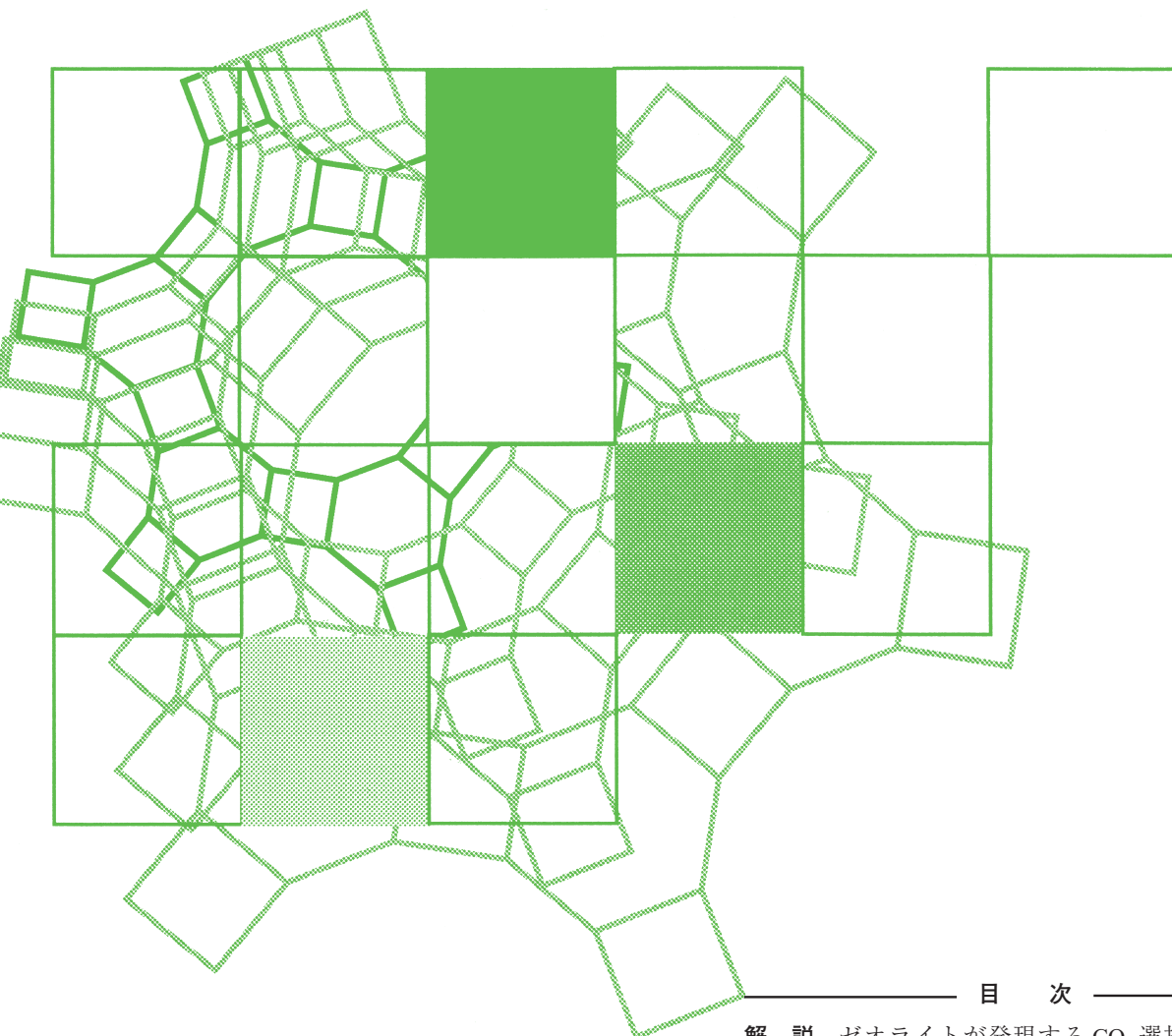


Vol.42
No.2
2025

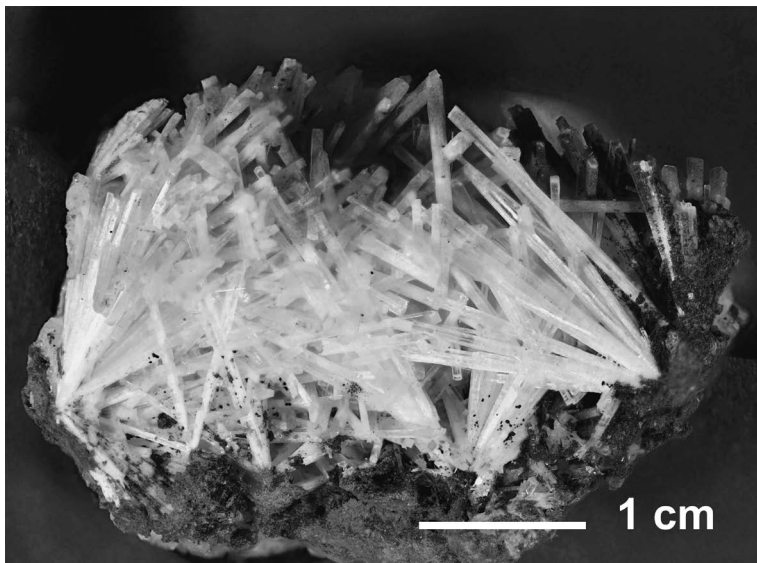
ゼオライト



目次

解 説	ゼオライトが発現する CO ₂ 選択的ゲート型吸着能樋口雄斗・田中俊輔 ...45
解 説	電解発生酸を利用したイミン系共有結合性有機構造体の制御合成と応用佐藤宏亮・稲木信介 ...54
解 説	マイクロ波照射によるゼオライト内イオンの原子レベル選択加熱岸本史直・石橋 涼・高鍋和広 ...63
受賞者の声69

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association



アルカリ玄武岩中のソーダ沸石 北海道根室市桂木
(写真提供：東京大学大学院理学系研究科 荻原成騎)

《 解 説 》

ゼオライトが発現するCO₂選択的ゲート型吸着能

樋口雄斗・田中俊輔

2050年のカーボンニュートラル実現に向けて、二酸化炭素(CO₂)の回収とその有効利用法の確立は必要不可欠である。中でも、多孔質材料を用いた物理吸着法はエネルギーコストや操作性の観点からも期待されているCO₂回収法の一つである。ゼオライトや金属有機構造体(metal-organic frameworks: MOFs)などのマイクロ孔を有する結晶性多孔質材料は、CO₂に対して高い吸着容量と選択性を示すことからCO₂の分離・回収材として近年注目されている。結晶構造に柔軟性を有するMOFs(Flexible MOFs)は、あるしきい圧力において急激にCO₂などのゲスト分子を細孔内に取り込んで吸着する「ゲート型吸着」とよばれる吸着挙動を示すことが報告されており、従来のI型の吸着等温線を示す吸着材と比較してより小さな圧力スイングで大きなワーキングキャパシティを得ることができる。一方、ゼオライトにおいても同様のゲート型吸着に類似するステップ状のCO₂吸着等温線を示すことが近年明らかになってきており、Flexible MOFsだけでなくゼオライトでも従来に比べて省エネルギーなCO₂吸脱着が期待できる。本研究においてもCs⁺交換を行ったPHIゼオライトがCO₂に対してゲート型の吸着挙動を示すことが明らかとなった。本解説では、その特異な吸着機構や異種ゼオライト骨格との複合化によるゲート型CO₂吸着挙動の制御に関して説明する。

キーワード：カーボンニュートラル、PHIゼオライト、二酸化炭素、ゲート開閉型吸着、異種骨格複合、トラップドア吸着

1. はじめに

世界全体での温室効果ガスの排出量増加は気候変動等に影響を与える深刻な問題であり、国連の世界気象機関(World Meteorological Organization: WMO)によると2023年のCO₂、メタン(CH₄)、一酸化二窒素(N₂O)の各観測地点での平均濃度値はそれぞれ420±0.2 ppm, 1934±2 ppb, 336.9±0.1 ppbと、産業革命以前と比較して増加している¹⁾。パリ協定に基づき、日本においても2030年度には2013年度に対して約46%の温室効果ガス排出削減を達成することを表明している²⁾。この目標を達成するためにはCO₂などの排出量が多い発電所や工場、加えて大気中からのCO₂等の直接回収が重要となってくる。もちろん、CO₂回収に加えて回収したCO₂をどのよう

に扱うかも重要となってくる。近年では、Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage (CCUS)の技術に対して世界各国が力を入れており、回収したCO₂を地中に貯蔵する、またはCO₂を別の有用な化合物(メタンやメタノール)に転換することが検討されている。また、CCSは地中にCO₂を圧入すると同時に地中深くの原油等を回収するEnhanced Oil Recovery (EOR)などの技術にも適用可能である。これらのCCUSにおいて必要とされる高純度なCO₂を用意するためには、CO₂を選択的に分離可能なプロセスが必要となり、加えてCO₂の回収コストはできるだけ安価でなければCCUSは実現しない。CO₂の回収技術として、吸着や膜分離などの分離プロセスが注目されており、中でも結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩として定義されるゼオライトはCO₂を選択的に吸着する能力を有する。ゼオライトなどのマイクロ孔性の多孔質材料が示す分子吸着能は、そのマイクロ孔内の表面と吸着質との間でのファンデルワールス力等の相互作用によるポテンシャルエネルギーの減少により発現する。また、ゼオライトのSi/Al比を制御することにより、分子内極性を有するCO₂

受理日：2025年1月29日

関西大学環境都市工学部エネルギー環境・化学工学科

〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35

E-mail: yhiguchi@kansai-u.ac.jp (樋口)

shun_tnk@kansai-u.ac.jp (田中)

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

との相互作用や吸着容量を変化させることが可能である。低Si/Al比、すなわちゼオライト細孔内にカチオンを多く含むゼオライトであれば、カチオンとCO₂との静電相互作用によりCO₂を選択的に吸着することができる。図1(a)に示すように、ゼオライトのSi/Al比が減少すればI型のCO₂吸着等温線を示し、高Si/Al比のゼオライトと比較してCO₂の吸着容量も増加する傾向にある。ただし、CO₂が吸着する際に発生する吸着熱量が増加すれば、吸着したCO₂を脱着するために必要なエネルギーも増加する。また、I型の吸着等温線はCO₂脱着時に極低圧側までCO₂の分圧を下げる必要があるため、CO₂を回収する上でデメリットである。以上をまとめると、ゼオライトはSi/Al比を下げることでCO₂に対する吸着容量や親和力を増加させることができる一方で、CO₂を脱着させるために、多量の熱や大きな圧力スイングを必要とすることが現状の課題である。この問題を解決する方法の一つに近年注目されている「ゲート型吸着」とよばれるステップ状の吸着挙動を示す多孔質材料の利用が挙げられる。

2. ステップ状の吸着挙動

2.1 ゲート型吸着 (Gate-type adsorption)

I型の吸着等温線の場合、CO₂等のゲスト分子の脱着時に低圧側までの圧力スイングが必要になる。一方で、図1(b)のようにあるしきい圧力でゲスト分子の吸着量が急激に増加するようなS字型(シグモイド型)の吸脱着等温線であれば、低圧側までの圧力スイングを必要とせず小さな圧力差で大きなワーキングキャパシティを稼ぐことができる。このような特異な吸着等温線は、これまで金属有機構造

体 (metal-organic frameworks: MOFs) などの多孔質材料で報告されており、あるしきい圧力において closed pore から open pore へ結晶構造が変化することでシグモイド型の吸着等温線を示す³⁾。この吸着挙動は「ゲート型吸着」とよばれており、構造変化によりゲート型吸着を示すようなMOFsをFlexible MOFsともよぶ。ゲート型吸着にもその構造柔軟性の種類によってbreathing型やlinker回転型、stacking型などの多くの種類が存在する⁴⁻⁶⁾。また、ゲート型吸着による吸着等温線の形状によってそのメカニズムは異なり、breathing型のゲート型吸着を示すMaterial Institute Lavoisier 53 (MIL-53)やlinker回転型のゲート型吸着を示すZeolitic Imidazolate Framework 8 (ZIF-8)ではゲスト分子を取り込む前から既にopen poreであるため、低圧側において吸着等温線の立ち上がりを確認することができる^{4,5)}。一方で、stacking型のゲート型吸着を示すElastic layered-structural MOF 11 (ELM-11)等では、ゲスト分子を取り込む前はclosed poreであるためシグモイド型の吸着等温線を示す⁶⁾。このように、ゲート型吸着はそのメカニズムや吸着等温線の形状により分類することができる。また近年は、MOFsよりも構造安定性の高い共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Frameworks: COFs) においてもCO₂やC₂・C₃炭化水素に対して構造柔軟性に起因するステップ状の吸着等温線を示すことが報告されている⁷⁾。Flexible MOFsなどの構造柔軟性を有する材料は、ゲート型吸着とよばれるエネルギー的観点からも非常に魅力的な吸着挙動を示す。一方で、一般的にMOFsはゼオライトなどの無機材料と比較して、熱的ならびに水・水蒸気耐性が低いものが多く、実際のCO₂回収

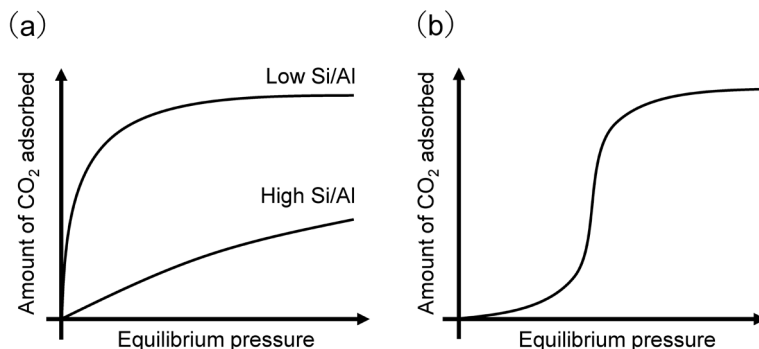


図1. (a) 従来のゼオライトが示すCO₂吸着等温線と(b) Flexible MOFs等が示すシグモイド型のCO₂吸着等温線。

プロセスでの利用においてはまだ課題が残る。

2.2 トラップドア吸着 (Trapdoor adsorption)

ゼオライトはMOFsと比較して結晶構造はリジッドであるが、細孔内カチオンの存在による非常に興味深い吸着挙動を発現することがある。例えば、 Cs^+ にイオン交換した低Si/Al比(Si/Al = 2程度)の Cs^+ 型CHAゼオライトの場合、 Cs^+ がCHA骨格のゲスト分子の拡散パスとなる8員環細孔(3.8 Å × 3.8 Å)入口付近に存在することが知られている^{8,9)}。したがって、 Cs^+ が8員環細孔入口付近に存在すれば、動的分子径が3.3 Åの CO_2 は細孔内に拡散・吸着しないはずだが、実際に CO_2 吸着試験を行うと CO_2 を細孔内に吸着する挙動を示す。これは、8員環細孔入口付近に存在する Cs^+ が CO_2 等の四極子を有する分子と相互作用することでポテンシャルエネルギーが減少し、その減少した分のエネルギーをもって細孔入口付近から別のエネルギー単位の高いカチオンサイトに移動することで CO_2 の拡散パスが生成することによる¹⁰⁾。このように、ゲスト分子の拡散パス上に存在するカチオンが別のカチオンサイトに移動することでゲスト分子が細孔内に拡散・吸着する現象は「トラップドア (Trapdoor) 吸着」とよばれ、2012年にShangらが報告した。この吸着挙動は、CHA以外にRHOゼオライトでも報告されており、8員環小細孔とそれに通ずる比較的広い細孔内空間を有するCHAケージやRHOケージとよばれる骨格ユニット、加えて、ゲスト分子の拡散パス上に存在するカウンターカチオンに起因する^{11,12)}。また、細孔入口付近で門番の役割を果たすカチオンを「ドアキーピングカチオン (Door-keeping cations)」¹⁰⁾とよび、これまでは Cs^+ などの比較的イオン径の大きなアルカリ金属イオンで報告されていたが、RHOゼオライトでは Cs^+ に比べてイオン径の小さな Na^+ の場合でも同様のTrapdoor吸着現象が発現することが報告されている。この場合のTrapdoor吸着現象は Na^+ が CO_2 の拡散パス上に存在していることが原因とされている^{11,12)}。ただし、ここで注意しなければならないことはトラップドア吸着現象がゲート型吸着現象とは異なり、必ずしもシグモイド型の吸着等温線を示さないことである。これまで無機骨格のゼオライトにおいても熱振動による構造の微小な変化によって、細孔径よりも大きな分子を吸着することはよく知られている¹³⁾。一方、近

年の研究ではゼオライトにおいても構造変化によってFlexible MOFsのようなゲート型吸着を示すことが報告されてきている。

2.3 ゼオライトが示すカチオン/ブリージング吸着現象

Georgievaらは Cs^+ 型のMERゼオライトにおいて、カチオンの移動とそれに付随するゼオライト骨格の変化によるステップ状の CO_2 吸着挙動が生じることを報告している¹⁴⁾。またChoiらは、この現象を競争的カチオン/ブリージング (cooperative cation-breathing) 現象とよび、水分子の脱着時と CO_2 の吸着時に、カチオンの移動とそれに伴いMERの構造自体も一部変化することによってゲート型吸着と同様の吸着現象を示すことを報告している¹⁵⁾。すなわち、ゼオライトにおいてもTrapdoorの現象と結晶構造の変化によるbreathing現象が同時に生じることによってシグモイド型の吸着等温線を示す。また、同グループはGISゼオライトにおいても同様のステップ状の CO_2 吸着挙動を示すことを明らかにしており、数多くあるゼオライトの中でもFlexible MOFs同様の構造柔軟性に由来するゲート型吸着挙動を示すゼオライトが存在することが明らかになってきている¹⁶⁾。

