閾圧はガス種に依存することからガス選択性も高い。さらには、構造転移熱によって吸着熱を一部相殺する「自己熱補償能」により、温度非制御下で操作される圧力スイング吸着 (PSA) プロセスにおいても、温度上昇による吸着性能低下を最小限に留めることができる。従来材にはないこれらの特性が相乗的に作用することで、既往の吸着分離を凌駕する革新的なプロセスとなることが期待されている。本解説では、Flexible MOF の一種である ELM-11 を対象とした筆者らの研究成果に基づき、Flexible MOF を用いたCO₂吸着分離プロセスの可能性について紹介する。

キーワード：金属有機構造体、ゲート吸着、圧力スイング吸着、カーボンニュートラル、自己熱補償能

1. はじめに

2050年に正味のCO₂排出量ゼロを達成するためには、2035年に40億トン/年、2050年には76億トン/年のCO₂回収が必要¹⁾と言われており、吸収・膜・吸着の各分野で研究開発が白熱している。特に吸着分野においては、多孔性配位錯体 (Metal-Organic Frameworks: MOFs) の細孔設計性の高さに着目した研究が盛んであり、例えば、CO₂吸着に有利な官能基を導入することで機能向上を狙う報告がなされている²⁾。しかし、既存の材料をより良いものへと改善していく方策では、期待できる性能向上は限定的であり、革新的な成果には繋がりにくい。そのため我々は、MOFの中でも骨格構造に柔軟性を有し、従来の吸着剤とは根本的に異なる挙動を示すソフト多孔性錯体 (Flexible MOF) に着目してきた。例えば、代表的なFlexible MOFであるELM-11³⁾ ([Cu

(BF₄)₂(4,4'-bipyridine)₂]_n) は、真空下ではシート状の骨格が密に積層した構造 (closed構造) を有しており、そこにガス分子が侵入可能な空間は存在していない。しかし、CO₂圧力が上昇すると、ELM-11は積層間隔を広げることで細孔を形成しCO₂分子を取り込む (open構造)。この変化はある閾値の圧力を境に突発的に生じるため、結果的に図1のようなステップ状の吸着等温線が得られる。このあたかも細孔への「門」が開いたかのような様相を擬え、この現象は「ゲート吸着」と呼ばれている。ゲート吸着現象の工業的価値は高く、例えばゲート吸着が生じる圧力 (ゲート圧) 近傍では、僅かな圧力変動でも吸脱着量変化 (ワーキングキャパシティ) を大きく取ることができる。また、ゲート圧は吸着ガス種に依存することから高い選択率が期待される。さらには、骨格構造の変形は系に不安定化をもたらすことから吸熱的に作用する。すなわち、ゲート吸着においては吸着熱の一部が構造変形による吸熱によって相殺され、正味の熱量が低減される。一般に、吸着／脱着熱に伴う系の温度変化は吸脱着性能を著しく悪化させることから、この自己熱補償能はFlexible MOFの大きな魅力の一つである。

受理日：2023年4月11日

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

E-mail: hiraide@cheme.kyoto-u.ac.jp

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

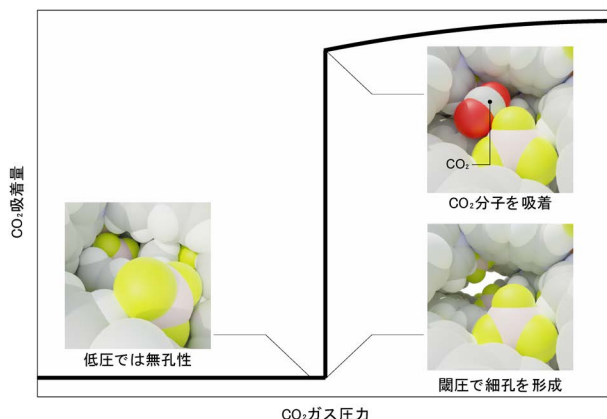


図1. ゲート吸着挙動の概念図

本稿ではELM-11を対象とした筆者らの研究成果に基づき、Flexible MOFを用いたCO₂吸着分離プロセスの可能性について紹介する。まずは、自己熱補償能についての熱力学理論を解説し、ELM-11のCO₂吸着において正味の吸着熱が本来よりも約40%低減されることを示す。次に「構造変形を伴う吸着」という直感的には遅そうな吸着過程が実は驚くほどに速いという興味深い結果を紹介する。また、剛直な吸着剤の代表としてHKUST-1と呼ばれるMOFとELM-11との吸着性能を比較し、ELM-11は自己熱補償能により断熱条件においても高い性能を維持できることを示す。最後に、Flexible MOFを用いた吸着分離プロセスにおける問題点とその解決策について議論した後に、ELM-11を用いた圧力スイング吸着(PSA)プロセスの試算結果を述べる。

2. 自己熱補償能

2.1 ゲート吸着の熱力学

Coudertら⁴⁾によると、closed構造から吸着分子を包摂したopen構造への変形に伴う自由エネルギー変化 $\Delta\Omega_{os}$ は次式のように表される。

$$\Delta\Omega_{os}(P, T) = \Delta F_{host}(T) + \Omega_{guest}(P, T)$$

ここで P は圧力、 T は温度、 ΔF_{host} はホスト(骨格構造)の変形によるヘルムホルツの自由エネルギー変化であり、 Ω_{guest} はopen構造にゲスト(ガス分子)が吸着することによるグランドポテンシャルである。このとき、ゲート吸着は $\Delta\Omega_{os}=0$ 、すなわち構造変形による不安定の寄与 ΔF_{host} と分子吸着による安定

化の寄与 Ω_{guest} が均衡する圧力(P_{gate})で生じる平衡転移現象と説明される。また、 ΔF_{host} は熱力学諸式より、

$$\Delta F_{host} = \Delta U_{host} - T\Delta S_{host}$$

と書き下せる。ここで、 ΔU_{host} および ΔS_{host} は、それぞれホストの内部エネルギーおよびエントロピー変化である。 ΔU_{host} は構造変形に伴う熱量変化に相当し、open構造に対する吸着熱を Q (発熱を正にとる)とすると、ゲート吸着に伴う正味の発熱量 Q' は、

$$Q' = Q - \Delta U_{host}$$

と書ける。すなわち、open構造とガス分子は本来 Q だけ発熱する程度の親和性によって吸着しているにも関わらず、実際の熱量は ΔU_{host} の分だけ相殺されることを意味する。この相殺率を、熱補償効率

$$e = (Q - Q')/Q = \Delta U_{host}/Q$$

と定義する。

2.2 ELM-11の自己熱補償能評価⁵⁾

筆者らはこれまでに、実験と分子シミュレーションを組み合わせた手法により、CO₂ゲート吸着におけるELM-11の ΔU_{host} が30.6 kJ/mol-MU*¹であることを明らかにしている^{6,7)}。また、open構造に対する吸着シミュレーションにより、CO₂の理論吸着量および本来生じるべき吸着熱が、それぞれ1.996 mol-CO₂/mol-MUおよび40.8 kJ/mol-CO₂であることを見出している。つまり、吸着に伴うELM-11あたりの発熱量 Q は81.4 kJ/mol-MUである。この

一部が ΔU_{host} によって相殺されるため、ゲート吸着における正味の発熱量 Q' は 50.8 kJ/mol-MU となる。このとき、熱補償効率 e は 37.6% であり、実に 4 割近く吸着熱が低減されていることがわかった。ここで、正味の発熱量 Q' を CO_2 あたりに換算し直すと 25.4 kJ/mol- CO_2 であり、これは CO_2 の昇華熱と同程度である。つまり、open 構造と CO_2 との間には 40.8 kJ/mol- CO_2 の発熱を伴うほどに強力な相互作用が存在しているにも関わらず、実際にはバルクの CO_2 分子間の相互作用程度の熱量しか発生しないということになる。これは、系内の温度上昇、およびそれによる吸着性能の低下を最小限に抑えたい PSA プロセスにおいて非常に有利な性質である。

3. 構造転移速度⁸⁾

ゲート吸着における構造転移速度を解析するために、SPring-8 の BL02B2 ビームラインにおいて時分割の粉末 X 線回折パターン (XRD) を測定した。図 2 は真空中から所定の圧力の CO_2 を一気に導入した際の ELM-11 の XRD を 1 秒おきに測定した結果である。ガス導入直後から closed 構造に帰属するピーク強度の低下と open 構造に帰属するピークの発現が確認されており、約 10 秒で open 構造の XRD へと完全に変化することがわかった。また、図 3 は open 構造の 002 面 (6.1°) に対応するピーク強度から構造転移率 α を抽出した結果であり、この時間変化は結晶学でよく用いられる Kolmogrov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) 式、

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$$

*1 mol-MU は monomer unit ($\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(4,4'\text{-bipyridine})_2$) あたりのモル数を意味する。通常、単位量の MOF を表すときには重量あたりもしくはモルあたりが使用され、前者は吸着実験などの工学的な用途で、後者は量論を意識したい結晶学や理論計算をはじめとした理学的な用途で用いられることが多い。重量あたりは一意に定まるが、モルあたりについては基準を定義する必要がある。モノマーユニット (mol-MU)、金属数 (mol-Cu)、ユニットセル (mol-uc) などがよく使われるが、定義が曖昧な論文も見受けられるので注意が必要である。また、mol-uc は筆者にとっては使いやすいものの、読者にユニットセルの知識 (ユニットセルに含まれるモノマー数) を強要する単位であるため避けるべきである。

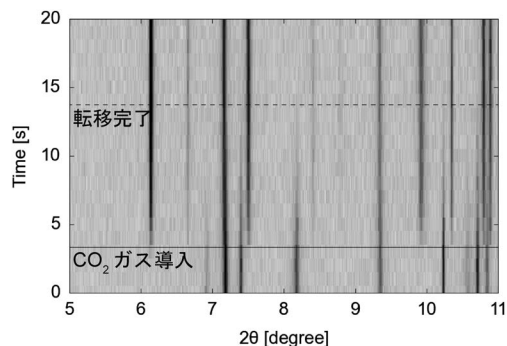


図 2. 時分割 in situ XRD の測定結果

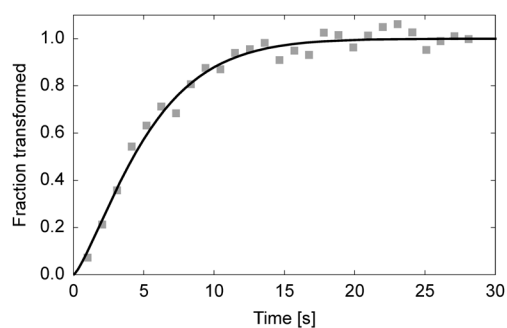


図 3. 構造転移率の経時変化

で良好に表現されることが明らかとなった。ここで、 k は速度定数であり、 n は構造転移の次元に関連するパラメータである。また、同様の測定を種々の温度と圧力について実施したところ、速度定数 k は、

$$k(P, T) = k_0 \{P - P_{\text{gate}}(T)\}$$

とモデル化できることがわかった。ここで $k_0 = 12.0 \text{ s}^{-1/n} \text{ MPa}^{-1}$ であり、ELM-11 の P_{gate} は種々の温度における吸着等温線に対するフィッティングから

$$\ln P_{\text{gate}} [\text{kPa}] = -3064.5/T [\text{K}] + 14.683$$

である。つまり、速度定数はゲート圧 P_{gate} と現在のガス圧力 P の差に比例し、その温度依存性は P_{gate} の温度依存性を反映しているということがわかった。この事実に基づけば、例えば後述のような埋立地ガスからの CO_2 分離を想定すると、室温下において 95% の ELM-11 がゲート吸着を完了するのに要する時間はわずか 1.5 秒ということになる。これは、PSA における 1 サイクルの時間を短くすることで性能向上を狙う rapid PSA⁹⁾ の利用も期待できる吸着

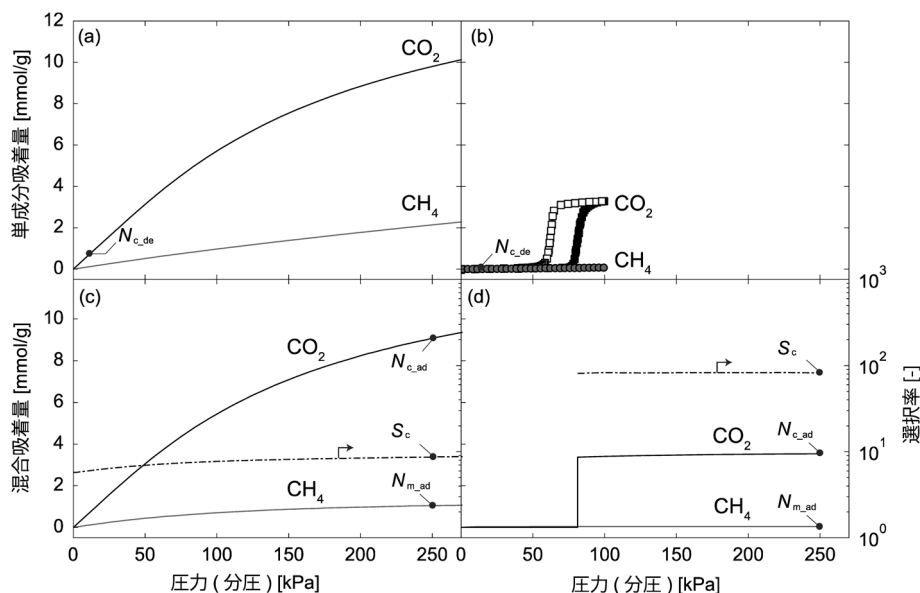


図4. (a) HKUST-1 および (b) ELM-11 における $\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_4$ の単成分吸着等温線 (298 K), (c) HKUST-1 および (d) ELM-11 における CO_2/CH_4 混合ガス吸着等温線 (298 K), 混合吸着等温線の横軸は CO_2 分圧

応答性である。

4. HKUST-1 と ELM-11 の吸着性能比較⁸⁾

評価の対象系として埋立地ガスからの CO_2 分離 (500 kPa の $\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 1 : 1$ 混合ガス) を想定し、以下の4つの工程からなる PSA 操作を考えた。① 500 kPa における原料ガス ($\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 1 : 1$) の供給・吸着工程, ② 250 kPa への塔内減圧および純 CO_2 ガスによる洗浄工程, ③ 15 kPa での脱着工程, ④ 15 kPa の純 CH_4 ガスによるパージ工程。このプロセスについて、以下の4つの吸着性能について評価を行った。

- 1) CO_2 吸着量: $N_{c,ad}$
- 2) CO_2 選択率: $S_c = N_{c,ad}/N_{m,ad}$
- 3) ワーキングキャパシティ: $\Delta N_c = N_{c,ad} - N_{c,de}$
- 4) 脱着回収率: $R = \Delta N_c/N_{c,ad}$

ここで、 $N_{i,j}$ は工程 j (ad: 吸着, de: 脱着) における成分 i (c: CO_2 , m: CH_4) の吸着量である。以上の条件に基づき、既存の吸着剤の中で埋立地ガス分離に最も有用と試算されている¹⁰⁾ HKUST-1 と ELM-11 の吸着性能を比較した。

4.1 等温過程における吸着性能評価

まずは、理想的な条件である等温過程 (298 K) での吸着性能を比較した。図4は CO_2 と CH_4 の単成分吸着等温線 (a: HKUST-1, b: ELM-11) および混合吸

着等温線 (c: HKUST-1, d: ELM-11) である。ここで、HKUST-1 の単成分吸着量は既報の Virial-Langmuir 式¹¹⁾ により算出し、混合吸着量は Ideal adsorbed solution theory (IAST)¹²⁾ に基づき評価した。一方 ELM-11 は単成分については実測値のみを表示しており、混合吸着については分子シミュレーションにより算出した結果を示している。HKUST-1 の吸着工程 (CO_2 分圧 250 kPa) における CO_2 吸着量 ($N_{c,ad}$) は 9.08 mmol/g であり、ELM-11 (3.53 mmol/g) の 2.6 倍であった。これは、HKUST-1 がその骨格構造に大きな細孔空間を有しているためである。一方で、ELM-11 は構造柔軟性により、 CO_2 分子に適した細孔場を形成しており、 CO_2 選択率 (S_c) は HKUST-1 の 9.5 倍にも及ぶことがわかった。さらに、脱着工程 (CO_2 15 kPa) において ELM-11 は無孔性の閉構造となり吸着量が完全にゼロとなるため、脱着回収率 (R) は最大値である 100% となった。以上をまとめると表1のようになり、ELM-11 は S_c および R で HKUST-1 に勝るものの、細孔容量に依存する $N_{c,ad}$ や ΔN_c といった基準では劣ることがわかった。

