

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05499

研究課題名(和文)放射光を利用したイオン交換ゼオライト系の遠赤外領域その場観察と解析法としての確立

研究課題名(英文) In situ observation of the states of ions exchanged in zeolites through the measurement of far-infrared spectra utilizing synchrotron radiation apparatus and its establishment for the analysis method

研究代表者

黒田 泰重 (Kuroda, Yasushige)

岡山大学・自然科学学域・特任教授

研究者番号：40116455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：地殻中に多量に存在する元素(Si, Al, O, Ca)から構成される固体無機化合物であるカルシウムイオン交換A型ゼオライト：CaAと略記を用いて、室温・低圧(～5000 ppm程度)の条件下で二酸化炭素を高効率・高選択的(世界一の性能を示す)吸着現象を見出した。この現象に関わる交換されたカルシウムイオンのイオン交換サイトについて遠赤外線吸収スペクトル測定と計算化学的手法を組み合わせることによってCaA型ゼオライト中に形成される特異な吸着サイトの状態を世界で初めて明らかにした。また、室温で見出されたゼオライトによる新奇なXe化合物形成の解明をめざして可視-紫外領域の分光法による研究も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼオライトを用いた特異反応場の創出は種々の物質の特異吸着や活性化のための触媒開発の本質解明のために極めて重要な研究である。本研究では地球温暖化防止のためのCO₂などの高効率で高選択な吸着および分離をめざした物質開発とその要因の解明を、SPring-8の放射光を利用した研究により行った。その結果、極めて重要な情報を得ることに成功し、王立協会国際誌のバックカバーとして採用され、多くの研究者などから注目される内容となり、学術的にも意義深い内容である。さらに、この成果は、地球温暖化防止のためのゼオライト利用の可能性を切り開く重要な研究となるものと期待でき、企業との共同研究としてもスタートしている。

研究成果の概要(英文)：Zeolite is an inorganic material made up by elements such as Si, Al, O, and Ca which exist in large amounts in the earth-crust. In this work, it was clarified that one of zeolites exchanged with calcium ions exhibits prominent adsorption and separation nature for CO₂ under the conditions of RT and even in the lower pressure region less than 5000 ppm. The active site for this phenomenon is elucidated by combining far-IR measurement with calculation method. This research was selected as a back cover paper in J. Mater. Chem. A published by RSC (IF=12.732). We also found the formation of prominent Xe compound with the Ag⁺ ion exchanged in MFI-type zeolite even at RT. This phenomenon was also examined by combining various types of spectroscopic methods with calculation method.

研究分野：無機化学

キーワード：ゼオライト 遠赤外線領域の測定 放射光 in situ測定 DFT計算法

1. 研究開始当初の背景

シリカ・アルミナの一種であるゼオライトはよく知られている物質であり、応用面での使用も多岐にわたる。しかし、ゼオライトが創り出す不思議で特異な反応場について、その創出される要因については、現在でも明らかにされているとは言い難い状況である。我々は、ゼオライトを用いることによって創り出される交換イオンの新奇な電子状態やゼオライトの構造特性がもたらす特異な吸着特性に興味をもち研究を行っている。特に、ゼオライト場によって創出された交換イオンの新奇な電子状態や交換イオンによる吸着質の活性化現象、特異吸着現象を明らかにし、得られた知見を物質開発へとフィードバックすることをめざしている。ここでは、新奇な CO₂ および Xe 吸着現象や N₂O の活性化現象解明をめざして、遠赤外線や可視 - 紫外領域の分光法による研究を行った。たとえば、CaA 型ゼオライトが室温、~5000 ppm 低圧力下で CO₂ を高効率かつ高選択的に吸着する現象を見出した。この吸着現象の解明のために、当初、¹³C-MNMR 法により吸着 CO₂ の状態を解析しようとしたが、化学シフトの変化量が少なく、その解析には成功しなかった。そこで、1980 から 1990 年代に、大気条件で盛んに研究がなされていた遠赤外線 (far-IR) 領域の測定に注目した。吸着系でこの測定法があまり興味をもたれない理由の一つは、真空中での測定がネックになっていると考える。そこで、この研究では、in situ 条件下での far-IR 測定法の有用性を明らかにしようとした。また、Cu⁺ や Ag⁺ と Xe が室温でさえ相互作用する現象を見出し、その系の特異性を種々の分光手法により明らかにすることをめざした。