3. PHIゼオライトが示すゲート型 CO_2 吸着機構

筆者らもPHIゼオライトが CO_2 に対してcooperative cation-breathing現象同様のゲート型吸着機構を示すことを明らかにした¹⁷⁾。PHIゼオライトは図2に示すようにa軸、b軸、c軸方向にそれぞれ3.8 × 3.8 Å, 3.0 × 4.3 Å, 3.3 × 3.2 Åの細孔から構成される3次元チャネルを有する。また、これまでの研究において、PHIゼオライトは溶液からのフェノール除去や海水からの金属イオン除去、ガス・液体分離膜としての利用が試みられてきた¹⁸⁻²²⁾。筆者らはY型ゼオライトを出発原料にした水蒸気供給転換法によりPHIゼオライトを合成し、種々のアルカリ金属(Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)にイオン交換した後 CO_2 に対する吸着能を調べた(図3)。その結果、細孔内カチオンのイオン径の増加に伴い CO_2 の吸着容量も増加し、 Na^+ , K^+ , Rb^+ 型PHIではI型の CO_2 吸着等温線を示した。一方で、 Cs^+ 型PHIでは Na^+ , K^+ , Rb^+ 型とは異なり、シグモイド型の CO_2 吸着挙動を示した。

そこで、この吸着メカニズムの詳細を解明するために、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 において CO₂ 吸着下でのその場粉末 X 線回折測定を行った (図4)。その結果、図5の吸着等温線において CO₂ の吸着量が急激に増加する $P = 20$ kPa 付近から X 線回折パターンの変化が確認された。この結果から、CO₂ に対するステップ状の吸着挙動は PHI の結晶構造に起因するものであることが示唆された。そこで、ステップ状に吸着量が増加する圧力前後での X 線回折パターンに対して指数付けならびに格子定数の精密化を行った結果、急激な吸着量の増加が生じる圧力の前後で結晶格子が三斜晶系から直方晶系に変化していることが確認できた。また、CO₂ 吸着後の結晶系ならびに格子定数は従来報告されている PHI のものとおおよそ一致しており、PHI の結晶構造は CO₂ や H₂O などのゲスト分子が吸着していることで直方晶系の結晶格子を保持していることが考えられる。これらの結果は既報の MER や GIS などが

示したゲート型 CO₂ 吸着機構と類似しており、PHI 骨格内での Cs⁺ の移動とそれに伴う構造転移に起因するものであると考えられる。

ただし、この PHI ゼオライトにはゲート型の CO₂ 吸着挙動を示す一方で、この特異な CO₂ 吸脱着挙動が吸着-脱着の1サイクルで終わってしまうという課題も筆者らの研究で明らかとなった。すなわち、CO₂ のサイクル測定を行うと、ファーストサイクルで確認できるステップ状の CO₂ 吸着挙動がセカンドサイクルでは生じないことが明らかとなった (図5)。不可逆的な CO₂ 吸着挙動では、CO₂ 回収プロセスでの PHI ゼオライトの利用は困難になる。そこで、PHI ゼオライトのゲート型 CO₂ 吸着挙動の安定化に向けて異種ゼオライト骨格との複合化を検討した。

4. CHA 骨格との複合化による PHI ゼオライトのゲート型 CO₂ 吸着挙動の安定化²³⁾

次に筆者らは、Y 型ゼオライトから PHI ゼオライ

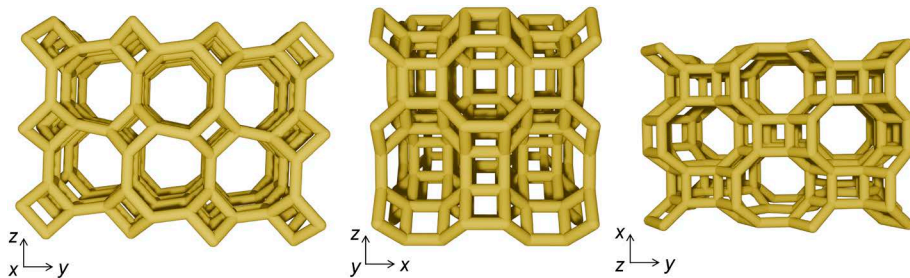


図2. PHI ゼオライトの骨格構造。

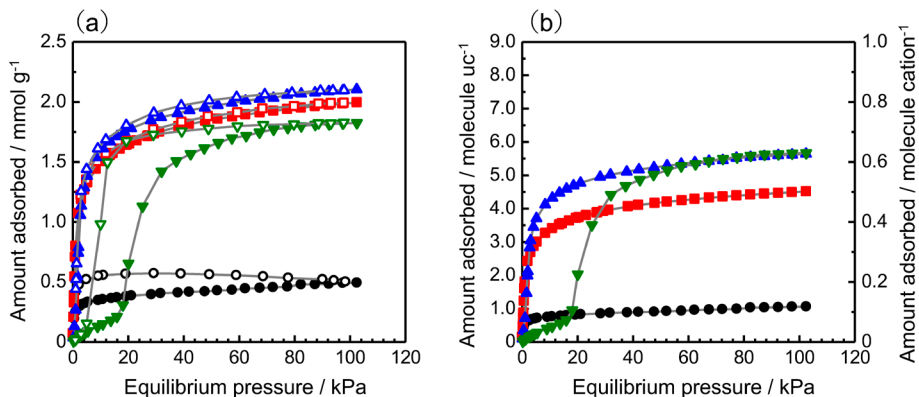


図3. 318 K における PHI ゼオライトに対する CO₂ 吸脱着等温線 (a) 重量当たりのモル数 (b) ユニットセルならびにカチオン当たりの分子数 (○) Na⁺ 型 (□) K⁺ 型 (△) Rb⁺ 型 (▽) Cs⁺ 型 (中塗: 吸着等温線, 中抜: 脱着等温線)。

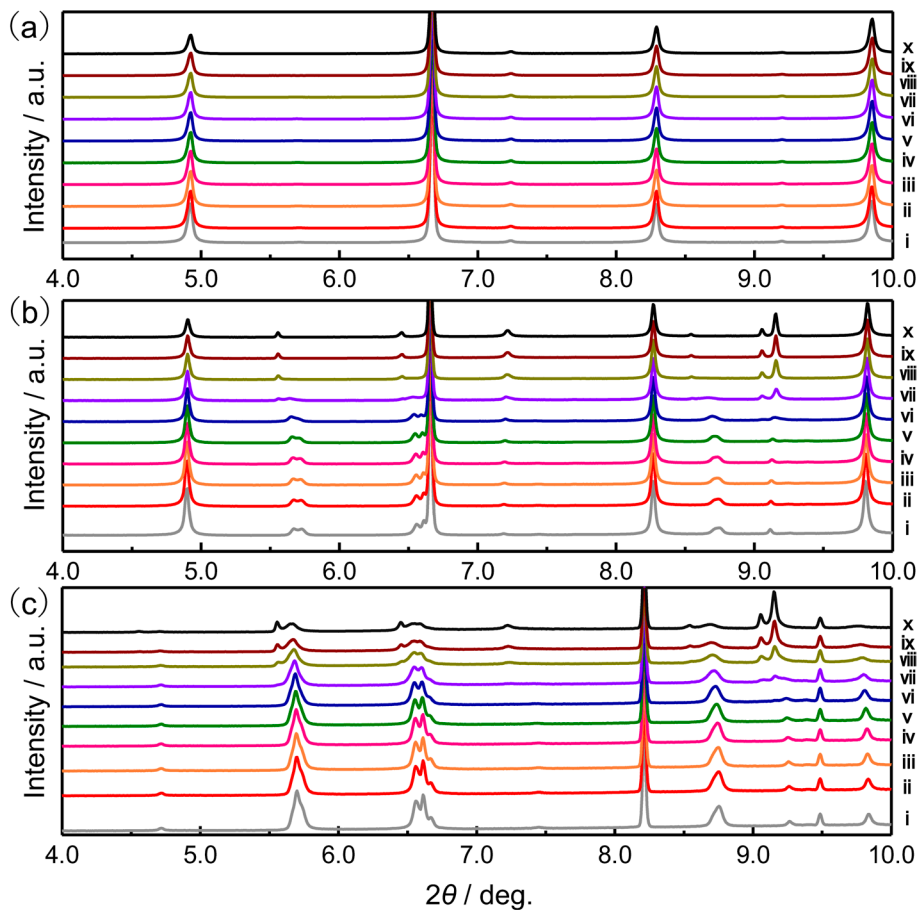


図4. 318 KにおけるCO₂雰囲気下でのin situ PXRDパターン($\lambda = 0.799 \text{ \AA}$) (a) Cs⁺型CHA (b) Cs⁺型CHA/PHI (c) Cs⁺型PHI (i) $P_{\text{CO}_2} = 0 \text{ kPa}$ (ii) $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ kPa}$ (iii) $P_{\text{CO}_2} = 3 \text{ kPa}$ (iv) $P_{\text{CO}_2} = 5 \text{ kPa}$ (v) $P_{\text{CO}_2} = 10 \text{ kPa}$ (vi) $P_{\text{CO}_2} = 15 \text{ kPa}$ (vii) $P_{\text{CO}_2} = 20 \text{ kPa}$ (viii) $P_{\text{CO}_2} = 30 \text{ kPa}$ (ix) $P_{\text{CO}_2} = 40 \text{ kPa}$ (x) $P_{\text{CO}_2} = 80 \text{ kPa}$.

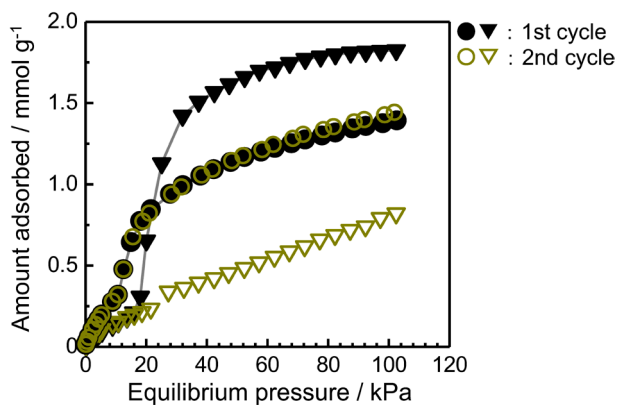


図5. 318 KにおけるCO₂のサイクル吸着等温線 (○) Cs⁺型CHA/PHI (▽) Cs⁺型PHI.

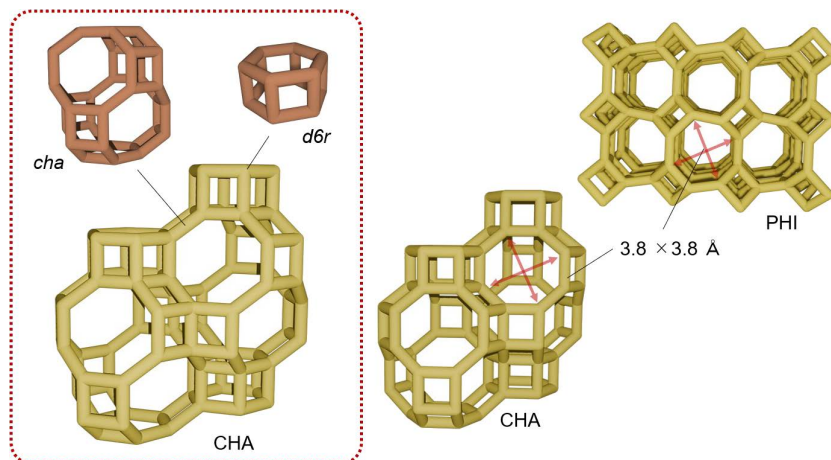


図6. CHAゼオライトの骨格構造とPHIと共通な8員環細孔径.

トへ結晶転換する際に準安定相として生成するCHAゼオライトに着目した(図6)。結晶転換温度・時間を制御することによってCHA骨格とPHI骨格との複合型ゼオライトを合成し、PHIゼオライトが示すゲート型CO₂吸着挙動を制御することを試みた。その結果、CHA/PHIゼオライトはPHIゼオライト単体と異なり、可逆的なゲート型吸着挙動を示すことが確認できた(図5)。また、77 KでのN₂吸脱着測定の結果、CHA/PHIゼオライト内でのCHAとPHIの重量割合はおよそ3:2であることが示唆された^{*1}。

そこで、Si/Al比ならびに細孔内カチオン種が等しいCHAとPHIゼオライトをそれぞれ合成した後、同じ重量割合で物理的に混合させたものに対して同様のCO₂吸脱着試験を行った。その結果、CHA/PHIゼオライトとは異なる吸脱着等温線を示したことから、2種のゼオライトは単に物理的に混在しているのではなく、骨格レベルで複合化していることが示唆された。これらの結果からもCHA/PHIゼオライトはそれぞれの骨格が独立で存在しているのではな

く、骨格同士の複合化により可逆的なゲート型CO₂吸着挙動を示したと考えられる。実際に、CHA/PHIゼオライトに対してもPHIゼオライト同様のCO₂雰囲気下でのその場X線回折測定を行った結果、CHA構造はCO₂吸脱着過程においてX線回折パターンに変化は見られなかったものの、PHI構造はCO₂吸脱着過程において可逆的に回折パターンが変化していることが確認できた(図7)。この結果は可逆的なCO₂吸脱着挙動と一致しており、PHIゼオライトはCHAゼオライトとの複合化により安定的な構造変化を示すことが示唆された。

次に、CHAとPHIが構造的にどのように複合化しているかに関して検討を行った。Na⁺型CHAゼオライトとNa⁺型PHIゼオライトの物理混合物ならびにNa⁺型CHA/PHIゼオライトそれぞれに対してCO₂破過試験を行い、動的吸着特性の違いを検討した^{*2}。

その結果、CHA/PHIゼオライトの方が破過時間は長く、CO₂の細孔内拡散速度がCHAならびにPHIゼオライトの物理混合物に比べて速いことが明らかとなった。加えて、¹³³Cs MAS NMR測定より、CHA/PHIゼオライト内のCs⁺の状態は単体のCHAならびにPHI内のCs⁺の状態とは異なることが示唆

*1 筆者らの研究において、PHI (Si/Al = 2.5)は細孔内のアルカリ金属カチオン種によらずN₂をマイクロ孔内に吸着しないことが明らかとなっている。その結果をもとに、同等のSi/Al比ならびに細孔内カチオン種を有する単体のCHAならびにPHIのN₂吸脱着等温線(77 K)から得られたマイクロ孔容積を基準とし、それらの数値からCHA/PHIゼオライトの骨格割合を算出した。

*2 ここでは、CO₂の細孔内拡散速度の差を明らかにするために、カウンターカチオンのサイズによるCO₂の細孔内拡散速度の低下を考慮して、Cs⁺よりもイオン径の小さなNa⁺にイオン交換を行った。

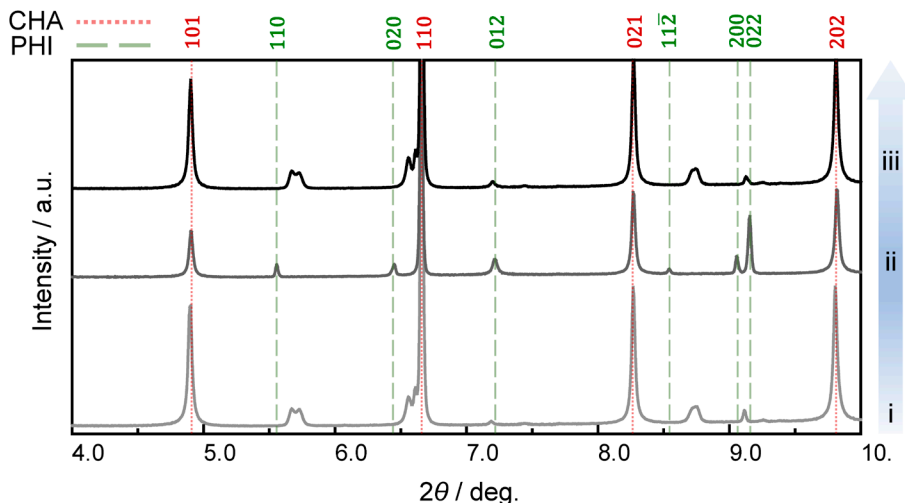


図7. 318 KにおけるCO₂吸着ならびに脱着下でのCs⁺型CHA/PHIゼオライトに対するin situ PXRDパターン (i) $P_{\text{CO}_2} = 0$ kPa (ii) $P_{\text{CO}_2} = 80$ kPa (iii) $P_{\text{CO}_2} = 0$ kPa (80 kPa → 0 kPa).

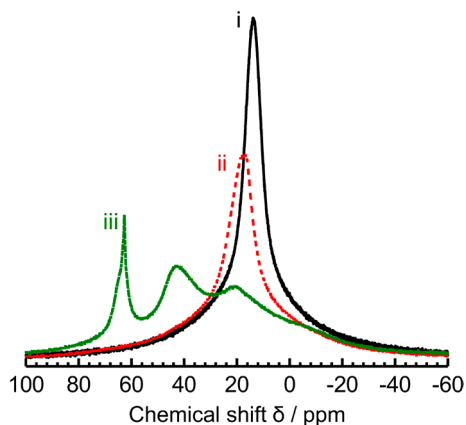


図8. ¹³³Cs MAS NMR スペクトル (i) Cs⁺型CHA (ii) Cs⁺型CHA/PHI (iii) Cs⁺型PHI.

