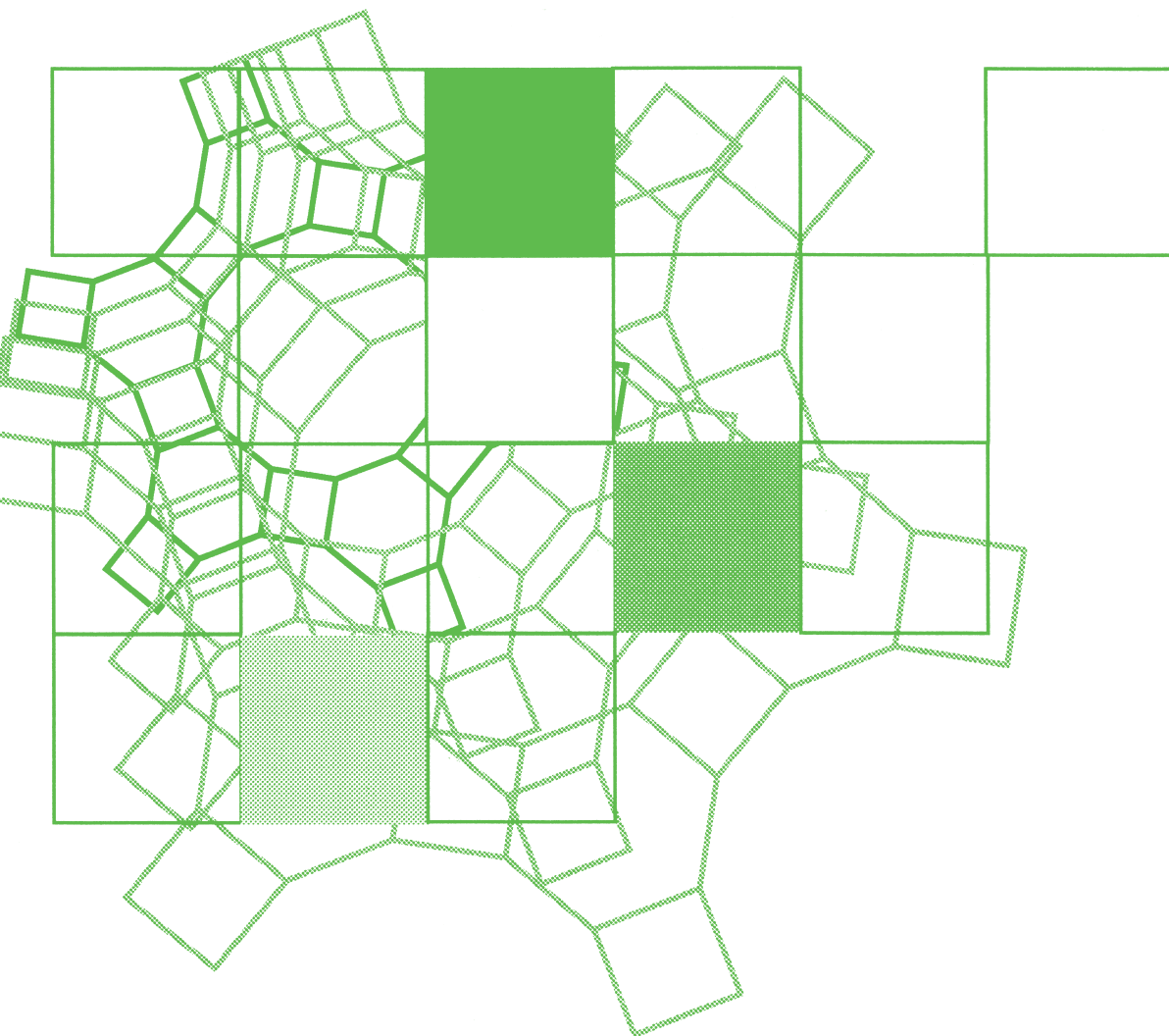


Vol.42
No.3
2025

ゼオライト



日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

目次

副会長挨拶.....	87
解説 AlPO ₄ -5 競合相である新規層状結晶 AlPO-NS の合成・構造・特性小平哲也・池田拓史 ...	88
解説 高結晶性グラフェン被覆多孔性シリカ 球を用いた長寿命な小型酸素センサ開発伊藤徹二・吉田朗子 ...	98

お知らせ (108) 法人会員名簿 (113)

《 副会長挨拶 》

2024年より日本ゼオライト学会の副会長を務めさせていただきます東ソーの小川と申します。小職とゼオライトの繋がりは、学生時代の卒業研究での出会いから始まり、企業開発を通して約35年のお付き合いになります。直近3年は研究開発組織から距離をおいていることもあり、材料開発や研究とは異なる視点も含めて日本ゼオライト学会に参画させていただきます。

前期の武協会長(三菱ケミカル)、そして今期の里川会長(成蹊大学)の本学会運営を眺めますとサーキュラー・エコノミーを目指した技術創出への発信力を感じます。2015年のパリ協定が契機となり、これまでに欧州、北米から全世界で温暖化抑制に向けた政策、技術開発の探究が継続しています(リーダーシップ交代で修正見直される部分もありそうです)。

地球温暖化の原因とされるCO₂を高効率で、かつ経済合理性のある技術で濃縮回収し、その回収CO₂を有価な化学品に変換するCCU技術の社会実装が望まれています。これらの技術は、この10年でフォーカスされてきましたが、1980年代のC1ケミストリー、1990年代後半の気候変動枠組条約(COP3)で求められた技術思想とも重なります。小職が若かりし現役企業研究者だった頃、ゼオライトをはじめとする多孔質材料を利用したCO₂排出低減の吸着、触媒開発テーマに目を落としましたが、開発実行には至りませんでした。特にCCU技術は、最安定なエネルギー単位の物質を変換する駆動力に十分な説得力を添えることができず、「絵に描いた餅」に終わりました。

視点をずらしますが、現在、ディーゼル車の排ガス高度浄化にSCR技術が採用され、その触媒成分にゼオライトが利用されています。小職が脱硝触媒開発をスタートした1990年代、SCR技術は固定発生源に限定され、車載向けには非常識とも評価されました。2000年代に入り、排ガス中のNO_xセンシ



日本ゼオライト学会副会長
小川 宏

ング技術と、安全に高精度で尿素をアンモニアへ変換・供給する技術が完成すると共に車載用SCRの技術価値が高まり、その普及スピードは想像以上でした。まさに異種技術のインテグレーションが新たな産業利用価値をつくり出す代表例に相当します。

2050年カーボンニュートラル社会の実現に向かう中で、キーマテリアルの高機能化、要素技術の集積やシステム改良をはじめとする技術創出チャレンジの連続だろうと予測します。LCA/CFPの環境指標、エネルギーソースの選択肢、コスト競争力、生産能力/スピード、安定操業など克服する技術課題の大きさが時間と共に解消されていく姿を願っています。

日本ゼオライト学会は、次の時代の社会貢献を目指し、多孔質材料の特徴を最大限に活かすモノづくり、技術づくりの議論の場として機能することは勿論、官学の研究機関と産業界の連携機会、若手科学者の育成スペース、そして国際交流への技術発信に向けた活動更新を図っているところです。本学会会員の皆様が本学会を積極活用していただくことに加え、更なる学会アクティビティの引上げにご支援をお願い申し上げます。

《解説》

AIPO₄-5競合相である新規層状結晶 AIPO-NS の
合成・構造・特性

小平哲也*・池田拓史**

AIPO₄-5多孔質結晶(AFI構造)の合成条件探索において、アルミニウムリン酸塩の新結晶相を発見した。合成の特徴として、水熱反応初期過程ではAIPO₄-5が得られるものの、長時間の反応でAIPO₄-5の消失と新結晶相の生成が起きる。この新結晶相は結晶外形の特徴からAIPO-NSと名付けた。結晶の厚みは50 nm程度しか有しないために粉末XRDパターンの回折プロファイルは広がり、構造決定は困難を極めた。ナノサイズ単結晶1個を回転させて連続的に電子線回折図形を取得する3D-ED法により初期構造モデルを導出し、粉末XRDパターンのリートベルト解析により最終構造を決定した。層内には6-および10-ringからなる細孔構造を有し、Al, P原子の配置は異なるものの層内Tサイトは新規多孔質アルミニウムリン酸塩結晶GAM-6と同一であった。有機構造規定剤として用いたtriethylamineは中性で層間および層内に存在し、アルカリイオンへの交換特性からプロトンの存在が示唆された。また、層間に面したP原子は-OH基を有しており、焼成により層間が脱水縮合を起こして、多孔質化することが示された。

キーワード：アルミニウムリン酸塩、層状結晶、AIPO₄-5、AIPO-NS、構造解析、3D-ED

1. 緒言

ゼオライト類縁物質として最も代表的なアルミニウムリン酸塩(AIPO₄)多孔質結晶¹⁾は、その化学組成を反映し、ケイ酸塩ゼオライトと同様に骨格隙間に交換性カチオンを有しない。そのため、そのままでは触媒やイオン交換剤などゼオライトの代表的な利用法は適さない(ヘテロ原子の骨格内導入により触媒能が付与可能である)。しかし、ケイ酸塩ゼオライトと異なり、骨格電荷の変調(AIO₂^{δ-}, PO₂^{δ+})を反映した温かな吸着場を提供する。

代表的なAIPO₄系多孔質結晶としてAFI構造(図1(a))が知られる(AIPO₄系のみの特徴的構造と思われる)AFIも後にケイ酸塩ゼオライトである

受理日：2025年4月22日

*産業技術総合研究所化学プロセス研究部門

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1

E-mail: kodaira-t@aist.go.jp

**産業技術総合研究所化学プロセス研究部門

〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1

E-mail: ikeda-takuji@aist.go.jp

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

SSZ-24として合成された²⁾)。内径0.73 nmの一次元細孔(図1(b))を有し、結晶は六角柱状(図1(c))に成長しやすい。この特徴を踏まえ、一次元配列した原子・分子を作成の上、その異方性を考慮した分析が可能になる容器として注目され、その研究例として、振動数 ω の入射光を 2ω に変換し放出する二次の非線形光学特性を示すp-ニトロアニリン分子一次元配列や、超伝導性を有する直径0.4 nmの単相カーボンナノチューブの内包が知られる^{3,4)}。またAIPO₄-5の結晶外形と一次元細孔に導入された色素分子の両方が機能発現に関与するマイクロレーザー発振も興味深い⁵⁾。我々は当初SiがAIPO₄-5骨格に導入されたSAPO-5の単結晶を利用し、SeやTeの一次元鎖構造の創製とその光学特性の解明^{6,7)}を行ったが、一次元鎖への骨格Siの影響がTe一次元鎖形成に関与することが判明⁸⁾した。このため、一次元ナノ構造体の理想的な創製場として六角柱状に成長する良質なAIPO₄-5結晶の合成を試みたところ、本解説内容のAIPO-NSと命名した新規層状結晶を偶然にも得た⁹⁾。結晶品質に関し、独立した一次元細孔を有するAFI構造では欠陥や不純物等に

より同一細孔で2箇所以上が閉塞されると、それらに挟まれた一次元空間は後述の有機構造規定剤(OSDA)の焼成除去が困難となるだけでなく、ゲスト原子・分子の吸着も不可能となる。故に、細孔の有効利用には多結晶凝集体ではなく、結晶が互いに分散していることが望ましい⁸⁾。なお、本論から外れるため詳細は割愛するが $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 六角柱の結晶は厳密には単結晶ではなく、方位の異なる複数のドメインから構成されるとする報告がある^{10,11)}。

$\text{AlPO}_4\text{-NS}$ 合成は後述する合成溶液のpH調整がその成功に大きく寄与している。合成溶液のpH制御を行った根拠は、マイクロ波照射加熱法(MW法)を用いると $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は $\text{pH} = 3\text{--}10$ において合成可能^{12,13)}であり、図2のように合成溶液のpHに依存して結晶サイズを制御できること^{12,14)}に由来する。すなわちpH制御を行った合成溶液をオープンで加熱する簡便な方法(CV法)では数 $10\ \mu\text{m}$ のサイズスケールにて所望する結晶サイズが得られると予想した。

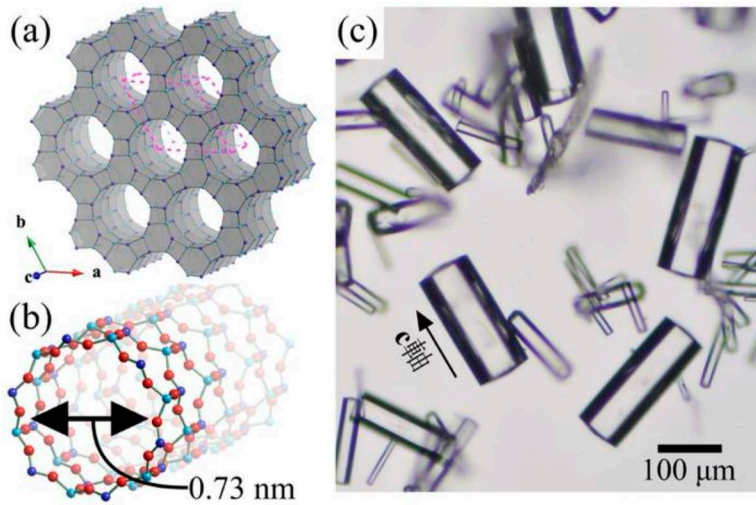


図1. (a) TサイトのみAFI構造, (b) 一次元細孔部, および(c) $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 結晶の光学顕微鏡像の例. AlPO_4 系多孔質結晶ではO原子を挟み, AlとP原子が交互配列する. (a)の破線菱面体は単位胞を表す.

