

ゲート開閉型吸着挙動を示すゼオライトの合成と  
その特異な吸着メカニズムの解明Synthesis of Zeolites Showing Gate-Opening Adsorption Performance and  
Elucidation of the Unique Adsorption Mechanism樋口 雄斗\*  
Yuto Higuchi

## 1. はじめに

本研究では、ゼオライト結晶転換法を用いることでCO<sub>2</sub>吸着・分離能に優れたゼオライトの簡易合成に取り組んだ。その結晶転換過程で得られたGME型ならびにPHI型ゼオライトは、ある閾圧力でCO<sub>2</sub>の吸着量がステップ状に増加する特異なガス吸着挙動（ゲート開閉型吸着）を示した。このようなガス吸着挙動は金属有機構造体とよばれる構造柔軟性を有する多孔質材料で発現することがこれまで報告されていた。一方で、ゼオライトは無機骨格であるため金属有機構造体と比較して結晶構造がリジッドであり、このような特異なガス吸着挙動が発現しないことが一般的である。そこで、本研究ではゼオライト合成に加えて、ゼオライトが示したゲート開閉型のガス吸着メカニズムの解明に取り組んだ。

## 2. 主な研究成果

2.1 有機構造規定剤 (OSDA) / 種結晶フリーでの FAU 型から  
CHA 型ゼオライトへの水蒸気供給直接転換

CHA型ゼオライト（以下CHA）は3.8 Å × 3.8 Åの8員環小細孔を有することからCO<sub>2</sub>（3.3 Å）とCH<sub>4</sub>（3.8 Å）の分離等に有望である。本研究では、高価かつ高環境負荷のOSDAやCHA種結晶を用いずに、出発原料にH<sup>+</sup>-FAU型ゼオライト（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.5）（以下FAU）と水酸化カリウムの2種のみを用いて、CHAへの水蒸気供給直接結晶転換を検討した。その結果、原料割合、合成温度・時間を制御することに

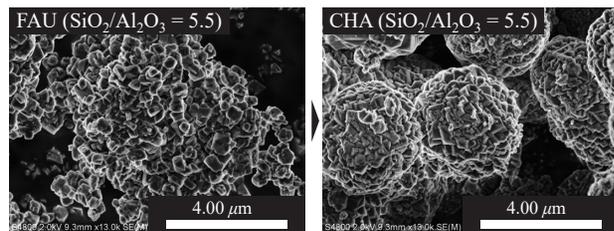


Fig. 1 FE-SEM images of FAU zeolite as a raw material and CHA zeolite synthesized using the FAU zeolite

2024年9月27日受付  
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)

Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering,  
Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University  
(3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, Japan)

\* 連絡先 yhiguchi@kansai-u.ac.jp

より、従来と同等のCO<sub>2</sub>吸着能を有するCHAを合成可能であることを見出した。また、得られたCHA粒子は、既報の立方体や円盤状の粒子形態ではなく、均一な球状粒子であり、その1次粒子は原料であるFAU粒子由来であった（Fig. 1）。水蒸気下での結晶転換ではFAUの1次粒子表面が溶解した後、1次粒子同士が凝集・結合しながらCHA結晶構造への転換ならびに球状粒子が形成されることが明らかとなった。

## 2.2 OSDA/種結晶フリーでの FAU 型から GME 型ゼオライトへの水蒸気供給直接転換

金属水酸化物として水酸化ナトリウムを使用することにより、水蒸気下においてFAUからGME型ゼオライト（以下、GME）への直接結晶転換が可能であることを見出した。FAUからGMEへの結晶転換に伴い、FAUの1次粒子同士が凝集・結合しながらGMEの結晶構造を有する六角柱の粒子が生成する過程を観察することができた。また、FAU-GME結晶転換過程ではゼオライト骨格外への脱Al原子は確認されず、原料FAU中のSi-O結合が開裂した後、再度骨格外に出たSiを骨格内に取り込みながらGMEの結晶構造に転換することが示唆された（Fig. 2）。

2.3 OSDA/種結晶フリーでの FAU 型から PHI 型ならびに  
CHA/PHI 複合ゼオライトへの水蒸気供給直接転換

2.1, 2.2では、最終生成ゼオライト骨格が原料として用いる金属水酸化物中の金属カチオン種に依存することが明らかとなった。そこで、Na<sup>+</sup>-FAU（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.5）と水酸化カリウムを使用することによる異種骨格複合ゼオライトの合成を検討した。その結果、結晶転換過程においてFAUからCHA, PHI, ANAへと骨格密度の高いより安定なゼオライト結晶相に転換していくことが確認でき、加熱温度ならびに加熱時間を制御することでCHAとPHIの2種の骨格がintergrowthし