された(図8)。CHAとPHIは図6に示すように骨格自体は異なるものの、 3.8×3.8 Åの酸素8員環小細孔を共通に有している。すなわち、それぞれの骨格がintergrowthする場合、共通な酸素8員環を共有することが予想できる。以上の結果より、PHI単体ゼオライトでは、8員環小細孔入口付近に存在するNa⁺の存在によってCO₂の細孔内拡散速度が遅くなるが、CHA/PHIゼオライトの場合、Na⁺がCHA骨格とPHI骨格が共有すると考えられる8員環小細孔入口付近に存在することによってCO₂のPHI骨格内への細孔内拡散速度が速く、結果として動的吸着能に差が見られたと考えられる(図9)。このように、

異種ゼオライト骨格同士のintergrowthにより、単体ゼオライトでは得られない安定的かつ速度論的に有利なCO₂吸着能を獲得できることが本研究で明らかとなった。

5. おわりに

本解説では、ゼオライトが示す特異的なゲート型のCO₂吸着挙動と異種ゼオライト骨格の複合化によるゲート型CO₂吸着挙動の可逆化に関して述べた。また、筆者らの報告に続く形で他の研究グループからもCs⁺型PHIゼオライトが示すステップ状のCO₂吸着挙動に関する報告^{24, 25)}がなされており、より省エネルギーなCO₂回収プロセスに向けたゲート型吸着挙動を示すゼオライトの応用への期待が高まっている。

ゲート圧力を制御することができれば、従来のゼオライトに比べて小さな圧力スイングでより大きなCO₂ワーキングキャパシティを稼ぐことができる。一方、吸脱着等温線間のヒステリシスの抑制や賦形化、水存在下でのCO₂吸着能の保持など、構造変化を伴う低Si/Al比のゼオライトにおけるCO₂回収プロセスへの利用に向けた多くの課題について、その解決に鋭意取り組んでいる。本研究の目的達成への道は険しいが、ゲート型吸着を示すゼオライトは今後の省エネルギーなCO₂回収プロセスの実現に向けた有力な候補として期待している。

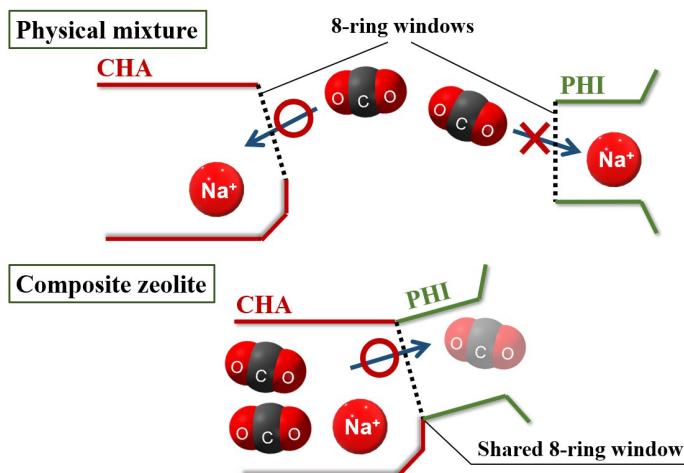


図9. 単体ゼオライトの物理混合物と複合ゼオライトにおけるCO₂の細孔内拡散メカニズムの違い。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、共同研究者の岐阜大学近江靖則准教授および横浜国立大学稲垣怜史教授には深く感謝申し上げます。また、大型放射光施設SPring-8のBL02B2を使用するにあたり、河口彰吾博士、小林慎太郎博士、森祐紀博士には多大なるご指導をいただきましたことを御礼申し上げます。また、本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費助成事業特別研究員奨励費(No. JP23KJ2109)、科学技術振興機構次世代研究者挑戦的研究プログラム採択事業(JPMJSP2150)、一般財団法人ササクラ環境科学財団2021年度一般研究助成、公益財団法人令和環境財団令和5年度学術研究助成、公益財団法人大倉和親記念財団、関西大学戦略的研究拠点形成支援経費の助成を受けて実施されたものです。ここに御礼申し上げます。

参考文献

- 1) State of the Climate 2024 Update for COP29, WMO, Geneva (2024). <https://library.wmo.int/records/item/69075-state-of-the-climate-2024>.
- 2) 環境省, バリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略, 令和3年10月22日. <https://www.env.go.jp/content/900440767.pdf>.
- 3) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 4) C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, *Adv. Mater.*, **19**, 2246 (2007).
- 5) C. O. Ania, E. García-Pérez, M. Haro, J. I. Gutiérrez-Sevillano, T. Valdés-Solis, J. B. Parra, S. Calero, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1159 (2012).
- 6) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.*, **6**, 2581 (2006).
- 7) X. Liu, Z. Wang, Y. Zhang, N. Yang, B. Gui, J. Sun, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 11411 (2024).
- 8) C. G. Saxton, A. Kruth, M. Castro, P. A. Wright, R. F. Howe, *Microporous Mesoporous Mater.*, **129**, 68 (2010).
- 9) M. Kong, Z. Liu, T. Vogt, Y. Lee, *Microporous Mesoporous Mater.*, **221**, 253 (2016).
- 10) J. Shang, G. Li, R. Singh, Q. Gu, K. M. Nairn, T. J. Bastow, N. Medhekar, C. M. Doherty, A. J. Hill, J. Z. Liu, P. A. Webley, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19246 (2012).
- 11) M. M. Lozinska, E. Mangano, J. P. S. Mowat, A. M. Shepherd, R. F. Howe, S. P. Thompson, J. E. Parker, S. Brandani, P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 17628 (2012).
- 12) F.-X. Coudert, D. Kohen, *Chem. Mater.*, **29**, 2724 (2017).
- 13) A. F. Combariza, G. Sastre, A. Corma, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11246 (2009).
- 14) V. M. Georgieva, E. L. Bruce, M. C. Verbraeken, A. R. Scott, W. J. Casteel, Jr., S. Brandani, P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 12744 (2019).
- 15) H. J. Choi, D. Jo, J. G. Min, S. B. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 4307 (2021).
- 16) H. J. Choi, S. B. Hong, *Chem. Eng. J.*, **433**, 133800 (2022).
- 17) Y. Higuchi, S. Miyagawa, S. Tanaka, *CrystEngComm*, **24**, 3859 (2022).
- 18) J. E. García, M. M. González, J. S. Notario, *React. Polym.*, **21**, 171 (1993).
- 19) M. Pansini, C. Colella, D. Caputo, M. deGennaro, A. Langella, *Microporous Mater.*, **5**, 357 (1996).
- 20) Y. Kiyozumi, Y. Nemoto, T. Nishide, T. Nagase, Y. Hasegawa, F. Mizukami, *Microporous Mesoporous Mater.*, **116**, 485 (2008).
- 21) M. Bayat, M. S. Nabavi, T. Mohammadi, *Chem. Pap.*, **72**, 1139 (2018).
- 22) X. Zhuang, M. C. Shin, B. J. Jeong, S. H. Lee, J. H. Park, *Kore-*

- an Chem. Eng. Res.*, **59**, 174 (2021).
- 23) Y. Higuchi, S. Miyagawa, Y. Oumi, S. Inagaki, S. Tanaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 38463 (2023).
- 24) H. J. Choi, E. L. Bruce, K. S. Kencana, J. Hong, P. A. Wright, S. B. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202305816 (2023).
- 25) H. J. Choi, D. Jo, K. S. Kencana, S. B. Hong, *Sep. Purif. Technol.*, **358**, 130306 (2025).

Selective CO₂ Gate-Type Adsorption Exhibited by Zeolites

Yuto Higuchi and Shunsuke Tanaka

Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering,
Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University

It is crucial to develop CO₂ recovery and utilization methods toward the realization of carbon neutrality by 2050. The physisorption process using porous materials is one of the CO₂ recovery processes expected from the viewpoint of energy cost and operability. Microporous materials, such as zeolites and metal-organic frameworks (MOFs), have attracted attention as CO₂ adsorbents due to their high adsorption capacity and separation selectivity. MOFs with structural flexibility, called flexible MOFs, exhibit gate-type adsorption performance, which results in a stepwise change in the amount of CO₂ adsorbed at specific pressures. This adsorption performance can obtain a large working capacity in the narrow pressure range compared to adsorbents showing type-I adsorption isotherms. Meanwhile, nowadays it has been obvious that zeolites exhibit the stepwise adsorption isotherms derived from gate-type adsorption. In addition, it is expected to develop the energy-saving CO₂ recovery process using zeolites. Our study clarified that Cs⁺-type PHI zeolite showed gate-type adsorption performance for CO₂. This paper describes the unique adsorption mechanisms and the control of the CO₂ adsorption behavior using the composition of heterogeneous zeolite frameworks.

Key words: carbon neutrality, PHI zeolite, carbon dioxide, gate-opening/closing adsorption, composition of heterogeneous frameworks, trapdoor adsorption

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

電解発生酸を利用したイミン系共有結合性有機構造体の
制御合成と応用

佐藤宏亮・稲木信介

共有結合性有機構造体 (COF) は、高対称性のモノマーからなる規則性細孔を持つ多孔性材料である。既知の COF 薄膜の合成法は、煩雑な低濃度長時間条件が要求されるため、短時間で制御性の良い薄膜化法が希求されている。本研究では、電解発生酸 (EGA) を触媒として利用したイミン系 COF の間接電解合成法を提案した。EGA は、電気化学反応により電極表面に局所的に生成するため、表面近傍においてイミン結合の形成を促進する。ジフェニルヒドラジンを EGA 源とし、多官能性アミンモノマーとアルデヒドモノマーとの共存下電解することで、イミン系 COF を電極表面に常温短時間で合成することに成功した。得られた COF 薄膜は結晶性や多孔性を有しており、また多様なイミン系 COF に本手法は適用可能であった。この COF 薄膜の応用例として、撥水性のコーティングに利用可能であることを示した。短時間の電解により得られるスポンジ構造を持つ薄膜は、超撥水性を発現した。また、本手法により COF をシングルナノメートルスケールで形成した COF / ナノカーボン複合体を作製した。この COF / カーボン複合体電極は有機酸素還元電極触媒として高い活性を示した。本手法は、COF 薄膜の電気化学的な応用を加速することが期待される。

キーワード：共有結合性有機構造体, イミン結合, 多孔性材料, 電解発生酸, 機能性薄膜

1. はじめに

共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Frameworks, COF) とは、対称性のモノマーが高秩序に配列した構造を有するネットワークポリマー材料である。2005 年の Yaghi らによるポロキシン系 COF の発見¹⁾を嚆矢とし、現在までに種々の分子構造を有する COF が合成されている。重合反応時に形成される結合で COF を分類すると、ポロキシン系・トリアジン系・ビニル系のものなどが知られており、とりわけ、イミン結合によってモノマーユニットを連結してなるイミン系 COF は、モノマーの良好な入手性、酸条件による穏和な合成条件、などの利点を有するため多くの報告がある^{2,3)}。多孔体としての COF の特徴として、モノマーの分子設計により細孔のトポロジーや壁面の特性をコントロールするこ

とが可能である。このソフトマテリアル特有の長所を利用し、サイズ選択的な分子透過性の付与⁴⁾が可能な分離材料に、また細孔壁面をデザインできる吸着材として、低極性分子の選択吸着⁵⁾、アミンの細孔壁面修飾による二酸化炭素回収⁶⁾、固相マイクロ抽出⁷⁾などに応用が提示されている。一方で、COF の枠組で実現可能な細孔径には制限があることが予測されている。現状ではイミン系 COF において最大で細孔径 5 nm 弱の COF が報告されており⁸⁾、この制限は、共有結合で繋がった骨格の耐久性が構造の低密度化に抗しえないこと、に由来するとされている。

一般にイミン系の COF の合成は、モノマーの混合溶液に酸触媒を加え加熱攪拌することでイミン結合形成を促進させる液相法が用いられる⁹⁾。この手法で得られる COF は、おおむね数十ナノメートルから数マイクロメートルスケールの不定形粒子状の形態を有しており、COF 内外の物質拡散が求められる応用や、異相との接触スケールが重要な複合材料としての利用には難がある。特に、表面修飾や電気化学的な応用においては、COF の薄膜化が希求

受理日：2025年2月11日

東京科学大学物質理工学院応用化学系

〒226-8501 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

E-mail: inagi@mct.isct.ac.jp

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

される。これまでに、COF 薄膜の合成のため界面を反応場とする手法が数多く報告されており、グラフェンのような高配向性基板の固液界面を反応場に用いるもの¹⁰⁾、液-液二相系による界面重合¹¹⁾、また付着核成長を利用して担体表面にCOFを結晶成長させるもの¹²⁾、などが代表的な手法とされる。それぞれ、低濃度長時間プロセスであることに由来する膜厚制御の困難や、配向基板や二相系のような煩雑な反応場の構築が必要であること、といった欠点があり、より短時間で制御性良くCOF薄膜を合成する手法の開発が期待されている。

電気化学的な材料合成は、電解質を含む溶液中に浸した一対の電極に通電することで、電極と溶存物質の間に電子移動を伴う反応を起こす手法である。穏和で低環境負荷であり、電位・電流の制御により反応の進行をコントロール可能であるという長所があり、酸化・還元をトリガーとして生成する材料を、電極表面に局所的に作製する系に広く応用されている。電解メッキのような古くから実用されている手法に留まらず、近年では有機機能材料の作製にも用いられており、酸化重合による導電性高分子の作製などが広く知られる^{13,14)}。直近では、COFの合成に電気化学系を用いた例が報告されており、酸化重合によるCOF薄膜の直接合成¹⁵⁾、電析を利用したCOFナノシートの集積といったポストプロセス的な活用¹⁶⁾、などが知られている。しかし、一般にCOFの合成には、結合の形成と開裂が共存する平衡過程の反応が必要であり、一方通行の電子授

受を本質とする電気化学反応を直接用いることは困難である。そこで我々は、一部のイミン系COFが常温液相において酸触媒で合成可能であることに着目し、電気化学的なプロセスで発生する酸によりCOFの重合をトリガーする、という電解手法を考案した(図1)¹⁷⁾。電子移動反応を直接COF形成反応に用いる設計ではなく、触媒となる酸の発生を電解で制御することで間接電解的にCOFを合成する系を検討した。

本稿の前半2章、3章では、この電気化学反応に由来する酸(電解発生酸)を触媒として用いたCOFの合成戦略、および合成されるCOFの特性について述べる。後半の4章では、電解発生酸を用いて合成した電極上のCOF薄膜の応用について述べる¹⁸⁾。

2. 電気化学系を利用したイミン系COFの合成

我々は、イミン結合形成を促進する酸触媒として、電解発生酸(Electrogenerated acid, EGA)を用いる手法を提案している。電気化学系を用いたEGA発生には、以下に示す特徴がある。第一に、電極表面において局所的にプロトンが生成するため、電極/電解液界面を位置選択的な反応場として利用可能であること。第二に、作用極に印加する電位およびEGA源の濃度を変えることで、酸化反応の電流量をコントロール可能であること。これは、電極表面におけるプロトンの発生量、すなわちCOFの形成の駆動力を電解パラメータで容易に調整できることを意味する。上記の特徴を活用することで、電極

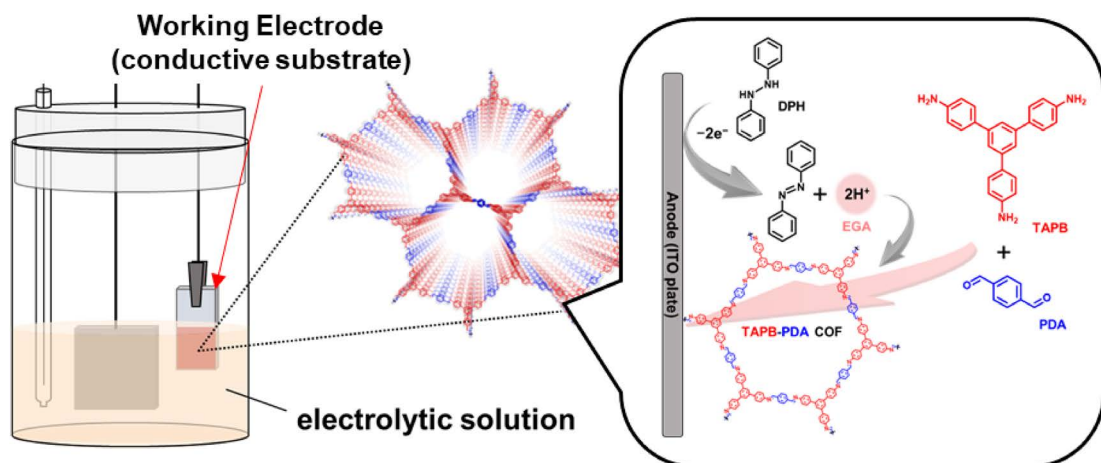


図1. 電解発生酸を用いたイミン系COF合成のコンセプト。

の表面にCOFを選択的に、短時間で、かつ制御性よく合成することが可能となる。

2.1 電解酸化による基板表面へのプロトン供給

電解酸化によりEGAを発生可能な化合物として、1,2-ジフェニルヒドラジン(DPH)を採用した。DPHは、電解酸化によりアゾベンゼンに転化し、1分子当たり2個のプロトンを放出する(図2a)。この電解酸化反応は、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート(TBAPF₆)を支持電解質に用いたニトロメタン電解液中、ITO蒸着ガラスを作用電極とした条件下、0.2-0.5 V vs. Ag/Ag⁺の電位範囲において典型的な電位-電流特性を示し、酸化電流に対応した量のプロトンを電極表面に供給する(図2b)。この基板表面における局所なプロトン濃度の上昇は、pH指示薬やpH試験紙により確認することができる(図2c)。

