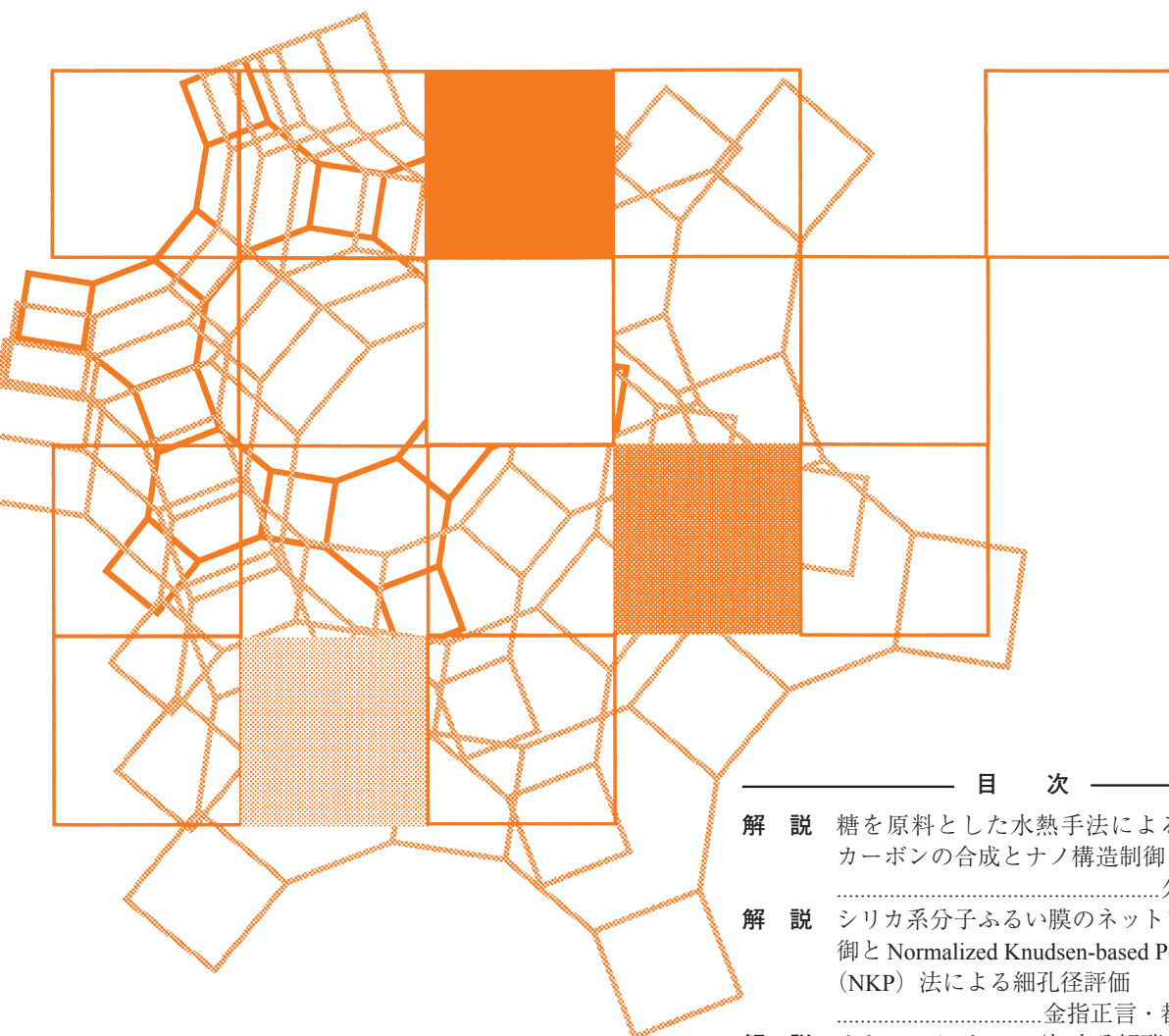


Vol.35
No.1
2018

ゼオライト



目次

解説	糖を原料とした水熱手法による多孔質カーボンの合成とナノ構造制御	久保史織 ... 1
解説	シリカ系分子ふるい膜のネットワーク制御と Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) 法による細孔径評価	金指正言・都留稔了 ...13
解説	オキソバナジウム／加水分解酵素混合触媒による第二級アルコールの動的光学分割：メソポーラスシリカの細孔の活用	赤井周司 ...23
基礎講座（第一回）	ゼオライトとは？	30
受賞者の声		32
ゼオゼオ	オーストラリア留学体験記	池田 歩 ...34
ゼオゼオ	サウジアラビアの KAUST にて研究留学	大宮 尊 ...37

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 解 説 》

糖を原料とした水熱手法による
多孔質カーボンの合成とナノ構造制御

久保史織

果糖やブドウ糖を炭素源とし、水熱手法を利用した多孔質カーボンの合成とナノ構造制御について解説する。水溶媒中での糖の炭素ネットワーク形成過程において、ハードおよびソフトテンプレート法を適用することで、炭素材料に制御された細孔空間を付与することができる。

ハードテンプレート法は、予め合成した無機多孔体の細孔を鋳型とするものであり、その空間内での炭素化と、それに続く無機部の除去過程によりなる。この場合、表面官能基に富む多孔質カーボンが得られるが、構造は無機テンプレートに直接的に依存するため、細孔特性の制御は容易ではない。

一方ソフトテンプレート法は、両親媒性ポリマー等のテンプレートの、水熱条件下における構造のその場形成に基づくため、細孔特性の制御が比較的容易である。テンプレートとしてブロック共重合体を用いることにより、規則ナノ構造を有する多孔質カーボンが合成できる。さらにコロイド粒子の併用により、構造が階層化でき、最大で比表面積 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ または細孔容量 $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ に達する、マイクロメソマクロ三元細孔を有する多孔質カーボンが得られる。ここでは水熱条件の変化により、細孔径や細孔壁厚等の細孔特性の制御も可能である。