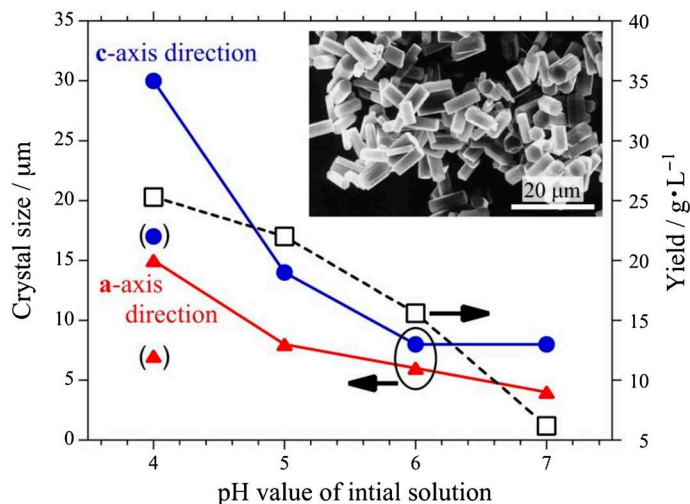
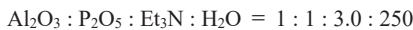


図2. MW法により $\text{pH} = 4.0\text{--}7.0$ 合成溶液から得られる $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の粒子径¹²⁾. 挿入図は $\text{pH} = 4.0$ の合成溶液から得られた $\text{AlPO}_4\text{-5}$ のSEM像.

2. AlPO₄-NSの合成

前述のpH制御の結果に先立ち、AlPO₄-5およびAlPO₄-NS合成溶液について簡単に触れる。AlPO₄-5が合成可能な有機構造規定剤(OSDA)として3級アミン、4級アンモニウム塩をはじめとする種々のものが知られる¹⁵⁾が、我々は3級のtriethylamine(Et₃N)を採用し、巨大結晶の合成¹⁶⁾に求められる毒物のフッ化水素は使わないこととした。また、水やOSDAの量はAlPO₄-5結晶の形状に効き、水を増すと針状に、他方OSDAを増やすと丸みを帯びた六角柱状の結晶となる¹⁷⁾。これらの特性を踏まえつつ、我々は



というモル比を合成溶液に採用した。アルミ源は擬ペーナイトナノ粒子の分散したゾル、リン源はオルトリン酸を用いた。この合成溶液はpH \approx 7.0である

ため、濃硫酸の滴下によりpHを最小3.0まで調整した。なお、pH \approx 2.5まで下げるとAlPO₄-5は得られず、高密度相AlPO₄が得られる。次にCV法による合成生成物のpH依存性を見ていく。

図3(a)はpH = 3.0–6.9の合成溶液を190°C、5日間加熱して得られた試料のCu-K α 線粉末X線回折(PXRD)パターンである⁹⁾。低pH合成溶液ではAlPO₄-5が得られ、出発水溶液のpHの上昇と共にAlPO₄-5の結晶構造のみならず、既知アルミノリン酸塩結晶では説明できない新たな反射が次第に強くなる。そしてpH = 6.9の合成溶液ではついにAlPO₄-5由来の反射は消失した。合成溶液の組成が若干異なるものの、この結果はMW法によるAlPO₄-5合成とは全く異なるもので、合成溶液の昇温速度(MW法:1分以内, CV法:1時間程度)と加熱時間(MW法:30分)が生成物の違いに関係していると推察した。そこで、pH = 4.0の合成溶液の

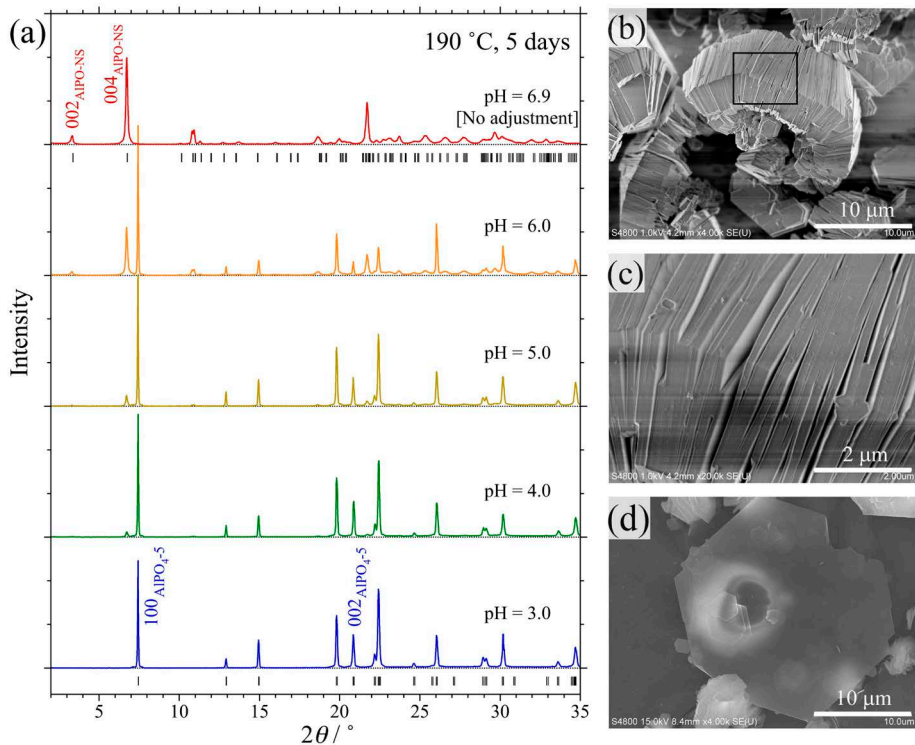


図3. (a) CV法によりpH = 3.0–6.9合成溶液から得られる生成物のCu-K α 線PXRDパターン. pH = 3.0および6.9のパターン直下にはAlPO₄-5 ($a = 1.368$ nm, $c = 0.8514$ nm, $P6cc$), 指数付けに基づくAlPO₄-NS (六方晶系 $a = 0.9413$ nm, $c = 5.2286$ nm)の反射位置をそれぞれ示した. (b)–(d) pH = 4合成溶液から得られたAlPO₄-NSの2次電子SEM像. (c)は(b)の長方形領域の拡大像, (d)は加速電圧15 kVによる像である. [(a)はRef. 9の図を改変. Copyright: Elsevier.]

190°C 保持時間を更に伸ばさせると、約7日間で $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は消失し、新規結晶相由来の反射のみとなった。この試料の走査電子顕微鏡 (SEM) 像は図3 (b)–(d) のようになり、最厚 30 nm 程度という2次電子が僅かながら透過するほどの薄い六角板状の結晶が基本単位となっていることが分かった。このことから、我々はこの物質を nano-sheet 構造を有するアルミニウムリン酸塩ということで AlPO-NS と命名した。この $\text{pH} = 4.0$ の出発合成溶液は1日ほどの水熱時間で $\text{pH} \approx 7.4$ の弱アルカリ性に転じ、その値をほぼ維持した状態で $\text{AlPO}_4\text{-5}$ が替わり AlPO-NS が生成する。なお、この新規結晶 AlPO-NS の化学組成は次章で触れる。

新規結晶である AlPO-NS の結晶構造の解明はその生成機構を理解する上で重要である。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は空間群 $P6cc$ の結晶構造を有し、 c 軸を回転軸とした6回対称性を持つ。他方、 AlPO-NS は図3 (d) に見られるようにその外形から同じく6回対称性を持つことが示唆されることから、 $\text{VPI-5 (VFI)} \rightarrow \text{AlPO}_4\text{-8 (AET)}$ ^{18, 19)} のような $\text{AlPO}_4\text{-5}$ が直接相転移して AlPO-NS が生成される結晶成長過程を我々は期待した。しかし、後述のようにPXRDデータの指数付けまではできたものの、未知物質のPXRDデータに対するここ20年ほどの間に発展した様々な解析法をもってしても、薄い層厚の結晶外形がもたらす回折プロファイルの広がり、結晶構造決定の障害となっていた。

3. AlPO-NS のマルチプローブ構造解析

AlPO-NS の結晶構造は、上述の問題もあり、単結晶XRDや放射光粉末回折実験を行っても長らく未解明であった。一方、国外では2010年頃から、国内では2020年頃から極微結晶の構造解析法として3次元回転電子回折法 (3D-ED または microED ²⁰⁾ と呼ばれる) が注目を集めてきた。より専門的には、子細な測定法や装置条件の違いから研究グループごとにADT, RED, cRED, serialREDなどと呼称は異なるが本質は同じである^{21–24)}。3D-ED/ microED は基本的には従来からの電子線回折法に基づくが、電子と原子の相互作用がX線の場合と比べ $10^4\text{--}10^5$ 倍大きいことから、微小結晶であっても十分な回折強度が得られることがポイントである。今日では電子ビームの照射量を極力弱め (透過電子顕微鏡 (TEM) 像観察と比べて $1/500$ 程度)、代わりに超高感度な半導体検出器を用い、場合によってはクライオホルダーも併用することで、微結晶の電子線損傷を大幅に低減させている。試料を1軸方向に連続的に回転 (傾斜角は $\pm 60^\circ$ 程) させながら、短時間 (通常は $2\text{--}5\text{ min}$) で制限視野電子回折パターン of データセットを収集する (図4 (a))。

ED法は高分解能 (HR-) TEM観察において結晶の方位決め (軸立て) や格子定数、消滅則からの対称性 (空間群) の決定に有効で、古くから無機材料の構造評価に用いられている²⁵⁾。しかし先述した“電子と原子の相互作用が大きいこと”が災いし、ED

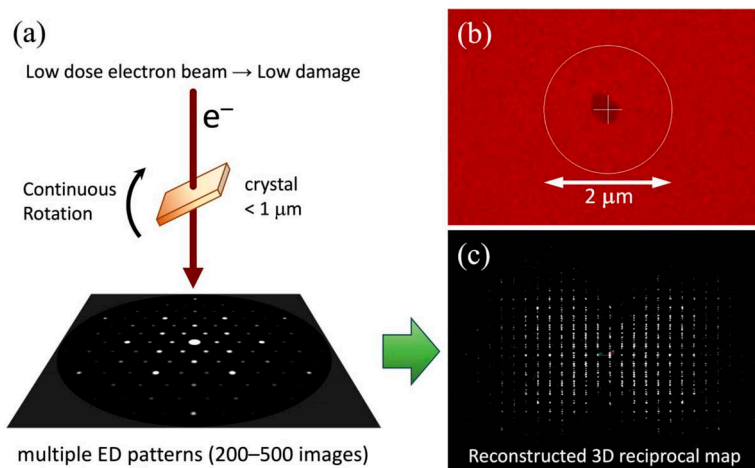


図4. (a) 3D-ED測定原理の模式図と (b) AlPO-NS でデータ収集に用いた結晶のシャドウDIFF像および、(c) 測定した560枚のEDを結合・再構築して得た逆格子マップ. [(b), (c): Ref. 28より. Copyright 2024, Elsevier.]