2.2 電極表面へのCOFの制御合成

上記のDPHを20 mmol L⁻¹溶かした電解液に、COFのモノマーとなるトリアミン化合物(1,3,5-トリリス(4-アミノフェニル)ベンゼン, TAPB)とジアルデヒド化合物(1,4-ベンゼンジアルデヒド, BDA)をそれぞれ10 mmol L⁻¹と15 mmol L⁻¹の濃度で共存させた。室温において、-0.5-0.5 V vs. Ag/Ag⁺の電位範囲で、サイクリックボルタンメトリー(CV)により20 mV sec⁻¹で20サイクル電位を印加することで、電極表面にCOF(TAPB-BDA)が形成した(図3ab)。DPHが系内にはないコントロール実験では、アミンモノマーのみが酸化し、COF膜は析出しない。TAPB-BDAの同定は、イミン結合の形成とアミノ基・ホルミル基の消失とを固体NMR・IR・XPSにより確認することで行った。

上記の条件で得られたTAPB-BDAの膜は数百nm程度の粒子からなる疎な集積構造を有していた(図3c)。

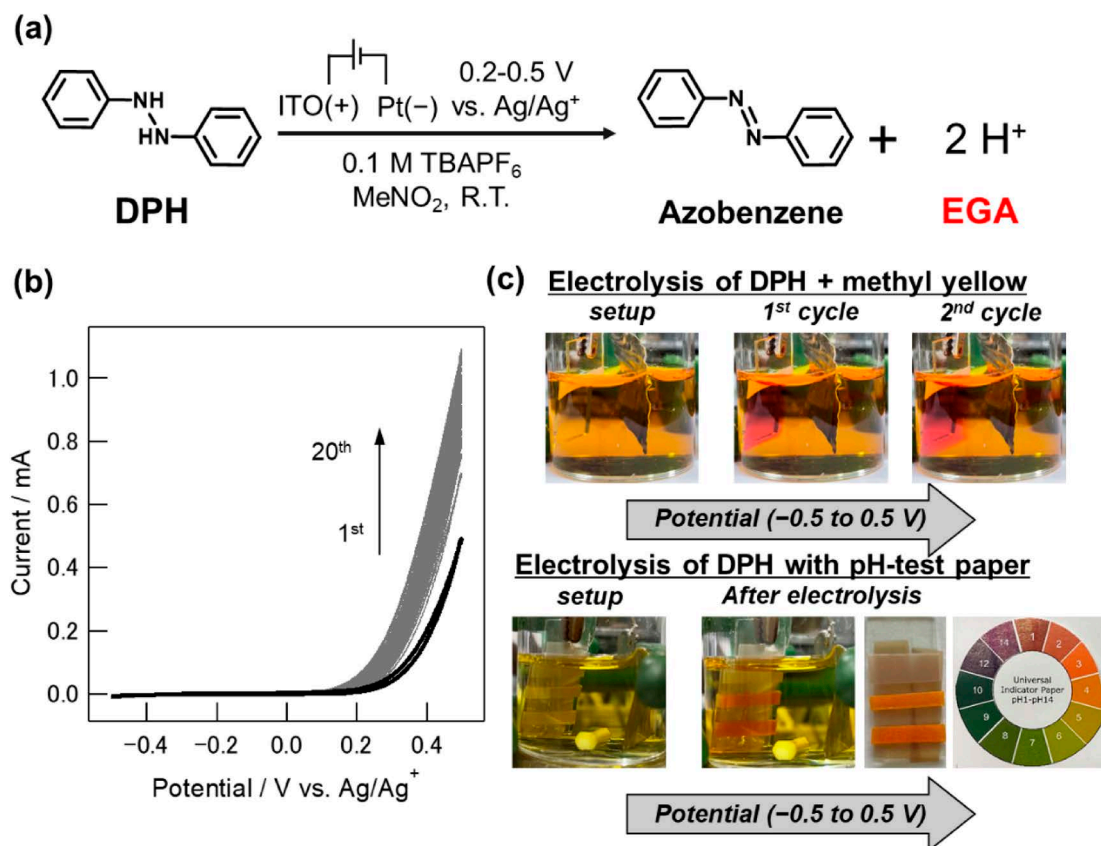


図2. (a) DPHの電解酸化によるEGAの放出；(b) DPH溶液のCV；(c) 支持薬および試験紙によるプロトン濃度変化の直接確認。

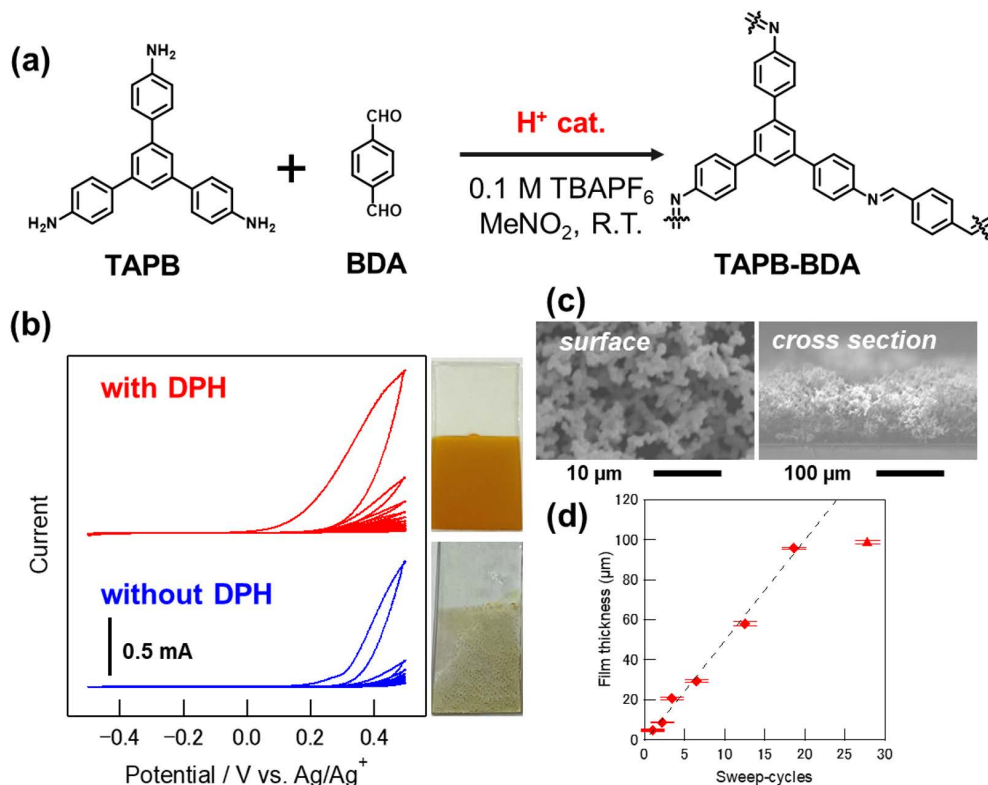


図3. (a) モノマーの構造と TAPB-BDA の合成スキーム；(b) CV の挙動および電極上に析出した TAPB-BDA 膜の写真；(c) 表面および断面の SEM 像；(d) CV サイクル数による膜厚の制御。

この形態は、一般に液相合成により得られる COF の粉体と類似しており、電極近傍の電解液中で核生成し析出した粒子が、電極表面に集積することで COF 層を形成するプロセスが考えられる。この条件で得られる TAPB-BDA 粒子集積層の厚さは $100\ \mu\text{m}$ 程度であり、20 サイクル程度までは CV のサイクル数の増加に従い線形に増加した (図 3d, ◆ のプロット)。よりサイクル数を増やした条件では、膜厚方向の成長は鈍化しており、これは系内のモノマーの減少に由来することが推測される (図 3d, ▲ のプロット)。CV の 1 サイクルは周期的な電位信号と捉えることができるので、この挙動は COF の間接電解合成法により COF の生成量を制御した初めての例と言える。

2.3 異なるモノマーへの本手法の拡張

電解発生酸供給系に共存させるモノマーとして、いくつかの代表的な組み合わせを検討した。4 種のトリアミン化合物と 2 種のジアルデヒド化合物を用いると、多くの組み合わせで提案する間接電解法を用いて対応する COF が形成することが分かった。

検討したモノマーの中では、トリアミノ-1,3,5-トリアジン (TAT) をアミンとする場合に、対応する COF (TAT-DMBDA) が形成しなかった。これは、電子求引性のトリアジン環に直接アミノ基が置換している構造により、アミノ基が電子不足になりイミン結合形成の反応性が低下することが原因と考えられる¹⁹⁾。一方で、テトラ (4-アミノフェニル) メタン (TAPM) のような電子豊富なアミンを用いる場合には、作用極表面に限らず電解セルの壁面などにも固体の析出が確認された。こちらの場合には、アミンが電子豊富であることにより反応性が高く、触媒酸の供給なしに常温下でイミン結合形成が進行したものと考えられる。本手法を常温条件で適用する場合、酸触媒存在下のみにおいてイミン結合形成が進行する、適度な反応性を有する組み合わせのアミン・アルデヒドモノマーを選択する必要があると考えられる。幸いなことに、TAPB-BDA や TAPT-DMBDA などの代表的なイミン結合性の COF はこの条件を満たしている。

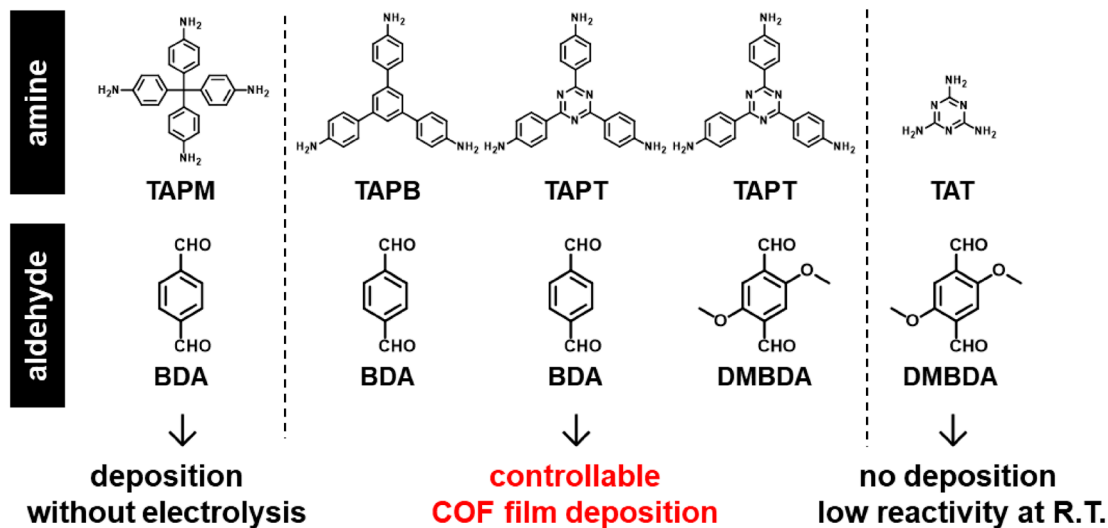


図4. 合成を検討した代表的なCOFsバリエーション。

3. 電解発生酸により合成されたCOFの特性

CVを20サイクル印加する条件でTAPB-BDAを合成し、基板の上に堆積した粒子を回収してニトロメタンおよびメタノールで洗浄した。この後、超臨界二酸化炭素を用いた乾燥を行うことで細孔内の溶媒を除去した。X線散乱測定では、TAPB-BDAの結晶相に由来する回折プロファイルが得られた(図5a)。TAPB-BDAの結晶相では、大環状構造に対応する(100)面($d = 3.13 \text{ nm}$)、および積層方向に対応する(001)面($d = 0.34 \text{ nm}$)が特徴的である。結晶性のCOFでは、この大環状構造が二次元に広がった単位層が、層間相互作用により積層することで、対応する大きさの分子性の細孔が形成される。得られたTAPB-BDAについて、窒素吸着測定によりBET比表面積を測定すると、 $832 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を示した(図5b)。この値は、COFの全量が秩序配列し分子性細孔の形成に寄与したときの理論値($2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 超)には及ばないものの、一般的な液相法により作製されるCOFと比べて遜色ない値である。吸着等温線におけるマイクロ孔領域からNLDFT解析による細孔径分布を算出すると、秩序相の大環状構造に由来する理論値である 29 \AA の付近にブロードな分布が得られた(図5c)。二次元単位層の積層方向における乱れにより縮小した細孔や、非晶性ドメインに由来する拡大した細孔の存在が考えられる。先に示した異なるモノマーの組み合わせによって得られるCOFs(図4)においても、同様に結晶相由来の回折

プロファイルと数百 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ の比表面積が得られた。

今回用いたCVを20サイクル印加する条件は、熟成・洗浄工程を加味しても時間にして60分程度である。本手法では常温・短時間の工程で、十分な結晶性を有し比表面積や細孔容積が大きいCOFを合成することが可能である。これは、既存の界面を反応場に用いる手法がおおむね低濃度・長時間の条件であることと対照的である。短時間の反応過程にもかかわらず、得られるCOFが結晶性を有し多孔性を保持可能である要因として、高濃度の支持電解質を含む電解液によりイミン結合形成・開裂の速度が増加すること、超臨界二酸化炭素乾燥による細孔崩壊の抑止²⁰⁾、などの要因が推測される。

4. 電解発生酸によるCOF合成の応用展開

従前のCOFの間接電解合成では数十分間の長時間電解条件を採用しており、得られるCOFは数十マイクロメートルスケールの厚さを有する粒子集積膜であった。この形態は、電極表面における付着核生成を経由したCOF相の析出によるものではなく、溶液相に拡散したEGAによるCOF粒子の核生成と粒子成長ついで電極へ付着する機構によることが推測される。薄膜応用においては、ナノメートルからシングルマイクロメートルスケールの膜厚や、その均一性がしばしば求められる。そこで、短時間の電解条件やEGA源の低濃度化により、発生するEGAの量を減らすことで、COF薄膜の形成とその応用

を検討した。

4.1 TAPT-DMBDA 薄膜の作製と撥水性表面への応用

合成対象のCOFとしてTAPT-DMBDAを選択し、電位を0.4 V vs. Ag/Ag⁺に固定することでDPHとTAPTとの酸化競合を回避できる条件を採用した(図6a)。この条件で30 secの短時間電解を行うと、ITO作用極

上に厚さ3 μmのTAPT-DMBDA膜が形成した。興味深いことに、得られた膜は均一ではなく、200–300 nmの径を有する分岐したTAPT-DMBDAからなるスポンジ状の構造であった(図6bc)。形成されるTAPT-DMBDAは、XRDや電子回折(SAED)より回折が確認されなかったことから低結晶性であり、XPSからは数%のアミノ基やホルミル基の残存が確認された。こ

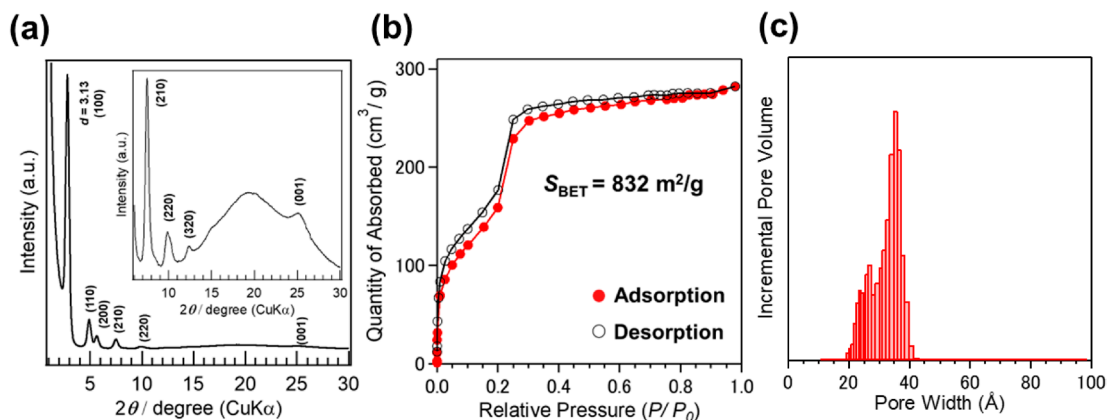


図5. TAPT-DMBDA サンプルの (a) SAX プロファイル；(b) 窒素吸着等温線；(c) NLDFT 法による細孔径解析。

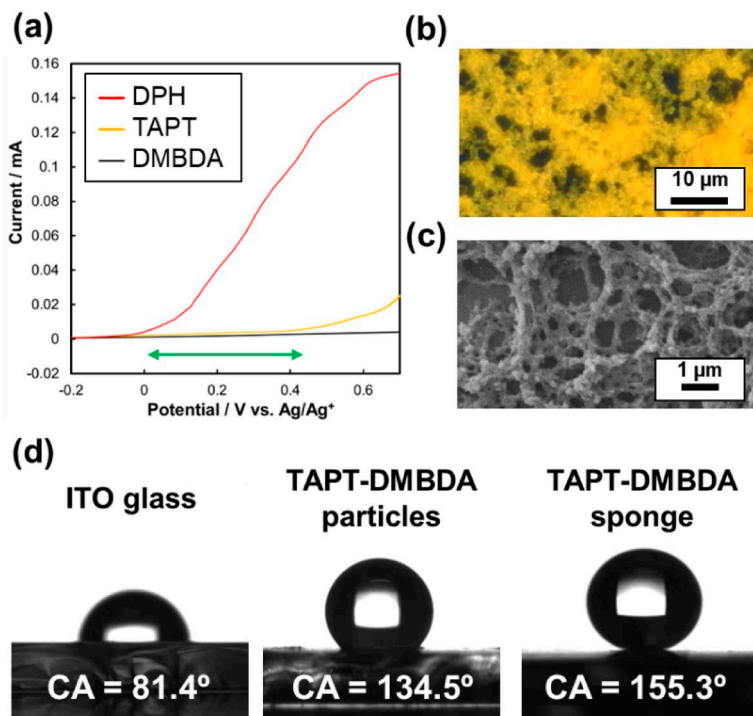


図6. (a) モノマーおよびDPHの酸化挙動に対応するLSV；TAPT-DMBDAの(b) 光学顕微鏡像および(c) SEM像；(d) ITO基板およびTAPT-DMBDA 薄膜の水接触角の比較。