2. 研究の目的

放射光を利用した far-IR 領域の振動スペクトル測定は、通常の約 100 倍の光源の明るさにより感度が高く、しかも分解能の高い実験が可能であるため、大変魅力的であるにもかかわらず、日本ではほとんどなされていない。しかも、目的とする系では真空熱処理が必要なことと使用する窓板(ポリエチレン: PE と略記)の耐熱性やリークの問題があるため、この領域の真空条件下でのその場観察測定は世界的にも例がない。本研究では固体表面原子と担持された金属やイオンとの間および固体表面上の金属イオンと吸着(反応)分子との間の相互作用についての情報を得るために、世界でも例のない[1]放射光利用による、in situ 条件下での遠赤外線吸収スペクトル測定法という新しい研究手法開発に挑戦した。さらに、[2]この新手法を吸着・触媒系へ適用し、触媒・吸着材の活性点である金属クラスターや交換イオンなどの活性サイト周りの結合状態に関する知見を得ることをめざした。このようにして得られた知見を計算化学的手法と組み合わせることによって、活性サイトの状態解明や活性サイト上における分子(反応物)との相互作用(活性化過程)を明らかにし、新物質合成や触媒・吸着物質のデザイン・合成への展開を図ることが目的である。特に、今回、我々が見いだした、ゼオライトサブナノ空間中の原子・イオンを極限反応場とした、室温、5000 ppm 程度の低濃度条件下で CO₂ 固定と試料の容易な再生および CO₂ の活性化の化学に挑戦し、ゼオライトサブナノ空間中の原子・イオンを極限反応場とした CO₂ に対する吸着特性の解明とその結果を考慮することによる高機能な物質デザインをめざした研究を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

¹³C- および Xe-NMR, Far-IR, Mid-IR, XAFS, UV-Vis 拡散反射スペクトルなどの分光化学的手法を用いた測定実験、吸着量や吸着熱測定実験および破過曲線測定実験から得られたデータと計算化学的手法を用いた解析結果を組み合わせる事によって、現象を総合的に検討した。

4. 研究成果

(1) ゼオライトによる室温での画期的な CO₂ 吸着材の発見: 吸着測定と吸着サイトの解明¹⁾

吸着特異性の発現の発見 - 吸着等温線

CO₂ 吸着に関しては、ゼオライトの細孔サイズが CO₂ の分子サイズに近く、且つ、吸着活性点の数が多いと予想される Si/Al の値が 1 である A 型のゼオライトに注目して行った。純粋な CO₂ の 0 から 100 Torr 程度の圧力領域について、三種類の A 型ゼオライト試料[NaCaA-85, NaCaA-65, CaA-78 (市販品): 最後の数字はイオン交換量を意味する]への 298 K における CO₂ 吸着等温線の測定結果を図 1 に示した。この際、総ての試料は、予め 723 K で真空排気して、ゼオライト中の水分等を除去した。その後、298 K で平衡圧 100 Torr 程度まで CO₂ の吸着等温線(一次)を測定し、続いて 298 K で再度真空排気することによって物理吸着した CO₂ を脱離させた。その後、298 K で平衡圧 100 Torr 程度まで CO₂ の吸着等温線(二次)を測定した。一次と二次の吸着等温線の吸着量の差が試料に不可逆吸着された CO₂ 量に対応する。まず、試料 NaCaA-85(NaA 型ゼオライト試料を Ca²⁺ イオンで 85% イオン交換させた試料)について、吸着等温線に注目する。この系では初期の立ち上がり著しく大きく、0.004 Torr 付近に吸着量が急激に増加する(ステップ出現)領域が存在し、0.01 Torr 付近で吸着量が約 16.8 cm³ g⁻¹ (0.75 mmol g⁻¹) の値を示し