データは多重散乱の影響を受ける。この多重散乱は、ブラッグ条件に基づく回折強度を大なり小なり変えてしまう問題を引き起こす。このため、3D-EDが現れる前は電子回折による結晶構造解析は、限られた専門家の研究対象^{26,27)}であって、一般的には“適さない”とされてきた。しかしながら欧米では、3D-EDによるゼオライトも含めた多彩な化合物の構造決定が報告されるようになると、瞬く間に強力な解析手法として注目されるようになった。これは、回折強度がいくらか不正確であっても、独立した回折ピーク(すなわち構造を決める情報量)が多いことの方が、結晶中の原子配列の決定には圧倒的に有利となることを意味する。従来のゼオライトの構造解析の主力であったPXRDでは、「反射の重なり」という根本的な問題があり、1次元パターンで識別できる反射の数は放射光を用いても高々千個に満たない。対して3D-EDでは数十~数百nmのサイズの結晶から数万個におよぶ回折点を得ることができ、複雑な位相問題の解決に繋がる。我々も、この解析法を学ぶ過程で「数は力」を痛感している。加えて、大きな結晶を得る必要も無いため結晶成長に掛かる手間と時間を省略できることから、微量しか得られない貴重な新材料の研究加速にも繋がる。これらのことを踏まえ、本研究では、3D-EDをPXRD、固体NMRおよびSEMの各手法との連携(マルチプローブ構造解析と呼んでいる)に新たに加え、AIPO-NSの結晶構造解析を試みた²⁸⁾。

さて、本論に戻り、¹Hおよび¹³C MAS NMR スペクトルからは、Et₃Nおよび水分子が含まれていること、O-H...Oの水素結合が形成されていることが示唆された(図は省略)。このO-H...Oの水素結合は、ゼオライト骨格内ではT原子の欠損や層表面の水酸基同士が隣接する層間で十分近いことを意味する。³¹P MAS NMRおよび²⁷Al 3QMAS NMR スペクトルからは骨格情報を得た²⁸⁾。³¹P核では観測ピークは全てPO₄種に帰属され、フィッティングから3つ共鳴ピークの存在が示唆された。²⁷Al核では強い四極子相互作用が影響するため、3QMAS測定で2次元スペクトルに分解したところ、3つのAlO₄種と2つのAlO₆種の存在が示された。

PXRDパターンを用いて指数付けしたところ、図3(a)に示した格子定数が $a = 0.952 \text{ nm}$, $c = 5.281 \text{ nm}$ となる六方晶軸の単位格子が導かれた⁹⁾。また消滅

則からは $P6_3/m$, $P6_3$, $P6_322$ などが空間群の候補として導かれたが、初期構造モデルを得るに至らなかった。構造決定の決め手となったのは数年前から取り組みだした上述の3D-EDだった²⁹⁾。

2023年に産総研東北センターに設置されたナノマテリアル試作・評価プラットフォーム(通称NEPP)にて、3D-ED専用機であるRigaku/JEOL製のXtaLAB Synergy-EDが導入された。専用機であるため得られるEDデータの精度は高く、測定から構造解析までを1つのソフトウェア上で一気通貫に行え、既存のHR-TEMによる実験・解析に比べ操作性は格段に良い。AIPO-NSでは、直径約400 nm、厚み100 nm未満の板状結晶1つ(図4(b))から、560枚の制限視野電子線回折像を収集し、それらを3次元逆格子空間データに再構築の上、ブラッグ反射強度を抽出した。等価反射を含め18553個の回折強度を得ることができた(図4(c))。測定時間は10 min弱であったが、それでもsub- μm の薄片結晶からの測定であることを考えると非常に高速であり、電子線ダメージによるデータの劣化は無視できるほど小さかった。

解析では、まず指数付けから格子定数が $a = 0.9277 \text{ nm}$, $c = 5.138 \text{ nm}$ 、空間群が $P6_322$ と求まった。上述したPXRDから見積もった値に比べ a も c も小さくなっているが、これは3D-EDでは試料が真空下にあることに起因する。SHELXによる直接法解析から、基本構造は c 軸方向に2枚の高高い層が単位胞に含まれた層状構造であった(図5)。1層の厚みは2.35 nmにも及び、骨格構造はAlO₄とPO₄だけでなくAlO₆も含んでいて、細孔内内壁に相当する部分は3-, 4-, 5-および6-ringにより構成されている。構造モデルにおける結晶学的なAlとPの独立サイトの数は、それぞれ5個と3個でありNMRからの推定と一致した。側面の[100]および[010]方向に10-ringの孔があり(図5(a), (b))、[001]方向から見える6-ringの孔(図5(c))は10-ringの孔と繋がっていて、層単独で3Dポーラス構造を作っていることが大きな特徴である。この10-ringでは2つのAlO₄四面体が点共有してAl-O-Al結合を形成し、また層表面はP-OH部位で終端している。構造モデルからAl/P値は1.29と推定され、EDS分析値から見積もられた1.35とほぼ一致した。

3D-EDからは骨格外原子(OSDAや吸着水など)の

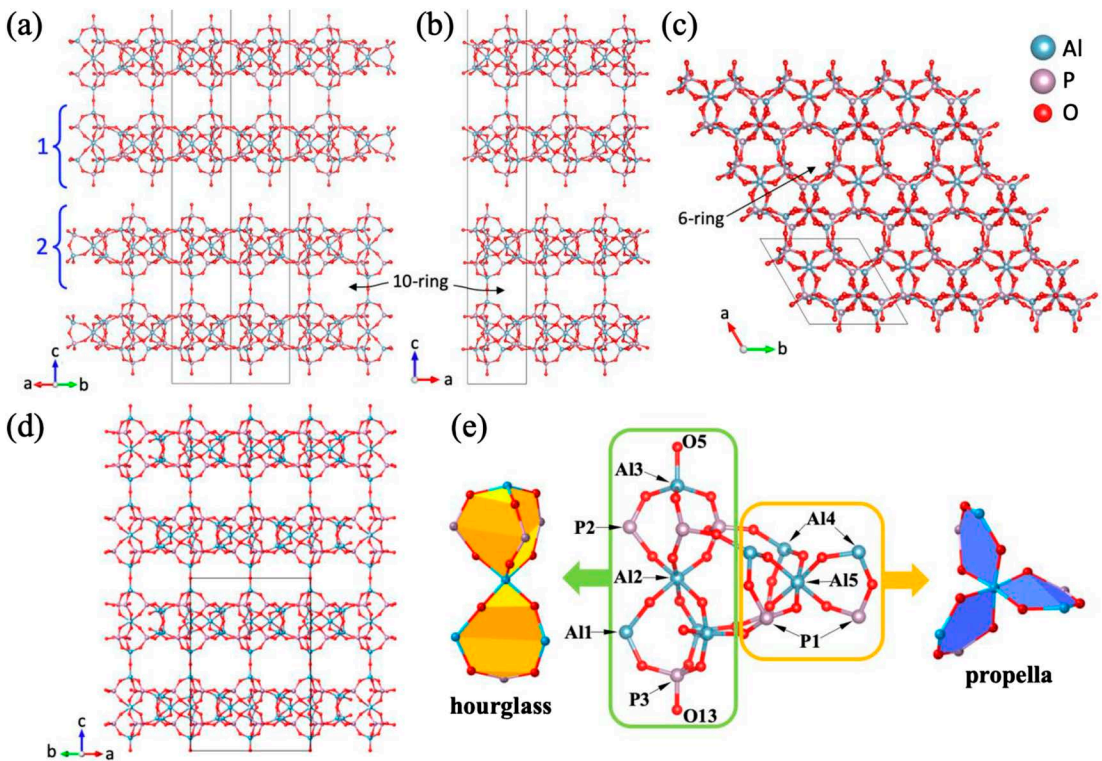


図5. 3D-ED法によって得られたAIPO-NSの層状骨格構造を(a) [110], (b) [010]および(c) [001]方向から見た図。(d) GAM-6を[110]方位から見た図。(e) AIPO-NSとGAM-6の骨格構造を構成する2種類の砂時計型およびプロペラ型と呼ぶ共通構造部位。Ref. 28より転載(Copyright 2024, Elsevier)。構造可視化にはVESTA3を用いた³⁰⁾。

位置について正確に決めることは困難であった。この理由は、分子の運動性が大きい(大きな熱振動)、サイト占有率が低い、真空下で分子の脱離が起こる、などが考えられる。このため、得られた初期モデルを基に高分解能PXRDデータを用いてリートベルト解析を行い、構造の細部を定量的に明らかにした。Et₃Nは層の細孔内および層間に単位胞あたりそれぞれ2分子と4分子分布していた。層間に分布するEt₃Nは層表面の大きな窪みの中心付近に位置し、細孔内では10-ringの孔を跨がるように位置していた。またEt₃Nの周りには吸着水の存在も確認された(図6)。また骨格には電荷補償のためのHが多数付随していることも示唆された。それらの位置を一意的に求めることは容易ではないが、現時点では5-ringや6-ringにプロトン(H⁺)、またはAl-OH-Alのようなμ-hydroxoとして存在すると考えている。最終的な構造組成は、|H₂₄(C₆H₁₅N)₆(H₂O)_{9.95}·[Al₃₆P₂₈O₁₃₄(OH)₄]と見積もられた。

こうして最初の合成から10年の歳月を経て解明されたAIPO-NSの結晶構造であるが、つい最近(我々がAIPO-NSの構造を報告する少し前に)小村らによって報告されたCo, Al, P, O原子が骨格を構成するナノ多孔体GAM-6と高い構造類似性があることが判明した。GAM-6はAFI型構造のCoAPO-5(AIPO₄₋₅の骨格原子が一部Coに置換)を用いたゼオライト転換法により合成され、空間群はP6₃22(AIPO-NSと同じ)、格子定数はa = 0.94665 nm, c = 2.36551 nm, 構造組成は|H_{4.8}(H₂O)_{32.2}·[Co_{1.6}Al_{17.4}P₁₂O₅₆(OH)_{14.2}]で表される³¹⁾。図5(d)にAIPO-NSと[110]方向からみたGAM-6の構造モデルを示す。Al, Pの原子配列は一部異なるものの、両者の骨格トポロジーは酷似しており、砂時計型とプロペラ型の構造部位によって形成されている(図5(e))。図5(a)における括弧1, 2で示すAIPO-NSの1層の半分に相当する部位を180°反転させ、末端-OH基の位置を揃えて架橋すればGAM-6と等構造になる。

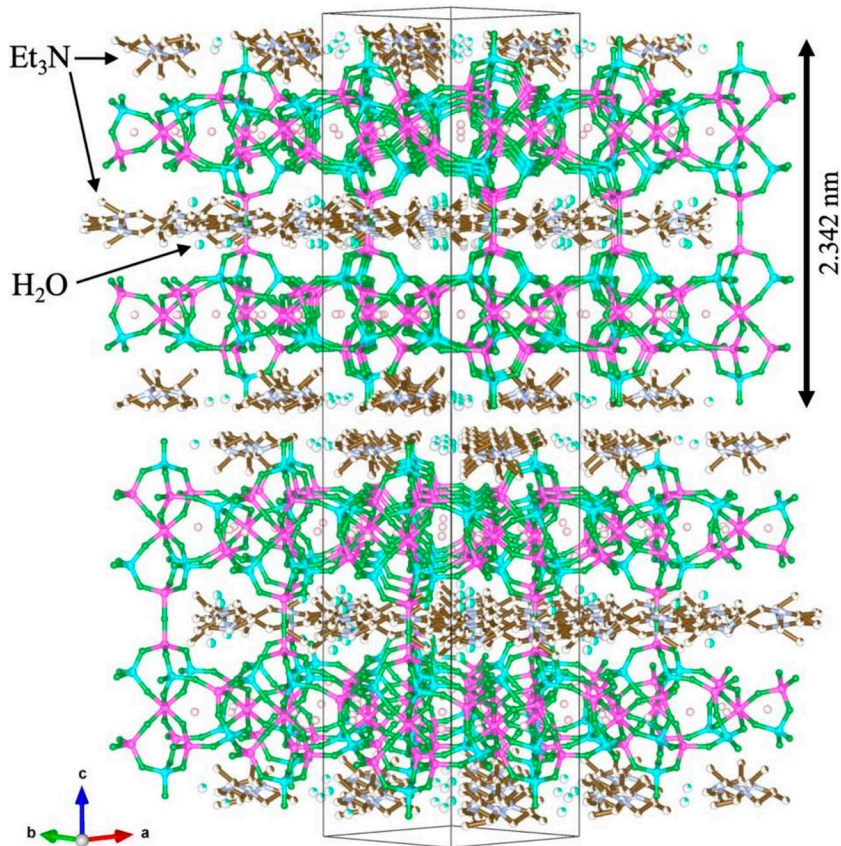


図6. 構造精密化によって得られたAIPO-NSの結晶構造. 層状骨格にある細孔内と層間にEt₃N分子と水分子が分布している。

4. AIPO-NSの多孔体化とイオン交換能

シラノール基を層表面にもつ層状ケイ酸塩の脱水縮合によるゼオライトへの構造変換に関する過去の経験³²⁻³⁴⁾から、同様に層表面に-OH基が多数存在するAIPO-NSでも同様なことが期待された。焼成温度を変えて窒素吸着能を評価したところ、613 Kの焼成で吸着量が大きく増加し、663 Kで吸着量が最大(比表面積: 298 m²/g, ミクロ孔容積: 0.11 mL/g)になった(図7(a))。加えてArガス吸着から、平均細孔径が10-ring径に相当する0.55 nmであった。

AIPO-NSの骨格電荷が負であることから、イオン交換能の存在も期待し、0.5 M NaClおよびKCl水溶液(100 mL)にAIPO-NSを0.1 g加えて室温で72 hの処理を行った。結果、Na/Al = 0.11 (Al/P = 1.18), K/Al = 0.12 (Al/P = 1.34)となり、Na⁺やK⁺がAIPO-NSに含まれることが分かった。これは先述したプロトンの存在を間接的に証明する結果である。図

7(b)にAIPO-NSの焼成体およびイオン交換体のPXRDパターンを示す。焼成体とK⁺イオン交換体では002反射が消失し、Na⁺イオン交換体では002反射の強度は小さくなった。これはc軸方向の周期長さが元のAIPO-NSから半減したことを意味しているが、結晶性が低く構造決定には至っていない。結晶性の低下は層同士が縮合する、または接近する過程で積層周期が不均一化したためと考えている。