4.2 断熱過程における吸着性能評価

4.1 の評価は等温過程という理想条件での結果である。一方で、PSA を始めとする多くの実プロセスにおいて系の温度は成り行きであり、吸着/脱着熱

表1. HKUST-1 および ELM-11 の等温条件および断熱条件での性能比較

	等温条件		断熱条件	
	HKUST-1	ELM-11	HKUST-1	ELM-11
$N_{c,ad}$ [mmol/g]	9.08	3.53	2.00	1.68
S_c [-]	8.67	82.3	3.64	40.0
ΔN_c [mmol/g]	8.13	3.53	1.41	1.68
R [%]	89.6	100	70.2	100

に伴い装置内の吸着剤温度は変化する。特に、 CO_2 分離のように処理流量が大きい場合は塔径を大きくせざるを得ず、系内はほぼ断熱状態になると予想される。そこで、より現実的な評価として、吸脱着によって生じる熱量変化が全て吸着剤の温度変化に費やされると仮定した断熱過程における吸着性能を評価した。まず、HKUST-1 について吸着・リンス・脱着・パージ工程の圧力条件である CO_2/CH_4 混合ガス 500 kPa・ CO_2 250 kPa・ CO_2 15 kPa・ CH_4 15 kPa における積分吸着熱を温度に対してプロットしたものを図 5a に示す。ここで、実線と二点鎖線の交点である点 A (298 K) より、500 kPa の CO_2/CH_4 混合ガスを吸着させる工程を考えると、等温過程であれば 298 K における破線の値である 254 J/g の熱が吸着により発生することがわかる。この発熱は、等温過程では系外(熱浴)へと排出されるが、断熱過程では系の温度上昇に使用される。ここで、吸着剤の温度変化と熱量の関係は、比熱を温度に対して積分したエンタルピー線(実線)で与えられることから、この実線と吸着熱を示す破線の交点 B が断熱吸着工程において系が行き着く状態である。同様に、点 B からのリンス工程では、系は一点鎖線と実線の交点である点 C に至るはずであり、その後、脱着工程で点 D に到達し、パージ工程によって点 A の状態へと戻る。すなわち、断熱過程の吸着性能は、吸着工程終了時の状態 B (370 K) における $N_{c,ad}$ と S_c 、また、状態 B と脱着工程終了時の状態 D (313 K) の差から定まる ΔN_c と R によって決定される。

ELM-11 についても同様に解析すると、図 5b のような結果が得られた。ここで、335 K 付近で破線 (CO_2/CH_4 混合ガス 500 kPa) と一点鎖線 (CO_2 250 kPa) に見られるステップ状の変化はゲート吸着に起因するものであり、これらの値は自己熱補償能により $\Delta U_{\text{host}} = 30.6 \text{ kJ/mol-MU}$ (55.7 J/g) の分だけ低

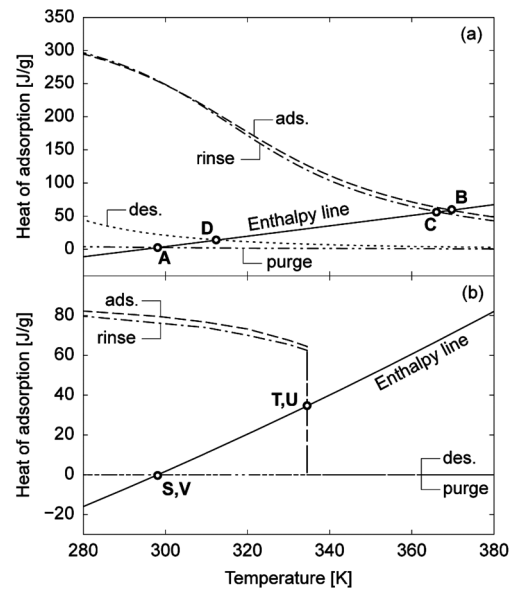


図5. (a) HKUST-1 および (b) ELM-11 における 4 工程の操作圧力条件での積分吸着熱と系のエンタルピー線

減されている。今、点 S (298 K) からの吸着過程を考えると、系は実線と破線の交点 T (335 K) に至る。このとき、点 T はゲート吸着による垂線を内分しているが、これは内分比に対応する 54% の ELM-11 粒子のみがゲート吸着を生ずることで、系全体として熱収支を満たした状態にあると解釈できる。続いてリンス工程により系は点 U へと遷移するが、この操作は系の温度に影響を及ぼしていない。その後、15 kPa での脱着により系は点 V へと移動するが、このとき全ての吸着分子は脱着された状態にある。すなわち、ELM-11 にパージ工程 (点 V→S) は必要とされず、プロセスの簡略化の可能性を示唆している。

以上の結果を表 1 にまとめる。等温過程のときとは異なり、ELM-11 の $N_{c,ad}$ (1.68 mmol/g) は HKUST-1 (2.00 mmol/g) とほぼ同程度であり、 ΔN_c に関しては HKUST-1 (1.41 mmol/g) を上回る結果となった (1.68 mmol/g)。また、 S_c については ELM-11 (40.0) および HKUST-1 (3.64) とともに等温過程よりも低下しているが、ELM-11 は依然として高い値を維持している。さらに ELM-11 の R については、等温過程と変わらず 100% であった。このように、HKUST-1 は自身の吸着/脱着熱による温度変化の結果、吸着等温線から期待されるほどの性能は発揮されてい

い一方で、ELM-11では自己熱補償能が有利に働くことで、実プロセスを想定した断熱過程でも優れた吸着性能を示すことが明らかとなった。

5. Flexible MOF を用いた PSA プロセス⁸⁾

5.1 Slipping-off とその解決策

4.においてはPSAに重要な4つの吸着性能について評価したが、本章ではさらに踏み込み、これらを吸着分離プロセスの処理能力として集約した比較を行う。しかしその前に、Flexible MOFを用いた吸着分離プロセスにおけるある問題点について言及する。上述の通り、Flexible MOFが示すゲート吸着は、閾値となるゲート圧になるまでは吸着が生じ得ないステップ状の挙動である。この事実は、理想的な脱着回収率 R の要因であると同時に、原料ガス中の吸着質の分圧をゲート圧以下に下げることができないことも意味している。すなわち、埋地地ガス分離の場合、製品である CH_4 ガスにゲート圧に応じた濃度の CO_2 が混入してしまうことになる。実際に、図6aに示す通りELM-11について CO_2/CH_4 混合ガスの破過曲線(全圧200 kPa, 温度273 K)を測定したところ、273 Kにおける CO_2 ゲート圧33 kPaと全圧200 kPaの比にあたる0.165のモル分率で CO_2 がカラムから流出していることが確認された。“Slipping-off”と呼ばれるこの現象は、2012年にHorikeら¹³⁾が報告して以降、有効な解決策が見出されていなかった。

この問題を解決すべく、筆者らは図7aに示すような二段式の吸着カラムを考案した。これは、Slipping-offで漏出してしまふ微量の吸着ガスを少量の従来型吸着剤によって除去するという着想によるものである。実際に、先程と同条件において、ELM-11の後方に少量のHKUST-1を充填した吸着カラムの破過曲線を測定すると、カラム出口から純 CH_4 ガスが得られることが確認できている(図6b)。

5.2 PSA プロセス性能の試算

このELM-11とHKUST-1からなる二段式カラムとHKUST-1のみを充填した従来型カラムについて、規定量 F の CH_4 製品ガスを得るために必要な吸着塔サイズ(すなわち吸着剤量)および原料流量を評価した結果が図7bである。その結果、提案プロセスは二塔からなる冗長なシステムであるにも関わらず、従来型プロセスより全体で69%も小型化可能であることがわかった。また、ELM-11の優れた吸

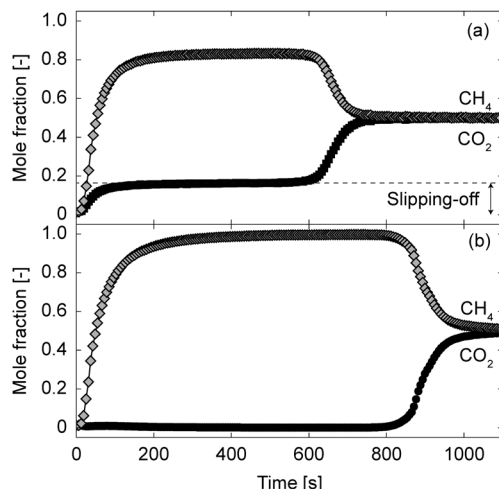


図6. (a) ELM-11 カラムおよび (b) ELM-11 + HKUST-1 二段式カラムにおける CO_2/CH_4 破過曲線

着特性は原料流量により如実に現れていることがわかった。すなわち、流量 F の純 CH_4 ガスを得るのに必要な原料ガス($\text{CO}_2:\text{CH}_4=1:1$)の量論的な最小流量は $2F$ であるが、提案プロセスが要する余剰原料は最小流量の20%弱で済むことがわかった。これは従来プロセスが必要とする余剰原料のわずか9%である。このように4.で求めた4つの吸着性能が吸着分離プロセスの処理能力として集約されることで、Flexible MOFを用いたPSAプロセスが非常に有望であることが明らかとなった。

6. おわりに

本稿では、Flexible MOFを用いた CO_2 吸着分離プロセスの可能性について、ELM-11に対する一連の研究成果を例に紹介した。Flexible MOFが有する自己熱補償能は吸着分離プロセスにおいて有効であり、ELM-11は断熱過程においても等温環境と遜色ない性能を発揮することが可能である。一方で、等温線に基づくラフなスクリーニングから有望視されていたHKUST-1は、実プロセスを想定した断熱条件においては吸着熱による性能低下が著しく、結果としてELM-11の方が優れたパフォーマンスを示すことがわかった。また、Flexible MOFの欠点であるSlipping-off問題は、単純ながらも二段式吸着カラムによって解決が可能であり、その冗長さを加味しても従来プロセスよりもはるかに高効率であることを示した。

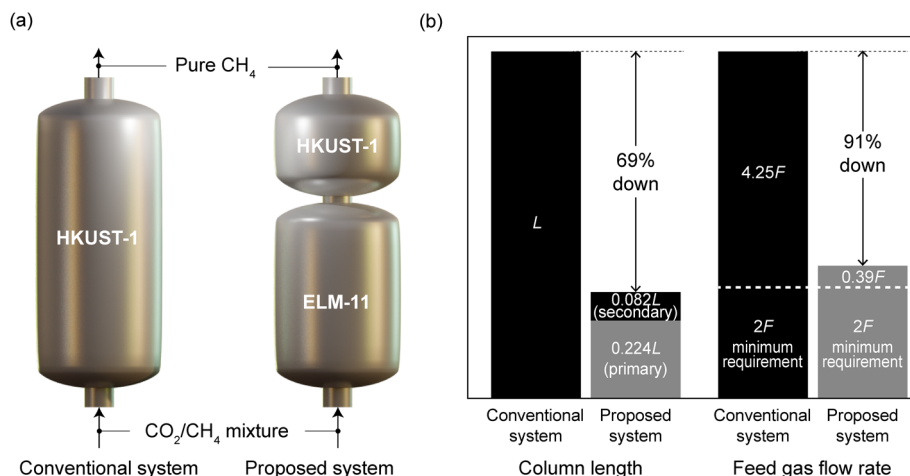


図7. Slipping-off問題を解決するための二段式カラムの(a)模式図と(b)従来プロセスとの性能比較

最後に、実用化までの課題について簡単に述べる。まず、5.で述べた計算結果は理想的な仮定が多く、より正確な評価のためには塔内の吸着量・温度分布を顕に考えた非等温吸着カラムモデルによるプロセスシミュレーションが必須である。しかし、これを実施するためには破過曲線測定とその解析による各種物質・熱移動係数の算出が必須であり、Flexible MOFの大量合成と賦形が最初の課題となる。幸い、Flexible MOFは基本的に金属イオンと有機配位子を混ぜるだけで自己集積的に形成される材料であるためスケールアップは比較的容易であるが、賦形に関しては注意が必要である。例えば、ELM-11を単に高分子バインダーでペレット化すると、バインダーからの応力により構造転移が阻害され、ゲート吸着における特徴的なステップ形状が緩慢になる問題を筆者らは報告している¹⁴⁾。この問題についてはすでに有効な解決策を見出しており、近いうちに報告できる見込みである。

また、二段式カラムならではの操作論についても議論が必要である。特に、前述の通りFlexible MOFを詰めたカラムではパージ工程が不要であることから、ゲート型と従来型のカラムの間に多方向バルブを導入することでカラムごとに独立した操作を可能とすればさらなる効率化が期待できる。

他にも、金銭的コストの解決や耐水性の向上をはじめとして、解決すべき課題は多数存在するが、

Flexible MOFは吸着分離プロセスに革新をもたらす材料であると筆者らは期待している。

参考文献

- 1) IEA, Net Zero by 2050, IEA, Paris (2021), <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>.
- 2) Gaikwad, S., Kim, Y., Gaikwad, R., Han, S., *J. Environ. Chem.*, **9**, 105523 (2021).
- 3) Kondo, A., Noguchi, H., Ohnishi, S., Kajiro, H., Tohdoh, A., Hattori, Y., Xu, W.-C., Tanaka, H., Kanoh, H., Kaneko, K., *Nano Lett.*, **6**, 2581 (2006).
- 4) Coudert, F.-X., Jeffroy, M., Fuchs, A. H., Boutin, A., Mellot-Draznieks, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14294 (2008).
- 5) Hiraide, S., Tanaka, H., Ishikawa, N., Miyahara, M. T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 41066 (2017).
- 6) Tanaka, H., Hiraide, S., Kondo, A., Miyahara, M. T., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11533 (2015).
- 7) Hiraide, S., Tanaka, H., Miyahara, M. T., *Dalton Trans.*, **45**, 4193 (2016).
- 8) Hiraide, S., Sakanaka, Y., Kajiro, H., Kawaguchi, S., Miyahara, M. T., Tanaka, H., *Nat. Commun.*, **11**, 3867 (2020).
- 9) Lopes, F. V. S., Grande, C. A., Rodrigues, A. E., *Fuel*, **93**, 510 (2012).
- 10) Bae, Y.-S., Snurr, R. Q., *Angew. Chemie Int. Ed.*, **50**, 11586 (2011).
- 11) Chowdhury, P., Mekala, S., Dreisbach, F., Gumma, S., *Microporous Mesoporous Mater.* **152**, 246 (2012).
- 12) Myers, A. L., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **11**, 121 (1965).
- 13) Horike, S., Inubushi, Y., Hori, T., Fukushima, T., Kitagawa, S., *Chem. Sci.*, **3**, 116 (2012).
- 14) Hiraide, S., Arima, H., Tanaka, H., Miyahara, M. T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 30213 (2021).

CO₂ Adsorption Separation Processes Using Flexible Metal–Organic Frameworks Exhibiting Gate Opening Behavior

Shotaro Hiraide and Minoru T. Miyahara

Department of Chemical Engineering, Kyoto University

To achieve carbon neutrality, progress is being made in reducing CO₂ emissions and using renewable energy, but these efforts alone have limitations. Therefore, the development of CO₂ capture technology is essential. In this regard, intensive research and development is being carried out in the fields of absorption, membranes and adsorption, with particular attention being paid to flexible metal–organic frameworks (MOFs) that have structural flexibility. Flexible MOFs exhibit a stepwise adsorption behavior (gate opening) with structural deformation at a certain threshold pressure. The stepwise change in adsorbed amount facilitates easy recovery of adsorbents, and the gas-specific transition pressure induces high gas selectivity. In addition, the “intrinsic thermal management capability,” which offsets the heat of adsorption with the heat of structural transition, makes it possible to minimize the degradation of adsorption performance due to temperature rise in pressure swing adsorption (PSA) processes operated under temperature uncontrolled conditions. These unique properties, not found in conventional materials, synergistically contribute to an innovative process that outperforms previous adsorption separations. In this commentary, we introduce the potential of CO₂ adsorption separation processes using flexible MOFs based on our research results of ELM-11.