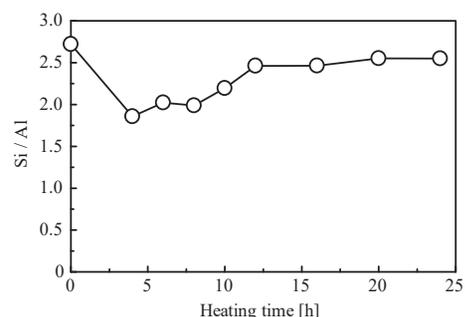


Fig. 2 Change of Si/Al ratio of the products in the interzeolite transformation process from FAU to GME

たゼオライト骨格を得ることができた。さらに、Cs<sup>+</sup>にイオン交換したCs<sup>+</sup>-PHIではP<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 8 kPa (at 298 K)付近においてCO<sub>2</sub>の吸着量が急激に増加する、いわゆるゲート開閉型の吸着挙動を示すことが確認できた。また、PHIのユニットセル当たりのCO<sub>2</sub>吸着分子数を計算することで、Cs<sup>+</sup>-PHIではCO<sub>2</sub>の圧力の増加に伴い細孔内のCs<sup>+</sup>の位置が変化することが示唆された。

#### 2.4 GMEのゲート開閉型CO<sub>2</sub>吸着メカニズム

2.2で得られたNa<sup>+</sup>-GMEはCO<sub>2</sub>を吸着させた際にP<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 18 kPa (at 298 K)においてステップ状に吸着量が増加する特異な挙動を示した。そこで、このNa<sup>+</sup>-GMEが示したステップ状のCO<sub>2</sub>吸着挙動のメカニズムの解明に取り組んだ。Na<sup>+</sup>-GMEをLi<sup>+</sup>ならびにK<sup>+</sup>にイオン交換した場合にはI型のCO<sub>2</sub>吸着等温線を示し、またK<sup>+</sup>-GMEを再度Na<sup>+</sup>にイオン交換した場合ステップ状の吸着挙動が再発現した。これらの結果より、GME骨格内でのNa<sup>+</sup>の存在がステップ状のCO<sub>2</sub>吸着挙動に影響を与えていることが明らかとなった。そこで、CO<sub>2</sub>吸着時の結晶構造を確認するために、CO<sub>2</sub>吸着過程での*in situ* PXRD測定を行った。その結果、Na<sup>+</sup>-GMEのみが細孔内吸着水の脱離過程ならびにCO<sub>2</sub>吸着過程において回折パターンが変化することが確認できた。この結果と、GME骨格の観点からNa<sup>+</sup>-GMEではCO<sub>2</sub>吸着時に細孔内でのNa<sup>+</sup>の位置が変化していることが示唆された。そこで、GME骨格内に5つのカチオンサイトを仮定し、1段階目と2段階目の等温線からユニットセルならびにカチオンあたりのCO<sub>2</sub>吸着分子数を計算した。その結果、Na<sup>+</sup>-GMEでは、CO<sub>2</sub>がストレートチャンネル内のNa<sup>+</sup>に吸着(1段階目)した後、CO<sub>2</sub>圧力の増加に伴いNa<sup>+</sup>がGMEケージ入口付近から移動することによって、GMEケージ内にCO<sub>2</sub>が吸着(2段階目)したと考えられる。すなわち、Na<sup>+</sup>-GMEが示すCO<sub>2</sub>吸着挙動はカチオンの移動によるゲート開閉型の吸着挙動であることが示唆された (Fig. 3)。