5. AIPO₄₋₅の安定性

AIPO-NSやGAM-6などのAIPO₄₋₅, CoAPO-5を経由、または原料とする新規結晶創製において、これらの初期アルミノリン酸塩の水中での安定性が鍵を握っているのは間違いない。そこで、アルミノケイ酸塩のゼオライトおよびアルミノリン酸塩多孔質結晶において骨格に共通に存在するAl原子の局所状態について、過去の研究例から以下、議論してみたい。

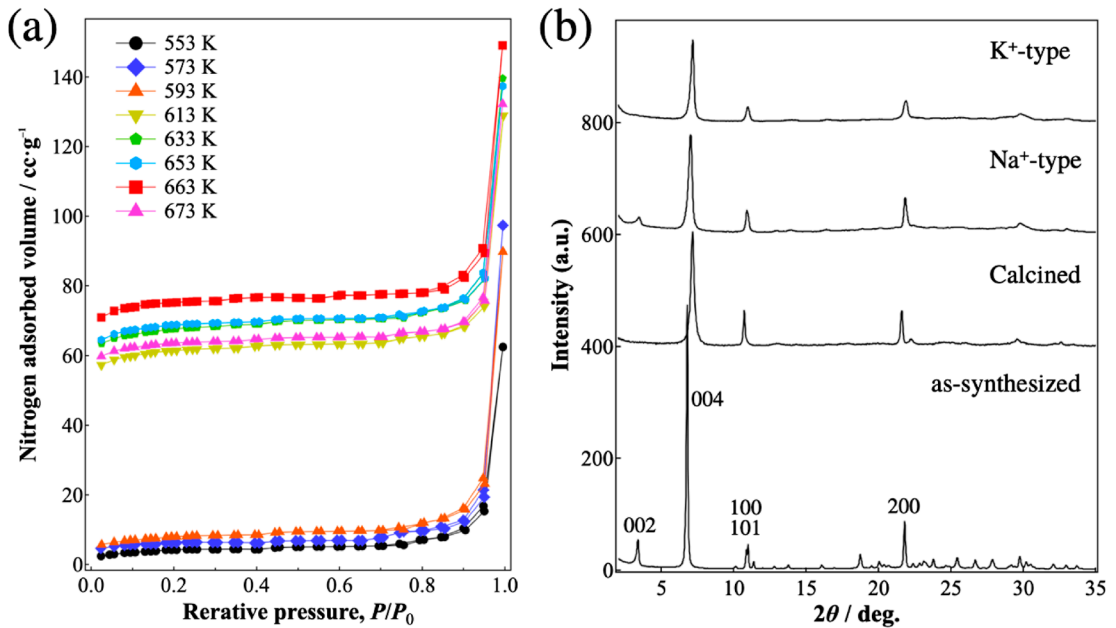


図7. (a) 553 Kから673 Kまで温度を変えて焼成したAIPO-NSの窒素吸着等温曲線. (b) as-synthesized, 焼成体, Na⁺およびK⁺イオン交換体のPXRDパターン. Ref. 28より転載 (Copyright 2024, Elsevier.).

ブレンステッド酸点は議論が複雑となるので、ここではアルカリイオンを電荷補償のために有するゼオライトの中から、結晶構造の対称性、測定例の豊富さからLTA構造のA型ゼオライト(Si/Al = 1)を一例として挙げる。Na⁺を有する場合の²⁷Al核のMAS NMRは含水状態(約30分子/ α -cage)であっても、4配位構造に由来するピークが59 ppmに1本出現するだけである³⁵⁾。一見すると常識的な結果と思えるが、アルミノリン酸塩では状況が一変する。

水蒸気を含む雰囲気下でAIPO₄-8(AET)にtopotacticに相転移するVPI-5(VFI)の含水状態ではTO₄四面体であることを直接反映した4配位Al(35–40 ppm)が1本観測されるほか、6配位Alに由来するピークが–18 ppmにも存在し、それはAlO₄四面体のO原子4個と水2分子の配位と解釈されている^{19,36,37)}。VPI-5では空間群P6₃を採用すると骨格のAlのサイトには結晶学的には3種類あり、そのうちの1つ(2個の4-ringに共有されるAl)のみが6配位となっており、配位数を反映して骨格原子のO–Al–O角も4配位のそれと比べて小さい³⁸⁾。そしてこの6配位Alがtopotacticな相転移に直接的に関与¹⁹⁾することから、この6配位Alの骨格Al–O結合は他の4配位Alと比べて相対的に弱いことが容易に推察できる。

一方、AIPO₄-5では4配位に由来するピークが約30 ppmに観測されるだけでなく、含水状態では6配位に由来するピークも–18 ppmに現れる^{39,40)}。両者の強度比は約6:4である。AIPO₄-5の結晶構造空間群をP6ccとするとAlサイトは1種類しか存在しない。にもかかわらず、2種類の配位状態が存在するという事は、真の対称性は更に低い可能性があり、実際、合成条件・脱水・測定時試料温度などの因子が対称性の変化に寄与することが知られている^{41–43)}。若干本題から逸脱したが、VPI-5と同様にAIPO₄-5でも6配位Alが存在し、そのAlを起点とした結合切断(加水分解)が起きてもなんら不思議ではない。

VPI-5における相転移は水蒸気雰囲気下にて生じる。他方、AIPO₄-5を経由または原料として用いるAIPO-NSやGAM-6は弱アルカリ性の水熱環境由来であるため、豊富な水分子・OH⁻イオン濃度増加も相まって誘起される合成反応といえる。更に一方が層状結晶、他方が多孔質結晶でありAl, P原子の配置も異なるのは、用いたOSDA等が異なるためと予想されるが、その差異の解明は今後の課題である。

最後にAIPO₄-5とAIPO-NSの構造関係性について簡潔に触れる。前者は4-, 6-, 12-ring構造を、後者は

前述の通り 3-, 5-, 6-, 10-ring 構造を有する。更に AIPO-NS では 6 配位 Al-O 結合および Al-O-Al 結合も確認された。このことから、AIPO₄-5 からの topotactic な構造相転移で AIPO-NS が形成されたとは考えにくい。また、近年話題となっているゼオライト転換法⁴⁴⁾との類似性について触れると、合成溶液中のパーツの定義にも依存するが、少なくとも AIPO₄-5 のリング構造よりも更に小さな単位まで加水分解しているものと推察される。

6. まとめ

本解説では、新規層状アルミニウムリン酸塩 AIPO-NS の合成の経緯からその構造決定に必要な不可欠であった最新の分析手法 3D-ED までを重点的に紹介した。AIPO₄-5 合成用水溶液の pH 制御が AIPO-NS を得る重要因子である。一方、構造解析は 3D-ED 法なくして成功には至らなかった。3D-ED から得られた AIPO-NS の初期構造モデルを使い、PXRD データのリートベルト解析、NMR データ等を組み合わせた多角的構造評価法によりその構造の詳細が明らかとなった。AIPO-NS は GAM-6 と骨格構造にかなりの類似性を有し、一部の層状ケイ酸塩のように脱水縮合による多孔質化やイオン交換能を有することも分かった。

謝辞

本研究は JSPS の科研費(課題番号 22K04826, 23H01764 および 23350107) の支援を受けて行われた。また 3D-ED 測定は、産総研ナノマテリアル製作・評価プラットフォーム事業の支援を受けた。

参考文献

- 1) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
- 2) R. Bialek, W. M. Meier, M. Davis, M. J. Annen, *Zeolites*, **11**, 438 (1991).
- 3) S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, J. Bierlein, *Solid State Ionics*, **32/33**, 514 (1989).
- 4) Z. K. Tang, Lingyun Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, Ping Sheng, *Science*, **292**, 2462 (2001).
- 5) U. Vietze, O. Krauß, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, M. Abraham, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4628 (1998).
- 6) T. Kodaira, M. S. Ivanova, Y. Kiyozumi, H. Takeo, T. Yamamoto, V. V. Poborchii, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **20**, 470 (1996).
- 7) S. Inoue, N. Koshizaki, T. Kodaira, *Int. J. Mod. Phys. B*, **19**, 2817 (2005).
- 8) T. Kodaira, T. Ikeda, *Dalton Trans.*, **43**, 13979 (2014).
- 9) T. Kodaira, A. Nabata, T. Ikeda, *Microporous Mesoporous Mater.*, **162**, 31 (2012).
- 10) G. J. Klap, M. Wübbenhorst, J. C. Jansen, H. van Koningsveld, H. van Bekkum, J. van Turnhout, *Chem. Mater.*, **11**, 3497 (1999).
- 11) L. Karwacki, H. E. van der Bij, J. Kornatowski, P. Cubillas, M. R. Drury, D. A. M. de Winter, M. W. Anderson, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6790 (2010).
- 12) T. Kodaira, K. Miyazawa, T. Ikeda, Y. Kiyozumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **29**, 329 (1999).
- 13) S. H. Jung, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, S.-E. Park, *Microporous Mesoporous Mater.*, **67**, 151 (2004).
- 14) 小平哲也. 清住嘉道. マイクロ波化学プロセス技術. p. 194. CMC 出版 (2006).
- 15) B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina, *Zeolites*, **3**, 282 (1983).
- 16) F. Y. Jiang, J. P. Zhai, J. T. Ye, J. R. Han, Z. K. Tang, *J. Cryst. Growth*, **283**, 108 (2005).
- 17) G. Finger, J. Richter-Mendau, M. Bülow, J. Kornatowski, *Zeolites*, **11**, 443 (1991).
- 18) S. Prasad, I. Balakrishnan, *Inorg. Chem.*, **29**, 4830 (1990).
- 19) L. Maistriau, Z. Gabelica, E. G. Derouane, E. T. C. Vogt, J. van Oene, *Zeolites*, **11**, 583 (1991).
- 20) D. Shi, B. L. Nannenga, M. G. Iadanza, T. Gonen, *eLife*, **2**, e01345 (2013).
- 21) U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M. T. Otten, D. Hubert, *Ultramicroscopy*, **107**, 507 (2007).
- 22) D. Zhang, P. Oleynikov, S. Hovmöller, X. Zou, *Z. Kristallogr.*, **225**, 94 (2010).
- 23) M. O. Cichocka, J. Ångström, B. Wang, X. Zou, S. Smeets, *J. Appl. Crystallogr.*, **51**, 1652 (2018).
- 24) B. Wang, X. Zou, S. Smeets, *IUCrJ*, **6**, 854 (2019).
- 25) 小川泰正, 松井良夫, 日本結晶学会誌, **39**, 271 (1997).
- 26) K. Tsuda, D. Morikawa, Y. Watanabe, S. Ohtani, T. Arima, *Phys. Rev. B*, **81**, 180102 (2010).
- 27) P. Wagner, O. Terasaki, S. Ritsch, J. G. Nery, S. I. Zones, M. E. Davis, K. Hiraga, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8245 (1999).
- 28) T. Ikeda, T. Kodaira, *Microporous Mesoporous Mater.*, **367**, 112969 (2024).
- 29) Y. Sakamoto, H. Zhou, H. Gies, K. Yamamoto, U. Kolb, T. Ikeda, *Dalton Trans.*, **49**, 12960 (2020).
- 30) K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- 31) K. Komura, E. Imai, K. Oka, T. Ikeda, *Chem. Commun.*, **59**, 11680 (2023).
- 32) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4892 (2004).
- 33) Y. Oumi, T. Takeoka, T. Ikeda, T. Yokoyama, T. Sano, *New J. Chem.*, **31**, 593 (2007).
- 34) T. Ikeda, Y. Oumi, T. Takeoka, T. Yokoyama, T. Sano, T. Hanaoka, *Microporous Mesoporous Mater.*, **110**, 488 (2008).
- 35) M. Dyballa, U. Obenaus, S. Lang, B. Gehring, Y. Traa, H. Koller, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.*, **212**, 110 (2015).

- 36) J. A. Martens, E. Feijen, J. L. Lievens, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10025 (1991).
- 37) J. Rocha, W. Kolodziejcki, H. He, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4884 (1992).
- 38) L. B. McCusker, C. Baerlocher, E. Jahn, M. Bülow, *Zeolites*, **11**, 308 (1991).
- 39) R. H. Meinhold, N. J. Tapp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 219 (1990).
- 40) C. A. Fyfe, K. C. Wang-Moon, Y. Huang, *Zeolites*, **16**, 50 (1996).
- 41) N. Ohnishi, S. Qiu, O. Terasaki, T. Kajitani, K. Hiraga, *Microporous Mater.*, **2**, 73 (1993).
- 42) A. J. Mora, A. N. Fitch, M. Cole, R. Goyal, R. H. Jones, H. Jobic, S. W. Carr, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1831 (1996).
- 43) A. R. Ruiz-Salvador, G. Sastre, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1837 (1996).
- 44) Z. Liu, S. Miyagi, M. Yoshioka, T. Ishikawa, H. Yamada, K. Ohara, N. Tsunoji, Y. Naraki, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 4136 (2022).