キーワード：多孔質カーボン、糖、水熱合成、テンプレート法、規則構造、階層構造、マイクロメソマクロ三元細孔、ナノ構造制御、表面官能基

1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック（CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics）や¹⁾ リチウムイオン電池の負極等²⁾、炭素材料は近年産業界で大きな役割を果たしつつある。CFRPは通常ポリアクリロニトリルを原料として得られ、軽量性および優れた強度と弾性率とを特長とする。エレクトロニクス等の先端分野においても炭素材料の応用が図られており、カーボンナノチューブ等の有する特異なナノ空間と電子状態を利用した応用が期待される。

上述の二次電池や電気化学キャパシタをはじめとする蓄電デバイスとしての炭素材料の利用においては、高容量化や充放電の高速化等による性能の向上が求められており、そこでは炭素材料の多孔化や表面特性の制御が一つの鍵となる^{3,4)}。また当研究室

では、吸着・分離分野において、易脱着性や高選択性等を利用した省エネ・高効率な吸着・分離プロセスの開発を行っており、材料の多孔化や表面特性の制御の重要性を吸着・分離の観点から提唱している^{5,6)}。

特に多孔化においては、上記分野における性能の向上や技術の高度化のニーズを満たすために、比表面積や細孔容量といった基礎的な細孔特性に優れるだけでなく、細孔の形状や連結性、充填密度、細孔壁の厚み、およびそれらの均一性や階層性といった特性がナノレベルで高度に制御された多孔質カーボンを得ることが求められる。

水熱手法は、2000年代初頭に開発された比較的低温（通常 250°C 以下）の水溶媒中での、糖あるいはバイオマスを原料とした炭素材料の新しい合成手法である（英語では、“Hydrothermal Carbonization” と呼ばれる）⁷⁻¹¹⁾。表面官能基に富んだユニークな表面特性を有する炭素材料が、再生可能資源からエネルギー消費の少ない方法で得られる合成手法であり、電気化学や吸着・分離分野をはじめとする産業分野への応用に向けた、材料への機能付与が期待さ