Key words: metal–organic frameworks, gate opening, pressure swing adsorption, carbon neutrality, intrinsic thermal management

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

ゼオライトの高耐熱化と自動車排ガス触媒への利用

遠藤慶徳*・西川 丞**・後藤秀和***・小笠原正剛****

ガソリン自動車に搭載される三元触媒は、排ガス規制の厳格化とともにその性能を確実に向上させてきた。しかしながら、エンジン始動直後は、触媒が活性化していないことから、性能向上の寄与は薄れ、大部分の排ガス成分は浄化されずに放出される。その中でも、光化学スモッグの主要因となる炭化水素化合物 (HC) や窒素酸化物 (NO_x) は、その排出量が厳しく規制されていることから、始動直後の排出低減が、今後の触媒開発の重要な鍵となる。ゼオライトを有する HC トラップ触媒は、始動直後の HC 低減に有効な触媒として注目され、2000 年頃には実用化もされている。しかしながら、それらはシステム開発を主体とした実用化であり、既存システムへの適用を目的としたゼオライトの耐熱性向上や機能性向上という点には及んでいなかった。近年、筆者らはジルコニウムやリン修飾によってゼオライトの耐熱性が大きく向上することを見出し、得られた高耐熱性ゼオライトが既存システムにて効果を発現すること報告した。本解説では、高耐熱性ゼオライトの HC トラップ触媒としての性能を紹介し、NMR を中心とした解析結果から耐熱性と機能性発現のメカニズムについて説明する。

キーワード：排ガス浄化触媒、ゼオライト、高耐熱性、HC 吸着触媒、冷間始動排ガス

1. 緒言

現代における自動車は日常生活で欠かすことのできない移動手段の一つである。1900 年代初めに量産化が確立されて以降、燃料製造技術や道路整備が進んだこともあり、今や世界中に普及している。とくに近年では大型バッテリーを搭載した自動車も広く普及しており、災害時の電力源として注目を集めるなど、その役割は多岐にわたっている¹⁾。各時

代の経済成長に後押しされ新車販売台数を伸ばしてきた一方、その急激なモータリゼーションの進行は深刻な大気汚染を招くこととなった。人体への被害も多大なものとなり、アメリカでは 1970 年代に光化学スモッグの原因物質が自動車の排気ガス由来であると特定し、後にマスキー法と呼ばれる排ガスの軽減を明確に規定した法律を世界で初めて制定した^{2,3)}。自動車排ガスは主に燃料の不完全燃焼によって生じる一酸化炭素 (CO) と炭化水素 (HC)、空気中の窒素 (N₂) が高温・高圧で燃焼することによって生じる窒素酸化物 (NO_x) に分類される。とくに HC と NO_x は光化学スモッグの主要因となることから、その排出量は厳しく制限され、規制値も年々厳しいものとなっている⁴⁾。一例として、2015 年から 2025 年式の小中型ガソリン自動車を対象とした米国カリフォルニア州の規制 (LEV III: Low-Emission Vehicle III) における排ガス規制値の変遷を図 1 に示す⁵⁾。Non-methane organic gas (NMOG) とは非メタン有機ガスでありアルコールやアルデヒドなど含酸素化合物も含まれる。正確には HC より広義であるが、本解説では同義として扱う。このグラフが示すように、HC と NO_x の排出量の規制値は年々強化されており、今後もこの傾向は続くと考えられている。ま

受理日 2023 年 5 月 23 日

* 三井金属鉱業株式会社モビリティ事業本部触媒事業部

〒362-0025 埼玉県上尾市上尾下 1013-1

E-mail: yo_endo@mitsui-kinzoku.com

** 三井金属鉱業株式会社事業創造本部

〒362-0021 埼玉県上尾市原市 1333-2

E-mail: j_nishikawa@mitsui-kinzoku.com

*** 東京工業大学物質理工学院応用化学系

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

E-mail: goto.h.af@m.titech.ac.jp

**** 秋田大学大学院理工学研究科物質科学専攻

〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1

E-mail: oga@gipc.akita-u.ac.jp

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

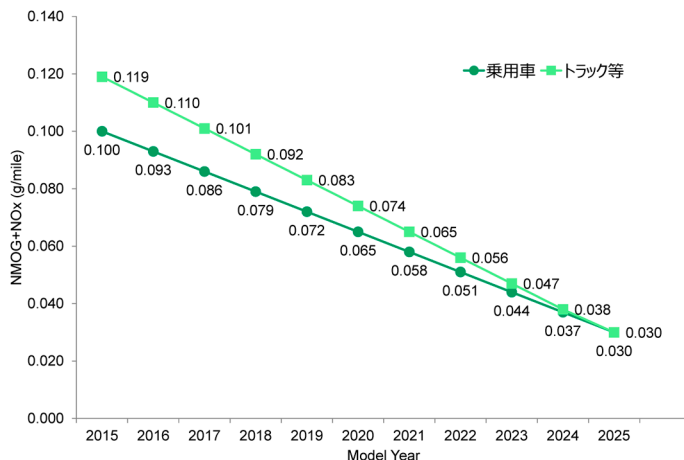


図1. LEV III区分の全車両平均排ガス規制値

た、この傾向は米国のみならず欧州や日本を含む先進各国でも見られる傾向である^{6, 7)}。

世界的な環境意識の高まりとともに各国の排ガス規制は強化されてきたが、今日においても多くの自動車を目にすることができるのは、それらの規制に遅れることなく追従してきたエンジン技術や排ガス触媒技術の進化の寄与がきわめて大きい。自動車業界は電動化の大変革期を迎えているものの、内燃機関と規制強化が存続する限り、排ガス触媒の性能向上は常に求められる。

2. 三元触媒とエンジン始動時の排ガス挙動

ガソリンエンジン車に搭載される三元触媒は、理論空燃比下においてCO, HC, NOxを同時に浄化し、一つの触媒で酸化反応と還元反応を完結することが可能である。排気系統の簡略化にも寄与することから、空間的な制限が多い乗用車や小型車などに頻繁に用いられ、多くの研究開発が行われてきた⁴⁾。三元触媒は主に、Pd, Rh, Ptなどの貴金属元素とセリア-ジルコニアに代表される酸素貯蔵材料、担体材料となるアルミナ、セラミックハニカム基材で構成されていることが一般的である。とくに排ガス成分に直接作用する貴金属元素はもっとも重要であり、その添加量や凝集状態、酸化状態は触媒活性そのものを決定づける。添加量が多くかつ貴金属粒子が分散している状態ほど活性化する温度域が低下し、幅広い温度域で高活性な状態を保つことが可能となる。活性化は排ガスの熱エネルギーに起因するが、

その過程における当該の排ガス成分は浄化されないため、迅速な活性化の実現が排ガス低減の重要な鍵となる。図2に米国のモード走行におけるHCの排出挙動を示す。各時間の排出HCの積算値をグラフ化したものであり、最終的に到達した値が規制の対象となる。グラフを見るとエンジン始動直後や再始動直後のHC排出が顕著であり、上述のように触媒が活性化していないことに起因していることは明らかである。実際に触媒温度をHC瞬間排出量とともに見てみると、室温から300℃までは増え続け、300℃付近をピークとし減少に転じている。この際に活性化したものと推察できる。その後、500℃に達すると、HC排出はほとんど観測されず触媒が高活性で機能していることがわかる。

一般的にエンジン始動直後(冷間始動時)の排出量は、排出量全体の大部分を占めており、とくにHCで顕著となっている⁸⁾。図2においても走行開始0～50秒の排出量は全体の70%を占めており、HCの排出量低減には冷間始動時の排出抑制が必要不可欠となる。近年増加傾向にあるハイブリッド車などの半電動化車両は、エンジンの始動・停止を高頻度で繰り返すため必然的に冷間始動の頻度が高まり、その結果、多くのHCが排出される。このようにパワートレインの変化も対策の重要性を上げる一因となっている。対策への需要が高まる一方、三元触媒単独での冷間始動時の排出抑制はきわめて困難となっている。このことは触媒活性が貴金属に強く依存していることに起因しており、貴金属増量といっ

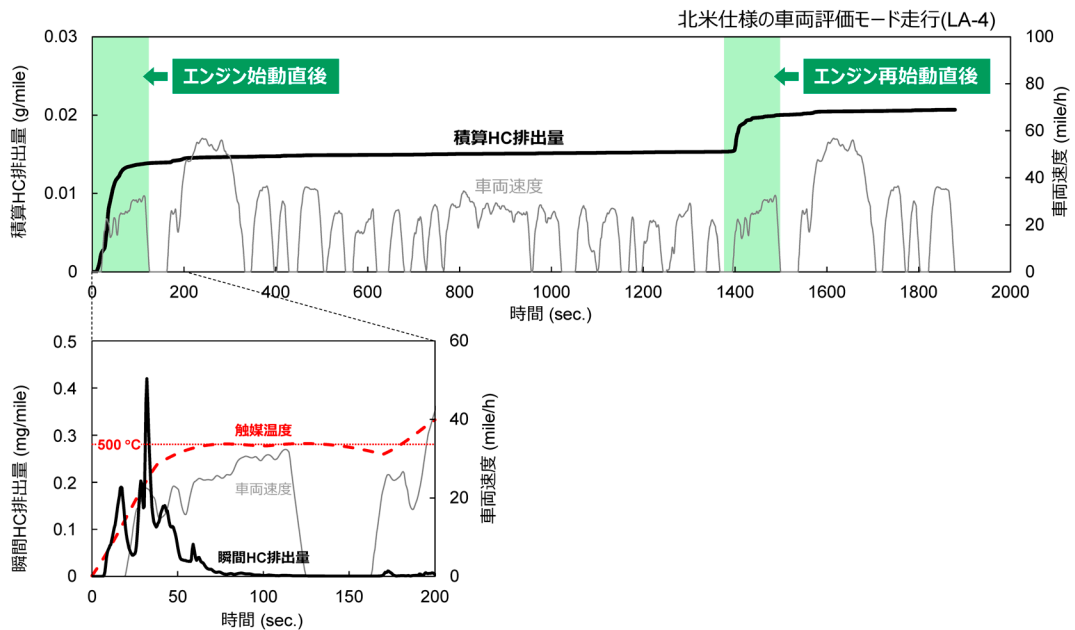


図2. 米国モード走行における積算HC排出量とエンジン始動直後の瞬間HC排出量

た一見有効と思われる処置を施したとしても貴金属が活性化していない冷間始動時には、排ガス低減効果はほとんど見られず、費用のみが膨らんでいく。限られた貴金属資源の有効利用という観点からも好ましくない対応である。

冷間始動時のHC低減には三元触媒の早期活性化が鍵であり、とくに以下の方法が有効とされている。一つはエンジン近傍への触媒配置である。エンジンと触媒の距離が短くなることで触媒が早期活性化し、HCの排出が抑制される。高い効果が得られる一方、常に高温ガスに晒されるため、用いる三元触媒には高い耐熱性が求められる。次に電気加熱触媒も有効な方法として知られている⁴⁾。電気加熱による触媒の早期活性化システムであり、排ガスと接触する前に触媒が活性化するため、対象となる冷間始動時そのものが存在しないこととなる。その効果はきわめて大きく適用後のHC排出量は10%未満にまで低減される⁹⁾。しかしながら、バッテリーへの負荷やシステムの煩雑化などの課題も多く、適用車種は限定的となっている。

3. HC吸着触媒とゼオライト材料

早期活性化以外の有効な方法として、HC吸着触

媒が知られている¹⁰⁾。図3に排出低減のメカニズムを示す。HC吸着触媒は、冷間始動時に排出されたHCを一時的に吸着し、三元触媒が活性化するまで保持する。その後、昇温によって吸着HCは吸着層から脱離するものの三元触媒はすでに活性化しているため、脱離HCは大気へ放出されることなく浄化される。この時間差攻撃のような仕組みによって、冷間始動時のHC低減に寄与している。

HC吸着触媒の多くは、通常の三元触媒とは異なり吸着層と浄化層に分けられている。この吸着層にはHCを吸着するための多孔質材料が使用されており、中でもゼオライト材料が頻繁に用いられている。ゼオライトは規則的なチャネル(管状細孔)とキャビティ(空洞)を有するアルミノケイ酸塩であり、その骨格構造は200種類以上に及ぶ¹¹⁾。ガソリン自動車から排出されるHCは、炭素数5~8を中心とした飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素で構成されており⁸⁾、それら成分を効率的に吸着するには10員環や12員環骨格を有するMFIやBeta, MOR, FAUのような中細孔もしくは大細孔ゼオライトが適している¹²⁾。細孔径によってHCの吸脱着挙動は大きく異なるため、ゼオライトの選定はHC吸着触媒の性能を大きく左右する。また、イオン交換による

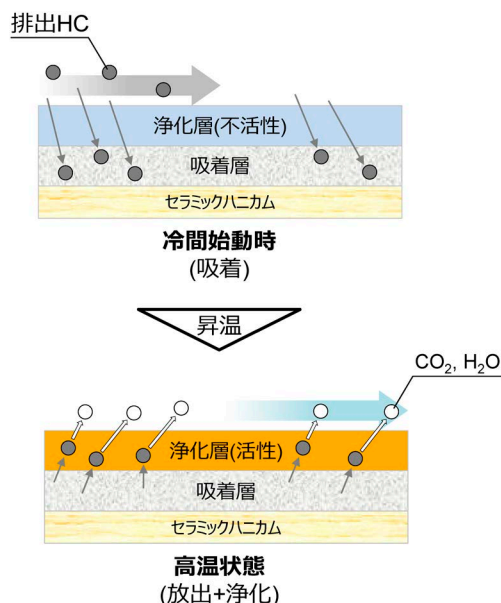


図3. HC吸着触媒による排ガス低減メカニズム

アルカリ金属や遷移金属の導入も性能への寄与が大きく、金属元素特有の強い電子的作用によって化学吸着を促進するとされている¹²⁻¹⁴⁾。ゼオライトはHC吸着触媒に限らず様々な排ガス触媒に適用されており、とくにディーゼル酸化触媒(DOC: Diesel Oxidation Catalyst)や選択還元触媒(SCR: Selective Catalytic Reduction)など、ディーゼル自動車では広く用いられ実用化もされている¹⁵⁾。一方、ガソリン自動車でのゼオライトの利用は限定的であり、2000年頃にHC吸着触媒として実用化¹⁶⁾されたものの、広く利用されるには至っていない。ゼオライトの熱劣化抑制と吸着効率向上を両立させるために床下に2個のHC吸着触媒を搭載していたこと、排気ガスの線速度を下げるために意図的にセル密度の低いハニカム基材(200 cell/inch²)を用いていたことなど、特別な仕様によって成立していたことが大きな理由と考えられる。ガソリン自動車への普及が限定的である原因の一つは、耐久温度の違いにある。耐久温度は使用環境に応じて設定され、ディーゼル触媒の耐久温度は700℃が一般的となっている。一方、三元触媒に求められる耐久温度は1000℃となっており、水熱条件下で多くのゼオライトの結晶構造は容易に破壊されてしまう。既存三元触媒システムへの導入を簡易的に実施するには、用いるゼオライトの耐熱性向

上が大きな課題となる。

4. ゼオライトの高耐熱化

HC吸着触媒は、HC吸着のみならず、脱離HC浄化の役割も担っている。上述のように浄化過程は共存する三元触媒の早期活性化が鍵となることから、エンジン近傍への触媒配置が好ましく、この事実もゼオライトの高耐熱化を強く後押しする。同じ骨格を有するゼオライトの耐熱性は Al_2O_3 の含有量に影響し、一般的には $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (シリカアルミナ比率)の値が大きいほど耐熱性が高く、小さいほど低くなる傾向にある。ゼオライトの劣化は、高温下での水熱耐久処理による脱アルミニウムの進行に起因するため、劣化の起点となるAl原子が少ないほど耐熱性が高くなる。一般的にハイシリカゼオライトと呼ばれる $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 500$ のBeta型ゼオライトは1000℃の水熱耐久処理後も構造を維持することが知られている¹⁷⁾。しかしながら、骨格中のAl原子はゼオライトのBronsted酸点やLewis酸点の起点となるため、Al原子が極端に少ない高シリカゼオライトでは、骨格構造に由来する物理吸着のみが発現し、酸点由来の化学吸着は発現しないため、Al原子が多いゼオライトと比較して吸着量は減少傾向にある¹⁷⁾。加えて、化学吸着はHCとゼオライトとの化学結合(共有結合、配位結合、イオン結合)形成を意味しており、HCを高温域まで保持するための重要な作用でもある。最近では高い骨格密度を有するMSE型ゼオライトが、低いシリカアルミナ比率($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$)にもかかわらず高い耐熱性を発現することがわかっており、今後のHC吸着材料として大きく期待されている¹⁸⁾。