Synthesis, Structure, and Properties of a New Layered Crystal, AlPO-NS, a Competing Phase with AlPO₄₋₅

Tetsuya Kodaira and Takuji Ikeda

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

While searching optimal conditions for synthesizing microporous crystal, AlPO₄₋₅, with **AFI** structure, we found a new aluminium phosphate crystal phase. The synthesis of this phase, named AlPO-NS, strongly depended on the pH values of the synthetic solution. Because of its morphology feature, bellows of stacked hexagonal sheets of ca. 50 nm thickness, determination of its crystal structure from powder X-ray diffraction (PXRD) data was difficult without the aid of 3D-ED, i.e., a single crystal electron diffraction method. Similar to the morphology, AlPO-NS had a layered crystal structure with a micropore composed of 6- and 10-rings in the layer. Geometric distribution of intralayer T (Al or P)-sites agree with those of GAM-6. This new crystal had exchange properties for alkali cations and the ability of transforming into microporous material when calcined at an appropriate temperature.

Key words: aluminium phosphate, layered crystal, AlPO₄₋₅, AlPO-NS, structure analysis, 3D-ED

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

高結晶性グラフェン被覆多孔性シリカ球を用いた
長寿命な小型酸素センサ開発

伊藤徹二*・吉田朗子**

COVID-19パンデミックを契機として、簡便に健康状態を把握できる「ポイント・オブ・ケア検査 (POCT)」への関心が世界的に高まっている。特に、自宅で使用可能な機器においては、小型で操作が容易であり、かつ被検者への負担が少ないことが重要視されている。このような背景の下、救急患者の呼吸機能や代謝状態を評価するための「血液ガス分析装置」が注目を集めた。血液ガス分析装置は、血液中の酸素や二酸化炭素の濃度、pHなどを迅速に測定することにより、呼吸・代謝系の異常を診断するために不可欠な機器である。近年、救急車やベッドサイドで使用できるPOCT機器向けには、簡便で高精度な測定が求められており、その中心的構成要素である酸素センサの小型化が重要な課題となっている。従来、小型化において、広く用いられてきたAg/AgCl (銀/塩化銀) 参照電極には、銀イオンの漏出によるセンサ劣化という問題が存在していた。この劣化は、センサの長期安定性を損ない、特に小型化と高信頼性が求められるPOCT機器において顕著な課題である。こうした課題に対して、有力な解決策として期待されているのが、グラフェンで被覆した多孔質シリカ球 (Graphene-coated Porous Silica Sphere; G/PSS) にプルシアンブルー (PB) を固定した新たな参照電極材料である。PBは水への溶解度が極めて低く、金属イオンの漏出がないため、小型センサにおいても高い安定性を発揮する。加えて、G/PSSは高い導電性を有し、多孔質構造によるPBとの高い親和性により、長期にわたる電極性能の安定化が期待される。さらに、G/PSSは球状形状を有することから、印刷技術を用いた大量生産に適しており、安定した品質を維持しつつコストの低減を図ることが可能である。これらの特長により、G/PSS-PB複合体は次世代の血液ガス分析装置をはじめとするPOCTデバイスにおいて、高性能かつ低コストの酸素センサ実現の鍵となることが期待されている。

キーワード：酸素センサ，血液ガス分析装置，プルシアンブルー，グラフェン被覆シリカ多孔体球

1. はじめに

近年、持ち運びしやすく、患者への負担が少ない医療機器「ポイント・オブ・ケア・テストング (POCT)」が注目されている¹⁻⁴⁾。近年のパンデミックの影響で、緊急時に呼吸や代謝の状態を調べるための、動脈血から酸素や二酸化炭素の量を測定する「血液ガス分析装置」への注目が高まった (図1)^{5,6)}。

血液ガス分析装置は、血液中の酸素や二酸化炭素の分圧、pHなどを測定し、患者の重症度をすばやく把握するために欠かせない装置であり、その中心的な役割を果たすのが「酸素センサ」である⁷⁻⁹⁾。酸素センサは、血液中の酸素分圧 (pO_2) を直接測定することで、肺が血液に酸素をしっかりと送れているかを確認することができる。一方、パルスオキシメーターは皮膚越しに血液の色を読み取って酸素の状態を推定する装置で、簡便であるが測定値にばらつきが出やすく、精度に課題があり、緊急時の測定には向いていない。そのため、緊急時により正確に酸素を測定できる電気化学センサが用いられている。近年、救急車やベッドサイドなどで使用を目的としてPOCT機器に注目が集まり、小型で迅速に正確に測定できることが重要である。現在の「血液ガス分析装置」に使用されている酸素センサは、「クラーク型

受理日：2025年6月2日

*産業技術総合研究所化学プロセス研究部門
〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1
E-mail: tetsu-itou@aist.go.jp

**株式会社テクノメディカ
〒224-0041 神奈川県横浜市都筑区仲町台5-5-1
E-mail: a.yoshida@technomedica.co.jp

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

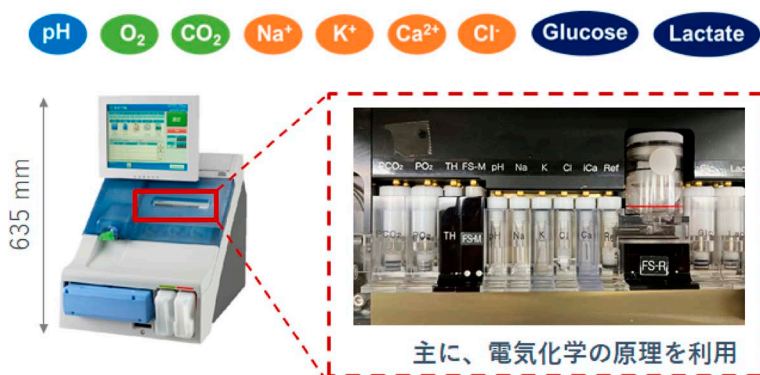
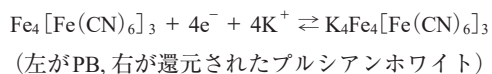


図1. 血液ガス分析装置 (株式会社テクノメディカ提供).

酸素電極」という方式を用いた薄膜型の小型酸素センサである⁹⁾。このセンサは、作動電極、対電極、参照電極、電解質、ガス透過膜などから構成されており、特に参照電極には安定性の高いAg/AgCl電極が広く使われている。しかし、さらなるセンサの小型化が進む中で、Ag/AgCl電極から銀イオンの流出により、作用極が汚染されるリスクが指摘されている(図2)。他の参照電極には、標準水素電極や飽和カロメル電極なども知られているが、電極サイズが大きく、小型デバイスには向いていない。そのため、新しいタイプの参照電極が必要とされ、汚染の心配が少なく、小型化にも適した電極材料として「プルシアンブルー (Prussian Blue; PB)」が注目されている^{10, 11)}。

PBは、 Fe^{2+} と Fe^{3+} という鉄イオンからなる結晶で、昔は絵の具として使われているが、最近では放射性物質の吸着材としても研究されている。PBは、ゼオライトのようにイオン交換をしながら酸化還元反応を行う特徴がある¹²⁾。

PBの化学反応は次のように表される：



PBは非常に溶けにくく($K_{\text{sp}} = 3.0 \times 10^{-41}$)、従来のAgCl($K_{\text{sp}} = 1.78 \times 10^{-10}$)と比べて、長期間使っても溶液中に溶け出さず、作用極を汚染しにくいという利点がある。ただし、PBは、そのまま電極材料として使用する場合、PB単体では、電気を通しにくく、また、安定性などの問題があるため、導電性のある素材と一緒に使う必要がある。そこ

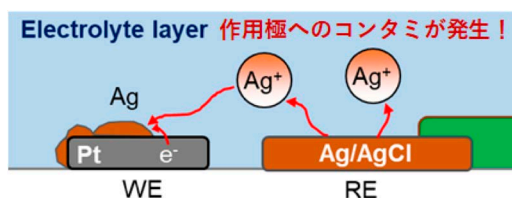


図2. 酸素センサの小型化による銀の影響。

で、電極材料の支持体として、小型センサへの応用を見据え、機能性を付与する導電性キャリアとしての多孔質炭素材料に着目した(図3)。多孔質炭素は、高い表面積や大きな細孔容積、優れた化学的安定性と熱的・機械的耐久性、さらに経済的な製造コストといった多くの利点から、エネルギー貯蔵デバイスからバイオ医療分野まで幅広く利用されている。これまでにゼオライト^{13, 14)}、メソポーラスシリカ^{15, 16)}、球状シリカゲル¹⁷⁻²⁰⁾、陽極酸化アルミニウム(AAO)など、多様な多孔質材料をテンプレートとして使用し、多孔質炭素の合成する手法が報告されている^{21, 22)}。それらの炭化プロセスでは、炭素層(グラフェン層)が形成されることで細孔径がテンプレートよりも若干小さくなる傾向があるが、ほぼテンプレートと同様の形状を維持できることが分かっている。

センサ材料の設計において、使用するテンプレートの細孔径は、収容可能な物質の種類やサイズに大きく影響する。たとえば、ゼオライトテンプレート(細孔径0.6~1.2 nm)の場合、細孔が小さすぎるため、取り込める物質の種類が限られる。一方、メソポーラスシリカやAAOといったテンプレートを用いれば、10~200 nmといったより大きな物質の取

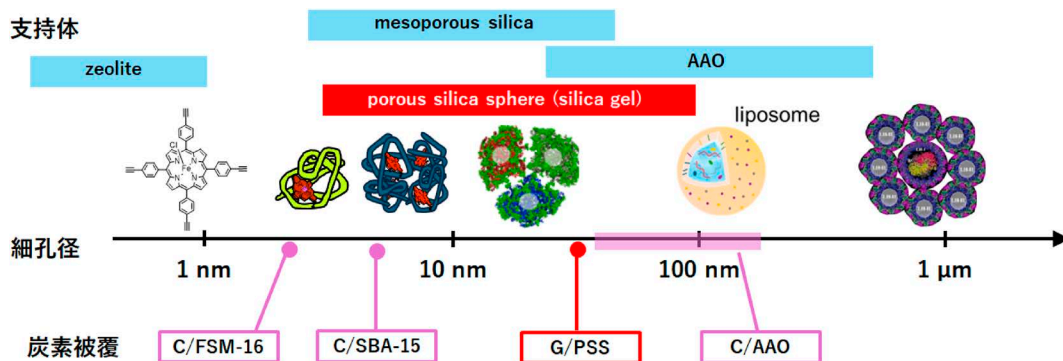


図3. 多孔質材料の細孔サイズ。

容が可能となる。しかし、AAOは膜状であり、形状の制約から量産には不向きである。また、球状のメソポーラスシリカも報告されているが、製造コストの高さが課題であり、量産できるメソポーラスシリカは、粒径を整えることができない。

小型センサ向け電極材料には、以下のような特性が求められる。

- ・導電性を有すること
- ・対象物質を適切に收容できる細孔サイズを備えること
- ・スクリーン印刷などの量産プロセスに適した形状・粒径であること
- ・印刷プロセスに耐えうる十分な物理的強度を持つこと
- ・細孔サイズおよび粒子サイズを自在に制御可能であること

これらの要件を総合的に満たす候補材料として、我々は球状シリカゲル (Porous Silica Sphere; PSS) にグラフェンを被覆したG/PSS (Graphene-coated PSS) に注目した^{18, 19)}。G/PSSは、2 nmから100 nmまでの幅広い細孔径を高精度で制御可能であり、形状・構造の自由度および加工性において優れている。さらに、球状粒子という特性はスクリーン印刷などの製造工程における取り扱いやすさをもたらし、センサの量産化を後押しするものと考えられる。

本解説では、このG/PSSにPBを分散・固定化することで構築された、ナノポーラスカーボン系の新しい電極材料、小型酸素センサの参照電極および小型酸素センサについて紹介する^{19, 23)}。PBを担持したG/PSS複合体 (PB/G/PSS) は、従来の金属系参照電極に代わる、金属イオンによる汚染のない新しい

参照電極材料として有望であり、次世代のPOCT (Point-of-Care Testing) デバイスへの応用が期待されている。

ACS Applied Materials & Interfaces¹⁹⁾ および産総研プレスリリース：「長寿命な小型酸素センサを開発」²³⁾ で報告した内容を中心として、その後に判明したことも加筆している。

2. 小型酸素センサの開発^{19, 23)}

2.1 新規電気材料としての特性

2.1.1 電極材料の作製^{18, 19)}

今回解説する電極材料として有望な炭素材料テンプレートの候補の1つである多孔質シリカ球 (PSS) は、2~100 nmの幅広い細孔径を精密に制御可能であり、メディエーターや酵素など、分子サイズの異なるさまざまな化合物に対応できる特性を有している。さらに、球状でありながら粒径も2 μmから5 mmの範囲で自在に調整可能であるため、スクリーン印刷への適用にも適している。加えて、PSSはすでにHPLCカラムの充填剤として商品化されており、大量生産が可能である点も大きな利点である。近年、金属触媒を用いることなく、化学蒸着 (CVD) 法によりシリカ表面をグラフェン様の炭素で一層コーティングする技術を開発された。その手法を図4に示す。まず初めにCVD処理に先立ち、表面をトリメチルシリル (TMS) 基で修飾するという簡便な前処理を行うことで、シリカ表面に均一な炭素層を形成するものである。今回、平均細孔径15 nm, 粒子径10 μmのPSS (T/PSS) を電極材料のテンプレートとして使用した¹⁷⁻¹⁹⁾。細孔径はイオン等の移動を円滑にするため15 nmに設定し、粒子径は

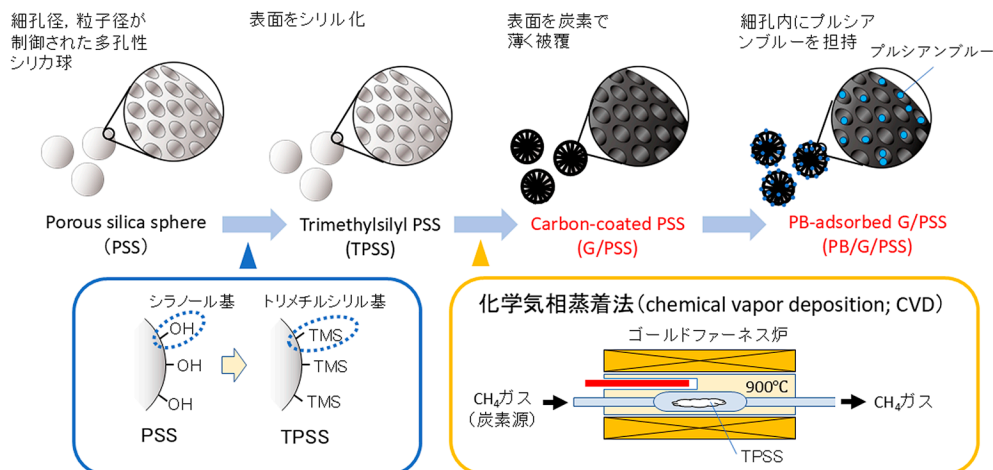


図4. G/PSSおよびPB/G/PSS作製の概念図.

