

# ゼオライトのようなカーボンの合成とその特異的な性質

(東北大多元研) ○京谷隆

## 1. 緒言

我々はゼオライトのように規則的で均一なミクロ孔をもつ多孔質炭素を作り出そうと、1990 年頃より研究を始めた。活性炭を作るために利用される通常の賦活法ではどんなに頑張ってみたところで不均一な細孔しかできないことは明らかである。そこで、ゼオライトを鋳型にすれば、ゼオライトの骨格が炭素の細孔に、ゼオライトの細孔が炭素の骨格になったような炭素、つまりゼオライト構造をちょうど反転させたような多孔質炭素が合成できるのではと考え、実験を重ねた。その結果、2000 年になってようやくゼオライトの規則性が転写された炭素を合成することができるようになった<sup>1,2)</sup>。

その後の研究で、このゼオライト鋳型炭素 (Zeolite Templated Carbon: ZTC) は通常の炭素にはないユニークな構造をもち、しかもエネルギー貯蔵材料としても高い性能をもつことがわかった。本講演でまずこれらについて簡単に解説したい。さらに、ZTC はそのユニークな構造のために、機械的な力で圧縮すれば細孔径をオングストロームオーダーで制御することができる。講演ではゼオライト鋳型炭素だからこそ実現できる、この画期的な細孔径制御法について紹介する。ゼオライトの細孔空間の中では ZTC の合成とともに、Fig. 1 のような閉じたグラフェン曲面からなる 3 次元規則性炭素を理論上構築することができる。ゼオライトを鋳型とすることでこのような炭素を作り出そうとしている我々の最近の取り組みも紹介したい。

## 2. ゼオライト鋳型炭素の分子構造

Y 型ゼオライトの結晶中には 1 nm 程度の均一な細孔が規則的に配列している。この中に CVD 法等により炭素を均一に詰め込んだ後、ゼオライトを酸で溶解除去すると、ZTC が得られる。ZTC がゼオライト由来の規則構造をもっていることは分かっていたが、その分子構造はしばらく

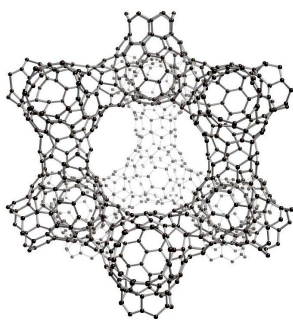


Fig. 1 An imaginary carbon structure which can just fit the inside of nanochannels in zeolite Y.

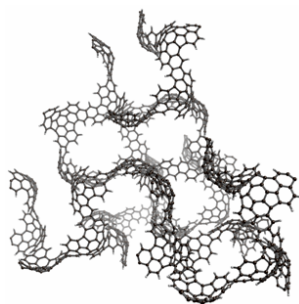


Fig. 2 A possible molecular structure of ZTC.

く不明であった。しかし、様々な分析手法を駆使することで、2009 年にその構造を明らかにした<sup>3)</sup> (Fig. 2)。ZTC には通常の炭素にみられる積層がなく、炭素六角網面 1 枚で炭素骨格が構成されている。そのため網面の両面が表面として機能する。さらに、炭素六角網面の幅が狭いのでエッジ面の割合が極めて多く、ZTC の BET 表面積は 4000 m<sup>2</sup>/g もの大きさになる。しかも、ZTC の細孔径は 1.2 nm 前後と極めて均一である。

## 3. エネルギー貯蔵材への応用

電気化学的キャパシタは二次電池と比較して充電・放電を迅速に行うことが可能なため、瞬間的な電気の入出力を必要とする用途への応用が期待されている。そこで ZTC の EDLC 電極としての性能を調べてみた<sup>4)</sup> (Fig. 3)。

縦軸が電気容量で、横軸が充放電速度に相当する。どんな炭素電極でも充放電速度を上げていくと必ず電気容量が減少していく。しかし ZTC の場合、充電速度を上げてても電気容量がほとんど低下しない。有機電解質を用