た。この現象はゼオライト系としては極めて特異な現象である。ちなみに、我々が以前研究した BaMFI (Ba²⁺ でイオン交換した MFI 型ゼオライト) 試料を用いた場合、その程度の吸着量を得るためには、0.15 Torr 程度の平衡圧が必要であった(もちろん、低圧部のステップは観測されない)。²⁾ NaCaA-85 について、その後、圧力約 0.3 Torr (約 400 ppm に対応) で約 40 cm³ g⁻¹ (1.8 mmol g⁻¹: CO₂/Ca²⁺ = 0.59) の吸着量となる。さらに、圧力約 3.8 Torr (約 5000 ppm に対応) で 72 cm³ g⁻¹ 程度(3.2 mmol g⁻¹) の値を示す。これらの値はこれまでに多くの報告がなされている 5A タイプのゼオライト(CaA 型ゼオライト)による吸着量をはるかに凌駕する値である。さらに、100 Torr 程度の圧力下でもこれまでに報告されている CaA 型の試料が示す吸着量よりも多い。また、5000 ppm 程度の濃度での吸着量は、これまでに 5000 ppm の分圧下で世界一の CO₂ 吸着能を有する Zn 錯体で得られた値よりも多い。³⁾ 次に、NaCaA-85 試料の吸着特異性を確認するために、イオン交換量の少ない NaCaA-65 試料および市販の CaA-78 試料について吸着量測定実験を行った(図 1)。これらの図からわかるように、イオン交換量が少ない NaCaA-65 試料では 0.004 Torr 付近の吸着量の急激に増加する領域がほとんど確認されず、0.01 Torr 付近で吸着量が約 6 cm³ g⁻¹ (0.27 mmol g⁻¹) の値を示し、約 0.3 Torr でも吸着量は 28 cm³ g⁻¹ (1.3 mmol g⁻¹) 程度である。5000 ppm 領域で 63 cm³ g⁻¹ 程度(2.8 mmol g⁻¹) の値を示した。さらに、100 Torr 付近の吸着量も NaCaA-85 が示す吸着量よりも少ない(図 1)。また、一次吸着と二次吸着の吸着量の差も NaCaA-85 試料が与える不可逆吸着量よりもはるかに少ない(図 1d)。さらに、市販の CaA-78 試料は、0.004 Torr 付近の吸着量の急激な増加は全く確認されず、低圧領域での吸着量は極めて少量である。また、一次と二次の吸着等温線はほぼ同じ吸着量を示す(図 1d)。即ち、この試料には不可逆吸着種は存在しない。以上述べたように NaCaA-85 試料の 0.01 Torr から 3.8 Torr (おおよそ 0 から 5000 ppm) 付近で観測された吸着現象はゼオライト系の吸着では極めて特異な吸着挙動である。ここで、今までの CO₂ 吸着の典型的な実験結果を比較しておく。データの比較は塩基性液体を用いた化学吸着系や高温での固体との反応系を除く主として物理吸着に近い現象を取り扱ったものであり、実験データが比較的多く存在する 400 ppm で報告されている値を棒グラフで比較した(図 2)。これらの中で吸着量が多い試料は、アミンで表面修飾した MOF 類 [図では en-Mg₂(dobpdc) と mmen-Mg₂(dobpdc) で表記してある] がほとんどであり、^{4,5)} その他の試料としては生体水素活性化現象を模倣した錯体系 [Zn(ZnO₂CCH₃)₄(bibta)₃ と表記]、³⁾ ゼオライトなどの無機化合物系である。^{6,7)} 我々が行った研究は NaCaA-85 試料を用いた A 型ゼオライト系であり、これまで報告されたゼオライト系の中では最も吸着量が多いことも明らかである。また、本系は、我々が知る限り、5000 ppm では、世界一の吸着特性を示す試料である。

本系への far-IR (遠赤外線) 領域の測定法の適用と吸着モデルの構築

前述した実験結果(吸着特異性)を説明できる“吸着モデル”を構築する情報を得るための実験として、1 項(研究開始当初の背景)の欄で述べたように、far-IR 測定が有効であると判断した。我々がその領域に着目したのは、以下の領域にゼオライト骨格に関連する吸収バンドが出現すると期待できることによる。なお、以下に示した T で表した元素は骨格を形成している Si または Al 元素である。

The following approximate classification of zeolite framework modes can be assigned:

- (a) Region 1200–950 cm⁻¹ ν_{as} (T–O–T) stretching with dominant Si–O displacements,
- (b) Region 850–650 cm⁻¹ ν_{s,as} (T–O–T) stretching with Si–O dominance in the range 850–750 cm⁻¹ and Al–O dominance in the range 750–650 cm⁻¹,
- (c) Region 650–550 cm⁻¹ ν_s (T–O–T) stretching + δ(OTO) bending,
- (d) Region 500–420 cm⁻¹ δ(OTO) bending mostly in-phase with respect to TOT bridges,
- (e) Region 420–300 cm⁻¹ δ(OTO) bending + ν(TO) stretching, and
- (f) Region < 300 cm⁻¹ δ(TOT) bending and torsional modes, together with the extra-framework vibrations originated from the cation-oxygen vibration: ν(O_L–Mⁿ⁺) stretching modes.