これらの分析は、得られたTAPT-DMBDAが秩序だったフレームワーク構造を持たない、非晶性の中間体であることを意味している。スポンジ状の構造の形成過程として、溶媒や電解質を含むゲル様の非晶性の中間体から、溶媒排出とTAPT-DMBDA相の凝縮とを伴う相分離によって形成される機構が推測される。

得られたTAPT-DMBDAのスポンジ状の薄膜は、水に対して $153.8 \pm 3.0^\circ$ の接触角を有しており、超撥水性を示した(図6d)。電解時間を120秒とした場合に得られる粒子集積膜では $134 \pm 2.8^\circ$ の接触角を有しており、この値はCOF修飾表面としては一般的なものである²¹⁾。サブマイクロメートルスケールのスポ

ンジ状構造による表面粗化効果により、Cassie-Baxterモデルに基づく超撥水表面が実現したと考えられる。このスポンジ構造を有する薄膜は、高度に架橋されたネットワークポリマーであるCOFの耐久性を反映して、アセトンやDMFなど各種の溶媒や熱水での洗浄後にも超撥水性を維持していた。

4.2 COFのナノスケール化と有機酸素還元電極触媒への応用

合成対象のCOFとしてTAPT-DMBDAを選択し、EGA源の濃度を 2 mmol L^{-1} まで減らすことで、より小さいスケールのCOF合成の実現を企図した¹⁸⁾。COFのナノスケール合成制御を可視化するため、

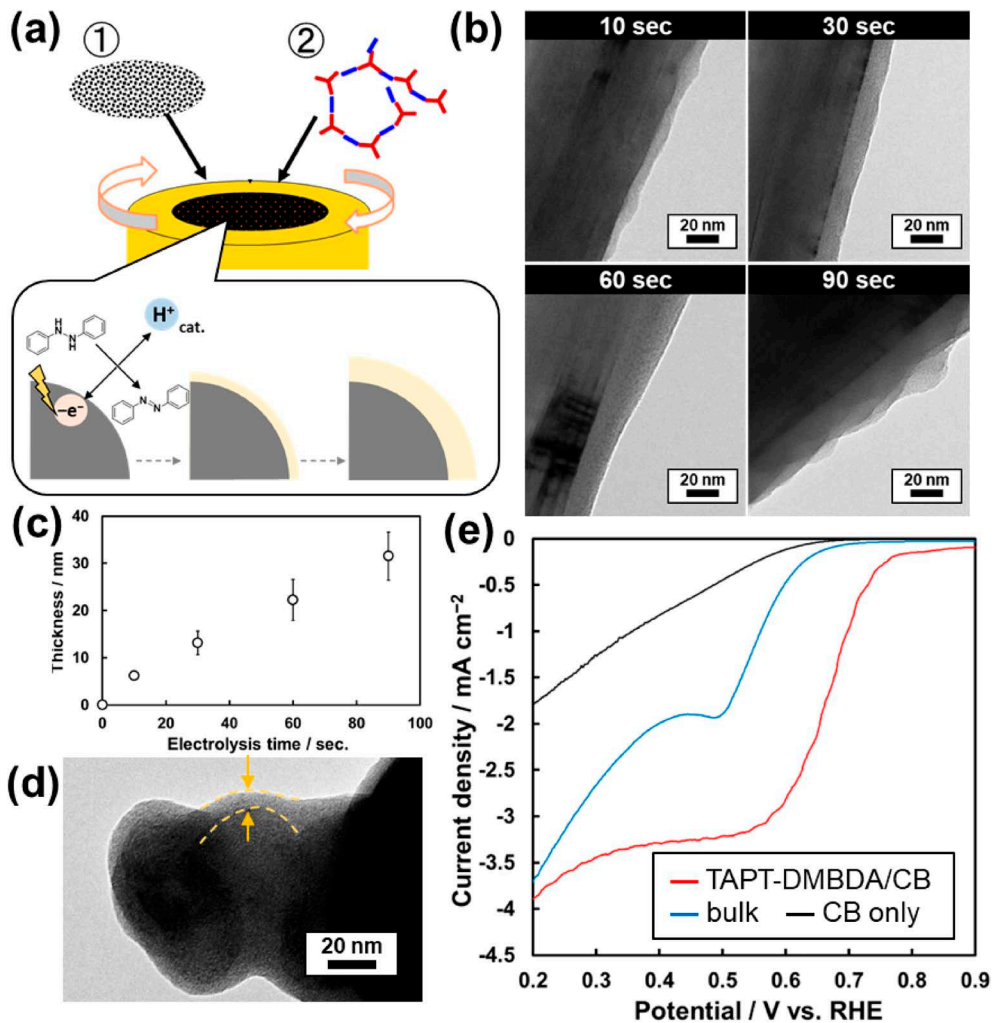


図7. (a) ナノカーボン担体表面へのCOF作製；(b) 電解時間を変えたTAPT-DMBDA/MWCNTのTEM像；(c) 電解時間とCOF層の厚さとの関係；(d) TAPT-DMBDA/CBのTEM像；(e) TAPT-DMBDA/CBのORR電極触媒としての特性。

電極上に導電性のナノカーボンの集積層を作製し、これを作用極として間接電解合成を行った(図7a)。電位を0.3 V vs. Ag/Ag⁺に固定した定電位条件で、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)修飾電極を作用極としてTAPT-DMBDAを間接電解合成すると、低結晶性のCOF相が形成されることが分かった。この条件で電解時間を10–90 secまで変化させることで、MWCNT表面に形成するCOF層の厚さを、6 nmから30 nm程度まで制御して合成することに成功した(図7bc)。

ここで、トリアジン環のようなヘテロ芳香族を含むCOFは、酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)の電極触媒として機能することが知られている²²⁾。本研究で作製した、ナノカーボンの表面にシングルナノメートルスケールのTAPT-DMBDAがコーティングされた構造は、電子移動の観点から電極触媒としての特性向上に有利であると考えられる。カーボンブラック(CB)集積膜に6 nm程度TAPT-DMBDAをコーティングしたTAPT-DMBDA/CB複合体(図7d)について、酸素飽和の0.1 M水酸化カリウム水溶液中におけるORR触媒性能を評価した。TAPT-DMBDA/CB複合体電極は、0.80 V vs. RHEに酸素還元電流のオンセット電位を示し、一般的な液相合成法により得られたTAPT-DMBDA粒子とCBの混合物(0.64 V vs. RHE)と比べて、高い特性を示した(図7e)。この値は、既知のトリアジン環を活性点とするCOF材料の報告値の中でも最高のものに匹敵する特性である。COFの間接電解法により、有機電極触媒として機能するCOFの特性を向上可能であることを提示した。

5. おわりに

本稿では、イミン系COFを電気化学的な手法で間接電解合成する手法とその応用展開について紹介した。電気化学系の特徴である電極と電解液の界面で起こる反応を利用し、短時間で電極表面選択的にCOFを合成することができる。また、電位や時間の制御によるEGA発生量の高精度なコントロールにより、種々の形態を有するCOF薄膜を合成可能であり、様々なイミン系COFに対して本手法は適用可能であった。応用として、合成したCOF薄膜が撥水性コーティングとして機能する例や、ナノ

カーボン表面への局所合成による酸素還元有機電極触媒の作製といった例を示した。本手法は、キャパシタ・センサー・電気化学発光といった種々の電気化学応用に用いられるCOF修飾電極の作製法として、有用なものとして期待している。

引用文献

- 1) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, **310**, 1166 (2005).
- 2) X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 6010 (2012).
- 3) F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4570 (2009).
- 4) H. Fan, A. Mundstock, A. Feldhoff, A. Knebel, J. Gu, H. Meng, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 10094 (2018).
- 5) W. Wang, S. Deng, L. Ren, D. Li, W. Wang, M. Vakili, B. Wang, J. Huang, Y. Wang, G. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 30265 (2018).
- 6) Y. Zeng, R. Zou, Y. Zhao, *Adv. Mater.*, **28**, 2855 (2016).
- 7) J.-X. Guo, H.-L. Qian, X. Zhao, C. Yang, X.-P. Yan, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 13249 (2019).
- 8) Y. Zhao, S. Das, T. Sekine, H. Mabuchi, T. Irie, J. Sakai, D. Wen, W. Zhu, T. Ben, Y. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202300172 (2023).
- 9) J. L. Segura, M. J. Mancheño, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 5635 (2016).
- 10) J. W. Colson, A. R. Woll, A. Mukherjee, M. P. Levendorf, E. L. Spitler, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, W. R. Dichtel, *Science*, **332**, 228 (2011).
- 11) Y. He, X. Lin, Y. Zhou, J. H. Chen, Z. Guo, H. Zhan, *Chem. Mater.*, **33**, 9413 (2021).
- 12) D. D. Medina, V. Werner, F. Auras, R. Tautz, M. Dogru, J. Schuster, S. Linke, M. Döblinger, J. Feldmann, P. Knochel, T. Bein, *ACS Nano*, **8**, 4042 (2014).
- 13) C. Li, H. Bai, G. Shi, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2397 (2009).
- 14) Y. Koizumi, N. Shida, M. Ohira, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *Nat. Commun.*, **7**, 10404 (2016).
- 15) E. Tavakoli, A. Kakekhani, S. Kaviani, P. Tan, M. M. Ghaleni, M. A. Zaeem, A. M. Rappe, S. Nejadi, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 19560 (2019).
- 16) R. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, J. Xue, J. Caro, H. Wang, *Adv. Mater.*, **34**, e2204894 (2022).
- 17) T. Shirokura, T. Hirohata, K. Sato, E. Villani, K. Sekiya, Y.-A. Chien, T. Kurioka, R. Hifumi, Y. Hattori, M. Sone, I. Tomita, S. Inagi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202307343 (2023).
- 18) K. Sato, S. Inagi, *Small*, **21**, e2410475 (2024).
- 19) R. W. Layer, *Chem. Rev.*, **63**, 489 (1963).
- 20) D. Zhu, R. Verduzco, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 33121 (2020).
- 21) Y. Liu, W. Li, C. Yuan, L. Jia, Y. Liu, A. Huang, Y. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202113348 (2022).
- 22) X. Zhao, P. Pachfule, A. Thomas, *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 6871 (2021).

Controlled Synthesis and Application of Covalent Organic Frameworks via an Electrogenenerated Acid-Driven Approach at the Electrode/Electrolyte Interface

Kosuke Sato and Shinsuke Inagi

Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology,
Institute of Science Tokyo

Covalent organic frameworks (COFs) are porous materials with ordered pores composed of highly symmetrical units. Since conventional methods for synthesizing COF thin films typically require complex, low-concentration, and time-consuming conditions, the development of a rapid and controllable film fabrication technique garners attention. In this study, we propose an indirect electrochemical synthesis method for imine-based COFs using electrogenerated acid (EGA) as a catalyst. EGAs are locally generated on the electrode surface through electrochemical reactions, promoting imine bond formation at the neighboring electrode surface. By employing 1,2-diphenylhydrazine as the EGA source and conducting electrolysis in the presence of multifunctional amines and aldehyde monomers, we successfully synthesized imine-based COFs on the electrode surface at room temperature within a short time. The resulting COF thin films exhibited crystallinity and porosity, and this method was applicable to various imine-based COFs. As an application of the resultant materials, the COF thin films demonstrated their potential for hydrophobic coatings. The COF thin films with sponge-like structures obtained by short-duration electrolysis showed superhydrophobic properties. Furthermore, this method enabled the fabrication of COF/nanocarbon composites with a single-nanometer-scale COF layer. The COF/nanocarbon composite electrodes displayed improved activity as organic oxygen reduction catalysts. This method is expected to accelerate the electrochemical applications of COF thin films.

Key words: covalent organic frameworks, imine bonds, porous materials, electrogenerated acid, functional thin film

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

マイクロ波照射によるゼオライト内イオンの
原子レベル選択加熱

岸本史直・石橋 涼・高鍋和広

化学反応器の省エネ化を目指して、投入エネルギーから高い効率で化学エネルギーを取り出すプロセス(高いエクセルギーのプロセス)の開発は必然的な目標である。電極触媒あるいは光触媒系は、触媒中の特定の電子・ホール電気化学ポテンシャルを操作し反応を駆動させるため、理論的に高いエクセルギーを実現しうる。熱触媒系で高いエクセルギーを実現するためには、原子レベルの触媒活性点に対して選択的に熱エネルギーを投入する技術が不可欠となる。マイクロ波加熱は、固体触媒中における電気伝導性の高い金属ナノ粒子や、移動度の高いイオンなどに対して、選択的に作用してミクロスケールの局所高温場を形成することができる。筆者らは近年、ゼオライト触媒に対してマイクロ波を照射することで、その細孔内金属イオンが選択的に発熱し、原子レベルの局所高温場が形成することを見出し、触媒設計性および触媒作用について実証を行ってきた。本記事では、マイクロ波照射下での *in situ* X線分析手法を基盤とする原子レベル選択加熱の実験的証明と、原子レベル選択加熱がもたらす触媒反応への効果について筆者らの近年の成果についてまとめ、ゼオライト構造制御に基づく原子レベル選択加熱の設計についての将来展望を示す。

キーワード：マイクロ波、骨格外金属イオン、分子動力学計算、放射光分光、*in situ*計測

1. はじめに

カーボンニュートラル社会の実現に向け、化学産業電化による再生可能エネルギーの導入と、それに伴うCO₂排出量削減が望まれる。従来の化学反応器はボイラー加熱などによって運転されており、局所でのCO₂排出を伴う。このような背景のもと、マイクロ波駆動の触媒プロセスが注目を集めている。

マイクロ波は誘電性、磁性、および導電性を持つ物質へ直接伝播することで熱を発生させる。これによりマイクロ波は通常の加熱方法ではなしえない物質選択的かつ高速加熱を実現する。マイクロ波によって選択加熱されるような触媒活性点構造を作り込むことで、触媒反応に対して選択的にエネルギーを投入することができ、省エネ化につながると期待される。近年多くの研究者がマイクロ波駆動の触媒

プロセスの研究に注力しており、プラスチック分解¹⁾や熱化学水分解²⁾などが報告されている。

マイクロ波選択加熱は、バルクスケール(~cm)からミクロなスケール(~nm)に至るまで様々なスケールで起こる³⁻⁵⁾。一方、高温マイクロ波環境での温度測定法は、赤外放射温度計による表面温度測定に限定される傾向にある。すなわち、測定温度と反応場温度は異なることに常に注意するべきである。しかしながら、しばしば研究者はマイクロ波照射によってもたらされる測定温度以上の反応速度増加、選択率向上に直面することがあり、場合によっては「非熱的效果」として報告されてきた。このことは、マイクロ波照射下での触媒反応メカニズムが厳密に議論できておらず、物理化学的な描像に基づく学理体系が十分に整っていないことを意味する⁶⁾。触媒化学の観点で言えば、マイクロ波照射下での触媒反応場の選択加熱を原子レベルで評価し、反応の描像を厳密に議論することが必要不可欠である。

本稿では、筆者らが近年報告したゼオライト細孔内に導入した金属カチオンのマイクロ波による原子

受理日：2025年2月13日

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

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

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

レベル選択加熱と、その触媒作用について紹介する(図1)⁷⁾。金属カチオンの原子レベル選択加熱を実験的に証明するにあたり、大型放射光測定施設SPring-8でのマイクロ波照射 in situ 高エネルギーX線全散乱測定を行った。また、このような特殊な局所温度場によるメタン酸化反応のダイナミクス変化も示し、マイクロ波加熱の有用性について実証した。今後、ゼオライト骨格等を制御することで、原子レベル選択加熱を自在に設計していくことが期待でき、それらを将来展望として述べる。

2. イオン交換ゼオライトのマイクロ波加熱

種々のアルカリ金属カチオン(Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)を交換したFAU型ゼオライト($\text{Si}/\text{Al} = 2.8$)につい

て、窒素ガス雰囲気下での915 MHzマイクロ波照射による加熱試験を行った(図2)。この時の温度計測は赤外放射温度計(ピロメーター)を用いて行った。表記されている温度はゼオライト充填層の表面温度であることに注意されたい。

金属カチオンが変化すると加熱挙動は大きく変化することから、細孔内の金属カチオンがマイクロ波エネルギーを選択的に吸収し、熱エネルギーに変換していると考えられる。調査したゼオライトの中で Cs^+ カチオンを交換したゼオライト(Cs^+ -FAU)は、50 W程度のマイクロ波により効率的に加熱され、40–50 W程度で500°Cに安定した。