#### 2.5 CHA/PHIならびにPHIが示すゲート開閉型CO<sub>2</sub>吸着メカニズムとその吸着挙動の制御

Cs<sup>+</sup>にイオン交換したCs<sup>+</sup>-CHA/PHIならびにCs<sup>+</sup>-PHIが示したステップ状のCO<sub>2</sub>吸着メカニズムを解明するために、CO<sub>2</sub>吸着過程での*in situ* PXRD測定を行った。その結果、CO<sub>2</sub>吸着前後で結晶構造が変化することが明らかとなり、加えて骨格内にCO<sub>2</sub>などのゲスト分子を吸着した際にPHIの結晶構造が維持されることが確認できた。また、Cs<sup>+</sup>-CHA/PHIならびにCs<sup>+</sup>-PHIに対してCO<sub>2</sub>の繰り返し吸脱着測定を行った。その結果、Cs<sup>+</sup>-PHIでは2cycle目でステップ状のCO<sub>2</sub>吸着挙動を発現しなかったのに対して、Cs<sup>+</sup>-CHA/PHIでは2cycle目以降でもステップ状のCO<sub>2</sub>吸着挙動を可逆的に発現した。この結果より、ゼオライト骨格同士の複合化によってゲート開閉型CO<sub>2</sub>吸着挙動を可逆的に生じさせることが可能であることが明らかとなった。そこで、ゼオライト骨格の複合化がCO<sub>2</sub>吸着挙動に与える影響を明らかにするために、CO<sub>2</sub>吸着過程でのFT-IR分析を行った。その結果、CO<sub>2</sub>はCHA骨格側に吸着した後、CO<sub>2</sub>圧力の増加に伴いPHI骨格側にも吸着することが示唆された。また、<sup>27</sup>Al MQ-MASならびに<sup>133</sup>Cs MAS NMR測定の結果、CHA/PHIは単体のCHAならびにPHIと比較して異なる骨格内Al分布を示し、またCs<sup>+</sup>はCHAとPHIの共晶界面付近に存在することが明らかとなった。また、金属有機構造体のゲート開閉型吸着に伴う自由エネルギー変化の計算などに用いられているOsmotic ensembleの仮定のもと、PHI構造の不安定化(ΔF<sub>host</sub>)を計算した。その結果、単体のPHIと比較してCHA/PHI骨格内でのPHI構造のΔF<sub>host</sub>は小さいことが明らかとなり、ゼオライト骨格同士の複合化によってPHIの結晶構造が可逆的に変化

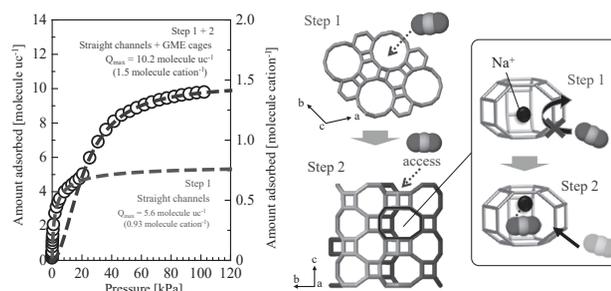


Fig. 3 Left: CO<sub>2</sub> adsorption isotherm (298 K) of Na<sup>+</sup>-GME analyzed using Langmuir-Freundlich equation, Right: CO<sub>2</sub> adsorption mechanism in Na<sup>+</sup>-GME

しやすいことが明らかとなった。以上の結果より、PHI骨格はCHA骨格と複合化することでAl分布やCs<sup>+</sup>の位置が変化し、可逆的なゲート開閉型CO<sub>2</sub>吸脱着挙動を示すことが明らかとなった。

### 3. 今後の展望

本研究では、ゼオライト結晶転換法により合成したGMEならびにPHIが示したCO<sub>2</sub>に対するゲート開閉型のCO<sub>2</sub>吸着機構ならびにCHAとPHIの2種のゼオライトの複合化によるCO<sub>2</sub>吸着挙動の制御の可能性を明らかにした。ただし、より詳細なCO<sub>2</sub>吸着メカニズムを獲得するために、CO<sub>2</sub>吸着過程での細孔内カチオンの位置をNMRで追跡する必要がある。また、これらのゲート開閉型吸着挙動を示すゼオライトを圧力スイング吸着プロセスで実際に使用することができるかを検証することが今後重要となる。

### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始多大なるご指導ならびにご鞭撻を賜りました関西大学環境都市工学部エネルギー環境・化学工学科 田中俊輔 教授には心より御礼申し上げます。

### 文献リスト

- [1] Y. Higuchi, S. Miyagawa, S. Tanaka, OSDA-free and steam-assisted synthesis of PHI type zeolite showing a unique CO<sub>2</sub> adsorption behaviour, CrystEngComm 24 (2022) 3859–3864.
- [2] Y. Higuchi, S. Tanaka, Interzeolite transformation from H<sup>+</sup>-type FAU zeolite into pure CHA zeolite via OSDA/seeds-free and steam-assisted conversion process, Microporous Mesoporous Mater. 354 (2023) 112550.
- [3] Y. Higuchi, S. Miyagawa, Y. Oumi, S. Inagaki, S. Tanaka, CO<sub>2</sub>-induced gate-opening adsorption on a chabazite/phillipsite composite zeolite transformed from a faujasite zeolite using organic structure-directing agent-free steam-assisted conversion, ACS Appl. Mater. Interfaces 15 (2023) 38463–38473.

(学位取得は2024年3月, 関西大学)

### 〈著者紹介〉



2024年3月関西大学大学院理工学研究科総合理工学専攻1年短縮修了, 博士(工学)。2024年4月より関西大学環境都市工学部エネルギー環境・化学工学科に助教として着任。2022年5月~2023年3月JST SPRINGスカラシップ研究学生, 2023年4月~2024年3月日本学術振興会特別研究員DC2。専門: 化学工学, 多孔質材料の合成・形態制御, 吸着分離