受理日：2017年9月19日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門

E-mail: kubo-shiori@aist.go.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

れる。

本稿では水熱手法で合成される炭素材料に注目し、本材料への制御された細孔空間の付与による多孔質カーボンの合成と、得られる材料の細孔特性およびその制御方法について、筆者らの研究成果を中心に解説する。

2. カーボンの多孔化手法と水熱手法

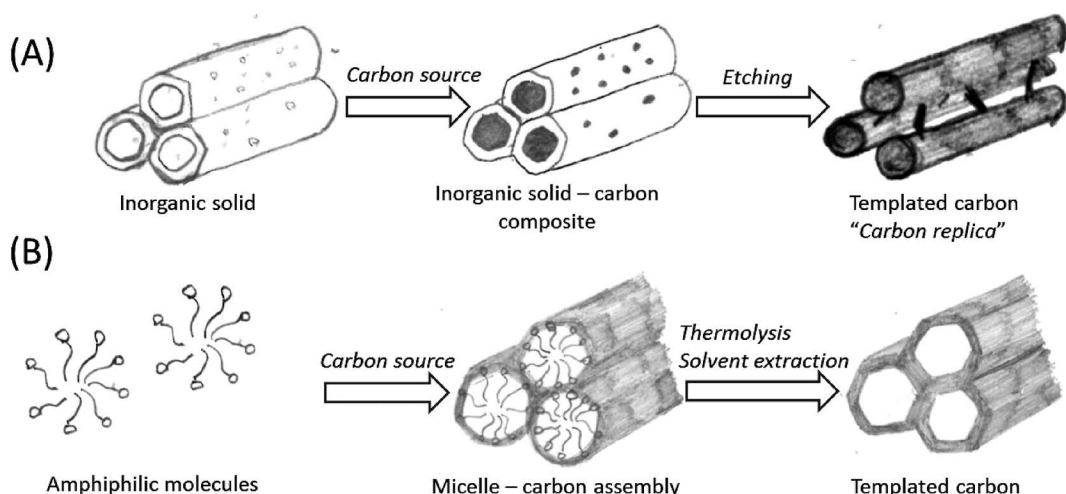
細孔特性の高度に制御された多孔質材料を得るための強力な手法の一つが、テンプレート法である。テンプレート法はハードテンプレート法とソフトテンプレート法の二手法に大別される (Scheme 1)。多孔質カーボン合成におけるハードテンプレート法では、まず予め合成した無機多孔体の細孔内に原料 (炭素源) が含浸される。次に、熱処理等により原料を炭素化させることにより、無機多孔体-カーボン複合体が形成される。その後、強酸または強塩基によるエッチング処理により、複合体から無機部分を選択的に溶解除去することにより、多孔質カーボンが得られる (Scheme 1(A))。ハードテンプレート法で得られる多孔質カーボンは、無機テンプレート細孔構造を型取った構造を有することから、カーボンレプリカとも呼ばれる。

ソフトテンプレート法では一般に、界面活性剤や両親媒性ポリマー等の“柔らかな”分子の集合体と炭素源との相互作用が構造形成に利用される。テンプレートとの相互作用存在下で炭素化が進行し、分

子集合体とカーボンとの複合体が形成される。この複合体から、熱処理や溶媒抽出によりテンプレートが選択的に除去されることにより、多孔質カーボンが得られる (Scheme 1(B))。ソフトテンプレート法はミセルや液晶等の集合体構造を、カーボンの細孔形状にそのまま反映させられることが特徴である。