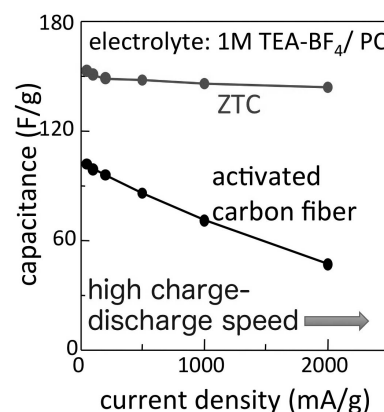


Fig. 3 Performance as an electric double layer capacitor (EDLC) for ZTC and activated carbon fiber.

いた EDLC では、炭素の細孔径が 2 nm 以下になると性能が低下すると一般には言われていた。しかしこの実験から、両端が開口した細孔が規則正しく配列していれば、サイズが約 1.2 nm のミクロ孔であっても性能が極めて高いことがわかり、従来の常識を覆した。また、詳細は述べないが、ZTC は水素吸蔵材料としても高い性能を示し、常温でも水素圧を 34 MPa まで上げれば、2.2 wt% もの水素を吸蔵する<sup>5)</sup>。この値は純炭素材料の中では最高の値である。

## 4. 機械的な力によるミクロ孔サイズの精密制御<sup>6)</sup>

細孔径の制御とは「狙った細孔径をもつ物質を合成すること」と同義である。しかし、もし外部から機械的な力を加えるだけでミクロ孔径を変化させることができるようになると、狙った細孔径に応じて物質を作り分ける必要がなくなる。さらに、力のかけ方により細孔径を自

在に制御できるようになる。このような方法を実現するためには「バネのように伸縮するミクロ多孔質材料」が必要となる。それが ZTC である。

水銀ボロシメータにより ZTC の体積弾性率を評価すると 0.51 GPa となり、Y 型ゼオライト (13 MPa) や MOF の ZIF-8 (9.2 MPa) に比べて極めて小さいことが分かった。この値はポリスチレン (4 GPa) やポリメタクリル酸メチル (6 GPa) と比べてもかなり小さく、ZTC が極めて柔らかい物質であることを確認できた。次に、ZTC を一軸圧縮した状態で 25 °C における CO<sub>2</sub> の吸着測定を行った。その結果を Fig. 4 に示す。ZTC を圧縮することで CO<sub>2</sub> の吸着量が僅

かであるが明らかに増加している。さらに圧力を解放した状態で測定すると吸着量は元に戻る。圧縮により CO<sub>2</sub> の吸着量が増加したのは、ZTC の細孔径が小さく

なり CO<sub>2</sub> と細孔との間の物理吸着ポテンシャルが深くなったためである。また、圧縮前と圧力解放後の等温線が一致していることから、ZTC の細孔径は機械的な力に対し可逆的に変化しているといえる。つまり、ZTC を機械的に圧縮することによりその細孔径をオングストロームオーダーで自在に制御できることが明らかとなった。

## 5. ゼオライト鑄型法からさらにユニークな炭素の合成<sup>7)</sup>

Fig. 1 のような閉じたグラフェン曲面からなる 3 次元規則性炭素合成するためには、Y 型ゼオライト 1 g 当たり約 0.7 g もの炭素が必要となる。因みに Fig. 2 の ZTC ではゼオライト 1 g 当たりの炭素量は 0.29 g である。そこで、炭素をさらにゼオライト細孔中へ導入するために、パルス CVD という方法を採用した。パルス CVD 法では、反応系の真空引き、前駆体ガスの瞬間導入、微小空間での炭素堆積を 1 パルスとし、これを何回も繰り返す。このパルス CVD により、ゼオライト細孔のような微小空間への CVD ガスの導入が促進され、炭素導入量の向上が期待できる。その結果、ゼオライト細孔中への炭素堆積量は増加し、現在ではゼオライト 1 g 当たり最大で 0.89 g もの炭素が堆積するようになった。