ゼオライトはシリカアルミナ比率が小さいほど酸点由来の機能性に富む一方、耐熱性が著しく低下する。ゼオライトの潜在能力をHC吸着触媒へ十分に反映させるためには、シリカアルミナ比率の小さいゼオライトをガソリン自動車向けに高耐熱化していくことがもっとも効果的であり、性能向上の大きな課題となっている。

5. Beta型ゼオライトの高耐熱化とその吸着性能

Beta型ゼオライトは、化学的安定性も高く、石油化学工業をはじめ各分野で用いられている代表的なゼオライトの一つである^{19,20)}。HC吸着触媒も同様、

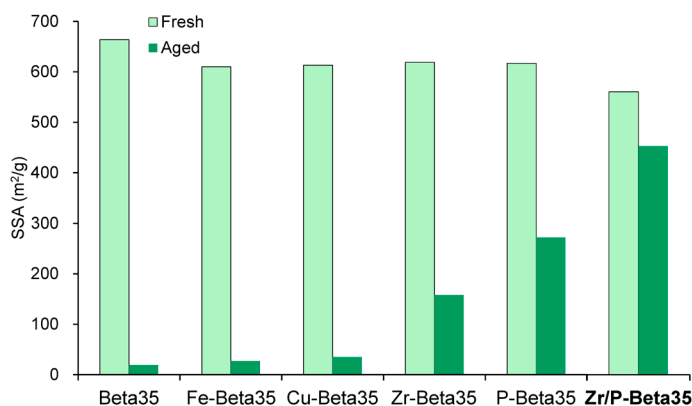


図4. 各修飾元素の耐熱性向上効果 (耐久条件：1000℃, 25 hours, with 10% of H₂O)

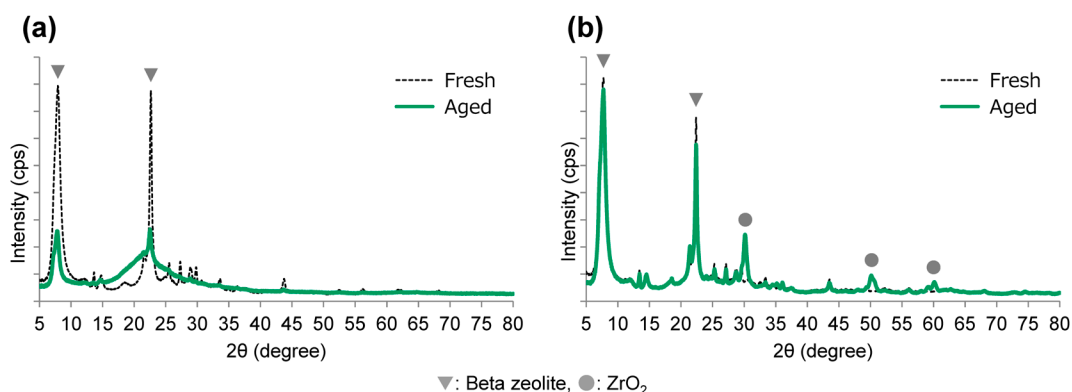


図5. 耐久前後のXRDパターン (a) Beta35, (b) Zr/P-Beta35 (耐久条件：1000℃, 25 hours, with 10% of H₂O)

Beta型ゼオライトが頻繁に用いられており、様々な方法による高耐熱化が検討されてきた。図4にはSiO₂/Al₂O₃ = 35のBeta型ゼオライト (Beta35) を用いた各修飾元素の効果を示す。1000℃の水熱耐久処理前後 (Fresh/Aged) のBET比表面積 (SSA: Specific Surface Area) を表しており、耐熱性が高い仕様ほど耐久処理後 (Aged) のBET値が高くなっている。未修飾Beta35は水熱耐久処理によってSSAが著しく低下していることから、ゼオライト構造の破壊が示唆され、そのことは図5に示すX線回折法 (XRD) の解析結果からも強く支持される。文献に従い調製した各修飾Beta型ゼオライト (Fe-Beta35, Cu-Beta35, Zr-Beta35, P-Beta35)^{21, 22)}を同様に確認すると、Zr修飾もしくはP修飾によりわずかな改善は見られるもののSSAは50%以下まで低下しており十分な高耐熱化には至っていない。修飾元素の探索を続けた結果、ジルコニウムとリンの組み合わせが耐熱性向上

に大きく寄与し、AgedのSSAが450 m²/gときわめて高い水準を維持することがわかった¹⁷⁾。XRDの結果においても、ジルコニア (ZrO₂) ピークの出現を除き耐久処理前 (Fresh) のピークパターンと大部分が重なっており、ゼオライト構造の破壊が進行していないことを示している。低シリカアルミナ比率 (SiO₂/Al₂O₃ = 35) におけるBeta型ゼオライトで、これほどの高い耐熱性を示したことは非常に注目すべき結果であるとともにガソリン自動車向けの材料要件を十分に満たしている。

ジルコニウムとリンの修飾方法もシンプルであり、複雑な工程や特殊な処理・加工は含まない。オキシ硝酸ジルコニウム水溶液とリン酸水溶液の混合によって生じた白色懸濁液へ対象のゼオライトを投入する。その後のろ過・焼成を経て目的の高耐熱ゼオライトを得ることができる。重要なことは溶液中で形成したリン酸ジルコニウムを直接用いることであ

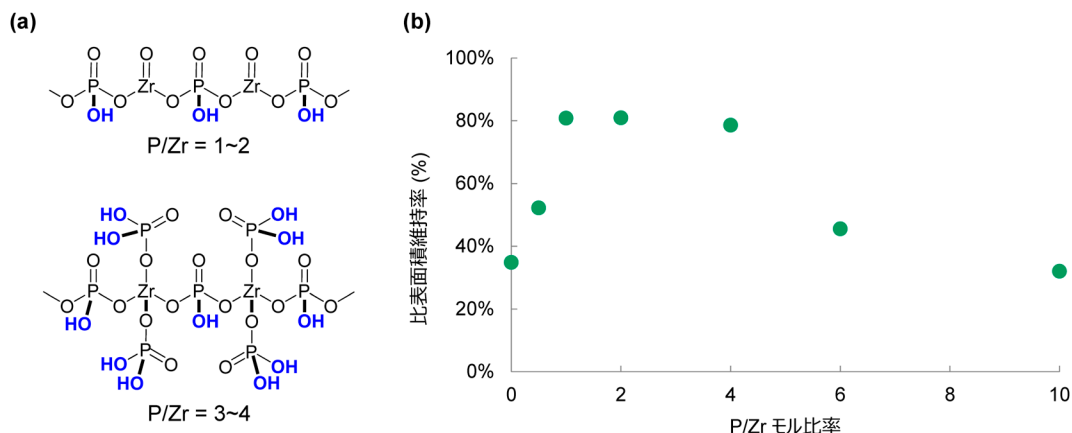


図6. (a) リン酸ジルコニウムオリゴマーの推定構造, (b) リン／ジルコニウムモル比率による比表面積維持率の変化

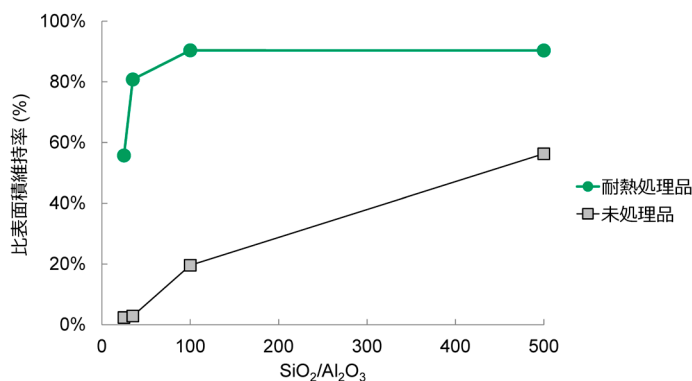


図7. シリカアルミナ比率による比表面積維持率の変化

り、純粋なリン酸ジルコニウムとの混合では効果はまったく見られない。反応系中で生成する白色沈殿は図6aに示すような酸化ジルコニウムとリン酸で形成されたオリゴマーと推定され、その分子内にはリン酸プロトンを残している。そのプロトン部位がゼオライトに特異的な作用を及ぼしていると推察される。実際、この耐熱効果はジルコニウムイオンとリン酸のモル比率 (P/Zr) が1~4の範囲で比表面積維持率80%と顕著であり、リン酸プロトンが残存する条件と整合する。一方、リン酸ジルコニウムを形成しない余剰のジルコニウム塩やリン酸が存在する条件では維持率は低下することがわかった(図6b)。

この高耐熱処理は、様々なゼオライトで有効であり、図7に示すように広範囲のシリカアルミナ比率で高耐熱化が確認できる。低シリカゼオライトはもとより潜在的に高い耐熱性を有する高シリカゼオライトに対しても、さらなる高耐熱化が見られたこと

は非常に興味深い事実である。また、同程度のシリカアルミナ比率を有するMFI型ゼオライト ($SiO_2/Al_2O_3 = 27$) とCHA型ゼオライト ($SiO_2/Al_2O_3 = 29$) にも高耐熱処理を施したところ、未処理品の比表面積維持率は各々42% (MFI)、1%未満 (CHA) であるのに対して、耐熱処理後の維持率は72% (MFI)、82% (CHA) とBeta型ゼオライト同様に高い効果を示すことがわかった。

次に、高い耐熱性を有するリン酸ジルコニウム修飾ゼオライト (Zr/P-Beta35) の吸着性能を確認するため、トルエン吸脱着試験を実施し、未修飾ゼオライトと比較した(図8)。FreshではBeta35, Zr/P-Beta35ともにトルエンの吸着性能を有するが、Agedでは耐熱処理が施されたZr/P-Beta35のみが吸着挙動を示し、Beta35に吸着挙動は見られない。Fresh/Agedでの吸着量の維持率はBeta35で0.6%, Zr/P-Beta35で70%であり、結晶構造やSSA同様に吸着性能の

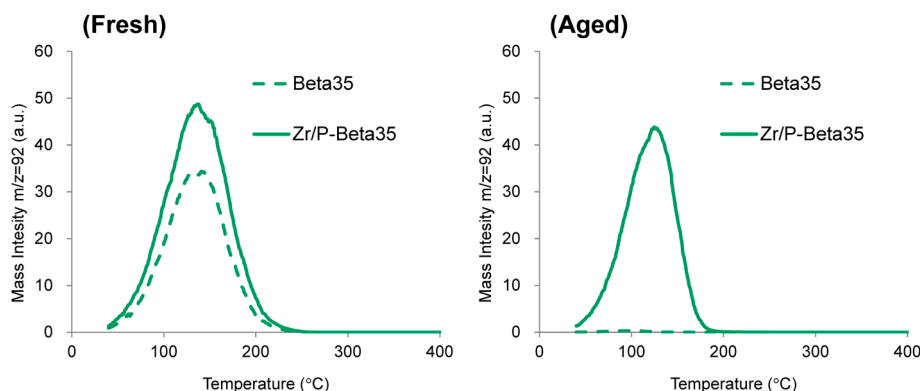


図8. 耐久前後のトルエン吸脱着試験

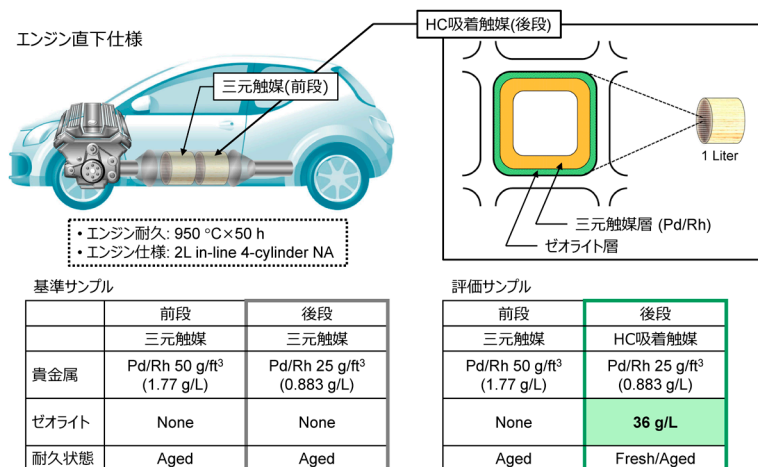


図9. 車両評価条件と各評価サンプル仕様

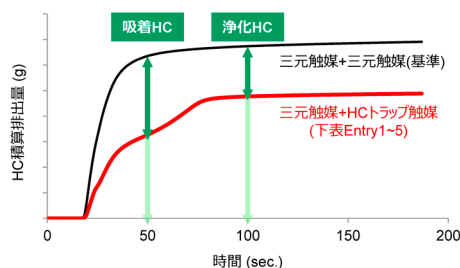
劣化も高度に抑制されている。また、芳香族化合物のトルエンのみならず脂肪族化合物であるペンタンやプロピレンについても同様に吸着挙動を示す¹⁷⁾。

6. 高耐熱Beta型ゼオライトの触媒化と車両評価

Zr/P-Beta35は、ガソリン自動車への適用要件を十分に満たしており、HC吸着触媒としての効果も十分に期待される。図9に示す触媒仕様にてHC吸着触媒を作製し、2Lの自然吸気ガソリンエンジン直下の前段に三元触媒、後段にHC吸着触媒を配置した。三元触媒およびHC吸着触媒の浄化層にはPd, Rhを活性貴金属として用い、各サンプルの貴金属量は同じである。ゼオライトを含まないサンプルを基準触媒とし、Beta35, Zr/P-Beta35をそれぞれ用いたHC吸着触媒の評価・比較を米国の評価モード

走行(LA-4)にて行った。

走行開始50秒と100秒までに排出されたHC量を対象として図10に示すように吸着HCと浄化HCを定義した。各々の評価結果を表1に示す。Beta35のFresh性能を見てみると、HC吸着触媒を導入することによって吸着HCが68%, 浄化HCが53%となっており、基準触媒と比べて冷間始動時のHC排出が半減していることがわかる。Zr/P-Beta35もほぼ同等の性能を示しておりFreshでは修飾有無による差は生じていない(Entry 1 vs 3)。一方、これまでの物性評価同様にAgedではその差が顕著となる。Beta35ではゼオライト構造の破壊に伴う吸着作用の消失により、HC排出量は良化どころか基準触媒に比べて悪化する。Zr/P-Beta35ではAgedにおいても吸着HCが56%, 浄化HCが43%と、その耐熱性を反映し高



LA-4モード走行におけるエンジン始動後
0~100秒間のHC積算排出を評価

・0~50秒間 吸着過程
・50~100秒間 浄化過程

として基準サンプルに排出量に対する割合を算出

図10. 吸着・浄化性能の評価方法

表1. エンジン始動時のHC吸着・浄化性能評価

Entry	ゼオライト 仕様	耐久条件 (℃, h)	吸着HC (%)	浄化HC (%)
1	Beta35	Fresh	68	53
2	Beta35	950, 50	-10	-5
3	Zr/P-Beta35	Fresh	66	51
4	Zr/P-Beta35	950, 50	56	43
5	Ref. [23]	750-850, 50	60	40

い性能を示す (Entry 2 vs 4)。過去の報告例²³⁾と比べてみても高い耐久温度にもかかわらず近い性能を示していることから、この耐熱処理の優位性・有効性は明らかである (Entry 5)。

加えて、同評価における芳香族化合物の吸脱着挙動をFT-IRにて追跡したところ、走行開始35秒までに排出されていた大部分の芳香族化合物が低減しており、HC吸着触媒中のゼオライトの存在を強く支持している (図11)。一方で、吸着HCと浄化HCに13%の解離が存在している。これはゼオライトから脱離したHCが浄化されずに排気されたことを示しており、三元触媒層が十分に活性化していない温度域で、HCが脱離したことを意味している。ゼオライト骨格の高耐熱化は実現できたものの、高温域までHCを保持する性能の向上には多くの課題が残されている。