テンプレート法による多孔質カーボン合成の初期の一例は、Knox らの、メソポーラスシリカビーズをテンプレートとしたメソポーラスカーボンの合成である¹²⁾。Knox らは、フェノールとヘキサミンの溶融物のシリカ細孔内への含浸、および塩基でのエッチングによるシリカ除去により、比表面積 $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ のメソポーラスカーボンビーズを合成した。さらに、本ビーズを液相クロマトグラフィーの担体として利用し、ODS (Octadecyl-Silica) カラムと分離特性を比較している。これ以降、MCM-41 や SBA-15 を代表とする規則性メソポーラスシリカの開発等の影響も受けて、これらのより高度に制御された細孔構造を有する無機多孔体がテンプレートとして利用され、細孔径等の均一性の高い多孔質カーボンが合成されている¹³⁻¹⁵⁾。

さらに、ブロック共重合体とフェノール-ホルムアルデヒド¹⁶⁾、レゾルシノール-ホルムアルデヒド¹⁷⁾ またはフロログルシノール¹⁸⁾ との自己組織化を利用したソフトテンプレート法による多孔質カーボンの合成が発表された。これらは炭素材料に、両親



Scheme 1. Schematic representation of (A) hard templating method and (B) soft templating method.

媒性高分子の高次構造等に由来する高度に制御された細孔構造を付与した先駆的かつ重要な研究である。しかし、用いる炭素源や炭素化手法に起因して、得られる多孔質カーボンの表面は反応性に乏しく、表面の機能化や制御が難しいほか、疎水性が高く、例えば水相での応用の機会が限られるという欠点があった。また、枯渇性資源や、高温での熱処理を利用した資源・エネルギー消費の比較的高い方法であった。

一方、水熱手法は、糖類あるいはバイオマスを炭素源として利用した低温・水溶媒中の比較的マイルドな条件で行われる炭素合成手法であり、含酸素表面官能基に富む炭素材料が得られる。非化石燃料由来の原料を使用し、かつ比較的エネルギー消費の少ない合成手法である。

例えばBergiusらは、石炭の液化をはじめとする高圧下での化学反応の発展に貢献し、1931年にノーベル化学賞を受賞しているが、その中では、泥炭（ピート）を原料とした高圧下における水素合成に関する研究も行われている。水素生成時の副生物として、天然石炭に組成の類似する炭素様物質が見出されており、この知見を元に、水熱手法によりセルロースから炭素様物質が得られた¹⁹⁾。

本炭素合成手法は、2000年代初頭に炭素材料の新しい合成手法として再び注目された⁷⁻¹¹⁾。また、炭素循環サイクルへの水熱合成の導入により、二酸化炭素の固定源であるバイオマスを迅速に炭素に変換し、炭素固定過程を人工的に促進させることで、大気中二酸化炭素を削減する手段としても関心を集めている²⁰⁾。

水熱合成は、通常250℃以下の密閉条件下で水溶媒を用いて行われ、その反応過程は以下の三つのステップに分けられると考えられている²¹⁾：

- ①脱水 (Dehydration)– 主要中間体であるフルフルールまたはヒドロキシメチルフルフルールの生成
- ②重合 (Polymerization)– アルドール縮合等の多様な縮合および重合反応によるポリフランを主骨格とする炭素ネットワークの形成
- ③炭素化 (Carbonization)– 分子間脱水等を伴ったさらなる分子間・分子内縮合

上記①から③よりなるとされるステップを経て、炭素粒子が生成する。その生成機構は、飽和溶解度

以上での核生成と、水溶液中のモノマー消費による核成長からなるLa Merモデルに従うと考えられている²²⁾。

さらに重合過程は、界面が親水基で保護されながら進行する乳化重合と推測される。その結果、ポリフランが炭素-炭素結合等で架橋された構造の主鎖骨格からなり、その末端に含酸素官能基を有するとされる炭素ネットワークが形成され、炭素リッチの中心部と含酸素官能基リッチの表面からなる単分散炭素マイクロ粒子が得られる。