電極上での拡散距離を考慮して $10\ \mu\text{m}$ とした。続いて、 900°C においてメタンを用いたCVDを実施し、PSSの表面全体を高導電性の炭素層で被覆したG/PSSを作製した。さらに、細孔内にPBを分散・固定するため、G/PSSにフェロシアン化カリウム溶液および塩化鉄(III)溶液を加えて混合し、PB/G/PSSを得た¹⁹⁾。この後、ICPを用いてPBの含有量が1.2 wt%と算出した。

2.1.2 材料特性^{19, 23)}

PBの小さなクラスターがG/PSSのメソ細孔内に良好に分散していると仮定した場合、PBの極性によりG/PSSの疎水性が親水性へと変化するものと考えられる。この仮説を検証するため、図5に示すように、G/PSSおよびPB/G/PSSの水蒸気吸着等温線を測定した。その結果、PBの含有量がわずか1.2 wt%であるにもかかわらず、PB/G/PSSにおいては水蒸気の吸着量が大幅に増加した。すなわち、微量のPBの添加によっても親水性が顕著に向上したことが明らかとなった。このことは、PBがG/PSS内部に微細かつ均一に分散している可能性を示唆するものである。以上を踏まえ、PBの分散状態を詳細に評価すべく、HAADF-STEMおよびSTEM-EDSによる観察を行った(図6)。その結果、PB/G/PSSの外表面においてFeが集積することなく、均一に分散している様子が確認された(図6a)。STEM-EDSによっても表面および内部に分散している様子を見ることができる(図6b)。

さらに、粉碎したPB/G/PSSの内部をHAADF-

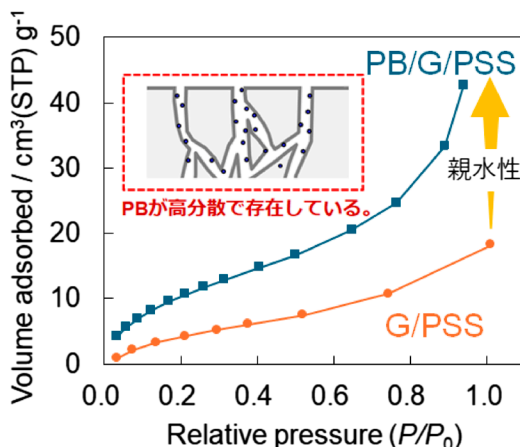


図5. G/PSSとPB/G/PSSの水蒸気吸着等温線 (Reprinted with permission from ref.19, Copyright (2025) American Chemical Society).

STEMを用いて観察したところ、輝点を確認され、Feのクラスターが存在することが明らかとなった(図6b)。この輝点のサイズは約10 nmであり、G/PSSの細孔サイズである17 nmよりも小さいことから、PBの小さなクラスターがメソ細孔内に分散・担持されていることが確認された(図6c)。

以上の結果から、Feが微小なクラスターをG/PSSの表面および細孔内部に形成し、分散・固定されていることが明らかとなった。

2.1.3 疑似血液中での電極特性¹⁹⁾

2.1.3.1 PB分散の電気化学的応答への影響

次に、PB/G/PSSの電気化学挙動を調べるために、

作用極にPB/G/PSSを用い、図7に示す3極式のセルで測定した。

PBの分散状態が電気化学応答に及ぼす影響を評価するため、2種類の対照サンプルを作製した。1つは、PBとG/PSSを単純に混合したもの(PB+G/PSS)、もう1つはPBとカーボンペースト(CP)を混合したもの(PB+CP)である。図8の上部には各サンプルのCV(サイクリックボルタンメトリー)曲線を、下部にはPBの分散状態を示した。

PB+G/PSSおよびPB+CP電極においては、CV曲線のピークがブロードであり、酸化還元反応の速

度が遅いことが示唆された。これに対し、PB/G/PSSでは、カーボン材料に対するPBの添加量が少ないにもかかわらず(図8)、シャープなCV曲線と小さなピーク分離(20mV)を示した。この結果は、PBが微粒子化され、G/PSS中に高分散していることにより、電子移動速度が向上したことを示すものである。PB/G/PSSでは、PBがG/PSSの導電性メソ細孔内に微細なクラスターとして良好に分散している(図6)。この高い分散性は、PB内部の抵抗低減に寄与し、酸化還元反応の速度向上をもたらしたと考えられる。一方、PB+G/PSSおよびPB+CPでは、PB粒子が大きく成長している可能性があり、それにより酸化還元応答が鈍化したと考えられる(図8下部)。

以上の結果より、PB/G/PSSは、単なる混合では得られない特異な電気化学的性質を有する材料であることが明らかとなった。

2.1.3.2 PB/G/PSS電極の安定性と参照電極としての可能性

PB/G/PSSが参照電極として長期間使用可能かどうかを評価するため、開路電位(OCP)の安定性に関する実験を行った。その結果、PB/G/PSSのOCPは31日間にわたり0.03V以内で安定していた(図9)。初期のOCPは0.33Vであったが、12時間後には0.30Vまで低下し、その後は一定値を保った。この初期変化は、材料内部への水の浸透に起因すると考えられる。比較のため、電解メッキにより作製したAg/AgCl電極についても同様にOCPを測定したところ、28日間で0.012V以内の安定性を示し、バルク系環境下においては十分な性能を有すること

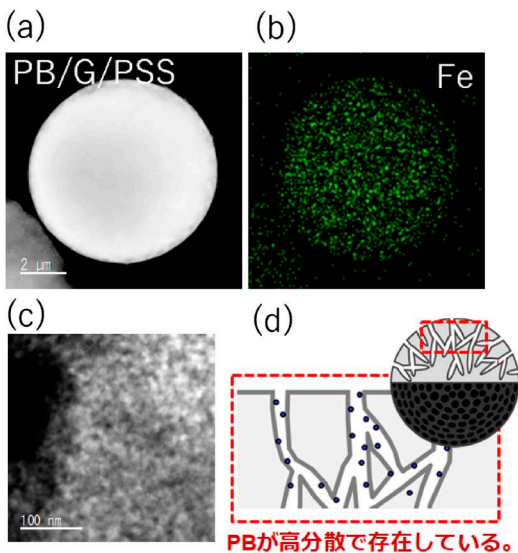


図6. PB/G/PSSの外側(a)と断面(c)のHAADF-STEM像。PB/G/PSSの外側(b)のSTEM-EDS元素マッピング像。(d) PB/G/PSSの概念図。

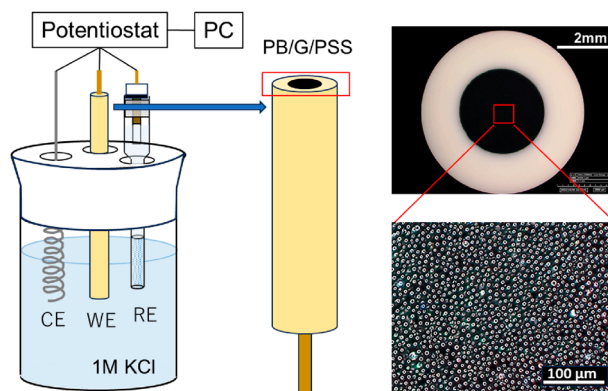


図7. 極式電気化学セル。

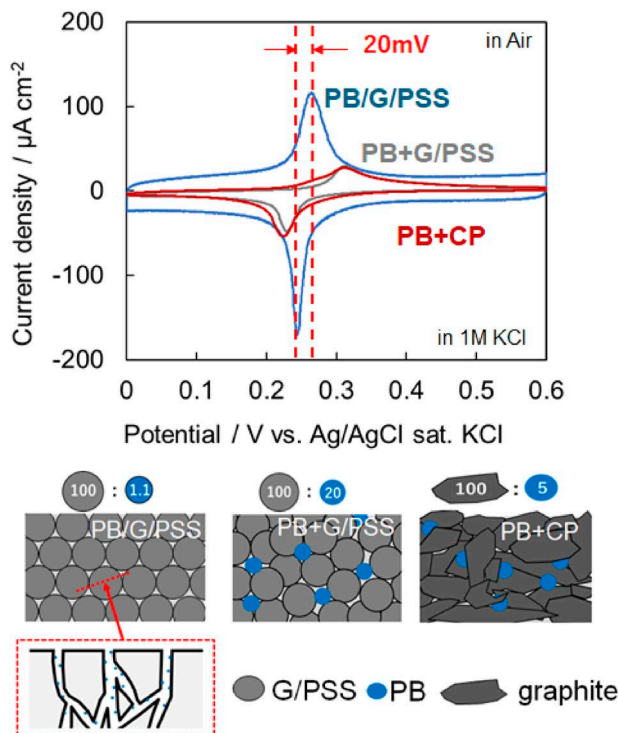


図8. PB/G/PSSのサイクリックボルタモグラムと、PBと導電性粉末を単に混合して調製したサンプル (PB+CP, およびPB+G/PSS) の比較 (Reprinted with permission from ref.19, Copyright (2025) American Chemical Society) .

が確認された。しかしながら、電解質層の体積が数十 μL 以下と極めて限られる小型デバイスにおいては、Ag/AgCl参照電極の安定性が十分でない可能性がある。一方、PB/G/PSSは、構造的に水の存在下でも安定なOCVを維持できるため、小型化された電気化学デバイスにおいても安定した参照電極として機能することが示された。以上より、PB/G/PSSは、長期的に安定した電位を保持し得る、新規かつ有効な参照電極材料であると結論づけられた。

2.2 参照電極にPB/G/PSSを用いた小型酵素センサの性能

2.2.1 スクリーン印刷による3電極センサチップの作製

2.1でPB/G/PSS電極の特性および安定性を評価した後、新たな参照電極の有効性を検証すべく、小型酸素センサ(s-OS)を試作した。図10aには、スクリーン印刷技術に基づく3電極システムにより作製された酸素センサのプロトタイプを示し、図10bには断面概略図を示す。この酸素センサは、セラミック基板上に印刷された電極パターンの上に、2層の

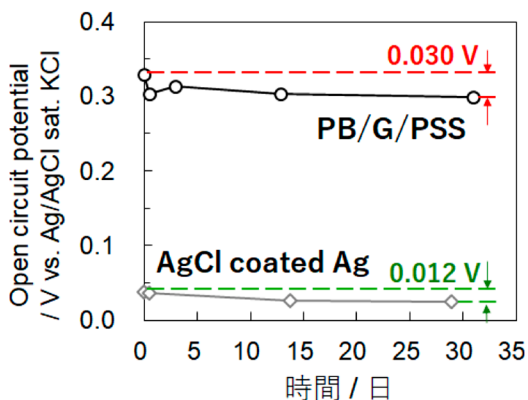


図9. PB/G/PSSとAgClコーティングAg電極の開回路電位の変化 (Reprinted with permission from ref.19, Copyright (2025) American Chemical Society) .