7. 耐熱性発現のメカニズム解析

高耐熱Beta型ゼオライトの各性能についてこれまで述べてきたが、次にリン酸ジルコニウム修飾による耐熱性向上のメカニズムについて考察していく。Freshでの結晶子径を100%とした劣化の経時変化を図12に示す。Beta35の急激な劣化に対し、Zr/P-Beta35の劣化はかなり緩やかとなっている。上述のようにゼオライトの劣化は脱アルミニウムの進行が起点となることから、修飾元素であるZr, PとAl

との相互作用が十分に示唆される。

より詳細な情報を得るため、核磁気共鳴分光法 (NMR) による分析・解析を実施した。それらの結果を図13に示す。²⁷Al-NMRスペクトルにおいて、修飾の有無にかかわらず耐久処理によってゼオライト骨格に存在していた4配位Alに帰属されるピークが消失し、Zr/P-Beta35では新たにリン酸アルミニウム (AlPO₄) に帰属されるピークが出現した。これは、Zr/P-Beta35では耐久後に大部分のAlが脱離しAlPO₄に変化していることを示唆しており、そのことは³¹P-NMRスペクトルからも支持される。これらの事実、耐熱処理を施したZr/P-Beta35でさえも脱アルミニウムが進行していることを示している。実際に²⁹Si-NMRの結果でもFreshで確認されたSi-O-Alの化学種は確認されずSi-O-Siのみしか観測されない。

以上から推察されることとして、構造破壊を伴わない脱アルミニウムの進行が考えられる。上述のようにZr/P-Beta35の劣化はきわめて緩やかに進行するため、Alの欠損が構造破壊の起点とならない可能性が示唆される。脱アルミニウムのみが進行すると、ゼオライト構造中のシリカアルミナ比率が上昇し続け、結果的に高シリカゼオライトに変化すると考えられる。高シリカゼオライトは潜在的な耐熱性が高いため、終状態であっても過度な劣化が抑制されることとなる。では、なぜ脱アルミニウムの進行が緩和されるのか？ 決定的な結論には至っていないものの、一つの可能性として疎水性の向上が考えられる²⁴⁾。吸水量の比較を熱重量・質量分析 (TG-MS) にて比較したところ、単位質量当たりの吸水量がリン酸ジルコニウム修飾によって半減していることがわかる (図14)。脱アルミニウムはAlに対する加水分解反応に起因することから、疎水性の向上が劣化抑制に寄与することは大いに考えられる。

上述の結果を参考にし、劣化抑制の推定メカニズム

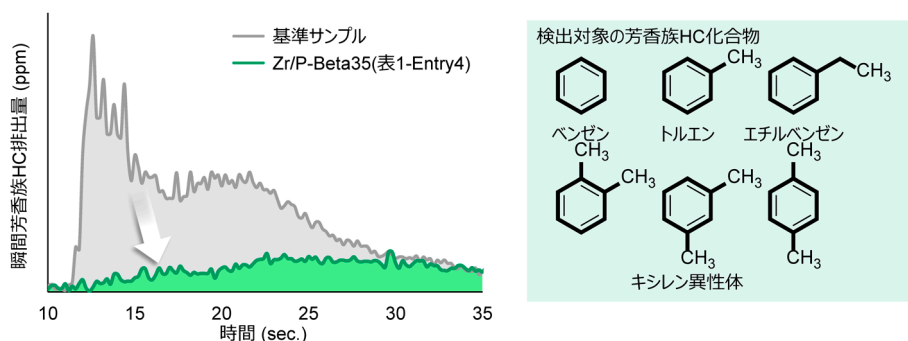


図 11. Beta 型ゼオライトによる芳香族化合物の排出量変化 (FT-IR)

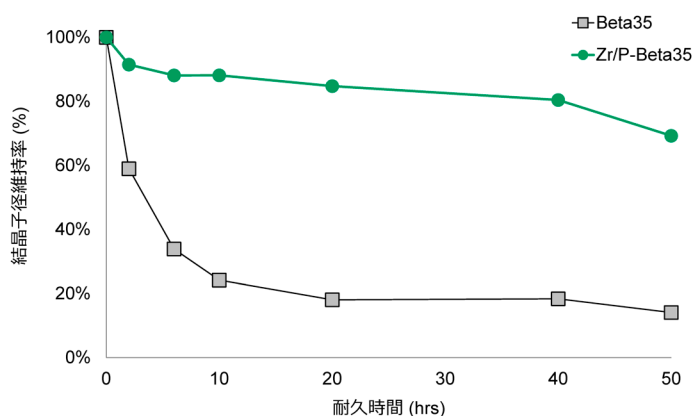


図 12. 耐熱処理有無による劣化速度の違い

を図15に示した。懸濁液から調製される Zr/P-Beta35 のリン酸ジルコニウム成分は、ゼオライト細孔内ではなく外表面に存在している可能性が高く、それらが疎水効果を発現することで Al と水の接触頻度が低減したと考えられる。水熱耐久時には脱アルミニウムが進行するものの、この疎水効果により反応は鈍化し、構造破壊を伴わない緩やか進行となる。

8. 課題とその後の改良

上述したように、車両評価の結果から高温保持性能に課題があることが明らかとなった。HC の高温保持性能は、ゼオライトの酸点と HC 間で生成する化学結合に起因するため、酸点の耐熱性向上が重要な鍵となる。その酸点はゼオライト骨格の Al 由来で生じることから、外表面ではなく Al 原子近傍の修飾が有効であることが想起される。これまでのリン酸ジルコニウムに関する一連の検討では、 AlPO_4 の生成が構造破壊を抑制していることから、P 原子

が高耐熱化の鍵であることが理解できた。そこで、P 原子を高分散でゼオライトに修飾するため、有機物であるリン酸トリメチルの減圧蒸着に着想した²⁵⁾。得られたリン修飾 Beta 型ゼオライト (P-Beta35) の酸点をアンモニア吸脱着試験にて評価したところ、Zr/P-Beta35 と比べて多くの酸点が耐久処理後も残存しており、ピリジン吸着 IR にてそれら酸点が Lewis 酸点であることもわかった (図16, 17)。メカニズム解析から着想した改良が、課題解決につながった一例である。すでに報告されている Cs 担持 MFI (40)²⁶⁾ も 1000℃ 耐久後に吸着性能と優れた高温保持性能を示すが、類似の Cs 担持 Beta (37) は耐熱性に乏しく、MFI 型ゼオライト同様に頻繁に用いられる Beta 型ゼオライトでの高耐熱化も実現できた意義は大きい。最近では Ni 内包 Beta 型ゼオライトが耐熱性・吸着性・高温保持性に優れた HC 吸着触媒の材料として注目されている²⁷⁾。

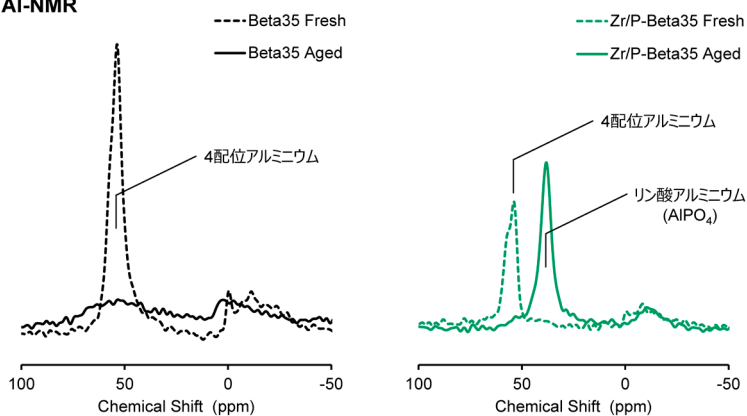
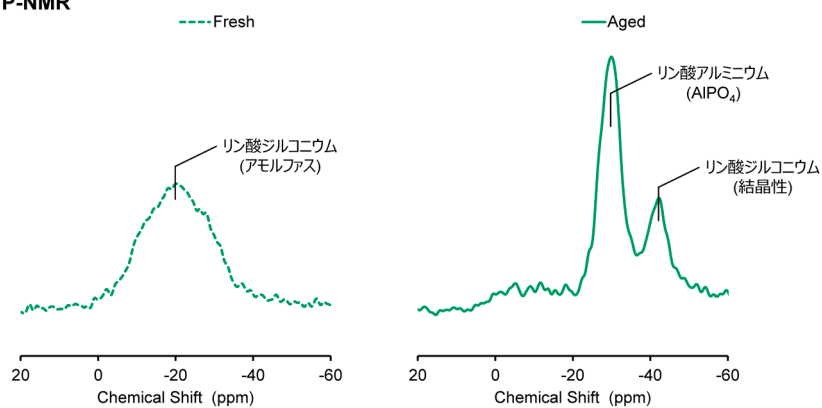
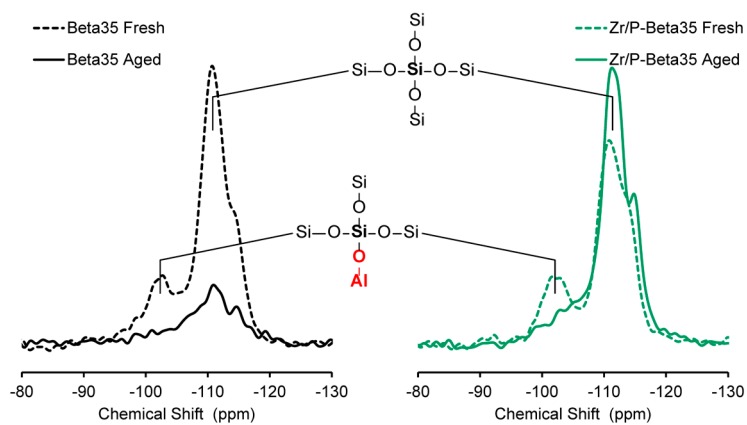
²⁷Al-NMR**³¹P-NMR****²⁹Si-NMR**

図13. 耐久前後の各NMRスペクトルの変化

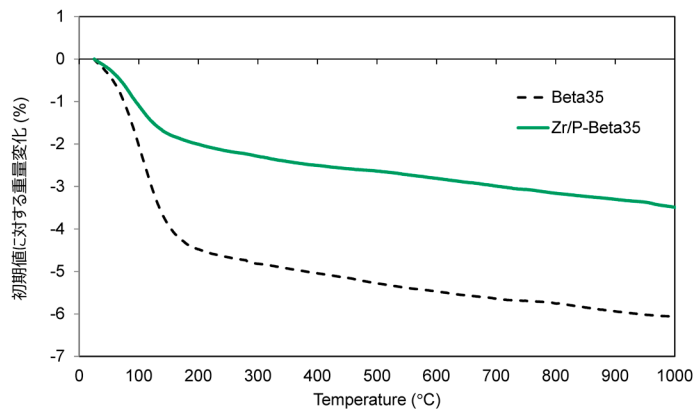


図14. 飽和吸着水の脱離に伴う重量変化(TG-MS)

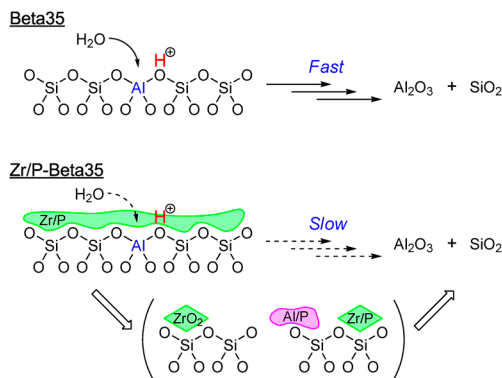
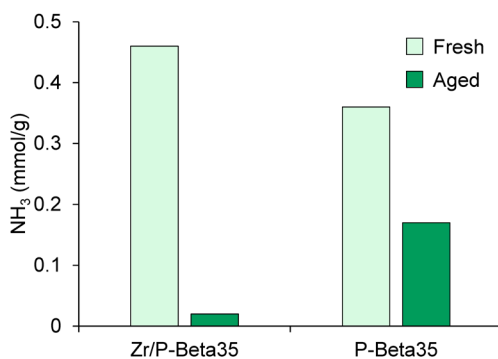


図15. 耐熱処理による脱アルミニウムの鈍化と構造破壊抑制

図16. アンモニア吸着脱着試験(NH₃-TPD)による酸点量の評価

9. おわりに

ゼオライトの高耐熱化はガソリン自動車触媒への適用には避けて通ることのできないテーマである。本稿ではゼオライトの高耐熱化に関する研究を紹介

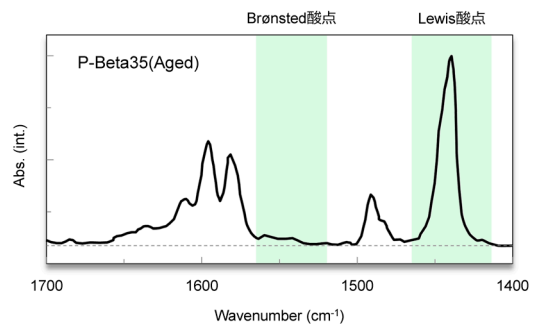


図17. ピリジン吸着IRによる酸点の帰属

し、厳格化する排ガス規制に対しHC吸着触媒適用の可能性を示した。冷間始動時の排ガス低減は、省貴金属技術の筆頭であることから、ゼオライトの高耐熱化に伴う波及効果はきわめて大きい。電動化の波により内燃機関の市場規模縮小は避けることのできない道ではあるが、排ガス規制は緩和されるのではなく厳格化の一途を辿っており、三元触媒とともにゼオライトのさらなる進化が求められているのも事実である。また、ゼオライトは様々な産業分野、研究分野で用いられており耐久性向上はいかなる分野においても課題の一つとなっている。用途によって運転温度や耐熱要件は異なるものの、一連の研究過程で見出した高耐熱化のエッセンスは決して色褪せることなく次世代の技術につながっていくものと確信している。

参考文献

- 1) 日産自動車, 日本電動化アクション「ブルー・スイッチ」(nissannews.com), <https://global.nissannews.com/ja-JP/>

- channels/blue-switch (access date: 2023/4/12).
- 2) T. Hules, *SAE Technical Paper*, 730554 (1973).
 - 3) J. White, C. Domke, M. Williams, *SAE Technical Paper*, 741005 (1974).
 - 4) R. M. Heck, F. J. Farrauto, S. T. Gulati, *Catalytic Air Pollution Control Commercial Technology 3rd Edition*, John Wiley & Sons, Inc. (2009).
 - 5) California Air Resources Board (CARB) Advanced Clean Cars (ACC) II Workshop, 16th September (2020).
 - 6) L. Nizichristos, G. Papadopoulos, Z. Samos, N. Tsolokidis, G. Mellios, A. Dimaratos, A. Kontses, D. Kontses, Z. Samaras, Euro 7 impact assessment study, Publications Office of the European Union (2022).
 - 7) 西本俊之, わが国の大気環境の現状と自動車排ガス対策, 環境省レポート (2013).
 - 8) S. Yamamoto, K. Matsushita, S. Etoh, M. Takaya, *SAE Technical Paper*, 2000-01-0892 (2000).
 - 9) T. Sadamitsu, T. Oki, S. Korenaga, S. Hirooka, *SAE Technical Paper*, 2022-01-0536 (2022).
 - 10) M. J. Heimrich, L. R. Smith, J. Kitowski, *SAE Technical Paper*, 920847 (1992).
 - 11) 国際ゼオライト学会, データベース参照, <http://www.iza-structure.org/databases/> (access date 2023/4/12).
 - 12) K. Nakao, R. Mitsuhashi, T. Asakawa, *TOSOH Research & Technology Review*, **63**, 19 (2019).
 - 13) J. Lupescu, L. Xu, J. Nunan, C. Alltizer, *SAE Technical Paper*, 2018-01-0944 (2018).
 - 14) L. Xu, J. Lupescu, J. Ura, A. Harwell, W. A. Paxton, J. Nunan, C. Alltizer, *SAE Technical Paper*, 2018-01-0948 (2018).
 - 15) 加藤克昭, 永田 誠, 小林武史, ゼオライト, **19**, 1 (2002).
 - 16) K. Nishizawa, S. Momoshima, M. Koga, H. Tsuchida, *SAE Technical Paper*, 2000-01-0890 (2000).
 - 17) Y. Endo, J. Nishikawa, H. Iwakura, M. Inamura, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, M. Ogasawara, S. Kato, *SAE Technical Paper*, 2018-01-0947 (2018).
 - 18) H. Goto, K. Hayashi, M. Suwa, *JP Patent*, WO2022025185 (2022).
 - 19) 原 伸宣, 高橋 浩, ゼオライト基礎と応用, 講談社 (1975).
 - 20) 辰巳 敬, 西村陽一, ゼオライト触媒の開発技術, シーエムシー出版 (2010).
 - 21) J. Caro, M. Bülow, M. Hunger, H. Pfeifer, W. Storek, B. Zibrowius, *J. Catal.*, **124**, 367 (1990).
 - 22) Y. Gang, Z. Janqin, W. Yan, Z. Danhong, *J. Mol. Struct.*, **737**, 271 (2005).
 - 23) Y. Hiramoto, M. Takaya, S. Yamamoto, A. Okada, *SAE Technical Paper*, 2003-01-1861 (2003).
 - 24) C. V. Kumar, E. H. Asuncion, G. Rosenthal, *Microporous Mater.*, **1**, 299 (1993).
 - 25) 後藤秀和, 諏訪麻祐子, 大橋竜太郎, 永尾有希, 遠藤慶徳, 若林 誉, 小笠原正剛, 加藤純雄, 第127回触媒討論会, 1P43 (2021).
 - 26) Y. Takamitsu, K. Ariga, S. Yoshida, H. Ogawa, *TOSOH Research & Technology Review*, **51**, 95 (2007).
 - 27) H. Goto, R. Abiru, M. Suwa, S. Urabe, H. Fujitsuka, T. Tago, *12th International Conference on Environmental Catalysis*, P18 (2022).
-

Development of Highly Durable Zeolites for Automotive Catalysts

Yoshinori Endo^{*}, Joe Nishikawa^{**},
Hidekazu Goto^{***} and Masataka Ogasawara^{****}

^{*}Catalysts Division, Mobility Sector, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.