例えば、1 Mのグルコース（ブドウ糖）水溶液を180℃で10時間加熱処理すると、直径約1.5 μm の単分散球状粒子が得られ、その表面には、C=Oや-OH等の官能基が存在する⁸⁾。この特性は、炭素粒子表面の、機能性分子による化学修飾等による更なる機能化に有利である。また、水熱合成で生成した炭素骨格は、不活性雰囲気下での焼成により芳香族化がさらに進行し、例えば900℃付近以上での焼成後に得られる炭素材料は電気伝導性を帯びる。

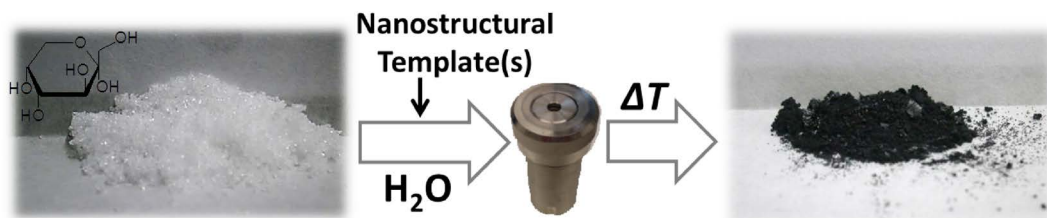
しかしながら、得られる球状粒子の内部には炭素ネットワークが密に発達していると考えられ、実際に、得られる炭素材料の細孔特性は限られる。よって、前述の吸着・分離や電気化学分野をはじめとする種々の応用分野に適用できる炭素材料へと展開するためには、本材料に制御された細孔空間を付与し、細孔径および形状や細孔の壁厚等が、高度に制御された細孔特性を有する多孔質カーボンを得ることが必須である。

そこで筆者らは、水熱手法へのテンプレート法の適用により、表面官能基を有しかつその細孔特性が高度に制御された多孔質カーボンを合成することを目指した (Scheme 2)。以下、糖を炭素源とし、水熱手法を利用した多孔質カーボンの合成を、それぞれハードテンプレート法、ソフトテンプレート法、および二種のテンプレートを同時に用いて行われるデュアルテンプレート法を適用した三つの系に分けて、合成方法と得られる多孔質カーボンの構造およびその制御について解説する。

3. 水熱手法を利用した多孔質カーボンの合成

3.1. 水熱-ハードテンプレート法

ハードテンプレート法では、シリカやアルミナ等の無機多孔体がテンプレートとして使用される²³⁾。



Scheme 2. Schematic representation of synthesis by templating-hydrothermal carbonization route.

テンプレートの細孔内に炭素源または中間体を浸漬させ、後にテンプレートを酸または塩基エッチングで除去する方法により行われる。水熱手法で形成される炭素骨格は、耐酸性・塩基性を有するため、エッチング処理後も炭素骨格は維持される。

ハードテンプレート法による多孔質カーボンの水熱合成における最初の例は、Titiriciらによる、多孔質シリカをテンプレートとしたメソポーラスカーボンの合成である²⁴⁾。そこではまず、水熱条件下におけるハードテンプレート法成功の鍵は、浸漬過程においてテンプレート表面と炭素源や中間体との極性を最適化させること、そしてそれにより、熱力学および濡れ性の観点から炭素源や中間体の浸漬を促進させることである、と仮説が立てられた。これは、両者の極性が合致しない場合には浸漬が十分に進行せず、テンプレートの細孔構造が上手く転写されない、ということの意味している。そこでまず、シリカの表面特性を親水的から疎水的へと段階的に変化させ、それに対する細孔充填の度合いが検証された。

それによると、親水性表面を有するシリカ細孔内へは、炭素源であるグルコースが浸漬するが、中間体（フルフラール）の生成に伴い、中間体がシリカ細孔内を離れ、細孔外で球状マイクロ粒子を形成することが分かった。一方、トリメチルクロロシランを用い、表面シラノール基の約半分をメチル化し、シリカ表面を疎水化すると、浸漬の度合いは向上したが、粒子の表面近傍のみまでしか浸漬せず、その結果シリカ除去後は炭素中空粒子が生成した。