しかし、この炭素を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察すると、ゼオライトの細孔内だけでなく、ゼオライト粒子の外表面にも炭素が積層して堆積していることがわかった。そこで、ゼオライトの細孔内部にだけ堆積した炭素の量を見積もると、ゼオライト 1 g 当たり 0.54 g であっ

た。また、詳細は省くが、細孔内部に堆積した炭素の元素分析を行うと、Y 型ゼオライトのスーパーケージ当たりの炭素の平均分子式は C<sub>63</sub>H<sub>4.9</sub>O<sub>1.2</sub> であることが明らかとなった。炭素原子の数がフラレン (C<sub>60</sub>) に近いことに注目して頂きたい。次に透過型電子顕微鏡に付属した軟 X 線発光分析装置でこの炭素の価電子帯の電子状態を分析すると、この炭素とフラレンのスペクトルがよく似ていることから、この炭素の価電子帯の電子状態はフラレンに近いことが明らかとなった。つまり、合成した炭素は構造的にフラレンに近いと考えてよい。

これらの結果に矛盾しない分子構造の可能性を探ると、

Fig. 5 のようなフラレンが 3 次元規則性をもって連結したような構造が得られた。実際、Y 型ゼオライトの細孔という制限されたナノ空間でこれ以外の構造を見つけることは難しい。分子式から分かるように H や O があるので、フラレンの一部は欠陥があり、そこに H や O が存在しているのであろう。

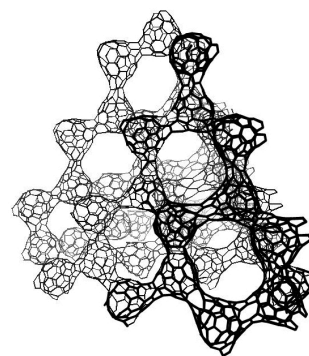


Fig. 5 A possible fullerene-network structure.

## 6. 終わりに

ゼオライトを鑄型として利用することで、ZTC (Fig. 2) やフラレンネットワーク構造体 (Fig. 5) と今までの常識では考えられないような構造をもつ多孔質炭素が合成できる。また、そのユニークな構造のため、エネルギー貯蔵材料として高い性能を示す。さらに機械的な力で細孔径をオングストロームオーダーで制御することができるようになった。メソポーラスシリカを鑄型にすれば規則性メソ多孔質炭素を合成できるが、分子オーダーで構造を見ると通常の炭素と大きな違いはない。そこには炭素六角網面の積層が存在し、網面そのものの配置はランダムで規則性はない。ところが、ゼオライト鑄型から合成された炭素には炭素六角網面の配置そのものに規則性があり、この点が規則性メソ多孔質炭素と本質的に異なる。そのため、ゼオライト鑄型から合成された炭素は従来の炭素材料では考えられないような物性を示す。

## 参考文献

- 1) Z.-X. Ma, et al., *Chem. Commun.*, 2365 (2000).
- 2) Z.-X. Ma, et al., *Chem. Mater.*, **13**, 4413 (2001).
- 3) H. Nishihara, et al., *Carbon*, **47**, 1220, (2009).
- 4) H. Itoi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1165 (2011).
- 5) H. Nishihara, et al., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3189 (2009).
- 6) M. Ito, et al. *Chem. Eur. J.*, **19**, 13009 (2013).
- 7) K. Nueangnoraj, et al., *Carbon*, **62**, 455 (2013).

\* 京谷 隆 E-mail: kyotani@tagen.tohoku.ac.jp

きょうたに たかし

# 天然ゼオライトの開発利用を追いかけて 50 年

新東北化学工業株式会社 取締役会長 ○佐藤 徹雄\*

## 緒言

2011 年 3 月 11 日、東北を襲った東日本大震災(震度 7、マグニチュード 9)は、津波とともに福島にある東京電力の福島第一原子力発電所を破壊した。それを機に放射性物質 Cs137 などの吸着材としてゼオライトが俄然注目を浴びた。