一方で、 Na^+ カチオンがもっとも加熱されにくく、200 Wのマイクロ波で加熱が確認され、200°C

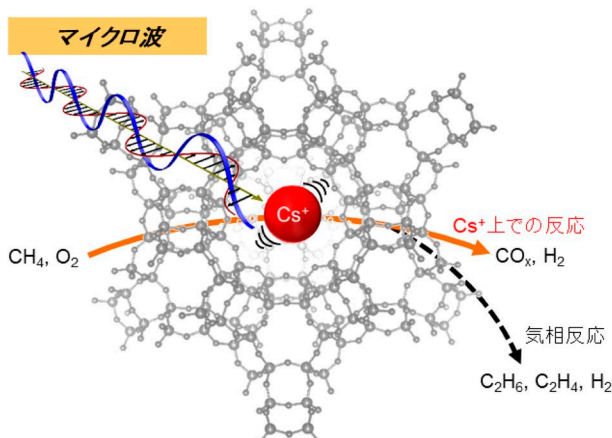


図1. ゼオライト細孔内の金属カチオンの選択加熱に基づくメタン酸化反応。

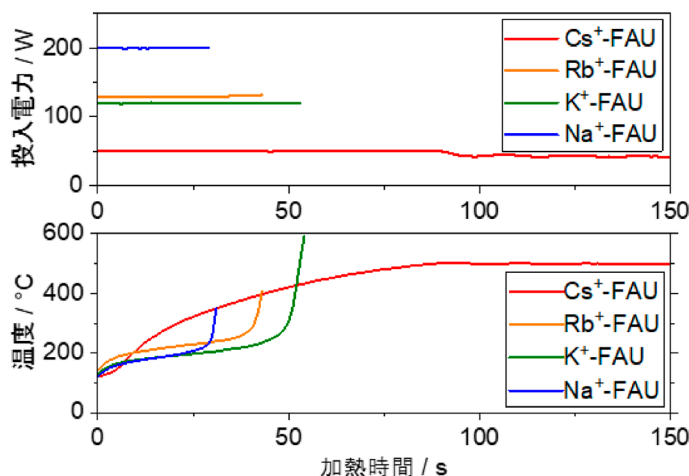


図2. アルカリ金属カチオン交換ゼオライトのマイクロ波加熱挙動。

程度の温度を閾値として急激な温度上昇(熱暴走)が観測された。K⁺およびRb⁺はNa⁺とCs⁺の中間の性質を示し、120 W程度のマイクロ波で加熱が確認された。すなわち、より大きなイオン半径を有するほどマイクロ波照射下で高い加熱特性を示すことと、イオン半径が小さいほど熱暴走をしやすく安定的な加熱ができないことが分かった。誘電スペクトル測定の結果から、Cs⁺-FAUゼオライトは広い温度域でデバイ緩和型の誘電特性を示すのに対して、Na⁺-FAUゼオライトは温度上昇とともにデバイ緩和型の誘電特性から、導電特性に変化していくことが分かった。分子動力学計算などを組み合わせ、Cs⁺イオンはスーパーケージあるいはSODケージ内に閉じ込められていることで、安定的にデバイ緩和特性を示すことが分かった。一方で、Na⁺イオンなどは温度上昇とともに二重六員環(d6r)を通り抜けてゼオライト細孔内を自由に移動し始めるため、導電性が急激に上がり、熱暴走が起こることが示唆された。

3. in situ計測に基づくマイクロ波加熱現象の解明

図2の測定のように、マイクロ波照射下での温度計測には従来の接触式温度計を用いることができず、多くの場合は赤外放射温度計が用いられる。しかしながら、触媒層表面の温度のみ計測可能であり、触媒層内部の温度を評価することはできない。ゼオライト細孔内のカチオンが局所高温場となっていることを示すためには、ナノレベル・原子レベルの局所高温場を評価することが可能な、新たな温度

計測技術が必要となる。

大阪大学の塚原(現・マイクロ波化学株式会社CSO)らは、ラマン分光法のストークス散乱とアンチストークス散乱の強度比が、散乱体の温度に依存することを利用して、有機溶媒中に分散した金属ナノ粒子のマイクロ波選択加熱を実測した⁸⁾。東工大の阿野らは、広域X線吸収微細構造(EXAFS)の振動パターンが測定対象の温度に依存することを利用して、マイクロ波照射下において担持金属ナノ粒子が担体よりも高い温度に到達することを示した⁵⁾。さらには、発光強度・発光寿命の温度依存性を利用した分子温度計も開発されており、マイクロ波照射下における局所温度の計測も実証されている^{9,10)}。これらの計測方法によって、バルク温度を基準とした局所高温場の評価に成功している。

一方で、原子レベル選択加熱を実証するためには、選択加熱状態のカチオンと、その周りを囲う原子集団との相対的な評価が必要となる。この観点で、筆者らは高エネルギーX線散乱分光法に着目し、マイクロ波照射下での測定を実現する実験系の構築に努めてきた。マイクロ波照射装置の様々な改造を通して、大型放射光施設SPring-8のBL04B2ビームラインでのマイクロ波照射下in situ高エネルギーX線全散乱測定系を構築し、データ計測を実現した(図3)。

測定したX線全散乱パターンをフーリエ変換することで、二体分布関数を得た。図4(a)には、通常加熱およびマイクロ波加熱下でのCs⁺-FAUの二体分布関数を示す。マイクロ波照射下ではCs⁺カチオ

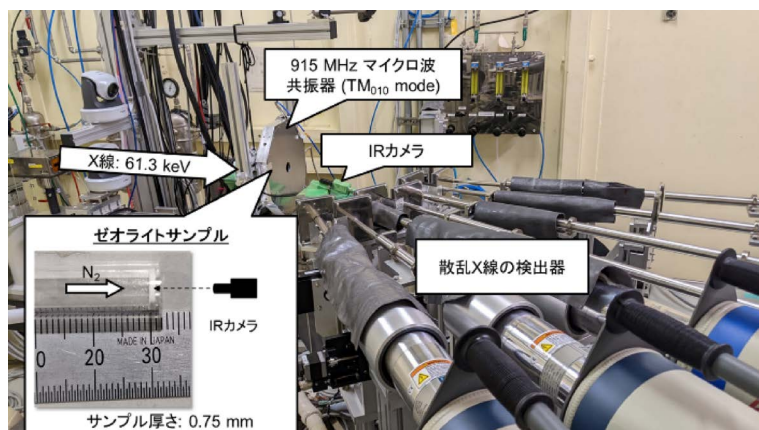


図3. マイクロ波 in situ 高エネルギー X 線全散乱測定系 (SPring-8, BL04B2 ビームライン).

ン周辺に帰属されるピークに通常加熱ではみられない特異的なシフトがみられた。このピークシフトは、マイクロ波照射によるCs⁺カチオンの原子レベル選択加熱によって、ゼオライト細孔内での相対的な変位が起こっていることを示している。

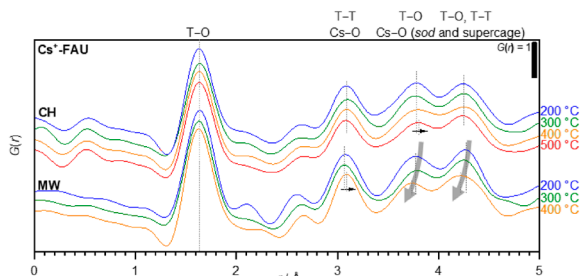
さらに詳細な議論を行うため、分子動力学計算を用いたシミュレーションを行った。ゼオライト骨格を200°C, 300°C, 400°C, 500°Cに保った状態でCs⁺カチオンのみを350°C, 475°C, 630°C, 750°Cに加熱し、二体分布関数を予測した(図4(b))。この結果からも、X線全散乱スペクトルから得た二体分布関数と同様のピークシフトが予測され、以上の結果より、マイクロ波照射下ではゼオライト細孔内のアルカリ金属カチオンが選択的に加熱されることが実証された。

4. マイクロ波照射下におけるメタン酸化反応

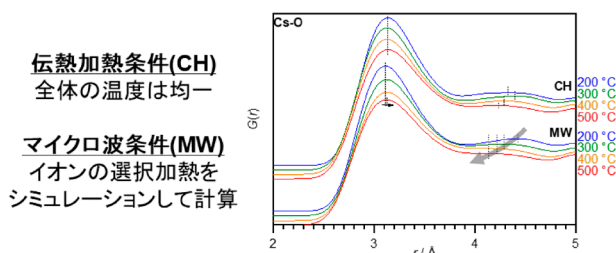
高いマイクロ波加熱特性を示したCs⁺-FAUについてメタン酸化反応に対する触媒活性評価を行った。Cs⁺カチオンサイトがメタン酸化反応の活性サイトであることは、メタン雰囲気下での赤外分光測定とNa⁺-FAUがメタン酸化反応に活性を示さなかったことから確認した。図5に通常加熱とマイク

ロ波加熱下でのメタン酸化反応の反応結果を示す。マイクロ波加熱における500–540°Cでの反応速度は通常加熱における700–750°Cでの反応速度と同等であった(図5(a))。また、速度論解析の結果からマイクロ波加熱と通常加熱では反応メカニズムが変化していないことを踏まえると、これはマイクロ波照射下ではメタン酸化反応の活性点であるCs⁺カチオンがゼオライト骨格に対して200°C程度選択的に加熱されているためであると結論付けられた。さらに、メタン転化率15%での生成物の選択率を比較すると、通常加熱730°Cでは含酸素生成物(COやCO₂)の選択率が86.5%であるのに対して、マイクロ波加熱500°C(活性点は730°C相当)では97.3%へ向上することが分かった(図5(b))。通常加熱では、触媒とガスが同じ温度まで加熱されることで、副反応であるガス中でのメチルラジカル生成が進行し、ラジカルカップリング反応によるエタンが生成する。一方で、マイクロ波加熱においてはCs⁺のみが選択的に加熱されることで気相での反応が相対的に抑制されるためであると考えられる。このように、マイクロ波によって触媒活性点へ熱エネルギーを集中させることによって省エネルギー化および高度な触媒反応制御が可能であることが分かった。

(a) 放射光実験で得られた二体分布関数



(b) 分子動力学計算で得られた二体分布関数



(c) 今回用いたFAU型ゼオライトの結晶構造

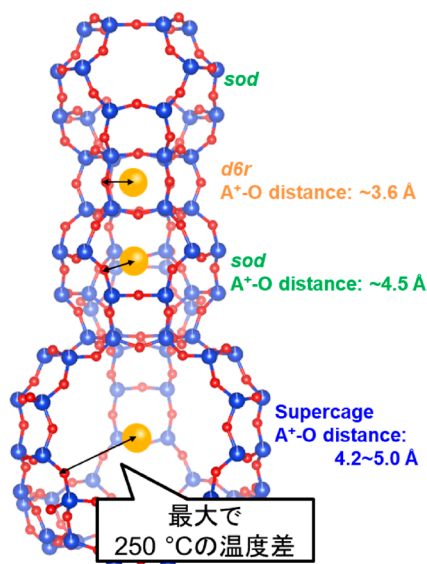


図4. 高エネルギーX線全散乱測定と分子動力学計算に基づくCs⁺イオン選択加熱の実証。

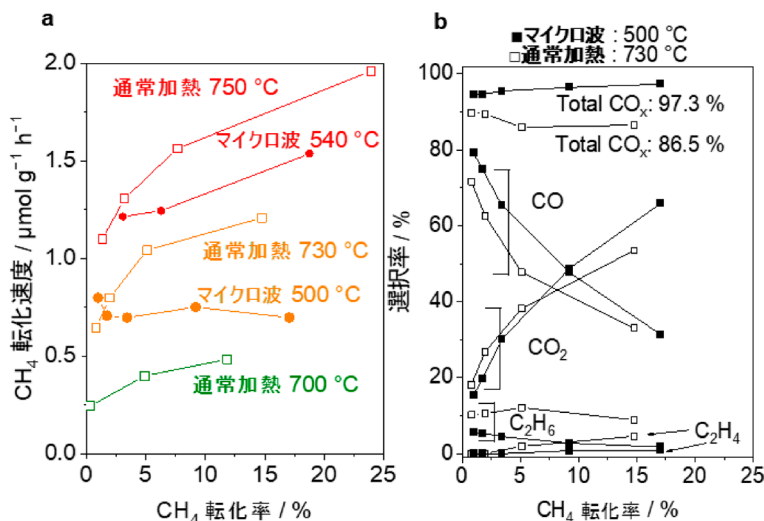


図5. Cs⁺-FAUにおけるメタン酸化反応の結果 (a) メタン転化速度とメタン転化率の関係, (b) 生成物選択率とメタン転化率の関係.

5. 結びと将来展望：原子レベル局所高温場の自在設計

本稿では、マイクロ波照射下におけるゼオライト細孔内の金属カチオンの原子レベル選択加熱の実験的実証と、触媒反応への効果について紹介した。これらの実証はSi/Al=2.8のFAU型ゼオライトを用いた実験によるものであり、ゼオライト骨格トポロジー、Si/Al比、あるいはAl位置など、ゼオライト材料側で制御できるパラメーターは無限に広がっている。また、マイクロ波側についても周波数915 MHzに限った実証であり、周波数を変化させることによる制御などが期待できる。また、ゼオライト材料に限らず、振動可能なイオンを内包する材料であれば、マイクロ波照射によってそのイオン周囲での原子レベル選択加熱が期待できる。すなわち、研究対象は無限に広がっており、加熱現象を一つずつ紐解いていくことで、原子レベル局所高温場の自在設計が可能になるだろう。

謝辞

今回の解説記事に記載した研究を遂行するにあたり、名古屋大学・理学部物理学の谷口博基准教授、高輝度光科学研究センターの山田大貴博士、伊奈稔哲博士、東京大学・化学システム工学専攻の脇原徹教授、村岡巨輝助教、吉岡達史博士のご助力に

感謝します。また、本研究内容は科研費・学術変革領域研究(A)「超秩序構造が創造する物性科学」の公募研究(21H05550, 23H04097)、基盤研究(B)(24K01254)の支援を受けて遂行されました。

参考文献

- X. Jie, W. Li, D. Slocombe, Y. Gao, I. Banerjee, S. Gonzalez-Cortes, B. Yao, H. AlMegren, S. Alshihri, J. Dilworth, J. Thomas, T. Xiao, P. Edwards, *Nat. Catal.*, **3**, 902 (2020).
- J. M. Serra, J. F. Borrás-Morell, B. Garcia-Baños, M. Balaguer, P. Plaza-González, J. Santos-Blasco, D. Catalán-Martínez, L. Navarrete, J. M. Catalá-Civera, *Nat. Energy*, **5**, 910 (2020).
- A. Ramirez, J. L. Hueso, M. Abian, M. U. Alzueta, R. Mallada, J. Santamaria, *Sci. Adv.*, **5**, eaa9000 (2019).
- N. Haneishi, S. Tsubaki, E. Abe, M. M. Maitani, E. Suzuki, S. Fujii, J. Fukushima, H. Takizawa, Y. Wada, *Sci. Rep.*, **9**, 222 (2019).
- T. Ano, S. Tsubaki, A. Liu, M. Matsuhisa, S. Fujii, K. Motokura, W.-J. Chun, Y. Wada, *Commun. Chem.*, **3**, 86 (2020).
- 岸本史直, *触媒*, **64**, 380 (2022).
- F. Kishimoto, T. Yoshioka, R. Ishibashi, H. Yamada, K. Muraoka, H. Taniguchi, T. Wakihara, K. Takanabe, *Sci. Adv.*, **9**, eadi1744 (2023).
- Y. Tsukahara, A. Higashi, T. Yamauchi, T. Nakamura, M. Yasuda, A. Baba, Y. Wada, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8965 (2010).
- Z. Zhao, X. Shen, H. Li, K. Liu, H. Wu, X. Li, X. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202114340 (2022).
- T. Ano, F. Kishimoto, R. Sasaki, S. Tsubaki, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 13173 (2016).

Atomic-Scale Selective Heating of Ions in Zeolites Micropores under Microwaves

Fuminao Kishimoto, Ryo Ishibashi and Kazuhiro Takanabe

Department of Chemical System Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo

To improve the energy efficiency of chemical reactors, it is essential to develop processes that can extract chemical energy with high efficiency from the input energy — processes characterized by high exergy. Electrocatalytic and photocatalytic systems can theoretically achieve high exergy because they drive reactions by manipulating the electrochemical potential of specific electrons and holes within the catalyst. In contrast, achieving high exergy in thermocatalytic systems requires a technology that selectively delivers thermal energy to catalytic active sites at the atomic level. Microwave heating can selectively interact with highly conductive metal nanoparticles and highly mobile ions within solid catalysts, thereby forming localized high-temperature fields at the microscale. In recent years, we have discovered that microwave irradiation of zeolite catalysts induces selective heating of metal ions within their micropores, leading to the formation of localized high-temperature fields at the atomic-scale. We have experimentally demonstrated the impact of this phenomenon on catalyst design and catalytic activity. In this article, we summarize our recent findings on the experimental validation of atomic-scale selective heating, based on in situ X-ray analysis techniques under microwave irradiation. Furthermore, we discuss the effects of atomic-scale selective heating on catalytic reactions and provide a future perspective on the design of selective heating at the atomic scale through zeolite structure control.