最適な細孔充填は、800℃での焼成により表面シラノール基が脱ヒドロキシル化されたメソポーラスシリカビーズを用いた場合に達成されている。シラノール表面よりも疎水性が高く、一方でメチル化された表面よりは低い特徴を持つ表面である。180℃

での水熱条件下でシリカ細孔内にフルフラールを浸漬させることが可能であり、シリカ除去後には多孔性テクスチャが粒子内部まで発達したメソポーラスカーボンビーズが得られた。窒素吸着測定からメソ孔の存在が確認されている（Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積：200 m² g⁻¹、全細孔容量：0.32 cm³ g⁻¹、細孔径：4.5 nm）。さらに、X線光電子分光分析においてはC=OやC-OH結合に帰属されるピークが得られており、含酸素表面官能基の存在も確認された。

この原理を応用し、同じくTitiriciらにより、ハードテンプレート法による規則性多孔質カーボンの合成が実証されている。ここではSBA-15規則性メソポーラスシリカの表面を同様に脱ヒドロキシル化し、フルフラールをハニカム細孔内へ浸漬させることにより、SBA-15の有するナノ構造の転写が可能となった²⁵⁾。さらに、含酸素表面官能基を利用し、表面を3-クロロプロピルアミンを用いて化学修飾することにより、アミン系表面を有する多孔質カーボンを得ることに成功している。

また筆者らは、マクロポーラス陽極酸化アルミナメンブレンをテンプレートとして用い、水熱手法により均一なマクロ孔径を有するチューブ状多孔質カーボンを合成した²⁶⁾。ここでは、得られた多孔質カーボンの表面を熱応答性ポリマーで化学修飾することにより、チューブ状多孔質カーボン粒子の分散・凝集を温度変化で制御している。

3.2. 水熱-ソフトテンプレート法

前項のように、水熱手法にハードテンプレート法を適用することが可能であった。これらは糖から水熱手法で得られる炭素材料に制御された細孔空間を付与したバイオニア的な例であり、表面官能基を有する多孔質カーボンが得られる重要な合成手法である。一方、得られるカーボンの構造はテンプレート

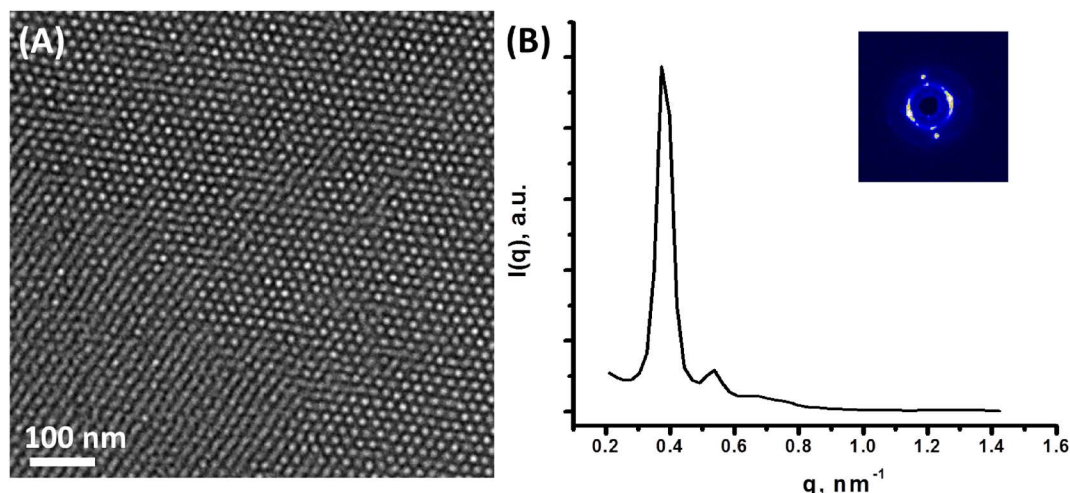


Fig. 1. (A) TEM micrograph and (B) Synchrotron SAXS pattern (inset; 2D scattering pattern) of as-synthesized block copolymer-carbon composite. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2011, 23 (22), 4882–4885. Copyright 2011 American Chemical Society.