翻って 59 年前の 1954 年 3 月 1 日、太平洋のビキニ環礁でアメリカの水爆実験による死の灰 Cs137 を浴びたマグロ漁船第五福竜丸の乗組員だった久保山愛吉さんが亡くなった。

当社創業者の丹野実氏は、水産業の仕事に関わり長く日本の水産業の振興に尽力しながら、戦後初の衆議院選挙(1946 年)で宮城県から若干 35 歳の若さで当選している。その関係で久保山さんの出来事にはいたく関心を持ち、死の灰 Cs137 を吸着するゼオライトの開発に取り掛かることになる。

東北大学鉱山工学部(当時)岩床鉱床学の権威である鈴木廉三九教授の指導で全国のゼオライト鉱床を調査し、現在の宮城県仙台市青葉区にあるゼオライト鉱床を発見した。東京大学の歌田教授の調査によると、当社のゼオライトは「カルデラ」内の火山ガラスの多い堆積物を母岩とし、「カルデラ」内に保たれた適当な温度条件で生成した。純度が高い理由は、原材料がほとんど純粋に近い火山ガラスであることであり、これが堆積物になるには運搬の過程で良く分級されたのだらうと述べられている。丹野氏が会社を創業したのは 52 歳の 1963 年 12 月で、今年でちょうど 50 年を迎える。現在の当社はゼオライト鉱床(板蕨鉱山)には約 80 ヘクタールの自社山を所有し、その埋蔵量は約 1 億トンに及ぶ。2 万坪の敷地に各工場と研究室を配し、月間 1,000 トン前後のゼオライトを出荷している。



当社板蕨(いたおろし)鉱山

創業当時のゼオライト資源の開発利用の事業は、一介の地方の零細企業には資金力、開発力、販売力と大変な事業であり、まさにパイオニア的な大事業であった。50 年経つ今でも道半ばでこれからも長い困難なパイオニア的な道のりは続くが、会社創立 50 周年を機会に、会社の歩みを振り返りたいと思う。

最初に開発に取り組んだのは放射性廃液中の Cs137 の吸着だった。ゼオライトの先進地アメリカから天然ゼオライトが Cs137 を吸着するという情報は情報として知っていた。

東京大学総合研究所で行った実験の結果、Cs137 は選択的によく吸着した。Cs137 の水和イオンとゼオライトの細孔が近似値なのか相性がよく、特異な選択吸着を示した。海水中のナトリウムやカルシウムなどの影響をあまり受けず、また、酸性・アルカリ性にもあまり左右されずによく吸着した。吸着した Cs137 の分離再生も塩化アンモニウム、塩化カルシウムなどでイオン交換すると再生回収された。その後、東北大学原子核工学部(当時)の萩原善次教授の研究所でも、Cs137 の分離再生の研究が続けられた(1967 年、1968 年 原子力学会誌発表)。また、同じ東北大学で三村均教授によって Cs137 を吸着したゼオライトを固化する研究が進んでいる。

当時日本でも原子力発電の到来は時間の問題となっており、原子炉施設、使用済み燃料の再処理工場などから出る Cs137 の吸着などの利用に期待を高めた。

固体酸触媒の担体にゼオライトが開発された。1969 年、ハイドロカーボンのコーキングの課題を乗り越え東レはトルエンの不均化反応の工業化に成功した(「ゼオライトの最新応用技術」東レ 井上武久 シーエムシー刊)。天然ゼオライトを使用した工業化は初めてのことであった。この工業化のプロセスは、中国等に輸出された。だが、サンプルを提出してから 4 年の歳月を要した。触媒を劣化させるゼオライトに含まれる不純物を除き、純度を高める事に苦労した。機密協定を交わし、研究開発が進められたが、初めてのイオン交換能力測定分析などには苦労した。

水処理吸着材の開発利用については、陽イオン交換体として主にボイラー用の水処理に使用された。冷却水に含まれる Ca、Fe、Mg イオンなどがスケールとして冷却管



に沈着すると冷却効果が落ちるため、取り除く必要があった。三菱レイヨン(株)の子会社、日本錬水によって日本国内の製紙会社、化学工場、プラント会社などに数多く納入された。