絶縁層を重ねる構造となっている。作用電極および対電極は、焼結Ptペーストを用いて形成され、焼結銀ペーストによってアルミナセラミック基板上に配線された。参照電極にはPB/G/PSSを用い、これを描画性の高い印刷インクとして加工し、PB/G/PSSペーストとしてスクリーン印刷によって参照電

極上に形成した (s-OS_PB/G/PSS)。得られた PB/G/PSS 電極の SEM 像 (図 10a) からは、粒子が自己組織的に電極表面に高密度で充填されており、粒子間の接触抵抗が抑えられている様子が確認された。比較のため、従来型の Ag/AgCl 参照電極を用いた酸素センサ (s-OS_Ag/AgCl) も作製した。これは、Ag 粉末と AgCl 粉末を混合したペーストを、電流コレクターとして機能する銀基板上に印刷することで形成したものである。図 10b には酸素センサの断面図を示しており、3つの電極が基板上に配置され、それらを電解質層で覆った後、さらに血中ガスの透過を可能とするガス透過性膜によって覆われている。

2.2.2 参照電極による汚染の検証と安定性評価

まず、この参照電極が酸素センサとして機能するかに関して s-OS_PB/G/PSS センサの 50 mmHg から 400 mmHg までの酸素に対する応答を評価したところ、酸素還元電流は pO_2 に直線的に応答した。これはこのセンサによって酸素の定量が可能であることを示している (図 11)。次に小型酸素センサの主要な課題である参照電極からの汚染について評価を行った。

図 12a は、酸素分圧 90 mmHg の水溶液を連続流通させた際の電流値の時間変化を示す。PB/G/PSS 参

照電極では、約 -8 nA の電流値が 5 日間安定的に維持されており、作用電極表面には析出物は認められなかった (図 12b)。さらに、酸素分圧と電流値の間には明確な比例関係が確認された。ここで、この初期変化は、図 8 と同様に材料内部への水の浸透に起因すると考えられる。一方、Ag/AgCl を参照極に用いた場合、電流値は 20 時間で約 -13 nA まで変化し、作用極上には銀が析出していた (図 12c)。このことは、小型化した酸素センサでは、図 12 に示すように計測中に Ag/AgCl から Ag イオンが溶け出し作用極を汚染し、電流を低下させるのに対して、PB/G/PSS 参照電極を使用すれば、作用極の汚染がなく小型で安定な酸素センサの開発が可能であったことを示している (図 13)。

以上の結果より、PB/G/PSS を参照電極として用いることにより、連続測定が可能であり、汚染のない小型酸素センサの実現に成功したと結論づけられた。

2.3 まとめ

PB を G/PSS のメソ細孔内に分散させた新規複合材料 PB/G/PSS を作製し、その構造、電気化学的特性、安定性を評価した。PB は G/PSS の導電性メソ細孔内に微細なクラスターとして均一に分散してお

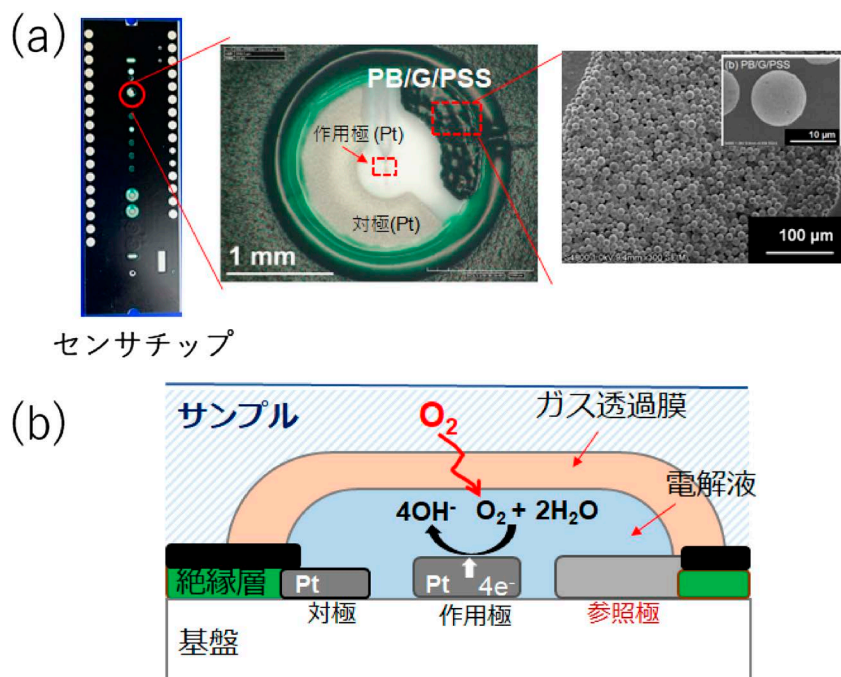


図 10. スクリーン印刷された平面酸素電極の写真と PB/G/PSS 参照電極の SEM 像 (a) およびスクリーン印刷された平面酸素電極の断面概略図 (b) [産総研プレス (ref. 23)].

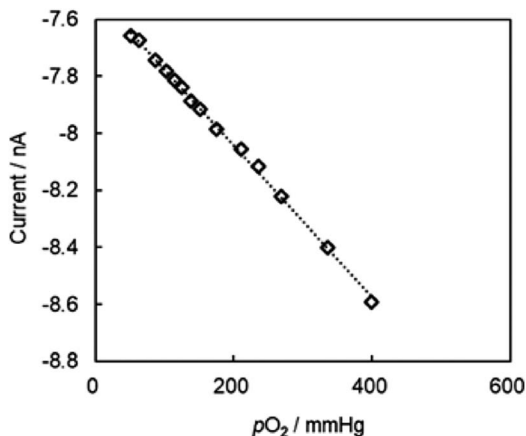


図11. 参照電極にPB/G/PSSを使用した酸素分圧に対する検量線.

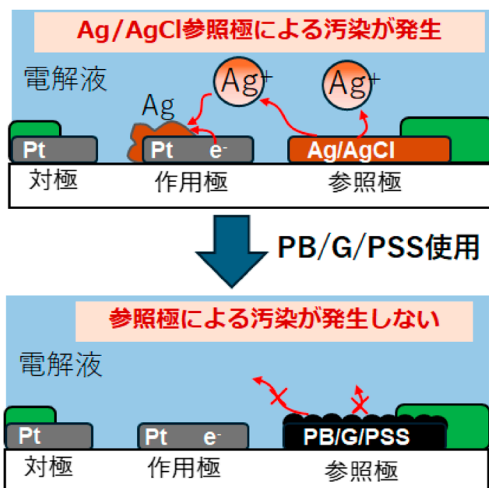


図13. 長寿命酸素センサのメカニズム [産総研プレス (ref. 23)].

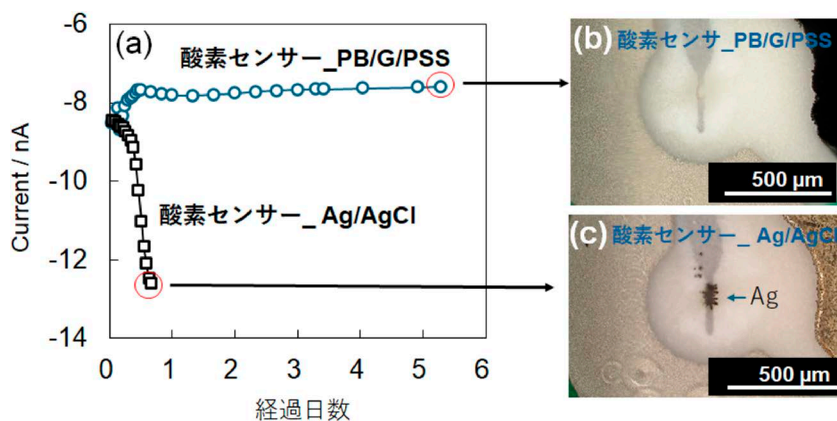


図12. 酸素センサの寿命と測定による銀の析出 [産総研プレス (ref. 23)].

り、電子移動速度も大きく改善された。CV(サイクリックボルタンメトリー)による評価では、PB/G/PSS電極はブロードなピークを示す単純混合系(PB+G/PSSやPB+CP)に比べて、シャープかつピーク間電位差が小さい特性を示した。この結果は、PBが電極材料中に高分散し、電気化学反応における内部抵抗を著しく低減していることを示唆している。さらに、PB/G/PSSの開路電位(OCP)は31日間にわたり0.03V以内で安定しており、これは長期間にわたる電位の再現性を保証する上で極めて重要な特性である。従来のAg/AgCl参照電極と比較しても、PB/G/PSSは小型デバイス環境において優れた安定性を維持することが期待される。これらの特性を踏

まえ、PB/G/PSSを参照電極として用いた小型酸素センサ(s-OS_PB/G/PSS)を作製した。スクリーン印刷技術を用いた三電極構成により、セラミック基板の上にコンパクトなセンサチップを形成し、ガス透過性膜を介して外部環境と接する構造を構築した。SEM観察により、PB/G/PSS電極は高密度に粒子が充填されており、粒子間抵抗の抑制が確認された。

以上の結果から、PB/G/PSSは優れた電気化学応答特性と長期的な電位安定性を兼ね備えた新規参照電極材料であり、小型電気化学センサへの応用においても有効に機能することが実証された。特に、血液ガス分析装置の小型化にとって、従来のAg/AgCl参照電極に代わる有望な選択肢となる。

3. おわりに

POC (Point-of-Care) 診断装置のさらなる小型化・高精度化が進む中、従来型のAg/AgCl参照電極には新たな課題が浮上している。とりわけ、狭小な電解質空間における使用では、Ag/AgCl電極から銀イオンが溶出し、作用電極表面に吸着することで反応系を汚染し、測定精度を損なうリスクが指摘されている。このような背景のもと、業界標準に代わる革新的な参照電極材料の開発が強く求められている。本解説では、PBを導電性マトリクスであるG/PSSのメソ細孔内に高分散させた新規材料PB/G/PSSを開発した。本材料は、従来のAg/AgCl電極と同等の電位安定性を維持しつつ、銀イオンの溶出を伴わないクリーンな構成を実現している。さらに、PB/G/PSSは印刷プロセスに適合する加工性を有し、小型・薄膜型のセンサチップへの組み込みが容易である。PB/G/PSSを参照電極として用いた小型酸素センサのプロトタイプ(s-OS_PB/G/PSS)を試作した結果、長期安定な開路電位(OCP)と高い構造安定性が確認された。SEM観察により、PB粒子が電極表面に高密度で均一に充填されており、電子移動の効率化および粒子間抵抗の抑制が明らかとなった。これは、化学的安定性のみならず、機械的な信頼性も兼ね備えた構造であることを示している。さらに、現在、PB/G/PSS電極を作用電極に用いた酵素センサの開発に成功している²⁴⁾。そのため、PB/G/PSS電極は酸素センシングに限らず、血液分析、植物の光合成過程の評価、細胞呼吸のモニタリング、水質検査など、多様な応用が見込まれる。こうした高い汎用性と安定性を備えた本材料は、POC診断装置の構成要素として、新たな付加価値を提供し得る有望なプラットフォームである。

謝辞

酸素センサの電極材料作製および材料特性評価においてご協力いただいた東北大学AIMR西原洋知教授に深く感謝申し上げます。また、多孔質シリカ球(PSS)ならびにPB/G/PSSの作製にご協力いただいた富士シリシア化学株式会社の伊藤陸弘様、井澤謙一様にも厚く御礼申し上げます。本解説内容は、産総研プレスリリース「長寿命な小型酸素センサーを開発」2024年8月20日で公開されています(https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2024/pr20240820/pr20240820.html)。