無機多孔体に直接的に依存するため、細孔特性の制御は容易ではないと考えられる。また、得られる多孔質カーボンの細孔制御範囲も、無機テンプレート自体の細孔範囲に支配されると考えられる。さらに、無機テンプレートの合成、炭素源の浸漬・炭素化、およびテンプレート除去からなる多段階プロセスや原料・エネルギー消費型プロセス、強酸・強塩基を用いたエッチング処理が必要となることを考慮すると、材料合成プロセスの観点から、ハードテンプレート法は工業的な応用には必ずしも向かないと予想される。よって炭素材料に多様な細孔特性を付与するためには、無機テンプレートを用いない、より拡張性の高い合成手法の開発が求められる。

そこで、無機鋳型を用いないソフトテンプレート法による多孔質カーボンの水熱合成が、筆者らにより取り組まれた。ここではまず、ポリエチレンオキシド (PEO)-ポリプロピレンオキシド (PPO)-ポリエチレンオキシド (PEO) ブロック共重合体 (Pluronic® F127) と果糖との混合水溶液を、130℃で密閉加熱することにより、炭素と上記ブロック共重合体とよりなる複合体が合成された^{27, 28)}。透過型電子顕微鏡により複合体粒子の内部構造を観察すると、大きさ約10 nmのドメインと厚さ約6 nmのドメインとが互いに規則的に並んでいる様子が認められた。それぞれブロック共重合体部分および炭素部

分と考えられ、ブロック共重合体が炭素源存在下において自己組織化することが示唆された (Fig. 1 (A))。

本複合体の規則構造は小角X線散乱法により解析された。本手法では、散乱したX線の強度分布パターンを解析することにより、ナノメートルレベルの規則構造における構造の周期や種類 (ヘキサゴナル、キュービック等) が分かる。例えば、周期 d の構造が θ 方向の散乱に起因するとき、散乱ベクトル $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (Braggの条件) に対して $d = 2\pi/q$ の関係がある。

得られた散乱パターンは規則構造に由来するBraggピークを有しており、ピークの q 値とその組み合わせからユニットセルパラメータ23.6 nmのキュービック相 $Im\bar{3}m$ 構造と帰属された (Fig. 1 (B))。よって本複合体はキュービック規則構造を有することが分かった。

構造形成の鍵は、130℃という比較的低い水熱温度を用いること、および炭素源として果糖を選択することであった。水熱手法で広く用いられる180℃付近の温度では炭素化は速やかに進行するが、ブロック共重合体高次構造の安定性が低かった。一方130℃では、ブロック共重合体の高次構造の安定性が向上すると考えられる。ここで果糖は、他の糖炭素源と比較してより低温で脱水反応を起こすため、