^{**}Business Creation Sector, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.

^{***}Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology,
Tokyo Institute of Technology

^{****}Department of Materials Science, Graduate School of Engineering Science, Akita University

Low-temperature activity is an important requirement for automotive catalysts. In particular, most of the tailpipe emissions occur right after the engine starts. These cold emissions can be effectively reduced by using a trap material such as zeolite for hydrocarbon (HC) adsorption. However, using zeolite in automotive catalyst is largely limited due to its low durability under hydrothermal aging conditions. In most cases, zeolites need to be placed away from large thermal loads in order to take advantage of their adsorption abilities. In general, the thermal endurance of close-coupled catalysts for gasoline powered vehicles proceeds at about 1000°C in the presence of water. Under these conditions, the zeolite structure would be decomposed by the dissociation of aluminum from the zeolite frameworks. Through this study, we show that the hydrothermal durability of zeolite can be dramatically improved by chemical modification of zeolite with zirconium phosphate. This improvement strategy works well, especially for Beta-type zeolites with low silica-alumina ratio. We also found that this modified Beta zeolite worked well as HC trap material and showed an enormous reduction of cold HC emissions with Pd/Rh three-way catalyst (TWC). In the vehicle test evaluations with the close-coupled TWC + TWC and TWC + HC trap system as aged catalysts, advantages of this HC trap catalyst in cold emissions were observed. It is found that HC emission decrease by up to 43 % when compared to those from the corresponding TWC + TWC system which does not have any zeolite. In this report, we introduce the performance of this highly durable zeolite and the discussions about mechanism for generating high durability based on nuclear magnetic resonance (NMR) analyses.

Key words: automotive catalysts, zeolites, high durability, HC trap catalysts, cold start emissions

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 レポート 》

5th Euro-Asia Zeolite Conference (EAZC) 参加報告

(国研) 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門
上村 佳大

5th Euro-Asia Zeolite Conference (EAZC) は 2023 年 2 月 5～8 日にかけて大韓民国釜山海雲台(ヘウンデ)にある The Westin Josun Busan Hotel にて開催されました (Fig. 1)。

EAZC はアジアや欧州を拠点に活躍する多孔質材料に係る研究者同士の交流と、最新の技術動向や研究事例を通じて学会活動の振興を深めることを目的とした国際会議です。5th EAZC は今世紀の COVID-19 パンデミックにより、前回 2019 年 1 月の 4th EAZC (Taormina, Italy) 以降開催を延期していましたが、各国における入国制限緩和に伴いおよそ 4 年経過しての現地開催となりました。開催地の釜山は日本からも近い大韓民国第 2 の都市であり、物流の要所として発展してきた貿易拠点でもあります。中でも海雲台は海岸エリアと高層ビルが立ち並ぶエリアが協奏し、日中は美しい砂浜と海岸の景色、夜は無数の明かりが映える高層都市と様々な一面を持っています (Fig. 2)。

そのような素晴らしい環境で開催された 5th EAZC のテーマは “Zeolites as Materials for Energy and Environmental Sustainability” で、Conference Chair の Prof. Suk Bong Hong (POSTECH, Korea) および Vice Chair の Prof. Fernando Rey (ITQ, Spain) の主催のもと、各国の大学・研究機関・企業から参加者が集い、多角的な視点から各人の研究発表について活発な議論が交わされました。

参加国はアジアから 7 カ国、欧州から 7 カ国であり、アジア・欧州における様々な国からの参加がこれからの多孔質材料技術に対するブレイクスルーを強く期待していることが窺われました。韓国の COVID-19 防疫強化対策により、今回は中国からの参加者が制限され、会場ではマスク着用やアルコール消毒等の感染対策を講じた上で会議が進められました。発表件数は Plenary Lecture 4 件 (Prof. Susumu Kitagawa, Dr. Svetlana Mintova, Prof. Georgi N. Vayssilov, Prof.

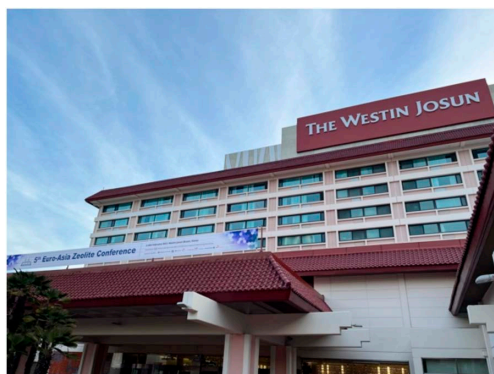


Fig. 1. Conference venue, The Westin Josun Busan Hotel.



Fig. 2. View from the venue, the city of Haeundae, Busan.

Paul A. Wright), Keynote Lecture 4 件 (Dr. Manuel Moliner, Prof. Masahiko Matsukata, Prof. Toru Wakihara, Prof. Minkee Choi), Oral は合計 39 件で、9 つのセッションテーマが “MOF and Novel Porous Materials”, “Hierarchical Zeolites”, “Synthesis”, “Adsorption and Separation”, “Characterization and Modeling”, “Catalysis I”, “Industrial Session”, “Zeolite-Templated Carbon”, “Catalysis II” に分けて、パラレルではなく 1 つの会場にて発表と議論が行われました。また、Poster は 71 件で “Synthesis”, “Adsorption and Separation”, “Catalysis”,

“Characterization and Modeling”の4つのテーマに分けて行われました (Figs. 3~7)。

今回の発表では、ゼオライトの触媒や吸着性能を十分に活用するために提案された新しい合成方法、



Fig. 3. Prof. Susumu Kitagawa and Prof. Tatsuya Okubo at the Plenary Lecture.



Fig. 4. Prof. Masahiko Matsukata and Prof. Minkee Choi at the Keynote Session.



Fig. 5. Prof. Toru Wakihara and Dr. Manuel Moliner at the Keynote Session.

コンピューターシミュレーションやモデリングによる材料評価と設計、様々な原料転換や排ガス浄化を目指した触媒・吸着性能向上や新しい触媒反応への適用、ネットゼロエミッション実現に資するゼオライトを用いたDirect Air Captureなど、これからの脱炭素化社会に向けて、多孔質材料を用いた基礎から応用までの幅広い研究が世界的に進められていることを改めて実感しました。ゼオライトだけではなく、PCP/MOFやZeolite-Templated Carbonといったこれまでのゼオライトには備わっていない独自の性能を有する機能性多孔質材料の応用展開についても今回の発表を通じてより理解を深めることができ、筆者にとって大変有意義な4日間でありました。

筆者も今回口頭発表の機会をいただき、大変光栄でした。今回の5th EAZCでのメインテーマから見ると筆者の発表内容は基礎+特異的な分類に属する印象ですが、必死に行ったプレゼンの後に、ゼオライト分野で著名な先生方に内容について色々コメント



Fig. 6. At the Poster Session.



Fig. 7. Discussion scene at the Industrial Session.

や厳しくも温かいお言葉をいただきました。

最後に、現地開催により本会議にて久しぶりに再会できた多くの海外研究者と顔を合わせて直接会話することができました。これに加え、初めて出会う研究者とも対面で、研究だけでなくそれぞれの文化や日常について気さくに話すことができました。これ

はなかなかリモートでは経験しにくい貴重な体験だと個人的には思います。本参加報告の結びに、COVID-19がまだ完全に終息していない状況の中で、この度の5th EAZCの運営にご尽力された先生方に深く感謝いたします。次回の6th EAZCは2025年1月19～22日でAlicante, Spainにて開催予定です。

《 レポート 》

5th Euro Asia Zeolite Conference (5th EAZC) 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 澤田 真人

韓国の釜山で開催された 5th Euro Asia Zeolite Conference (5th EAZC) に参加し、ポスター発表を行った。釜山はソウルに次ぐ第二の都市であり、海雲台(ヘウンデ)海水浴場や西面(ソミョン)、海東龍宮寺などの名所がある。韓国は地震が少ないため、高層マンションが数多くあり、隣国ではありながら日本とは全く異なる景色で新鮮だった。一方、近年の韓国ブームもあってか日本でもよく目にする料理がいくつもあり、目新しいと感じたのは韓国のおでんくらいであった。

4日間にわたる本国際会議では、私が扱っているゼオライト中心の国際会議ということもあり、いつも参考になっている先生方の最新の研究成果を知ることができて非常に有意義な活動となった。本国際会議は現地のみでの発表のため、白熱した議論が行われており、多くの着想を得ることができた。また、先生方の研究に対する熱意に刺激を受け、更に研究意欲が増した。

特に印象に残った講演はフランスの National Graduate School of Engineering and Research Center に所属している Mintova 先生の御講演だ。シラノールの帰属に関する新たな評価手法についての講演で、シラノールの欠陥修復に関する戦略についても紹介された。ゼオライト内部の欠陥の評価につながる分析手法や欠陥の修復手法の検討は、正に私が研究テーマの一つとして取り組もうと考えていたため、大変興味深く拝聴させていただいた。従来は MAS NMR や IR 分析が主に用いられており、私もこれらの技術により評価を進めていたが、本講演では DFT 計算を組み合わせることによりシラノール欠陥の強度の区別ができると紹介されており、大きな衝撃を受けた。今後、シラノール欠陥の全体的な量や強度を明らかにできれば、目的とする触媒反応に対する最適欠陥量とその強度について解明できるのではないかと考えている。また、これまで明らかとなっ



図1. 海雲台(ヘウンデ)海水浴場の景色

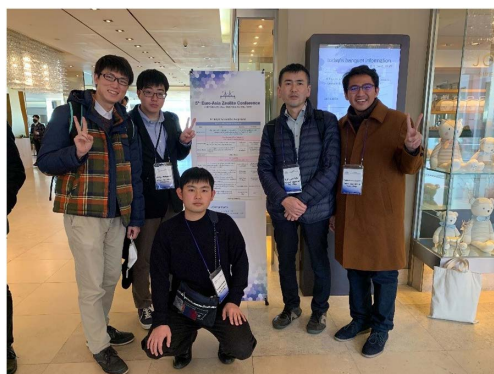


図2. 国際会議場での記念写真(筆者：真ん中)

ていない、ゼオライト合成時の微妙な条件の違いによる活性のばらつきの原因に関しても有益な情報が得られるのではないかと考えている。今回紹介された評価手法を用いて、触媒の活性とシラノール欠陥の相関について明らかにしていきたい。

他にも、Rino R. Mukti 先生による、ゼオライト転換法における無機カチオンの重要性に関するご講演や、Paul A. Wright 先生の RHO 型ゼオライトの詳細な物性や応用例の御講演など本当に興味深いものが多く、大変刺激的な国際会議となった。

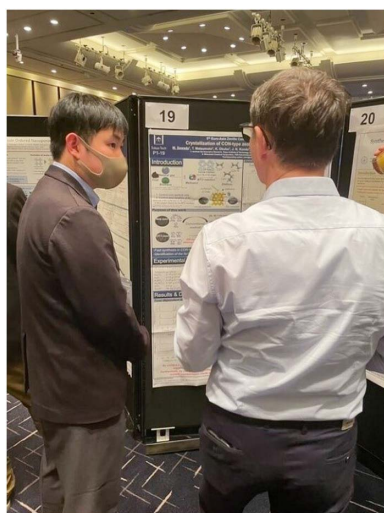


図3. ポスター発表の様子(筆者：左)

初日の Welcome Reception 後には、脇原先生のご支援のおかげで日本側の学生数人と、韓国の学生数人で交流会が行われた。韓国に同世代の友人を作ることができ、これからの交流はもちろん、次の国際学会での楽しみも増えた。

ポスターセッションでは、様々な国からの研究者と議論を重ねることができ、国際学会の醍醐味を感じることができたと思っている。徐々に対面での国際会議が復活してきており、研究を通して友人を増やすこと、斬新な発想を得ることができる機会が戻ってきて嬉しく思っている。

今回、Crystallization of CON-type zeolite: impact of seed crystal と題し、異なる種結晶種が CON 型ゼオライトの結晶化にどのような影響を与えるかについて発表した。多くの議論の中で、結晶化速度の違いについて詳細に検討するべきであるとの意見をいただいた。実験結果から、CON 型ゼオライトを種結晶として用いることで、結晶化速度が上昇する傾向が得られている。MAS NMR や電子顕微鏡を用いた分析も取り入れ、種結晶種の骨格構造や元素組成比の違いが結晶成長にもたらす影響を解明していきたい。

他の研究者のポスターもいくつか拝見することができ、今後の研究に役立つ知見を得ることができた。例えば、マクロ孔をもつ基材とゼオライト前駆体を組み合わせてマイクロ／メソ／マクロ材料を合成する技術を学んだ。メソポーラスゼオライトのみの反応よりもマイクロ／メソ／マクロ材料の方が反応寿



図4. Cruise Ship Marine Tour での記念写真(筆者：後方柱の右)

命や選択性が高くなる結果であった。これまではマクロ孔を意図的に用いるような系は想定していなかったが、これを機にマクロ孔を取り入れた研究例も学んでいこうと思った。ポスターセッション中は考えが浮かばなかったが、基材のマクロ孔径の違いが反応の活性に与える影響について興味が湧いており、今後検討していきたい。

ポスターセッションを通じてインドネシアや韓国等の研究者と交流を深めることができた。特に韓国 KAIST の学生とは同期ということもあり、意気投合した。今年の5月には日韓触媒シンポジウムで再度韓国に訪問予定であり、新たな成果を紹介できるよう、帰国後、なお一層研究に邁進していきたい。

Banquet では、釜山で有名な海鮮や伝統的な漬物、その他いくつかの料理がバイキング形式で用意され、Suk Bong Hong 先生や何人もの先生方の乾杯とともに始まった。同じテーブルの韓国やスペイン、フランスの先生方とそれぞれの国について紹介しあい、親睦を深めた。韓国の先生から、ビールと焼酎を混ぜたソメクという伝統的な飲み方を教えていただき、その場は大盛り上がりだった。