これらの領域の中の、特に、交換イオンとゼオライトの骨格を構成する酸素原子との相互作用についての情報が入手可能な 300 cm⁻¹ 以下の領域(上述した f に対応)に出現するバンドに注目した。

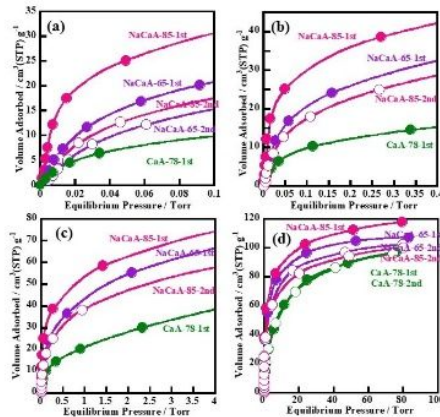


図 1. Adsorption isotherms of CO₂ observed for various samples: (a) pressure range between (a) 0–0.1 Torr; (b) 0–0.4 Torr; (c) 0–4 Torr; (d) 0–100 Torr.

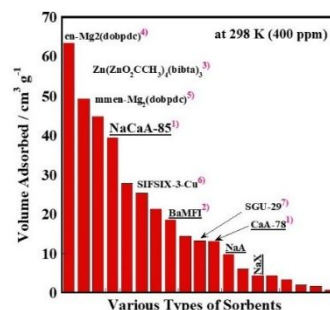


図 2. Comparison of the adsorbed amounts of CO₂ on various samples which are observed under the conditions of equilibrium pressure of 400 ppm level and at 298 K. The numbers represented by red color in superscript correspond to the references given in the text.

なお、この研究では far-IR 領域の測定は SPring-8 で行った。まず、NaCaA-85 試料を 723 K で真空排気し、室温で far-IR 領域の測定を行った。その後、室温で CO₂ を約 10 Torr の平衡圧で吸着させ、続いて室温で真空排気をした。その後、423 K で再排気した試料についての測定も行った。その領域のスペクトルを図 3 に示す。この図から 350 ~ 100 cm⁻¹ 領域で観測されるスペクトルに明瞭な変化がみられることがわかる。まず、723 K 処理後の試料で(測定は室温)、この領域に観測されるバンド(266 および 240 cm⁻¹)はイオン交換された金属イオンと骨格酸素(O_L)との相互作用、即ち、(O_L - Ca²⁺)間に形成された結合の振動モードに帰属される。二種類のバンドの存在は少なくとも二種類の(O_L - Ca²⁺)結合の存在を示す。その後の CO₂ 吸着によりそれぞれのバンド強度が減少し、新しいバンドが 225 と 203 cm⁻¹ 観測されるので、266 および 240 cm⁻¹ のバンドはそれぞれ 225 と 203 cm⁻¹ にシフトしたと解釈できる。その後、室温排気するとわずかにスペクトル強度が変化したように見えるけれども、各吸収バンドはそれぞれ明瞭に検出できるので、225 と 203 cm⁻¹ ヘシフトしたそれぞれのバンドは不可逆吸着した CO₂ によって(O_L - Ca²⁺)の振動波数が変化したことよると解釈することは妥当である。まず、我々は 266 および 240 cm⁻¹ のバンドをそれぞれ 8MR(ゼオライト骨格をなす 8 員環: membered ring, MR) および 6MR にイオン交換された Ca²⁺ イオンと O_L とのモードに帰属した。それらのサイトにイオン交換した Ca²⁺ イオンに吸着された CO₂ 種が同時にピン留めされるため、それぞれの Ca²⁺ - O_L 振動が同時に低波数側にシフトした結果であると解釈した: 図 4。もちろん、423 K で再度真空排気するとスペクトルは 723 K で処理した試料のスペクトルと一致するので、強く吸着した CO₂ 種は脱離され、元のイオン交換状態に戻ったことは明らかである。これらの解釈を確かめるために、このモデルにより遠赤外線領域のバンド変化を DFT 計算により求めた CO₂ 吸着前後の実験結果と計算結果の比較を図 5 に示した。また、変化の様子を良く認識できるように、吸着前後の差スペクトルとして示した: 図 6。この図からわかるように、実験と計算結果の一致は極めてよいと判断でき、本系における吸着特異現象のモデルは支持されると結論した。また、423 K で真空排気処理することによって、スペクトルは完全に元に戻ることも明らかであり、CO₂ 吸着後の試料は 423 K 真空排気で再生することができる。この試料の far-IR 領域のスペクトルの特徴がよくわかるように、比較として、市販の CaA-78 試料について、この領域の