参考文献

- 1) G. J. Kost, *Am. J. Clin. Pathol.*, **104** (4 Suppl 1), S111 (1995).
- 2) C. P. Price, *Clin. Lab. Med.*, **21** (2), 285 (2001).
- 3) W. Jung, J. Han, J.-W. Choi, C. H. Ahn, *Microelectronic Engineering*, **132**, 46 (2015).
- 4) S. Shrivastava, T. Q. Trung, N. E. Lee, *Chem. Soc. Rev.*, **49** (6), 1812 (2020).
- 5) A. L. Gonzalez, L. S. Waddell, *Top. Companion Anim. Med.*, **31** (1), 27 (2016).
- 6) J. W. Severinghaus, P. B. Astrup, *J. Clin. Monit.*, **2** (2), 125 (1986).
- 7) L. C. Clark Jr., R. Wolf, D. Granger, Z. Taylor, *J. Appl. Physiol.*, **6** (3), 189 (1953).
- 8) L. C. Clark Jr., C. Lyons, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **102**, 29 (1962).
- 9) J. W. Severinghaus, P. B. Astrup, *J. Clin. Monit.*, **2** (2), 125 (1986).
- 10) P. J. Faustino, A. Brown, B. Lowry, Y. Yang, Y. Wang, M. A. Khan, K. R. Dunbar, A. Mohammad, *Int. J. Pharm.*, **569**, 118600 (2019).
- 11) Y. Mihara, M. T. Sikder, H. Yamagishi, T. Sasaki, M. Kurasaki, S. Itoh, S. Tanaka, *J. Water Process Eng.*, **10**, 9 (2016).
- 12) K. Itaya, T. Ataka, S. T. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (18), 4767 (1982).
- 13) H. Itoi, C. Matsuoka, G. Saeki, H. Iwata, S. Iwamura, K. Wakabayashi, T. Yoshii, H. Nishihara, *Energy Adv.*, **3** (11), 2764 (2024).
- 14) S. Orozco-Barrera, K. Wakabayashi, T. Yoshii, H. Nishihara, G. R. Iglesias, Á. V. Delgado, S. Ahualli, *Sep. Purif. Technol.*, **354**, 129314 (2025).
- 15) H. Nishihara, Y. Fukura, K. Inde, K. Tsuji, M. Takeuchi, T. Kyotani, *Carbon*, **46** (1), 48 (2008).
- 16) T. Kwon, H. Nishihara, Y. Fukura, K. Inde, N. Setoyama, Y. Fukushima, T. Kyotani, *Microporous Mesoporous Mater.*, **132** (3), 421 (2010).
- 17) K. Pirabul, Q. Zhao, Z. Z. Pan, H. Liu, M. Itoh, K. Izawa, M. Kawai, R. Crespo-Otero, D. D. Tommaso, H. Nishihara, *Small*, **20** (16), e2306325 (2023).
- 18) S. Fujii, A. Yoshida, T. T. Chuong, Y. Minegishi, K. Pirabul, Z. Z. Pan, Y. Nishina, T. Kyotani, H. Nishihara, K. Masumoto, G. D. Stucky, T. Itoh, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (5), 1426 (2023).
- 19) A. Yoshida, K. Pirabul, S. Fujii, Z. Z. Pan, T. Yoshii, M. Ito, K. Izawa, Y. Minegishi, Y. Noguchi, N. Hiyoshi, K. Takeda, Y. Hasegawa, T. Itoh, H. Nishihara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16** (38), 50115 (2024).
- 20) A. Yoshida, Z.-Z. Pan, M. Ito, K. Izawa, Y. Minegishi, Y. Sakuda, Y. Noguchi, Y. Hasegawa, T. Itoh, H. Nishihara, *ACS Electrochem.*, in press (2025).
- 21) T. Itoh, Y. Shibuya, A. Yamaguchi, Y. Hoshikawa, O. Tanaike, T. Tsunoda, T. Hanaoka, S. Hamakawa, F. Mizukami, A. Hayashi, T. Kyotani, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem. A*, **5** (38), 20244 (2017).
- 22) Y. Hoshikawa, A. Castro-Muniz, H. Tawata, K. Nozaki, S. Yamane, T. Itoh, T. Kyotani, *Bioconjugate Chem.*, **29** (9), 2927 (2018).
- 23) 産総研プレスリリース「長寿命な小型酸素センサーを開

発行 2024年8月20日 (2024) .

Electrochem., in press (2025). doi:10.102/acselectrochem
5c00045

- 24) A. Yoshida, Z-Ze Pan, M. Ito, K. Izawa, Y. Minegishi, Y. Sakuda, Y. Noguchi, Y. Hasegawa, T. Itoh, H. Nishihara, *ACS*

Development of Long-Life Miniaturized Oxygen Sensors Using Graphene-Coated Porous Silica Spheres

Tetsuji Itoh* and Akiko Yoshida**

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

** Techno Medica Co., Ltd.

The COVID-19 pandemic has significantly increased interest in affordable point-of-care testing (POCT) technologies. As demand grows for medical devices that can be used at home, there is a particular need for compact and easy-to-use systems. Blood gas analyzers, which are used to assess a patient's respiratory and metabolic status using arterial blood, are an important example of such diagnostic tools. Conventional oxygen sensors typically use Ag/AgCl as the reference electrode. However, this type of electrode is not suitable for miniaturized devices because it can release small amounts of silver ions. These ions may contaminate the working electrode and degrade the performance of the sensor. To overcome this limitation, we developed a new reference electrode using Prussian Blue (PB) dispersed in graphene-coated porous silica spheres (G/PSS). Prussian Blue has extremely low solubility in water, with a solubility product approximately one part in 10^{31} compared to AgCl. This makes it highly resistant to metal ion leaching, which is ideal for use in small devices. The G/PSS material provides conductive mesopores that physically support the PB clusters and ensure stable contact with the electrolyte, resulting in a consistent and reliable electrode potential. Additionally, the uniform spherical shape of the PB/G/PSS particles makes them suitable for screen printing. This allows for low-cost and reproducible manufacturing of the reference electrodes, supporting their use in next-generation POCT devices.

Key words: oxygen sensors, blood gas analyzers, prussian blue, graphene-coated porous silica spheres

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2025年7月13～18日	The 21st International Zeolite Conference		China, Dalian
7月25～26日	第63回触媒研究懇談会	一般社団法人触媒学会	島根・松江市
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
9月10～12日	第68回粘土科学討論会	一般社団法人日本粘土学会	東京・江東区
10月29～30日	連合年会2025 (第38回日本イオン交換研究発表会・第44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	秋田・秋田市
11月12～13日	第38回日本吸着学会研究発表会	日本吸着学会	大分・大分市
11月27～28日	第41回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	富山・富山市
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。

第41回ゼオライト研究発表会

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

日 時：2025（令和7）年11月27日（木）～28日（金）

会 場：富山国際会議場

（〒930-0084 富山市大手町1番2号，TEL: 076-424-5931（代））

URL: <https://www.ticc.co.jp/>

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

講演の種類：1) 特別講演 60分（予定，討論を含む）

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

3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

4) ポスター発表（縦210×横90 cmのボードを使用します。60分程度を予定）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい（要HDMI出力）。

講演申込：総合研究発表，一般研究発表，およびポスター発表を募集いたします。総合研究発表，一般研究発表，およびポスター発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限り（発表申込時入会申請中でも可。ただし，発表時には，年会費納入を含めて入会申込手続きが完了していること）。2025年8月1日（金）より日本ゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また，若手優秀講演賞（学生部門，および一般部門：30歳以下（2026年3月31日時点））を設けます。エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。なお，ポスター発表は若手優秀講演賞の対象とはなりません。

本年度より，予稿の講演題目に英語タイトルの併記をお願いいたします。また，予稿および発表スライドの図表は英文を推奨いたします。

講演申込締切：2025年9月19日（金）

予稿原稿締切：2025年10月24日（金）（9月中に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：日本ゼオライト学会のホームページおよびメールでお知らせします。

参加登録費：本研究会の発表および参加には，参加登録が必要です。本年度はPayventによる登録および決済を行います。2025年8月1日（金）以降，下記URLから参加登録と参加費の支払いを行ってください。会員資格および登録手続きを行われた期間により参加費が異なります（次ページ表）。なお，研究発表会当日の参加登録はございませんのでご注意ください。

https://jza-online.org/events/registration_meeting

	事前第1期	事前第2期
申込期間	2025年8月1日(金) ～ 2025年10月24日(金) 24時まで	2025年10月25日(土) ～ 2025年11月26日(水) 24時まで
会員資格		
日本ゼオライト学会会員(個人会員)(不課税)		
一般会員	7,000円	8,000円
シニア会員 ^{*1} ・学生	3,000円	4,000円
法人会員企業の社員	7,000円 ^{*2}	8,000円 ^{*2}
協賛学会の会員(税込)		
協賛学会の個人会員	7,700円	8,800円
協賛学会の学生会員	3,300円	4,400円
会員外(税込)		
非会員	12,100円	13,200円

予稿集代を含みます。

※1：シニア会員 2025年4月1日に満65歳以上である方

※2：日本ゼオライト学会の法人会員企業は1社あたり3名まで無料とします。事前参加登録は必要です。

※企業展示：対面展示2名の参加登録費を無料とします。

※招待講演の講演者の参加登録費は無料です。

講演予稿集について：研究発表会の予稿集は「ゼオライト研究発表会講演予稿集」として参加登録者限定で、学会会場受付にて配布いたします(2025年11月27日発行予定)。

講演のキャンセルポリシー：講演予稿集の発行をもって発表が成立したと見なします。したがって、予稿原稿の提出以降に講演を取り下げることができません。予定していた登壇者が当日に発表できない場合は、共同研究者に代理発表をお願いいたします。

懇親会：2025年11月27日(木)講演終了後、富山県民会館8階(申込締切：2025年11月21日)

参加申込は研究発表会の参加申込フォーム内にありますので、参加申し込み登録時に申込をお願いいたします。

参加費(税込)：会員：8,000円、協賛学会員：9,000円、シニア会員：4,000円、学生：4,000円、非会員：10,000円

研究発表会の開催に関する最新の情報はホームページに随時掲載いたしますので、適宜ご覧いただきますようお願い申し上げます。

問い合わせ先：椿 範立(富山大学)、田口 明(富山大学)

TEL: 076-445-6925, E-mail: atagu@ctg.u-toyama.ac.jp(田口)

会員の皆様へのお知らせ

2025年5月30日(金)、成蹊大学にて開催された2025年度社員総会において、2024年度貸借対照表および2024年度正味財産増減計算書が承認され、定款の一部変更および会費の改定が可決されました。その他、以下の重要事項についても併せてご報告いたします。

1. 総会の代理権を証明する委任状を電磁的記録として提出可能となりました。

電磁記録とは、フォームなどのweb回答により出欠を確認する方法を指します。これまでは、まず署名付き書面をFaxにてご回答いただくことをお願いしておりました。その後、数回にわたりメールなどによりご返答をお願いしておりました。今後は、総会の出欠確認、および、委任状の提出と収集をワンストップで行えるようにすることで、事務作業の効率化を図るとともに、会員の皆様にもわかりやすく、返事漏れの防止につなげてまいります。

2. 2026年度より、個人会員の年会費は7,000円となります。

日本ゼオライト学会は、2016年の一般社団法人化当時、約2,000万円の資産(預金)を保有しておりました。学会では、この資産額は法人の規模に比して大きいと判断し、過大な資産を持ったまま会員の皆様に会費値上げをお願いすることは控え、年度単位では赤字(資産を減らす)となることは明らかでしたが、本分野の振興のために積極的に資産を使う方針で学会を運営してきました。具体的には、若手研究者の育成・奨励を目的とした夏の学校やZMPC Post-conferenceでは格安の参加費で充実した講演を企画し、2024年度には吸着学会と合同で研究発表会を行うなどしてきました。その結果、2025年度当初には資産は約1,500万円に到達しました。

これを受け、予算策定方針を変え、今後は収支均衡を基本として運営します。ニュースレターの電子版への一本化など支出抑制も検討しましたが、今後の国際会議運営を含め収支均衡とするためには、会費の値上げは避けられないとの結論に至りました。同規模の学協会との会費の比較も行い、理事会にて慎重に議論した結果、一般会員のみ従来の年会費5,000円から7,000円に値上げをお願いすることとし、社員総会にて会費規程の改訂をお認めいただきました。法人会員(100,000円)、シニア会員(3,000円)、学生会員(2,000円)の年会費に変更はありません。

3. 第41回ゼオライト研究発表会でポスター発表を募集します。

2025年(令和7年)11月27日(木)~28日(金)に開催される第41回ゼオライト研究発表会(富山)では、ポスター発表の募集を行います。詳細は会告をご覧ください。また、法人会員の皆様へのサービスとして、ポスター会場にて、企業における研究を紹介していただける場(ポスター発表、要旨提出なし)を別途設ける予定です。

4. メールマガジンの発行を開始いたします。

ゼオライト誌の発行にあわせて、会長メールマガジンを会員の皆様にお届けいたします。メールマガジンでは、ゼオライト誌の記事内容や学会行事の案内、冊子PDFのダウンロードURLなどを掲載いたします。今後のゼオライト学会誌「ゼオライト」の完全web化を見据え、メールマガジンやwebサイトを通じた情報発信と、会員の皆様との情報共有をさらに積極的に進めてまいります。

5. 佐野庸治元会長に、名誉会員証が授与されました。



以上のとおり、先日の総会では学会運営に関わる重要な事項についての変更および提案が承認されました。今後とも、より良い学会運営を目指し、会員の皆様とともに取り組んでまいりたいと存じます。引き続き、学会活動へのご参加とご協力を賜りますようお願い申し上げます。

2025年5月30日
一般社団法人日本ゼオライト学会
会長 里川重夫

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2025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)中村超硬 |
| 5 エス・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 |

編集後記

梅雨明けも間近となり、海や山が恋しい季節となってまいりました。

本誌編集委員を務めさせていただくようになり、早1年が経過いたしました。振り返りますと、私がゼオライトと関わりを持ち始めてから10年が経ちますが、まさか本誌の編集委員として活動する日が来るとは想像しておりませんでした。

ゼオライトをはじめとする多孔質材料は、現在の便利で快適な社会を支える重要な役割を果たしているだけでなく、未来のカーボンニュートラル社会においても、その活躍が大いに期待されています。本誌では、こうした多孔質材料の魅力をより多くの読者の皆様にお届けし、理解を深めていただけるよう、他の編集委員とともに尽力してまいります。

皆様に新鮮で湿気らないコンテンツをお届けできるよう努めてまいりますので、今後ともどうぞよろしくお願いたします。

(S. H.)

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. 3 令和 7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

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

BELSORP MAX X HT

NEW

●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

BELSORP MAX X HP

NEW

●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 (CFR21 FDA Part11対応) **NEW**
- 解析ソフトウェアBELMaster (NLDFT/QSDFT/GCMC新カーネル搭載) **NEW**
- 大気に晒したくない材料の吸着評価を実現 (AIRGUARD) **NEW**



		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

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