また、台湾の養殖施設の水質改善にも使用されている。車エビ、ウナギ、ハマグリなどの養殖場で、餌の食べ残しやフンから出るアンモニアの吸着剤として使用されている。ゼオライトはアンモニアとの相性も良く、いまでも金魚や鯉などの水槽の水質改善に使用されている。

酸素窒素分離の利用開発は、旧大阪酸素が前記萩原善次教授の指導で、天然ゼオライトを改質し、空気から酸素と窒素の分離係数を高めたゼオライトで高濃度酸素を発生させ、焼却炉に実用化した。窒素を選択的に吸着するため、酸素がスルーして濃縮される。在宅用酸素発生装置が商品化されたのはこのころの時期だった。

ペットトイレタリーに開発利用したのは1979年。当時この分野はアメリカが先行しており、日本はアメリカから輸入販売していた(アタパルジャイトという粘土鉱物)。ペットフードの親会社だった味の素の研究所で、輸入品とゼオライトの比較実験を行ったところ、同等以上の結果が出たため、新しい開発利用が進んだ。猫の尿はアンモニア臭が強烈だが、ゼオライトはよく吸着した。日本の生活と文化の向上とともに、猫の脱臭砂は需要が顕在化し、大きなマーケットに成長した。現在はハイブリット化した猫の脱臭砂を某メーカーのOEMでアメリカに逆輸出している。その数量は年々増え、月間20万パッケージを超えている。

床下調湿材も当社がゼオライトの新しい用途として1988年に開発した。日本の住宅の床下は、梅雨や秋雨前線の頃には湿度が飽和状態になる。そのためジメジメして住宅の寿命を短くしている。呼吸性のあるゼオライトを使用することにより、飽和湿度を緩衝してくれる。

呼吸性調湿内装材の開発利用は鹿島技術研究所と共同開発を行い、1991年に国内外を含めて初めてゼオライトを使用した内装材の商品化に成功した。積算資料で調湿内装材というジャンルもこれがきっかけでつくられた。この調湿内装材は、収蔵庫、美術館、教育施設、病院、福祉施設や一般家屋に数多く使用されている。1997年には日本とアメリカによるODA事業としてインドネシアの生物多様性博物館に施工された。国内では、仙台市文学館、富弘美術館、鉄道博物館、東京国立近代美術館、東京都写真美術館、大阪市立博物館、国立成育医療センター、三井記念病院、特別養護老人ホーム第二癒しの里、尼崎田能マンション、日新製鋼株式会社堺製造

所、明德義塾校舎、大須桑浜総合小学校などに施工されている。また、韓国のウルサン市立博物館、国立光州科学館、国会議事堂図書館書庫などにも数多く施工されている。



仙台市文学館 (宮城県)



富弘美術館 (群馬県)



ウルサン博物館 (韓国)