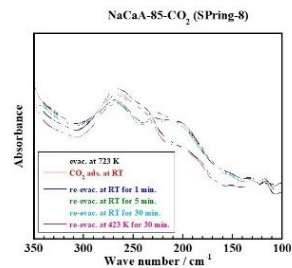


図 3. Changes in far-IR spectra before and after CO₂ adsorption at RT and successive evacuation stages at 300 and 423 K. This figure is magnified in the range between 350 and 100 cm⁻¹.

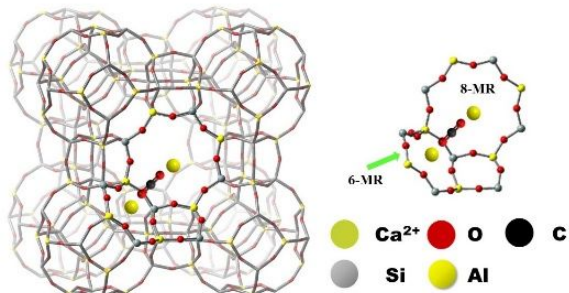


図 4. Adsorption model of CO₂ in A-type zeolite; a CO₂ molecule is simultaneously pinned by two types of exchanged Ca²⁺ ions positioned on 8-MR and 6-MR, respectively.

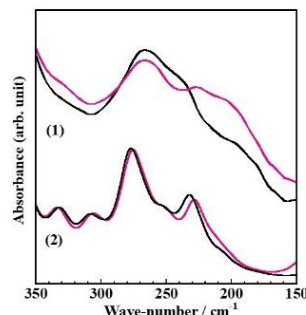


図 5. Comparison in spectrum: (1) experimental data, (2) calculated data. Black and red lines correspond to before and after CO₂ adsorption, respectively.

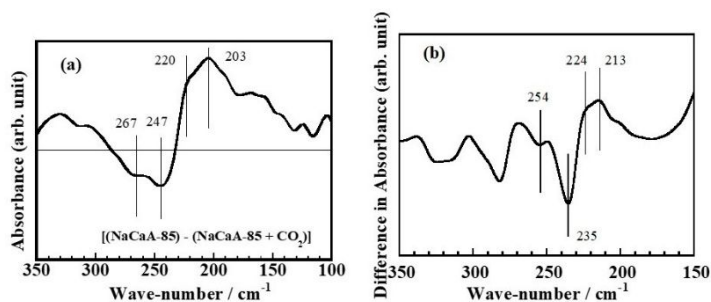


図 6. The difference in Far-IR spectra measured in SPring-8 and calculated ones; (a) experimental spectrum, (b) calculated spectrum based on the model shown in Figure 4.

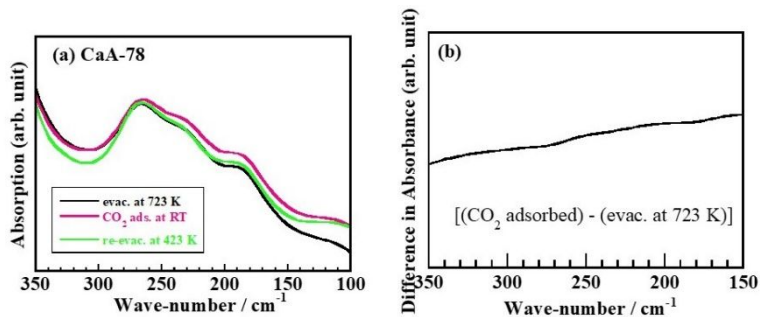


図 7. Change in far-IR spectrum of CaA-78 measured in SPring-8; (a) experimental data, (b) difference spectra before and after CO₂ adsorption at RT.