最終日には Cruise Ship Marine Tour を用意していただき、昼食の後、ヨットツアーと海東龍宮寺の散策をした。二つのチームに分かれてツアーが行われ、私は Fernando Rey 先生や Manuel Moliner 先生らと同じグループだった。先生方と観光できる機会は国際会議の Excursion くらいなので、貴重な時間を過ごすことができた。昼食では、García Martínez 先生と日本の文化や韓国の食について会話が弾み、楽しい時間を過ごした。昼食後は、Manuel Moliner 先

生やRaquel Simancas先生, Abdulkarem Amhamed先生らと本会議の所感や韓国出張についてお話し, 交流を深めた。Abdulkarem Amhamed先生とは, 私が現在取り組んでいる研究に関してやり取りをし, 最後に連絡先をいただいた。ツアーでは, 韓国の絶景や文化を堪能し, 素晴らしい5th EAZCの締めくくりとなった。

今回, 5th EAZC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た。また, 気鋭の研究者から第一線の研究者による御講演や, 研究者との議論を通して多くの気づきを得る

ことができた。昨年の20th IZCに参加し国際学会の雰囲気味わえていたので, 今回の5th EAZCでは変に委縮せず議論や交流を深めることができたと感じている。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いく所存である。

末筆ではございますが, 「若手研究者の5th EAZC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 》

5th Euro Asia Zeolite Conference (5th EAZC) 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

韓国の釜山で開催された 5th Euro Asia Zeolite Conference (5th EAZC) に参加し、ポスター発表を行いました。開催都市である釜山は、韓国の主要都市の中で最も日本の近くに位置しており、そのため日本との関係も密接です。実際、町並みはかなり日本と似通っており、見覚えのある料理や商品も少なくありませんでした。

今回の国際会議は発表会場が一つしかなく、同じ時間帯に複数の講演があるシステムではありませんでした。講演の総数は減ってしまう一方で、普段はあまり話を聞くことがない研究分野も漏れなく拝聴できるのは大きなメリットだと思いました。また、講演は内容ごとにある程度まとまっており、さらに始めに Plenary Lecture や keynote でその分野の研究の大枠をつかむことができるようになっていたため、非常に理解しやすいシステムとなっていました。

ゼオライトに関する様々な研究の講演を幅広く聞くことができた本国際会議ですが、強く印象に残るのはやはり自分の研究と近いもの、つまりゼオライトを触媒として用いた反応に関するものです。中でも Jerrik Mielby 先生の GME 型ゼオライトの合成に関する講演は非常に興味深いものでした。GME 型は CHA 型とよく似た構造を持っており、C1 化学に用

いる触媒としても注目されています。Jerrik Mielby 先生は OSDA の有無や出発原料などを幅広く検討しており、合成条件を最適化していました。私は CHA 型ゼオライトをよく触媒として用いているのですが、最近コーク堆積による失活に悩んでいます。GME 型は CHA 型よりも少し細孔が大きく、そのうえ CHA 型と同等の触媒活性が期待できるため、この講演や論文を参考に自分でも合成および反応検討を行いたいと考えています。

また、酒井先生の逆シフト反応に用いる ZSM-5 の話も参考になりました。CO₂ と水素から CO を作る逆シフト反応は水が生成されます。この水を反応系内から取り除くためにゼオライトの細孔を用いるといった研究内容です。ここで用いられている ZSM-5、つまり MFI 型の細孔の大きさは CO₂ よりも大きく、このままでは水だけを取り除くことができません。そこで酒井先生の研究では、ZSM-5 に Na イオンを導入することで細孔の一部を物理的にふさぎ、H₂O しか通れなくすることでこの課題を解決していました。さらにこの反応システム (Membrane reactor) を用いることで、逆シフト反応における理論収率を超える反応結果となったことを報告していました。私も CO₂ とエタンを用いた反応を行う予定があるため、生成された水をどのように系内から排除するかは近い将来確実に訪れる課題です。反応システムが違うためそのままの応用はできませんが、今後も注視していきます。そのほかにも Jiri Dedecek 先生の講演では FER や Beta に導入された二価の金属 (Fe, Co, Mn, Ni) が二核種となって活性酸素を生成することを計算で示しており、さらにメタンの酸化 (O₂/CH₄ レドックスサイクル) を低温で行えることを報告していました。Mintova 先生の講演ではゼオライト欠陥サイトの評価手法を学ぶことができました。Fe イオン交換でも脱アルミによる欠陥サイトの発生が確認されているため、その評価方法

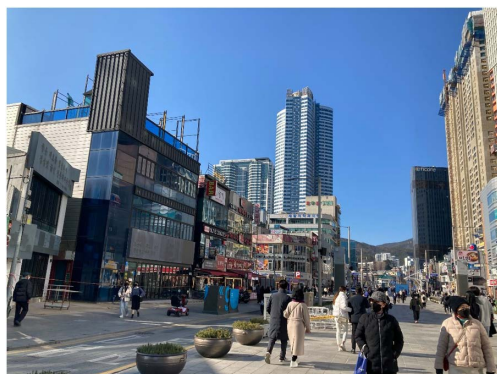


図1. 釜山の街並み



図2. 交流会の様子(筆者：右から四人目)

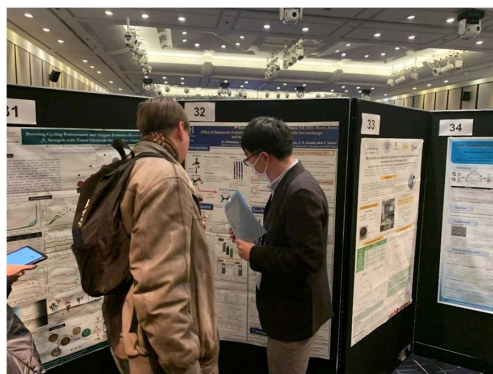


図3. EAZCポスター発表の様子(筆者：右)

および欠陥修復の検討は大変参考になりました。総じて、大変興味深い講演が多く、自身の研究をさらに発展させるために必要な知見を得ることができたため、非常に有意義な時間となりました。

初日のWelcome Receptionの後、ありがたいことに脇原先生主催の韓国人学生との交流会に参加させていただきました。他国の同世代と交流できる機会は意外となく、貴重な時間となりました。それぞれの研究の話から始まり、研究室での日常や日本と韓国の食や文化の話などで盛り上がりました。同席の二人は毎日日付が変わるまで研究室にいると話しており、刺激を受けました。知識も豊富でこちらに合わせた話を適宜振ってください、とても楽しい夕食会となりました。今後も国際学会で会うことになると思うので今から楽しみです。

私のポスター発表は三日目に行われました。「Effect of framework Al distribution in CHA-type zeolites on the ion-exchange and methane conversion properties」という題目で、Fe含有CHA触媒を用いたメタン転換について発表しました。私が行っている反応はメタンからメタノールを経由して低級炭化水素を生成するものであり、用いる触媒はMTM反応とMTO反応の活性種を併せ持つことが求められます。Al分布の異なるCHA型ゼオライトを合成し、Feイオン交換を行ったものを触媒として用いると、Al分布の違いによって収率に大きな差が確認されました。そこでFT-IRやUV-visスペクトルを用いてAl分布の違いがFeイオンや反応に与える影響を解明するという内容です。発表では、Feイオン交換によってCHAの脱アルミが起こっており、さらに一部のFeは欠陥サイトに導入

される形で骨格内に取り込まれることでプレnstedd酸点として機能していると考えしています。さらにAl分布の違いによってFeイオンの骨格内への導入のされやすさが異なり、これがMTO反応活性の違いにつながっていると結論付けました。来訪者の多くがこの骨格内Fe種に関する質問をしてくださりました。今回ポイントとなるのが、この骨格内Fe種がAl由来のプレnstedd酸点と比べて優れていくわけではなく、あくまで代替しているに過ぎないという点です。発表ではこの点を丁寧に説明させていただきました。Feイオン交換は非常に繊細で再現性が低くなってしまう難しい実験なのですが、この難しさをわかってくださる方に来ていただきました(図3左側の男性)。この方とは、安定的にFeを導入するための工夫についてや、脱アルミが起こさないためにはどのような手法をとるべきかなどの議論が白熱しました。また、その後のパンケットで偶然同じ卓に座ることとなり、交流を深めた後に連絡先を交換できました。また、骨格内Fe種の作る酸点がAl由来のプレnstedd酸点よりも弱いことを指摘し、この強すぎない酸点が高い反応活性につながっているのではないかという意見もいただきました。これは骨格内Fe種があくまで代替に過ぎないという私の考えを一蹴するものであるため、今後検討していく必要があると感じました。

国際会議最終日の午後にはCruise Ship Marine Tourが行われました。それに伴う昼食では同じ卓の現地学生の方々と、日々の研究室生活の話を中心に歓談しました。また、隣の卓にはGarcía Martínez先生やMintova先生がいらっしゃり、私が残っていたお肉

をいただいたことをきっかけに、日本や韓国の食文化の話などが弾みました。昼食後は、Manuel Moliner先生やRaquel Simancas先生、Abdulkarem Amhamed先生と交流を深めました。Manuel Moliner先生は前にスペインで行われたIZCに参加している最中にコロナにかかってしまった私に、延泊用のホテルの確保や食べ物などの多大な支援をいただいたので、ここで改めて感謝を伝えました。その後のヨットツアーや海東龍宮寺の散策も存分に楽しめました。

今回、5th EAZCに参加して、現地の学生を含む多くの研究者と交流できたことはとても貴重な経験となりました。私はEAZCが二回目の現地参加する国

際会議となったのですが、前回よりもスムーズなやり取りができた気がしており、自身の成長を感じました。また、幅広い分野の研究に関する講演を聞くことは、多角的な視点を得ることもつながったと思います。今回の経験を生かして今後も世界中の研究者と円滑かつ深い議論ができるよう精進したいと思います。

末筆となりますが、「若手研究者への5th EAZC 渡航費用助成」によりご支援いただいたZMPC2018組織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 》

5th Euro Asia Zeolite Conference (5th EAZC) 参加報告東京工業大学物質理工学院応用化学系応用化学コース 横井研究室
博士後期課程2年 陸 遙

今回、韓国釜山で開催された5th Euro Asia Zeolite Conference (5th EAZC)に参加し、ポスター発表を行いました。これまでの国際学会はコロナ禍の影響のため、キャンセル、もしくはオンライン形式で開催される場合が多かったです。そのため、今回の5th EAZCは筆者にとっての初めての現地での海外発表であり、とても楽しみにしていました。

主催地である釜山はソウルに次ぐ韓国で2番目に大きい都市であり、観光業や海運業が盛んです。また大型のショッピングセンターや綺麗な風景がたく

さんあります。韓国は筆者の出身国である中国と留学先である日本の間に位置しており、高層ビルが並んでいる街並みと見覚えのある商品に大変親しみを感じました。

今回の学会は海雲台に位置する海岸沿いの5つ星ホテルのホールで開催されました。参加人数は150名程度であるため、会議場は1つしかなく、いくつかの発表が同時並行するようなプログラムではありませんでした。一方で、興味のある講演が漏れなく拝聴できましたし、普段携わりの少ない分野の講演も積極的に拝聴できるというメリットがありました。そして、各講演が内容によってセクションごとにまとまっており、それぞれのセクションがPlenary LectureかKeynote Lectureからスタートしていました。従って、初めに各分野の研究概要がだまかに把握できて、非常に分かりやすいプログラムでした。

大会は初日午後のレジストレーションと大会組織委員会の挨拶のあとに、京都大学の北川先生のPlenary Lectureからスタートしました。北川先生はMOFを数十年間研究し続けた専門家で、ご講演ではMOFの進化の流れを紹介していただきました。それは競合品であるゼオライトにおいて、より大きな細孔径で、より良い水熱安定性を目指すという流れとよく似ていると感じました。また、講演では対象ガスの効率的な吸脱着を図るMOFの細孔設計についても言及されていました。その設計指針が新規のALPO型構造にも適用できるのではないかと考えています。最後に先生は、将来、導電性MOFと薄層MOFの設計にチャレンジしたいとおっしゃっていました。

ほかにも、産総研の上村研究員の後処理によるハイラーキカルなFAU型ゼオライトのAIゾーニング現象の解明に関する講演は大変興味深いものでした。また、タイ国のVidyasirimedhi Institute of Sci-



図1. 釜山海雲台(ハウンデ)の海水浴場

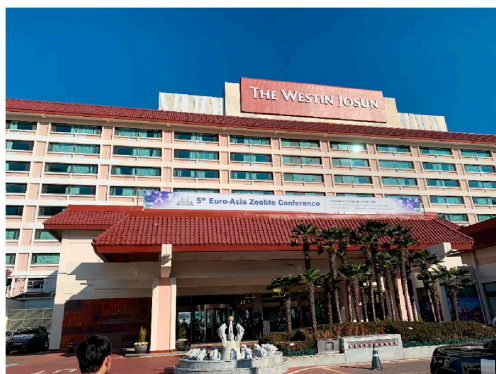


図2. 会場のホテル



図3. Herlina 先生(左1)と Yuni 先生(左3)との記念写真(筆者: 左2)

ence and Technology (VISTEC) の Chularat Wattanakit 先生はハイアラキカルな MFI 型ゼオライトのスケールアップを紹介してくれました。筆者も似たような方法で合成を試みた経験があるため、講演後 Wattanakit 先生と合成の詳細や活性点の精密制御に関して相談し、将来の共同研究についても検討していただきました。そして、インドネシア大学の Yuni K. Krinandi 先生と Idra Herlina 先生(図3)のバイオマス転換の講演も聴講しました。この2人の女性研究者は当研究室の Karim さんの修士課程の指導教員であるため、スムーズに紹介してくれました。Yuni 先生と Herlina 先生と交流し、バイオマス転換における細孔設計および卑金属の選び方について、多くのアドバイスをいただきました。

そして、初日の Welcome Reception では、インドネシア大学の Irena さん(図3右1)、VISTEC の Khaidow さん、ソウル国立大学の Park さんと親しくなり、研究内容や大学院での研究生生活や将来の進路などに関して楽しく交流しました。

2日目はフランス国立科学研究センターの Svetlana Mintova 先生のご講演から始まりました。Mintova 先生はナノサイズのゼオライトの OSDA-free の合成に関して紹介してくれました。また、そのうちのゼオライト内部の欠陥(シラノール)の評価手法は私が取り組んでいる研究テーマの1つに強く関連するため、大変興味深く聴講しました。従来、欠陥の分析には ^1H , ^{29}Si MAS NMR や FT-IR 分析が主に利用されていますが、ブルガリアにあるソフィア大学の Georgi N. Vayssilov 先生と連携することで、DFT 計算に加えました。そこで、シラノール基の帰属、酸



図4. Mintova 先生との記念撮影(筆者: 左)

の強さの判明ができました。また、 ^1H MAS NMR の信号が低磁場側にシフトするに連れ、O-H 基が FT-IR における伸縮周波数も減少するという関係が判明したことも報告していました。これにより、今後シラノール欠陥を活性点とする反応において、最適な欠陥量とその欠陥種(強度)について解明されるのではないかと考えています。講演後は、Mintova 先生に同種類のシラノール基の位置(チャンネル内かチャンネル交差点か)の影響について質問し、有益な情報を得ました。また、スペインにある ITQ の Manuel Moliner 先生とインドネシアにあるバンドン大学の Rino R. Mukti 先生のご講演から小細孔なゼオライトの合成に関する新しい知見を得られました。

2日目の午後に筆者は「Green synthesis of CHA zeolite from rice husk charcoal and its ion-exchange properties」というタイトルでポスター発表を行いました。当研究は廃棄物であるもみ殻に着目し、バイオマス発電の際に発生する焼き尽くされたもみ殻炭中のシリカ成分を用いたゼオライトの合成を目的としたものです。検討を重ねたところ、アルカリ溶液でシリカを抽出し、高価かつ環境にやさしくない OSDA を添加しない条件で CHA 型ゼオライトの種結晶法を用いた合成に成功しました。また、合成された CHA 型ゼオライトは高結晶化度を示し、放射線カチオンに対しても優れた吸着能を示すことを報告しました。



図5. ポスター発表の様子(筆者：右)

ポスター発表にて、Yuni先生、大阪大の国領さん、POSTECHのShuさん、KU LeuvenのBaeさん等の方々と合成手法や、他種ゼオライトへの適用等について意見を交換しました。また、私があまり詳しくないイオン交換に関して、専門家の方々から、データの信頼区間やサンプルの再利用、投稿すべき雑誌等についてなどたくさんアドバイスをいただきました。非常に勉強になりました。