以上、時系列的に当社の50年の歩みを省みたが、今後も機能性鉱物ゼオライトをいろいろな材料や技術と組み合わせながら開発を続けていきたい。

新東北化学工業株式会社 取締役会長 佐藤 徹雄

E-mail z-tetuo@s-zeolite.com

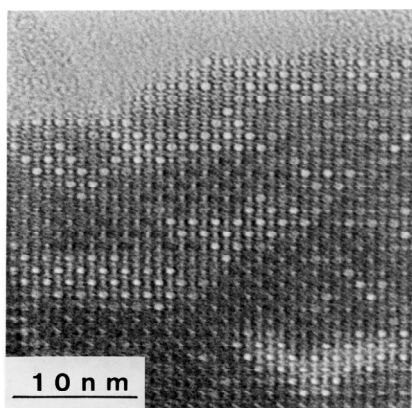
さとう てつお

## ナノ多孔体の微細構造：回折、散乱、像を通じて見えた事、見たい事

(KAIST, Stockholm) 寺崎治\*, HS Cho, MH Cho, 宮坂慶一, Y Ma, P Oleynikov,

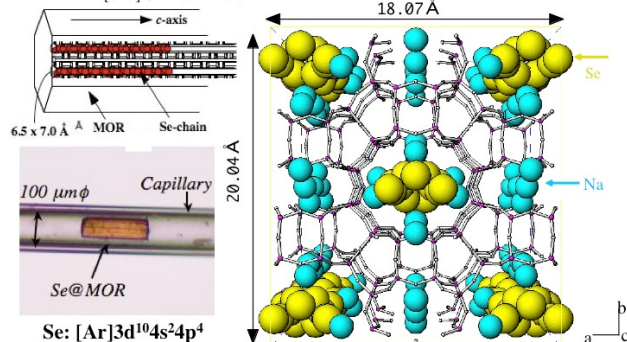
(日本電子)朝比奈俊輔, 須賀三雄, (早稲田大) 大砂哲, (産総研) 劉 崢, (阪府大) 阪本康弘, (並木精密宝石) 富樫望, (東北大金研) 杉山和正, (武漢大) H Deng, (UCB) OM Yaghi, (Lund) V Alfredsson, (上海交通大) L Han, S Che

**緒言** ゼオライト骨格中には周期的に列んだアトムスケールのケージや細孔（空隙）がある。その空隙を利用しサイズの一様なクラスターをケージに、チャンネルには一次元鎖など孤立した系、またそれらの間に空隙の幾何学に規定される相互作用がシバルクとは異なる新奇な性質を示す物質を作りたいとの興味で研究を始め、結果としてはその構造評価・決定を中心に研究を進めてきた。次々に 新型ゼオライト、シリカメソ多孔結晶、メソゼオライト結晶、MOFs 等、更には周期性を持たない物質も含めナノ構造体（多孔体）が合成され、それにふさわしい解析・評価手法に関心を持ち早くも30年が経つ。



今回はこれまでの研究の中から電顕を用いた回折・像を通した構造評価と X 線回折・散乱による研究について述べ、時間が許せば今後の個人的な興味について触れたい。

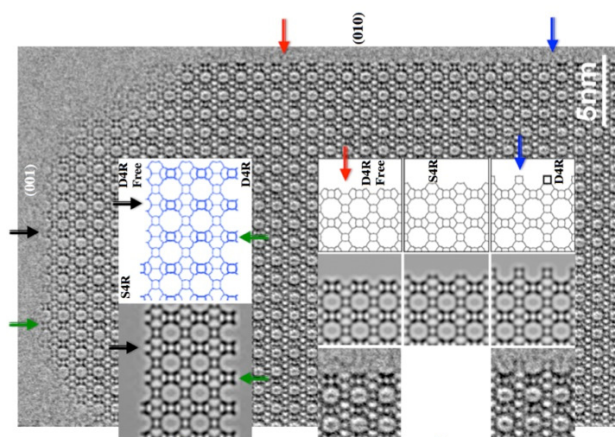
**MOR (Mordenite)**  
 $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  (Ideal)  
Orthorhombic [ SG: *Cmcm* ]  
Channels: [001] 12  $6.5 \text{ \AA} \times 7.0 \text{ \AA}$   
[010] 8  $2.6 \text{ \AA} \times 5.7 \text{ \AA}$