Key words: microwaves, extra-framework metal ions, molecular dynamics, synchrotron spectroscopy, in situ spectroscopy

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

第40回ゼオライト研究発表会 若手優秀講演賞 受賞者の声

一般部門

1B-15「グルコース由来HMF合成を指向したMg-Al型ハイドロタルサイト担持ZSM-5触媒の開発」

東京科学大学物質理工学院応用化学系 木村健太郎

この度は、若手優秀講演賞という大変名誉ある賞を賜りまして、身に余る光栄と存じます。学会ご関係者の皆様およびご審査くださいました方々に、心より感謝申し上げます。

今回私は、MgAl型ハイドロタルサイトをZSM-5ゼオライトに積層させた酸塩基活性点がグルコースからのHMF変換に有効であることを明らかにしました。本反応は、グルコースを塩基点 (or ルイス酸) にてフルクトースに異性化し、フルクトースをブレンステッド酸点にて脱水してHMFが合成されます。最近では、酸点と塩基点を隣接させた触媒が用いられ、グルコースからのHMF収率は65%に達することが報告されています。ただし、水中のグルコースおよびフルクトースは反応性が高く、HMF収率を70%以上に向上させた触媒はほとんどありませんでした。

本研究では、酸塩基活性点の量や強度が変更可能な触媒開発を目指し、塩基点を有するMgAl型のハイドロタルサイト (HT) とZSM-5ゼオライトを組み合わせた酸塩基触媒の調製を試み、グルコースからのHMF収率80%を達成しました。本触媒構造は、HTをゼオライト表面に積層することで、酸点と塩基点が隣接する反応場を構築し、グルコースを塩基点にて異性化させた後、迅速にフルクトースを酸点に接触させ、HMFを合成することに成功しました。また、触媒表面上の酸点と塩基点の量は、HTの積層量により制御されること、さらにはMgとAl比を変更することで、塩基点の性状を制御し、グルコースからHMFへの変換を選択的に行うことに成功しました。今後は、今回の名誉ある受賞を励みにし、様々な反応系への適応を目指し、カーボンニュートラル実現に少しでも貢献できるよう研究活動を進めて参りたいと思います。

3A-07「シロキサン系ナノ多孔体合成におけるかご型ビルディングブロックの構造・組成の拡張」

早稲田大学 林 泰毅

この度は、若手優秀講演賞という名誉ある賞をいただくことができ、大変光栄に思います。この場をお借りしまして、学会関係者の皆様、審査していただいた皆様、発表を聴いてくださいました皆様に御礼申し上げます。

本研究発表は、私が早稲田大学大学院先進理工学研究科応用化学専攻の下嶋研究室在籍時に取り組んだ成果です。

本講演では、二重六員環 (D6R) 構造のかご型シロキサンやフッ化物イオンを包接した二重四員環 (D4R) 構造のかご型ゲルモキサンをビルディングブロックとして用いた無機ナノ多孔体のボトムアップ合成について報告いたしました。無機酸化物分子の利用は、分子設計に基づいて所望の構造の無機ナノ多孔体を合成する手法として注目されており、これまでに、D4R構造のかご型シロキサンをビルディングブロックとして用いた報告は数多くありました。本研究では、その構造や組成を展開することで、新たな機能を創出することを目指しました。D6R構造のかご型シロキサンを用いた場合、D4R構造のかご型シロキサンよりも1分子あたりの反応点や比表面積が向上し、得られるナノ多孔体はより高い比表面積を示すことが分かりました。フッ化物イオンを包接したD4R構造のかご型ゲルモキサンを用いることで、ナノ多孔体にイオン交換サイトを付与できるほか、ナノ細孔を形成する鑄型として有効であることを見出しました。

現在は、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻の伊與木研究室にて、新たな知見を得

つつ、無機材料の合成に取り組んでおります。

最後になりますが、本研究の遂行にあたり、ご指導、ご協力いただいた下嶋敦先生、黒田一幸先生、和田宏明先生、松野敬成先生、杉村夏彦氏、佐藤尚人氏、栃木和真氏、村瀬菜々子氏、菊地弥温氏、下嶋研究室の皆様、そして伊與木先生、伊與木研究室の皆様がこの場を借りて感謝申し上げます。

学生部門

1B-01「Tailoring Catalysts for Excellence: Opening of Tin Site and Rearranging of Framework in Hydrophobic Sn-Beta Zeolite via Liquid-Mediated Treatment」

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 大久保・脇原研究室 D3 李 博清

この度、「若手優秀講演賞」を受賞できましたことを大変光栄に思います。本研究では、液相処理を用いた新しい触媒設計手法を提案し、Sn-Betaゼオライトの構造最適化を試みました。

Sn-Betaゼオライトは、疎水性のフレームワークと大きな細孔径を持ち、バイオマス変換などの反応において高い触媒性能を示すことが知られています。しかし、残存するアルミニウムやシラノール欠陥は、触媒反応中に不利な影響を及ぼす可能性があります。本研究では、液相処理技術を活用することで、フレームワークの再構成を促し、開いたSnサイトの生成とシラノール欠陥の低減を両立させることに成功しました。

このアプローチにより、従来の手法では達成困難とされていたSn-Betaの高効率触媒化が実現されました。実験結果では、液相処理後のSn-Betaゼオライトにおいて、 ^{119}Sn DNP-NMR測定により開いたSnサイトの増加が確認され、同時に触媒性能の向上が示されました。特にグルコースの異性化反応において、液相処理を施したサンプルは顕著な活性向上を示し、従来のSn-Betaと比較して30%以上の変換率向上が得られました。

今回の受賞は、研究を支えてくださった共同研究者の皆様、そして指導教員である脇原徹教授のおかげです。この場を借りて深く感謝申し上げます。本研究が、今後のゼオライト触媒設計の新たな指針となることを願い、さらなる発展を目指して精進してまいります。

最後に、「ゼオライト」誌にこのような貴重な機会をいただき、編集委員会の皆様にご心より感謝申し上げます。

1C-02「真空昇温脱離法を用いたゼオライト水酸基の定性・定量評価」

東北大学多元物質科学研究所 西原研究室 M2 清水俊介

この度は、若手優秀講演賞を受賞することができ、大変うれしく光栄に思います。日々ご指導いただいております、西原洋知教授をはじめとして、西原研究室の皆様、そして学会で大変貴重なご意見をいただきました皆様に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

ゼオライト中にはプレnstetド酸点(BAS)の他、孤立した中性の水酸基や格子欠陥に生じる水酸基など様々な形態の水酸基が存在します。これらの水酸基は、ゼオライトの触媒活性、親疎水性および熱安定性に影響し、産業応用における性能を大きく左右するため、水酸基の個別定量は重要です。これまでアンモニア昇温脱離法(NH_3 -TPD)、赤外分光法(FT-IR)や ^1H NMRを用いた分析が検討されていますが、正確な定性・定量分析には至っていません。 NH_3 -TPDは、BASの定量分析が可能ですが、他の水酸基の分析には適用できません。FT-IRおよび ^1H NMRは、水酸基の種類を見分けることができますが、互いに水素結合した格子欠陥中の水酸基は幅広いバンドを示し、正確なピーク帰属や絶対定量が困難です。本研究では、ゼオライト中の水酸基を定性・定量可能な新規分析手法として、真空昇温脱離法(TPD)の利用を提案し、1600°Cまでの真空TPD測定を行うことで、ゼオライト中の水酸基を判別しつつ、絶対定量が可能となることを見出されました。今回の受賞を励みとして、今まで以上に研究に精進致します。誠にありがとうございました。

1C-06「各種ゼオライトを用いたCs(I)イオン交換挙動の解明」

東京大学工学系研究科化学システム工学専攻 小倉研究室 D1 Nam Taeyi

この度は、第40回ゼオライト研究発表会若手優秀講演賞を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。ま

た、小倉賢教授、安村駿作助教をはじめとする本研究の遂行にご支援いただいたすべての皆さまに、深く御礼申し上げます。特に、小倉先生には、私が興味をもち、取り組むことができる研究テーマを設定していただき、並びに多大なご指導を賜りましたこと、心より感謝しております。

学士課程から現在に至るまで、私は放射性Cs(I)に着目し、環境回復の課題解決に貢献できる研究を進めてまいりました。本研究においても、環境課題に貢献できることを目指し、溶液中に残存する放射性Cs(I)の除去を大きな目的として、ゼオライト骨格、Si/Al比、およびOSDA(有機構造規定剤)が異なるゼオライトにおけるCs(I)イオン交換挙動の解明に焦点を当てました。この研究を通じて、高いCs(I)イオン交換性能をもつゼオライトの提案ができました。さらに、これらのCs(I)イオン交換挙動のメカニズムに基づき、最終的には高いCs(I)イオン交換性能をもつゼオライトの設計が可能であると考えております。

今後は、放射性Cs(I)だけでなく、放射性Sr(II)に関しても、効率的な除染方法および技術を提案できるよう、さらに研鑽を積んでいく所存です。

1C-09「Pdゼオライトの物性が水蒸気存在下でのNO吸着挙動に及ぼす影響」

名古屋大学工学研究科応用物質化学専攻 薩摩研究室 M2 大津岳士

この度は第40回ゼオライト研究発表会若手優秀講演賞を賜り、誠に光栄に存じます。本研究に携わる機会を与えてくださった指導教員や共同研究者の皆様にご心より御礼申し上げます。

本研究では、低温NO_x吸着材料として使用されるPd担持ゼオライトに着目し、細孔構造やSi/Al比などのゼオライト物性を適切に選択することで、共存する水蒸気によりNO吸着が促進される現象を発見いたしました。自動車排ガス中のNO_xを低温域で抑制するために用いられるこれらの材料は、排ガス中に共存するさまざまなガスによりNO_xの吸着挙動が影響を受けることが知られています。特に水蒸気は一般的にNO吸着を阻害すると報告されていますが、本研究では特定の条件下においてNOと水蒸気が共存すると吸着点であるPdカチオンの再分散を促進し、結果としてNO_x吸着量を増加させることを見出しました。本成果は、低温NO_x吸着材料の設計・運用指針の構築や、劣化後の再生方法を検討するうえで活用が期待できると考えております。

今回の受賞は皆様からのご支援、ご協力があってこそ実現できたものであり、関係の皆様にご改めて深く感謝申し上げます。今後も研究を通じて日本の学術と産業の発展に一層貢献してまいりたいと存じます。

結びに、再度本賞を賜りましたことに厚く御礼申し上げます。

1C-10「電子線タイコグラフィーを用いたSCRゼオライト触媒中の銅サイト直接観察」

三菱ケミカル・NIMS・筑波大学 D2 清水雅彦

この度、受賞させていただき大変光栄に存じます。本受賞を糧にますます精進し、学術分野および社会に貢献することに努めて参ります。

本研究は、電子線タイコグラフィーという最先端の透過電子顕微鏡(TEM)手法を用いて、実用SCR触媒の課題解決にアプローチしました。ゼオライトは極めて電子線に弱く、未知構造の観察は非常に困難でした。そこで汎用手法の数十～数百分の一に電子線量を低減させることが可能な電子線タイコグラフィーに着目し、極めて実用的で重要なゼオライトの未解決テーマに応用しました。その結果、他の分析手法では実証が困難な構造の解析を行うことができたと感じております。今回の発表では幸いなことに質疑応答・発表後・懇親会と多くのコメントをいただき、研究を深めるための幅広い視点、今後に向けた具体的な課題点など参考になりました。また本研究に限らず、学会の先生方との交流もでき今後の研究活動の大きな財産になりました。

最後に研究を進めるにあたり、研究する環境を与えて下さり日々近い目線で細やかにご指導いただいているNIMS・筑波大の橋本綾子指導教員と実験中の夜遅くの連絡でも優しく対応下さり、解析含めいつもの確かなコメントを下さるNIMS三石和貴先生に深く感謝申し上げます。また研究テーマの立案と試料準備にご協力いただいた三菱ケミカルの武脇さん・嶋さん、入社以来業務を温かくサポートいただいている同部署の研究員の皆様へ感謝を申し上げます。

3A-09「Snを架橋点とした層間拡張型ゼオライトの合成」

静岡大学大学院総合科学技術研究科工学専攻 孔・茂木研究室 M1 森井智大

この度は若手優秀講演賞という栄誉ある賞をいただき、また自身の研究を高く評価していただきましたこと大変光栄に存じます。この場をお借りしまして、学会関係者の皆様ならびに審査員の皆様に御礼申し上げます。

金属単原子触媒において、高安定性かつ高活性な触媒サイトは常に求められています。そこで、私の研究では層間拡張型ゼオライトにヘテロ原子であるSnを架橋によって導入することで構造的な安定性と、活性が高いことが知られるSnオープンサイトを細孔ナノ空間に創り出すことを試みました。講演では、MWW, CDO型ゼオライトに対してSnによる層間拡張ゼオライトの合成を行い、分析によって架橋サイトの存在を明らかにしたことや、触媒反応においては、架橋サイトが存在する試料での活性の向上が見られたことから架橋Snサイトの存在が示唆されましたことを発表させていただきました。今後は、結晶性向上のために合成パラメータの最適化を目指すことや、酸化スズの生成を抑制することなど、より高効率な触媒合成を目指します。

最後になりますが、本研究に対して日々熱心にご指導くださいました茂木堯彦講師ならびに研究室の皆様にもこの場をお借りして深く感謝申し上げます。今回の受賞を励みに、より一層研究に精進したいと思います。

3A-12「種々の汎用力場のゼオライトへの有効性に関する研究」

東京大学工学系研究科化学システム工学専攻 中山研究室 M2 伊東周昌

この度は、吸着-ゼオライト合同研究発表会において若手優秀講演賞を賜り、大変光栄に存じます。自身の研究を評価していただけたことを心より嬉しく思うとともに、審査員の皆様、発表を聴いてくださった皆様、そして学会運営に携わるすべての方々へ深く感謝申し上げます。

本発表では、汎用力場のゼオライトへの有効性についての比較・検証を行いました。ゼオライトの物性を原子レベルで理解するには、計算機化学的な手法が有効です。密度汎関数理論(DFT)による計算は、原子数が数百以上に上るゼオライトでは計算コストが膨大になります。一方、計算コストの小さい経験的力場は様々な制約を有します。そこで、計算コストを小さいままに、あらゆる制約をクリアした汎用力場の開発が取り組まれています。ところが、汎用力場のゼオライトに対する有効性について体系的な評価は十分には行われていませんでした。我々は、複数の汎用力場を用いて、ゼオライト構造のシミュレーションを行いました。その結果、いくつかの汎用機械学習力場が多様なゼオライトに対して有効であることが明らかになりました。今後は、これら汎用力場を用いることで、大規模かつハイスループットな計算によるゼオライト触媒の設計に挑戦したいと考えています。

最後になりますが、本研究をご指導いただきました中山先生および村岡先生をはじめ、研究室の皆様にも、この場を借りて心より感謝申し上げます。

3B-08「分子径の異なるヒドロシランを用いたゼオライトの表面修飾」

群馬大学大学院理工学府物質・生命理工学教育プログラム触媒化学研究室 M2 青井涼介

このたびは、若手優秀講演賞という名誉ある賞にご選出いただき、光栄に存じます。審査員の先生方、学会の運営にご尽力いただいた皆様、そしてご聴講いただいた皆様に心より御礼申し上げます。

今回の発表ではヒドロシランを用いたゼオライトの表面修飾について報告しました。固体の表面修飾は特性向上のため重要であり、表面修飾剤にはアルコキシシランやクロロシランなどが一般的に用いられていますが、我々はヒドロシランを用いた表面修飾に着目し研究を行ってきました。ヒドロシランは反応性が低く水とはほとんど反応しませんが、金属酸化物の表面水酸基と反応し水素が生成することが知られています。本発表ではH⁺型のFAU型およびBeta型のゼオライトとジメチルフェニルシランまたはトリフェニルシラン

との反応について検討し、ジメチルフェニルシランを用いた場合、ゼオライトの細孔内でも反応が起こるのに対し、嵩高いトリフェニルシランを用いると粒子表面は修飾されるが、細孔内の特性が維持された試料が得られることを見出しました。このような特徴は触媒活性や吸着能の向上につながれると期待されます。

本学会に参加し、最先端の研究内容や活発な議論を目にすることができ、とても良い刺激になりました。今回の受賞を励みにより一層精進したいと思います。最後になりますが、本研究をご指導いただきました岩本伸司先生ならびに研究室の皆様がこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

《 レポート 》

第8回ゼオライトセミナー参加報告

日揮触媒化成株式会社 石油精製触媒研究所 FCC研究グループ
新宅 泰

2025年1月15日に、第8回ゼオライトセミナー／第52回石油学会九州・沖縄支部講演会が北九州学術研究都市産学連携センターにて開催されました。筆者はY型ゼオライトを用いた流動接触分解の開発に関わっていますが、固体酸触媒としての応用研究が中心で、ゼオライトの新規用途や最新の分析技術の知見が不足していると感じていました。今回ゼオライトセミナーが開催されることを知り、各分野の第一人者の先生方によるご講演を拝聴できる機会は貴重なものであると考え参加いたしましたので、その報告をいたします。

本セミナーでは、山口大学の熊切泉先生、九州大学の永長久寛先生、日揮触媒化成株式会社の松元雄介氏、産業技術総合研究所の池田拓史先生の計4名にご講演いただきました。

はじめに熊切先生より「ゼオライト膜—合成から応用まで—」と題してご講演いただきました。ゼオライトの分子ふるい能や親疎水性を活用した膜分離技術の基礎から、支持体とゼオライト膜の熱膨張率の違いやゼオライト粒子の間隙制御など多結晶体ならではの取扱い、さらには膜反応器としての応用など幅広い研究をご紹介いただきました。ゼオライトを膜として取り扱うことで粉体とは全く異なる応用が可能となることをお示しいただき、ゼオライトの新規用途を考える上で大変参考となるものでした。

つぎに永長先生より、「VOC分解プロセスのための金属酸化物担持ゼオライト触媒の開発」と題してご講演いただきました。オゾンを用いる低濃度VOC酸化分解反応に高い活性を示すMn担持Ultra Stable Yについて、担持金属種と担体の役割から丁寧にご説明いただきました。同じ結晶構造のゼオライトであっても、ゼオライトメーカーによって細孔構造や疎水性等が異なり、触媒性能にも大きく影

響するという点については、会場の他の参加者からも同様の意見が挙げられており、ゼオライトという物質の難しさを感じるものでした。

その後、松元氏より「石油精製プロセスにおけるUSYゼオライトの工業利用」と題して、ゼオライトの産業利用として水素化分解触媒とFCC触媒についての講演がありました。石油重質分の分解触媒の活性成分としてのゼオライトの活用では、Al分布制御・異元素挿入・イオン交換・メソ細孔の付与などの手法を組み合わせ、反応に適した触媒性能を引き出していることをご紹介しました。

さらに池田先生より、「マルチプローブを用いたナノ空間物質の構造解析」と題してご講演いただきました。結晶性物質の解析には粉末X線回折という固定観念をつい持ってしまっておりましたが、ゼオライトやMOFの電子線を用いた構造解析(3D-ED/MicroED)について、豊富な研究例を交えながらその長所をご紹介いただきました。サブミクロンオーダーの結晶であっても複雑な構造が解析できる手法とのことで、CO₂吸着等でMOFがさらに注目されていく中で、非常に強力な分析法だと感じました。

最後にゼオライト学会会長の里川先生より、時代の変革期を迎えているが、数ある化学プロセスの難題に対しゼオライトが大いに寄与できると感じさせるセミナーであったとのご挨拶がありました。

本セミナーは、ゼオライトの分析・合成から応用までをカバーしたもので、大変に有意義なものでした。最後になりますが、講師の皆様と、本セミナーの開催に尽力いただきました北九州市立大学今井先生をはじめとする運営関係者の皆様に感謝を申し上げまして、ゼオライトセミナーの参加報告とさせていただきます。

《 レポート 》

Report on the 6th Euro-Asia Zeolite Conference (6th EAZC)Yokoi Lab, Institute of Science Tokyo
Liang Zhao

The 6th Euro-Asia Zeolite Conference (EAZC2025), held in the picturesque city of Alicante, Spain, was a landmark event in the field of zeolite science and technology. Bringing together leading experts, researchers, and industry professionals from across the globe, the conference served as a dynamic platform for the exchange of cutting-edge research, innovative ideas, and collaborative opportunities. As a participant, I found the event to be an extraordinary academic experience, deepening my understanding of current trends in zeolite research, particularly in the areas of aluminum (Al) distribution and catalytic performance. The conference also provided a unique opportunity to engage in thought-provoking discussions with distinguished scientists, explore the future trajectory of zeolite development, and present my own research on enhancing catalytic performance through precise control of Al distribution in zeolite frameworks.