試料について、この領域の

ペクトルと吸着前後の差スペクトルを示した：図 7. この市販の CaA-78 試料では(Ca²⁺ - O_L)種によるバンドは CO₂ 吸着過程でほとんど変化しないので, CO₂ との特異な吸着は生じないことは明らかであり, 図 1 に示した吸着等温線のデータなどとの対応は極めて良い. 即ち, NaCaA-85 試料においてのみ, 図 4 で示した特異な吸着形態が成り立つのである.

この吸着モデルに基づけばこの系では, CO₂ は他の気体との吸着特性が異なることが期待される. 特に, 大気中に多量に存在する窒素や酸素, 分子の大きさ等の特性が類似するメタンなどの種々の気体存在下で吸着特性を確かめた. その結果を図 8 に示した. この結果からもこの系での CO₂ 特異吸着が明らかであり, 提案モデルの証明にもなると考える.

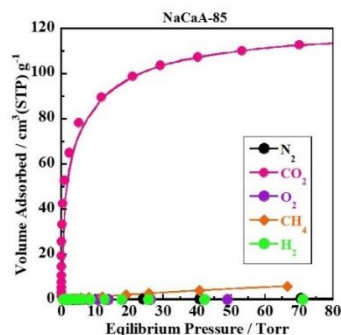


図 8. Adsorption isotherms of various gases on NaCaA-85 measured at 298 K.

(2) ゼオライトによる室温での金属イオンと Xe との新奇化合物形成

Ag⁺イオン交換 MFI 型ゼオライト(AgMFI)を用いた実験で, この試料が 298 K で Xe を吸着する現象を見出した：図 9. その要因は MFI 中における Ag⁺と Xe との間で結合が形成されることを明らかにした. その結合は Xe 5p(HOMO)から Ag(I) 5s(LUMO)への 供与が起こることによって形成されることを明らかにした：図 10. この特異性を利用することによって, Xe と Kr との分離の可能性を期待し, 種々の気体について, 吸着等温線の測定 (298 K) を行った. その結果を図 11 に示す. このデータに基づいて, 室温での Xe と Kr の分離にも成功した.

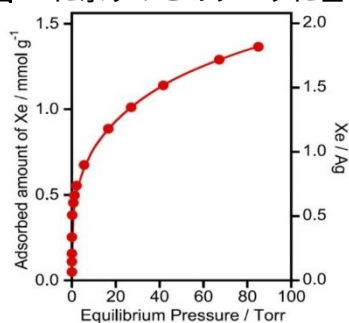


図 9. Xe adsorption isotherms for the AgMFI sample at 298 K.

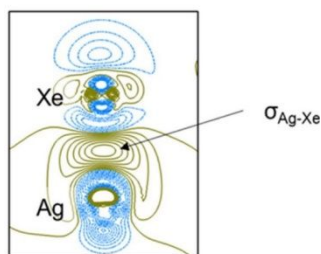


図 10. Isodensity plots of the electron density difference between the Ag⁺-Xe species and the fragments (Ag⁺ and Xe) observed in the 10 membered ring of the MFI-type zeolite model.

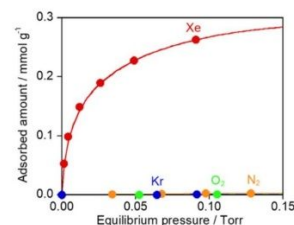
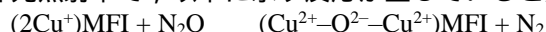


図 11. Adsorption isotherms of Xe, Kr, N₂, and O₂ for the AgMFI sample at 298 K.

(3) 光照射によるゼオライトによる N₂O 分子の分解実験

Cu⁺イオン交換 MFI 型ゼオライト(CuMFI)を用いて, 化学的に安定で不活性な N₂O 分子の光分解実験を行い, 室温での N₂O の分解に成功した. この実験では, CuMFI 試料中に far-IR 測定により, 227 cm⁻¹ に Cu²⁺-O²⁻-Cu²⁺種による吸収バンドが出現することから, その事実を明らかにした. 即ち, 紫外光照射下で, 以下に示す反応が生じていると解釈できる.