また他の研究者のポスター発表も多数拝見しました。その中でも、POSTECHのZengさんと仁川国立大のBaeさんの研究に強く惹かれました。Suk Bong Hong先生の研究室に所属しているZengさんはSBSとSBT型構造のインターグロースである12員環細孔を有するPST-2の合成について研究しています。筆者はHong先生のTUN型ゼオライトの合成にも取り組んでいるため、Zengさんとカーボンチェーンの長さの異なるOSDAの使用がゼオライトの合成と特性に与える影響について意見交換をしました。また、仁川国立大のBaeさん、Kweonさんはゼオライト転換法による金属の導入について研究しています。骨格に遷移金属の直接導入が難しいBea*型やMFI型、CHA型ゼオライトが遷移金属(Zr, Sn等)を含有するMWW型やFAU型を出発原料として容易に合成できると報告していました。帰国後、金属の導入を研究している同級生に情報共有し、新展開ができないかどうかについて検討します。

コロナ禍の影響で、今回の5th EAZCには残念な

がら中国からの研究者が来ていませんでした。しかし幸いなことに、POSTECHのHong先生のところから、中国人留学生が4名いらしており、親交を深めました。主に中国の学術的研究、化学工業での応用、研究の進め方、就職活動と待遇等に関して情報交換を行いました。現在、中国の学術的研究は大きく進歩しており、昔ながらの工業建設が下火となっていることもあって新規の工場やプロセスを導入しやすくなっているという興味深い話をしてもらいました。一方で、研究者間の競争が厳しく、待遇も日本やヨーロッパのほうが比較にならないほど良いとおっしゃいました。今後、日中の連携強化にも努力していきたいと思います。

学会の昼食は韓国料理と洋食がバランスよく提供されました。キムチが美味しかったです。円卓の自由席のため、ほかの日本の大学から来た学生とも交流を深めました。4日目の午後はCruise Ship Marine Tourに参加しました。ヨットツアーを楽しんだ後、海東龍宮寺を散策しました。筆者は韓国KAISTのMinkee Choi先生やイタリアのカラブリア大学に所属するMassimo Migliori先生などと同じグループとなりました。この二人の先生のZTC (Zeolite Templated Carbon) に関する研究に興味があったので、これを機にZTC合成・応用について伺いました。また、将来の共同研究や交換留学の可能性についても打診し、連絡先をいただきました。このツアーでは韓国の景色や文化を楽しむことができ、素晴らしい5th EAZCの締めくくりとなりました。

今回、5th EAZCに参加して、海外の優秀な研究者と交流を深める貴重な経験となりました。また、幅



図6. 大会の美味しい昼食の写真



図7. ヨットツアーでMassimo Migliori先生と記念撮影
(筆者：左)

広い分野の研究に関する講演を聞くことで、多角的な視点と新たな発想を得ることもできました。今回の経験をこれからの研究に役を立てられるよう精一杯努力していきたいと思います。最後に、改めて、このような素晴らしい国際会議を開催して下さった組織委員会に感謝します。

末筆となりますが、「若手研究者への5th EAZC 渡航費用助成」によりご支援いただいたZMPC2018組織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 》

Report on the 5th Euro-Asia Zeolite Conference in Busan, Korea

Okubo-Wakihara-Iyoki Lab, The University of Tokyo
Duanxing Li

Introduction

The 5th Euro-Asia Zeolite Conference in Busan, Korea focused on “Zeolites as Materials for Energy and Environmental Sustainability”. The conference aimed to gather experts from academia, industry, and government to discuss recent advances in zeolite chemistry. This report summarizes my experience attending the conference, including the sessions I joined, key takeaways, and recommendations for future attendees.

Sessions Attended

I attended all sessions of the 5th Euro-Asia Zeolite Conference, which addressed various topics related to zeolite chemistry and its applications in energy and environmental sustainability. These included MOF and porous materials, hierarchical zeolites, synthesis, adsorption and separation, characterization and modeling, catalysis, industrial session, and zeolite-templated carbons.

The session on catalysis was particularly interesting to me and I presented my research on using zeolites to catalyze the conversion of carbon dioxide into valuable products. I discussed the use of thermal catalysis and tandem catalysts to maximize the yield of olefins and long-chain hydrocarbons while minimizing by-products. The audience was engaged and had many questions about the catalysts and reaction mechanism, with one key comment being the need to consider the energy balance for overall sustainability. I received valuable feedback and suggestions from experts in the field.

The session on catalysis provided me with valuable insights into the latest research on using zeolites in petrochemicals, environmental catalysis, and biomass conversion. The other sessions were also engaging, with experts from academia, industry, and government presenting their latest research and insights on various zeolite-related topics.

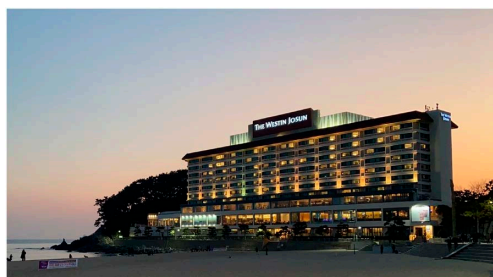


Fig. 1. The appearance of the venue

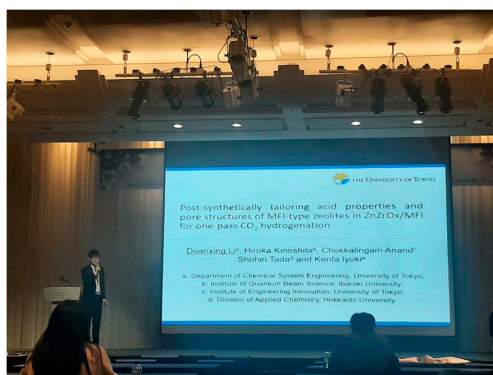


Fig. 2. Oral presentation of my research work

Key Takeaways

Attending the 5th Euro-Asia Zeolite Conference provided me with valuable insights. I gained a deeper understanding of zeolite chemistry and its applications, particularly in catalysis for petrochemicals, environmental sustainability, and biomass conversion. Additionally, the conference provided me with the opportunity to network with experts from different countries, leading to potential collaborations in the future. The conference highlighted the significance of zeolites as materials for energy and environmental sustainability and provided me with a global perspective on zeolite research beyond Japan. The discussions and presentations on zeolite catalysis for

carbon dioxide conversion were particularly insightful. Overall, attending the conference was a valuable experience for gaining knowledge, networking, and building potential collaborations.

New Connections

At the conference, I had the privilege of meeting Dr. Svetlana Mintova, the President of the International Zeolite Association, and gained valuable insights into the direction of international zeolite research. I also connected with several other experts in the field, which will undoubtedly prove useful for future collaborations and projects.

Prof. Kang and Prof. Minkee both work on zeolite synthesis and catalysis applications, which complements my research on converting carbon dioxide to value-added products. Prof. Minkee's presentation on zeolite-templated carbon materials was engaging. In my research, I learned to prepare zeolite nanosheet from his method. In the conference, we discussed the current situation of zeolite nanosheet synthesis, and he highlighted the challenge of reducing the cost of organic structure-directing agents (OSDAs) for industrial production. His insights on potential strategies and alternative OSDAs were thought-provoking. Prof. Minkee's research has contributed significantly to the field, and I appreciate the opportunity to learn from his expertise. It was valuable to exchange ideas and perspectives with them and other young researchers from POSTECH University. Discussing our current research topics and future research goals was

inspiring and motivating, and exchanging feedback on posters and insights on the latest research was helpful. The informal interactions, such as exploring Busan and visiting a coffee shop together, were just as valuable as the conference sessions as they allowed me to build relationships and connect personally with others in the field. These new connections will lead to potential collaborations in the future, and it's exciting to see where they may lead.

Recommendations for Future Attendees

For future attendees of the Euro-Asia Zeolite Conference, I recommend taking advantage of the networking opportunities provided by the conference. Here are some specific examples of networking opportunities at the conference, such as poster sessions, coffee breaks, or social events. Such networking is quite important in the field of zeolites and it can lead to potential collaborations, job opportunities, or research partnerships.

It is also important to plan in ahead and carefully choose which sessions and workshops to attend to make the most out of the conference. Here are some tips on how attendees can plan their schedules, such as using the conference program, prioritizing sessions based on their interests, or attending talks by renowned speakers.

Additionally, submitting an abstract and giving a presentation is a great way to share research with the zeolite community and receive valuable feedback from experts. To prepare a successful abstract and presentation, it is important to focus on the main contributions of the



Fig. 3. Networking with young researchers from Tokyo Institute of Technology and POSTECH University



Fig. 4. The appearance of night market in Busan

research, use clear and concise language, and engage the audience with interactive elements. Finally, attendees should aim to receive awards for the best presentations, posters, or abstracts as this can enhance their professional profile in the field.

Conclusion

In summary, attending the 5th Euro-Asia Zeolite Conference in Busan, Korea provided me with a better understanding of zeolite chemistry and catalysis, as well as the opportunity to network with experts in the field. I highly recommend this conference to anyone interested in zeolite chemistry. I would like to express my gratitude to the Japanese Zeolite Society for their financial support, as attending the conference would not have been possible without them.

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2023年7月19～21日	第34回キャタリシススクール	一般社団法人触媒学会	東京・文京区
8月5～6日	Gordon Research Seminar “Nanoporous Materials and Their Applications (GRS)”	Gordon Research Seminar Committee	USA・Andover
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	山梨・南都留郡
9月12～13日	第66回粘土科学討論会	一般社団法人日本粘土学会	宮城・仙台市 (ハイブリッド形式)
10月19～20日	連合年会2023 (第36回日本イオン交換研究発表会・第42回溶媒抽出討論会)	日本イオン交換学会, 日本溶媒抽出学会	新潟・長岡市
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
12月7～8日	第36回日本吸着学会研究発表会	日本吸着学会	石川・金沢市
2024年2月2日	第7回ゼオライトセミナー	日本ゼオライト学会	宮城・仙台市
7月7～12日	12th International Mesos- tructured Materials Symposium (IMMS-12)	The Centre National de la Recher- che Scientifique, the University of Montpellier, and the International Mesosstructured Materials Asso- ciation	France, Montpellier
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：東京大学山中寮内藤セミナーハウス
〒401-0502 山梨県南都留郡山中湖村平野 506-296
アクセス例：新宿より高速バス乗換なし「山中湖村役場前」バス停下車，徒歩約3分
<http://www.abreuvoir.co.jp/yamanaka/>

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」 網島秀紀（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10日（木）

参加費：本会学会会員（協賛学会会員を含む）20,000円，学生15,000円，一般25,000円

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。

<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@om.asahi-kasei.co.jp)

第7回ゼオライトセミナー

日 時：2024年2月2日（金）13:00～17:00
場 所：東北大学大学院環境科学研究科大講義室
東北大学青葉山新キャンパス 地下鉄「青葉山駅」徒歩5分

プログラム（敬称略）

1. 放射光を用いたゼオライト結晶化メカニズム解明
脇原 徹（東京大学大学院工学系研究科 教授）
2. 水熱合成とメカノケミカル反応の放射光その場観察
笠井 秀隆（筑波大学数理物質系 助教）
3. 高輝度放射光X線で見えるナノスケールのダイナミクス
星野 大樹（東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター 准教授）
4. 放射光X線分光によるゼオライト骨格中ヘテロ原子の構造解析
西堀 麻衣子（東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター 教授）

◆講演会終了後、懇親会開催予定

◆次世代放射光施設NanoTerasu見学会は、この日の午前中に開催予定

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2023年7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 日揮触媒化成(株) |
| 6 ENEOS(株)中央技術研究所 | 22 日揮ホールディングス(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

溶岩の気泡中に放射状に成長した中沸石 (Mesolite) の白色柱状結晶
長野県上田市手塚沢山湖産

東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 荻原成騎

玄武岩～安山岩の枕状溶岩の気泡を放射状の中沸石が充填しています。大型で放射状構造を示す良い標本です。地元では、岩石表面が風化して浮かび上がった算盤玉状の中沸石について“蛇骨石”もしくは“蛇石”と呼んでいます。中沸石は、Naを主成分とするソーダ沸石とCaを主成分とするスコレス沸石の中間的な組成を持つことから、中間組成の沸石、中沸石と名付けられました。なお、本産地は独鈷山郷土環境保全地域として岩石の採取禁止となっており、すなわち“幻の産地”です。

編集後記

この度、5年ほど務めた編集委員を交代することとなりました。改めて振り返ると、もうそんなに経つのかという思いがあります。この間、社会に大きな影響を与えた（与えている）事象として、新型コロナウイルスによるパンデミックやウクライナ戦争などが想起され、変化の激しさを実感します。カーボンニュートラル（CN）が、実現すべき目標として社会的に強く意識されるようになったこともその一つでしょう。

読者の皆様には言うまでもなく、本誌が対象とするゼオライトを始めとする多孔体は、CNに資する様々な技術でキーマテリアルとなり得るものです。私自身は、長年親しんだゼオライトからやや距離を置くことになるのですが、そのサイエンスが前進し、CNなどの社会的課題解決に貢献し、学会としても大いに盛り上がることを願ってやみません。

編集委員会では長らくweb開催のみでの活動とせざるを得なかったところ、対面開催を再開しました。活発な議論を通して、今後も一層の紙面充実を目指して活動していきます。ご期待ください。

最後に、関係した皆様、お世話になった皆様に厚く御礼申し上げます。

(Y. N.)

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（レゾナックユニバーサル）

Fumio Kurosaki (*Resonac Universal Corp., 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. 3 令和 5 年 7 月 15 日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

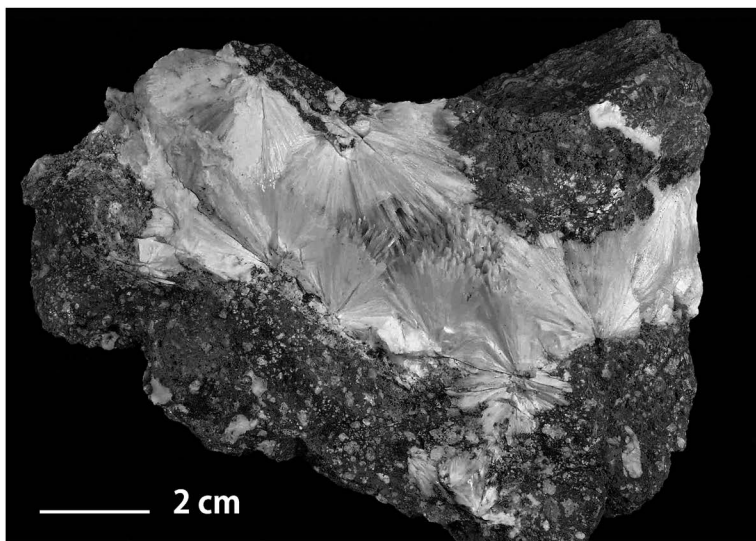
〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

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

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

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

印 刷 株式会社 国際文献社



中沸石 (Mesolite)

長野県上田市手塚沢山湖産

(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：0.01m²/g (N₂/Ar)、0.0005m²/g (Kr)

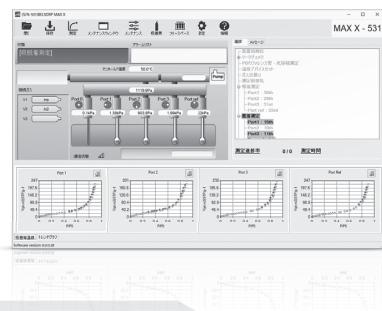
細孔分布：直径0.35～500nm

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

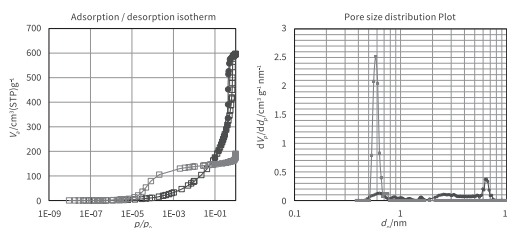


ソフトウェア

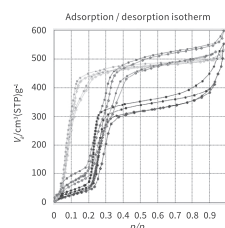


測定例

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