高輝度で干渉性の良い X 線光源が発達し、その検出系はダイナミックレンジが大きくなり、空間分解

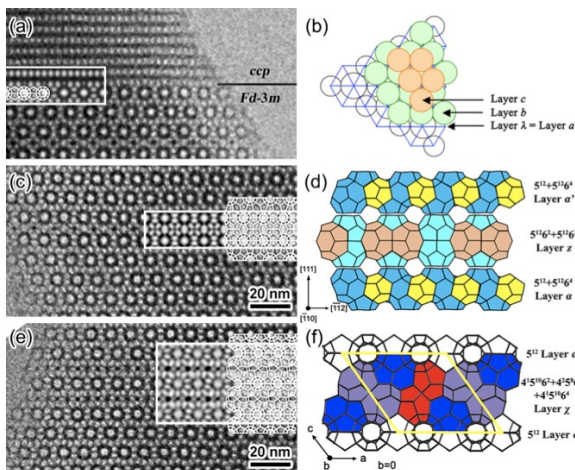
能や S/N 比は大幅に改善され、その高い測定精度と確立された解析手法により、構造の周期性に基づく平均的な構造は勿論それからの外れやガス吸着等開いた系の研究にも発展している。一方電顕は、平均構造からのズレを局所的な情報として（例えば表面、ドメイン境界や静的欠陥構造）切り出してくれる。平均構造からのズレを意識しながら話を進める。図1はセレンを吸蔵させた MOR ゼオライト（粉末）の電顕像である。縞状の Dark contrast は骨格の Si/Al 比の揺らぎに対応した Se 鎖分布の濃度揺らぎに因る。放射光を用いた Se@MOR 単結晶構造解析の平均構造を図2に示す。

表面の微細構造に関わる情報は平均構造（並進対称性を有し無限に大きい結晶）からの外れの代表である。勿論、表面構造あるいはドメイン境界は平均構造を決めてからの話である。大砂らの BEC 構造決定を簡単に述べてから次に示す表面構造（図3：ゼオライト BEC [100] 入射 HRTEM image。）について議論する。

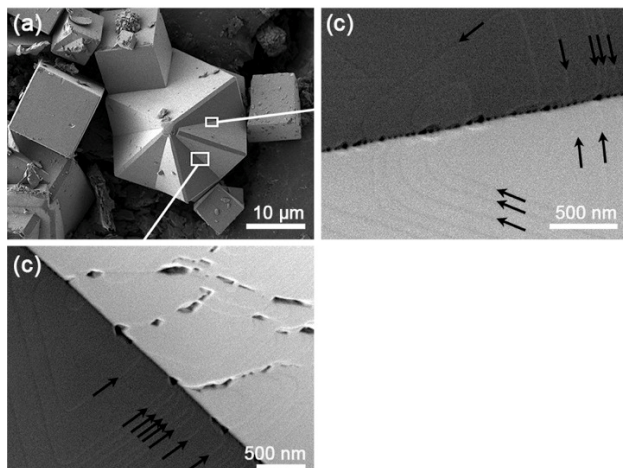


シリカメソポーラス結晶は規則的に列んだ空隙とそれを非晶質シリカが支える inorganic-organic の新しい複合系で、soft で flexible である。Organic 部が主に構造を支配すれば曲率や表面積などのパラメタが重要になる。Spherical, rod, bicontinuous & layer 型構造が順次出現すると同時に様々な欠陥（図4）や、12 回対称準結晶構造まで出現する。