References

- 1) A. Oda, S. Hiraki, E. Harada, I. Kobayashi, T. Ohkubo, Y. Ikemoto, T. Moriwaki and Y. Kuroda, *J. Mater. Chem. A*, 9, 7531–7545 (2021).
- 2) A. Itadani, A. Oda, H. Torigoe, T. Ohkubo, M. Sato, H. Kobayashi and Y. Kuroda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 8821–8833 (2016).
- 3) C. E. Bien, K. K. Chen, S.-C. Chien, B. R. Reiner, L.-C. Lin, C. R. Wade and W. S. Winston Ho, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 12662–12666 (2018).
- 4) M. Kang, D. W. Kang and C. S. Hong, *Dalton Trans.*, 48, 2263–2270 (2019).
- 5) T. M. Macdonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong, and J. R. Long, Capture of Carbon Dioxide from Air and Flue Gas in the Alkylamine-Appended Metal–Organic Framework mmen-Mg₂(dobpdc), *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7056-7065 (2012).
- 6) O. Shekha, Y. Belmabkhout, Z. Chen, V. Guillerm, A. Cairns, K. Adil and M. Eddaoudi, *Nature Commun.*, 5, 4228 (2014).
- 7) S. J. Datta, C. Khumnoon, Z. H. Lee, W. K. Moon, S. Docao, T. H. Nguyen, I. C. Hwang, D. Moon, P. Oleynikov, O. Terasaki, K. B. Yoon, *Science*, 350 (6258), 302–306 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 A. Oda, T. Nanjo, T. Ohkubo, Y. Kuroda	4. 巻 124
2. 論文標題 Experimental Description of Biomimetic NiII-Superoxo -Bond: Franck-Condon Analyses on Its Vibronically-Resolved Spectrum	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 11544-11557
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c02841	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 A. Oda, J. Kumagai, T. Ohkubo, Y. Kuroda	4. 巻 8
2. 論文標題 Low-temperature oxyl transfer to carbon monoxide from ZnII-oxyl site in zeolite catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 319-328
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0qi01112f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 J. Kimura, T. Ohkubo, Y. Nishina, K. Urita and Y. Kuroda	4. 巻 11
2. 論文標題 Adsorption enhancement of nitrogen gas by atomically heterogeneous nanospace of boron nitride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 838-846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra08437a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 A. Oda, J. Kumagai, K. Sawabe, T. Ohkubo, Y. Kuroda, A. Satsuma	4. 巻 125
2. 論文標題 17O-ESR Evidence for Zeolite Matrix Isolation of Square Planar ZnO ₃ Ring Radical with C _{2v} Symmetry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 5136-5145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c01042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Oda, S. Hiraki, E. Harada, I. Kobayashi, T. Ohkubo, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, Y. Kuroda	4. 巻 9
2. 論文標題 Unprecedented CO ₂ adsorption behaviour by 5A-type zeolite discovered in lower pressure region and at 300 K	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7531-7545
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA09944A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Oda, K. Sawabe, T. Ohkubo, and Y. Kuroda	4. 巻 126
2. 論文標題 Identification of a Stable Ozonide Ion Bound to a Single Cadmium Site within the Zeolite Cavity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 261-272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c09277	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Oda, H. Kouzai, K. Sawabe, A. Satsuma, T. Ohkubo, K. Gotoh, and Y. Kuroda	4. 巻 126
2. 論文標題 Orbital Trap of Xenon: Driving Force Distinguishing between Xe and Kr Found at a Single Ag(i) Site in MFI Zeolite at Room Temperature	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 8312-8326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c01515	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 平木英、織田晃、大久保貴広、黒田泰重
2. 発表標題 室温、0~5000 ppm領域でCO ₂ に対して高い吸着特性を示す5A型ゼオライト
3. 学会等名 第33回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 織田 晃, 大久保貴広, 黒田 泰重	4. 発行年 2022年
2. 出版社 (株) エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 15
3. 書名 CO2の分離・回収・貯留の最新技術	

1. 著者名 黒田 泰重	4. 発行年 2022年
2. 出版社 (株) JASCO Report 社	5. 総ページ数 12
3. 書名 JASCO Report	

〔産業財産権〕

〔その他〕

EurekAlert のNewsrelease 6-May-2021に我々の研究成果(J. Mater. Chem. A, 9, 7531, 2021)に関する紹介記事 (http://www.eurekalert.org/multimedia/910176) が, 以下の題目で掲載されている . Zero to hero: Overlooked material could help reduce our carbon footprint

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------