Personally, one of the highlights of the conference was the opportunity to deliver an oral presentation on my latest research, which focuses on the synthesis and characterization of zeolites with spatially controlled Al positioning and their application in methanol-to-olefins (MTO) reactions. My presentation, titled “*Rational Control of Aluminum Distribution in Zeolites with Alternative Additives Boosts Catalytic Performance*” attracted significant interest from both experimental and computational researchers. The ensuing discussion was both engaging and enlightening, with attendees offering valuable feedback and perspectives on potential future directions for this line of research. The session underscored the importance of fundamental material design in addressing real-world industrial challenges, particularly in catalysis and energy conversion. In addition to my own presentation, the keynote and plenary sessions were



Fig. 1. Beautiful view from conference hotel.



Fig. 2. My presentation in this conference.

a treasure trove of insights into the latest advancements in zeolite research. Renowned scientists shared groundbreaking work on novel synthesis techniques, advanced characterization methods, and innovative applications of zeolites in catalysis, adsorption, and energy storage. These sessions highlighted the growing importance of interdisciplinary approaches in zeolite science, as well as the critical role of computational modeling in predicting and optimizing material properties.

One of the most striking discussions at EAZC2025



Fig. 3. Plenary lecture from Prof. Yu.

revolved around the interdisciplinary applications of zeolites, which expanded my perspective on their potential beyond traditional roles in catalysis and adsorption. Professor Jihong Yu, for instance, presented pioneering research on the use of zeolites in antiviral applications, particularly their ability to eliminate cowpox virus. Another noteworthy presentation focused on the use of templating agents to precisely control Al incorporation in zeolites, a topic that resonated deeply with my own research interests. The discussions that followed were both thought-provoking and inspiring, leading to potential ideas for future collaboration. These interdisciplinary explorations underscored the versatility of zeolites and their potential to address a wide range of global challenges, from environmental sustainability to healthcare.

The poster sessions at EAZC2025 were another stand-out feature, offering a vibrant forum for researchers to showcase their work and engage in meaningful discussions. I was particularly impressed by the diversity of topics and the creativity displayed in addressing complex challenges in zeolite science. Several posters focused on innovative methods for controlling Al incorporation during zeolite synthesis, a topic closely aligned with my own research. One poster that captured my attention explored the use of templating agents to achieve a more uniform distribution of Al atoms in zeolite structures. This approach not only aligns with my work but also opened up new avenues for potential collaboration.

Another fascinating aspect of the poster sessions was the emphasis on computational modeling and simulations. Researchers presented advanced techniques for



Fig. 4. Poster Session in EAZC2025.

predicting the structure and behavior of zeolites, enabling the design of materials with highly specific properties before physical synthesis. The integration of computational tools with experimental research is undoubtedly a promising direction for the future of zeolite science, and it is an area I am eager to explore further in my own work.

The most rewarding aspects of the conference was the opportunity to connect with researchers who share similar interests and aspirations. I had the pleasure of engaging in insightful discussions with two distinguished early-career researchers from the Japan Zeolite Association (JZA), both of whom were recognized for their outstanding contributions:

1. **Dr. Jie Zhu**, Assistant Professor at the Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, Japan, received the *Early-Career Researcher Best Oral Presentation Award* for her work on “*Synthesis and Structural Analysis of High-Silica ERI Zeolite with Spatially-Biased Al Distribution as a Promising NH₃-SCR Catalyst.*”
2. **Dr. Shengxiang Zhang**, a Ph.D. Candidate at Yokohama National University, Japan, was awarded the *Early-Career Researcher Best Poster Presentation Award* for his research on “*YFI-Type Titanosilicate with Hierarchical Pore-Structure for Efficient Selective Oxidations.*”

These interactions with them provided me valuable in-



Fig. 5. Awards for best oral presenter (above) and poster presenter (below) from Japan.

sights into novel synthesis strategies and catalytic applications of zeolites, and we discussed potential collaborations that could bridge our complementary research interests. I am deeply grateful to the JZA committee for their financial support, which enabled me to attend this high-level conference and gain a broader perspective on the global advancements in zeolite science.

Beyond the academic rigor of the conference, the city of Alicante left an indelible impression on me. Under the guidance of Mr. Martinez, one of the conference organizers, and a humorous local tour guide, we explored the city's stunning natural scenery, historic landmarks, and vibrant culture. The breathtaking views from Santa Bárbara Castle and the serene beaches provided a perfect



Fig. 6. Photo memory in the city tour.

backdrop for informal discussions with fellow researchers, fostering a sense of camaraderie and collaboration. The city's rich history and vibrant atmosphere added a unique dimension to the conference experience, making it both intellectually stimulating and personally enriching.

The 6th Euro-Asia Zeolite Conference was a profoundly enriching experience, offering me the chance to learn from some of the brightest minds in zeolite research, as well as to share my own work with the scientific community. The conference provided an invaluable platform for exchanging ideas, discovering new research directions, and forging lasting connections with experts from around the world.

In conclusion, this conference has significantly expanded my horizons, both scientifically and professionally. I am now more motivated than ever to continue my research on AI distribution in zeolites and to explore new avenues for collaboration with colleagues and experts in the field. The insights and connections I gained at EAZC2025 will undoubtedly have a lasting impact on my future research endeavors, and I look forward to the next opportunity to gather with my peers in the zeolite community.

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2025年5月12日	日本膜学会講演会～ゼオライト膜開発の最新研究から実用化、普及に向けて～	日本膜学会	ハイブリッド開催, 東京・新宿区
5月19～22日	第20回日韓触媒シンポジウム	一般社団法人触媒学会	鳥取・米子市
5月30日	2025年度ゼオライトフォーラム	日本ゼオライト学会	東京・武蔵野市
7月13～18日	The 21st International Zeolite Conference		China, Dalian
9月1～2日	第32回ゼオライト夏の学校	日本ゼオライト学会	茨城・石岡市
12月15～20日	Pacificchem 2025		United States of America, Hawaii, Honolulu
2026年6月28日～7月2日	FEZA 2026		Italy, Naples
2027年1月24日～27日	7th EAZC		China, Fuzhou

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。

2025年度ゼオライトフォーラムと
2025年度社員総会のお知らせ

開催日：2025年5月30日(金)

会場：成蹊大学キャンパス

〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町3丁目3-1

時 間	催 し
13:00～16:30 (予定)	2025年度ゼオライトフォーラム(10号館12階ホール) 「カーボンニュートラルに向けたゼオライトの機能の応用」 見学会(成蹊大学理工学部新棟)
16:30～17:50 (予定)	2025年度社員総会(11号館3階イベントエリア)
18:00～	懇親会(10号館12階ホール)

2025年度ゼオライトフォーラム
「カーボンニュートラルに向けたゼオライトの機能の応用」

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、公益社団法人化学工学会、公益社団法人石油学会、公益社団法人日本化学会、公益社団法人日本セラミックス協会(予定)

日時：2025年5月30日(金) 13:00～16:30(予定)

会場：成蹊大学

〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町3丁目3-1

10号館12階ホール

プログラム：

谷山 教幸(川崎重工業)

「カーボンリサイクルを志向した化成品選択合成技術の研究開発(仮題)」

望月 剛久(産業技術総合研究所)

「共電解とFT合成の一貫製造による合成燃料製造(仮題)」

窪田 好浩(横浜国立大学)

「新型ゼオライト触媒の創製と高性能化(仮題)」

見学会 成蹊大学理工学部新棟見学会

11号館1階で説明、1～5階の見学

参加費：日本ゼオライト学会、協賛学会

一般会員及び法人会員会社の社員 3,000円(税込み)

シニア会員、名誉会員 1,000円(税込み)

学生 1,000円(税込み)

上記以外の方 5,000円(税込み)

参加申込：日本ゼオライト学会のイベント参加登録サイトにて事前の参加登録をお願いしておりますが、当日参加も可能です。

参加費のお支払いは当日現地にてお願いいたします。

参加登録締切：2025年4月30日(水)

懇親会：18:00～ 成蹊大学10号館12階ホールにて
参加費 4,000円程度の見込み(当日支払い)

問合せ先：里川 重夫(成蹊大学)
E-mail:satokawa[at]st.seikei.ac.jp ([at]を@に変えて下さい)

一般社団法人日本ゼオライト学会 2025年度社員総会開催通知

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

日時：2025年5月30日(金) 16:30～17:50(予定)
場所：成蹊大学11号館3階イベントエリア(〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町3丁目3-1)

法規に基づき、個人会員(一般・シニア・名誉)および法人会員(所属される方1名)は、社員総会に出席してください。欠席される場合には委任状の提出をお願いします。

(学生会員は対象ではありません)

代理人をもって議決権及び選挙権を行使される場合には委任状用紙に必要事項をご記入のうえ、お送りください。フォームは事務局宛に2025年4月30日(水)までに到着するよう電子メール、Fax、郵送にてご提出ください。

2025年度会費納入のお願い

一般社団法人日本ゼオライト学会 会員各位

平素は学会活動にご協力いただきありがとうございます。

皆様のお手元に2025年度年会費請求書を郵送しております。ご納入のほど、よろしく願いいたします。

第32回ゼオライト夏の学校

日本ゼオライト学会では毎年、「ゼオライト夏の学校」を開催しております。2025年度はコロナ禍明け従来通りの開催に近づけ、下記の要領で対面のみでの開催を実施します。ゼオライト、メソ多孔体、MOF/PCPなど、関連の多くの多孔体を扱う初学者、ならびに企業若手研究者を主な対象とし、各研究分野を代表する講師の方々に、基礎から応用技術を含めた最新トピックスまで、わかりやすく解説していただきます。質疑応答や講師との対話の時間もふんだんに設ける予定です。また、参加者のポスター発表や、新企画として企業若手からの会社紹介ブース設置などを予定しています。ご参加をお待ちしております。

主 催：日本ゼオライト学会
共 催（予定）：日本吸着学会、触媒学会、石油学会、化学工学会、日本化学会
会 期：2025年9月1日（月）午後～2日（火） 1泊2日
場 所：出光興産株式会社 石岡研修センター（〒315-0035 茨城県石岡市南台3-21-11）

参加募集人数：50名程度（定員になり次第締め切ります）

参加費（宿泊費、1日目夕食、2日目朝食、2日目昼食BBQ費込み）：

一般（共催学会員も含む）30,000円、学生15,000円

*参加登録方法など、詳細は日本ゼオライト学会Webサイトに近日中に掲載する予定。学会からのメール配信でもお知らせします。

講師および講義題目（順不同）：

小川 宏 講師（東ソー）「ゼオライトの基礎と合成の基礎（仮）」

壺岐 英 講師（ENEOS）「ゼオライトの基礎と利用 石油精製・石化とゼオライト（仮）」

中坂佑太 講師（北大）「ゼオライトの基礎と利用 細孔内拡散（仮）」

余語克則 講師（RITE）「CCS, DACと多孔体の利用（仮）」

大久保達也 講師（東大）「ゼオライト研究を目指す若者へ（仮）」

世 話 人：原田梢平（出光興産）、安村駿作（東大生研）、小倉 賢（東大生研）

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2025年4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)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 太陽日酸(株) | 32 (株)レゾナックユニバーサル |

表紙裏写真の説明

失われたゼオライト産地

東京大学大学院理学系研究科 荻原成騎

北海道根室市桂木から花咲岬にかけてのアルカリ玄武岩の空隙中には、方沸石 (analcime) およびソーダ沸石 (natrolite) の大型の結晶が産出する。ソーダ沸石は、空隙中に放射状に成長している。現在は、大型標本の採取は困難である。

根室半島の観光地として有名な車石は、アルカリ玄武岩の枕状溶岩である。車石の内側にもソーダ沸石は存在し、空隙を完全に充填していることが多い。

編集後記

本号が発行される頃には、名残の花が残っていることでしょうか。この編集後記を、春の雪の中で綴っています。

新たに年度が替わり、希望と期待に胸を膨らませた若い力を目にする、春の空のような清々しさとともに、時折吹く冷たい風に背筋が伸びる気持ちを覚えます。

この度、ゼオライト誌の編集委員として活動を開始することとなりました。編集委員会では、トピカルなテーマに限らず、会員の皆様の研究開発活動にとって有益な情報が何であるかを真剣に議論しており、業界が未来へと通じていることを強く感じています。

微力ながら、本誌の編集活動にしっかりと貢献しなければならないという決意を新たにしました次第です。

(M. N.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

多湖輝興 (東京科学大)

Editor-in-Chief

Teruoki Tago (*Institute of Science Tokyo, Tokyo*)

幹事

小笠原正剛 (秋田大)

Managing Editor

Masataka Ogasawara (*Akita University, Akita*)

磯部元洋 (日揮触媒化成)

Motohiro Isobe (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

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*)

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*)

田中俊輔 (関西大)

Shunsuke Tanaka (*Kansai University, Suita*)

中坂佑太 (北大)

Yuta Nakasaka (*Hokkaido University, Sapporo*)

西堀麻衣子 (東北大)

Maiko Nishibori (*Tohoku University, Sendai*)

野田憲一 (日本ガイシ)

Kenichi Noda (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

原田梢平 (出光興産)

Shohei Harada (*Idemitsu Kosan Co., Ltd., Sodegaura*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

吉岡真人 (東ソー)

Masato Yoshioka (*TOSOH Corp., Shunan*)

渡邊宣史 (住友化学)

Nobufumi Watanabe (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 42, No. 2 令和 7年 4月 15日 発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

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

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

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

印 刷 株式会社 国際文献社

新世代BELSORPのフラグシップモデルに 新たなラインナップ

BET比表面積・細孔分布からガス・蒸気分離性能評価まで!

BELSORP MAX Xは、各種機能性材料の比表面積・細孔分布評価・各種ガス・蒸気の吸着量・吸着速度まで評価が可能です。
このたび、高温蒸気吸着量測定・高圧ガス吸着量測定仕様が新たにラインナップされました。

高温蒸気吸着量測定仕様

NEW

BELSORP MAX X HT

●BELSORP MAX Xの機能に、吸着温度80°C (吸着質による) までのガス・蒸気 (水蒸気・VOC) 吸着評価が可能
アプリケーション: セメント・コンクリート・建材・デシカント空調・低温排熱利用・電池など

高圧ガス吸着量測定仕様

NEW

BELSORP MAX X HP

●BELSORP MAX Xの機能に、低温 (LN₂) から高温までの高圧ガス (最大約900kPaまで) 吸着量評価が可能
アプリケーション: CO₂削減 (CCS/CCUS) ・エネルギー貯蔵 (CH₄/MCH/H₂) ・空気分離など

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX X

- 測定範囲: 比表面積: 0.01m²/g~ (N₂/Ar)、0.0005m²/g~ (Kr)
細孔分布: 直径0.35~500nm
- 極低圧領域から高相対圧まで最大4検体 (高精度測定時: 3検体) 同時測定
- 測定時間を大幅短縮 (バルブアクティブ制御・GDO)
- 低サンプル量での高精度測定が可能なフリースペース連続測定法 (AFSM™) を採用
- Heガスフリーな高精度測定を実現 (AFSM™2)
- BELSORPシリーズ共通制御ソフトウェアBELControlを採用
- 解析ソフトウェアBELMaster Ver. 7により、BET比表面積・細孔分布だけでなく、吸着速度評価が可能



		NEW	NEW	
		BELSORP MAX X HT	BELSORP MAX X HP	BELSORP MAX X
圧力計	1MPa	—	1台	—
	133kPa	6台	5台	6台
	1.33kPa	4台	3台	最大4台
	13.3Pa	—	2台	最大3台
空気恒温槽		80°C	50°C	50°C
測定範囲	N ₂ @77K	P/P ₀ =10 ⁻⁶ ~0.997	P/P ₀ =10 ⁻⁸ ~0.997	P/P ₀ =10 ⁻⁸ ~0.997
	高圧吸着	—	~900kPa	—
	H ₂ O	P/P ₀ =~0.95@70°C	P/P ₀ =~0.95@40°C	P/P ₀ =~0.95@40°C



BELSORP MAX X・
MAX X HT・MAX X HPの
詳細な製品情報はこちら

マイクロトラック・ベル 粉粒体評価一覧

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)、分散安定性、比表面積 / 細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、触媒評価 (反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、真密度測定、ガス分析、水銀ポロソメトリ

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

<https://www.microtrac.com/jp>
E-mail info@microtrac-bel.com