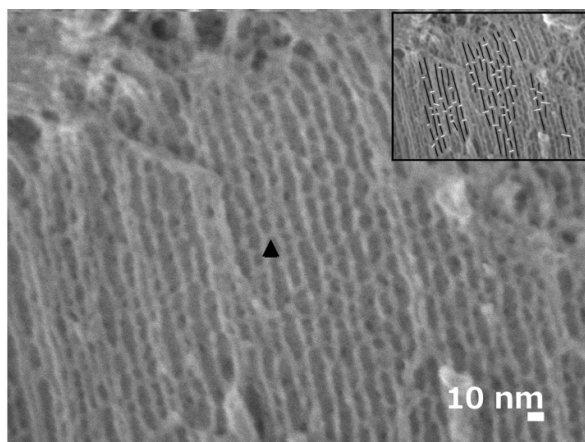




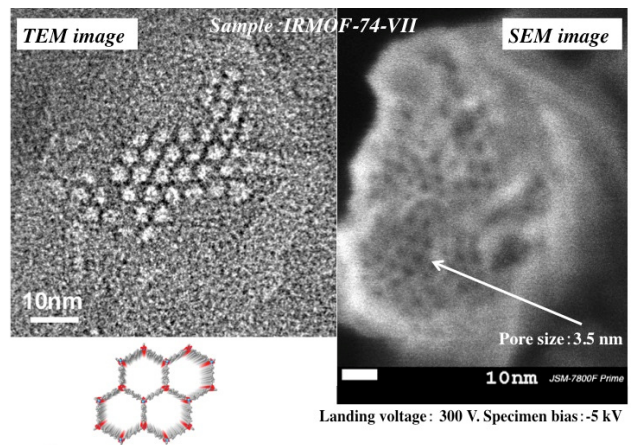
SEM は大きな焦点深度を持ち表面の微細構造観察の有力手段として大いに発達してきた。しかしゼオライトやシリカメソポーラス結晶は電気の絶縁体で試料表面に貯まる電荷が高分解能観察を邪魔する。最近様々な技術展開があり状況が大きく変わってきた。図5に LTA 双晶結晶の表面構造を示す。



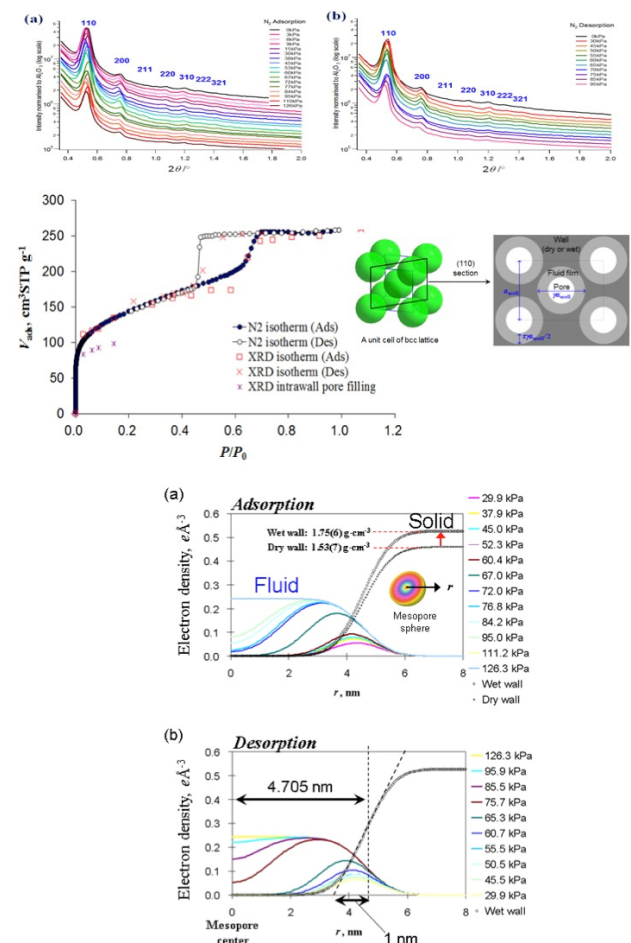
シリカメソポーラス結晶 SBA-15 に観られる微細構造を図6に示す。図5、6はこれら結晶の成長過程について重要な情報を提供する。それにも触れる。



次の IRMOF-74 の TEM, SEM 像 (図7) は他の方法では得られない貴重な構造情報を与える。



放射光 X 線粉末回折強度から得た SBA-16 の Ar ガスの吸着過程の結果を以下の図8, 9に示す。



現在進行中の in-situ SAXS (Lab-base)も触れる。  
寺崎 治 [terasaki@kaist.ac.kr](mailto:terasaki@kaist.ac.kr) & [terasaki@mmk.su.se](mailto:terasaki@mmk.su.se)  
ヘーサン・チョ、ミンヒョン・チョ、ミヤサカ・ケイイチ、ヤンハン・マ、ピーター・オレイニコフ、アサヒナ・シュンスケ、スガ・ミツオ、オオスナ・テツ、リュウ・ズン。サカモト・ヤスヒロ、トガシ・ノゾム、スギヤマ・カズマサ、フシヤン・デン、オマール・ヤギ、ビビカ・アルフレドソン、ル・ハン、シュナイ・シャ