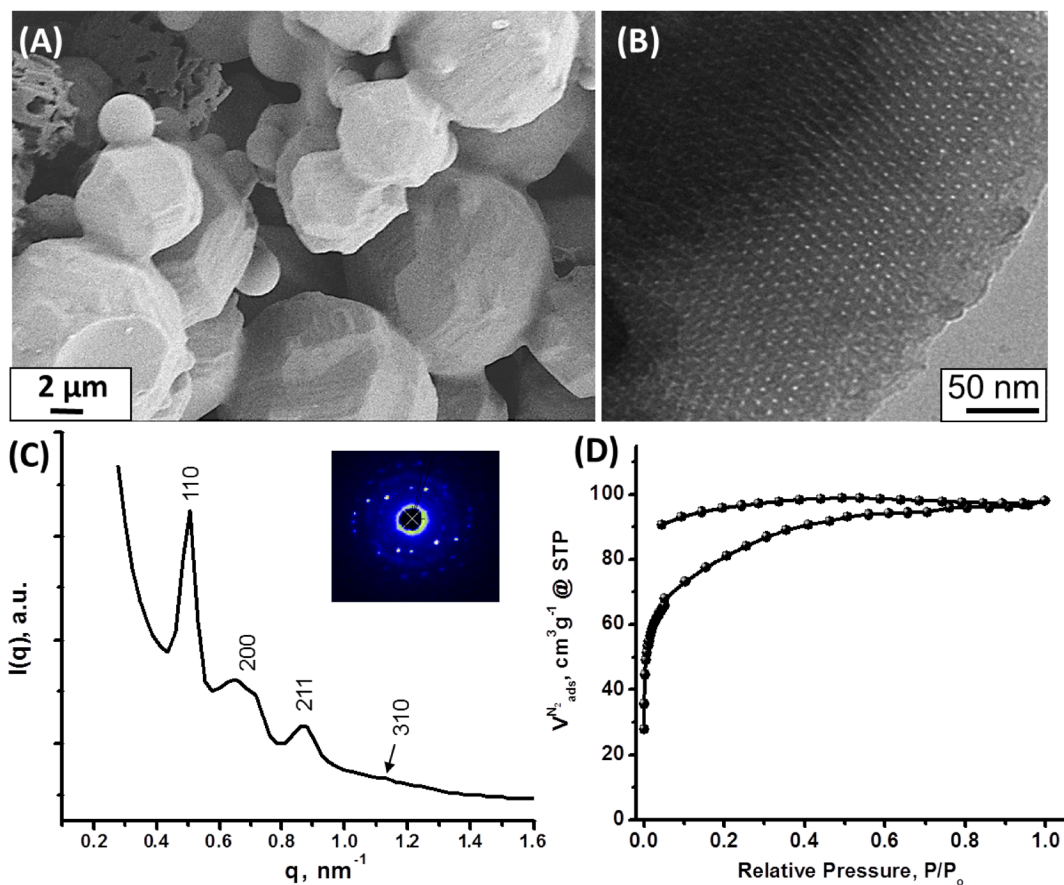


Fig. 2. (A) SEM, (B) TEM, (C) synchrotron SAXS pattern (inset; 2D scattering pattern) and (D) N_2 sorption isotherm of block copolymer-templated ordered carbon. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2011, 23 (22), 4882–4885. Copyright 2011 American Chemical Society.

炭素源として果糖を選択することで水熱条件下におけるブロック共重合体高次構造の転写が可能になった。

ブロック共重合体を熱分解除去するために行われる複合体の窒素雰囲気下、 550°C での焼成の後に得られる炭素粉末は、C: 82.6%, O: 14.2%, H: 3.2%の組成からなった。本粉末は多面体粒子からなり (Fig. 2(A)), 透過型電子顕微鏡像から規則構造が保持されていることが確認されるが、炭素壁が比較的厚いという特徴を持つ (約 7–10 nm, Fig. 2(B))。小角X線散乱パターンにおいては、 q 値が大きくなる、すなわち高角側へのシフトが認められ (Fig. 2(C)), 規則構造の周期 d が減少していることが分かった (ユニットセルパラメータ 17.4 nm)。これは焼成中に起こる炭素ネットワークの縮合に伴い規則構造フ

レームワークが収縮するためと予想される。

焼成後の材料の窒素吸脱着等温線はI型に近い特性を示し、また低圧側でヒステリシスを生じた (Fig. 2(D))。これは、吸脱着過程において細孔構造の変化が生じたためと推測される。BET 比表面積は $257\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 、全細孔容量は $0.14\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ であり、急冷固体密度汎関数理論 (Quenched Solid State Density Functional Theory, QSDFT) 法により算出される細孔分布曲線では 0.9 nm に比較的鋭いピークと 2 nm 付近にブロードなピークが存在した。

規則性メソポーラスシリカの細孔は、合成系への有機助剤の添加により膨潤され得るが、本合成系においても合成溶液中にトリメチルベンゼンを添加すると、得られる規則構造の幅が広がることが観測された。粒子形状および規則構造が保たれていること

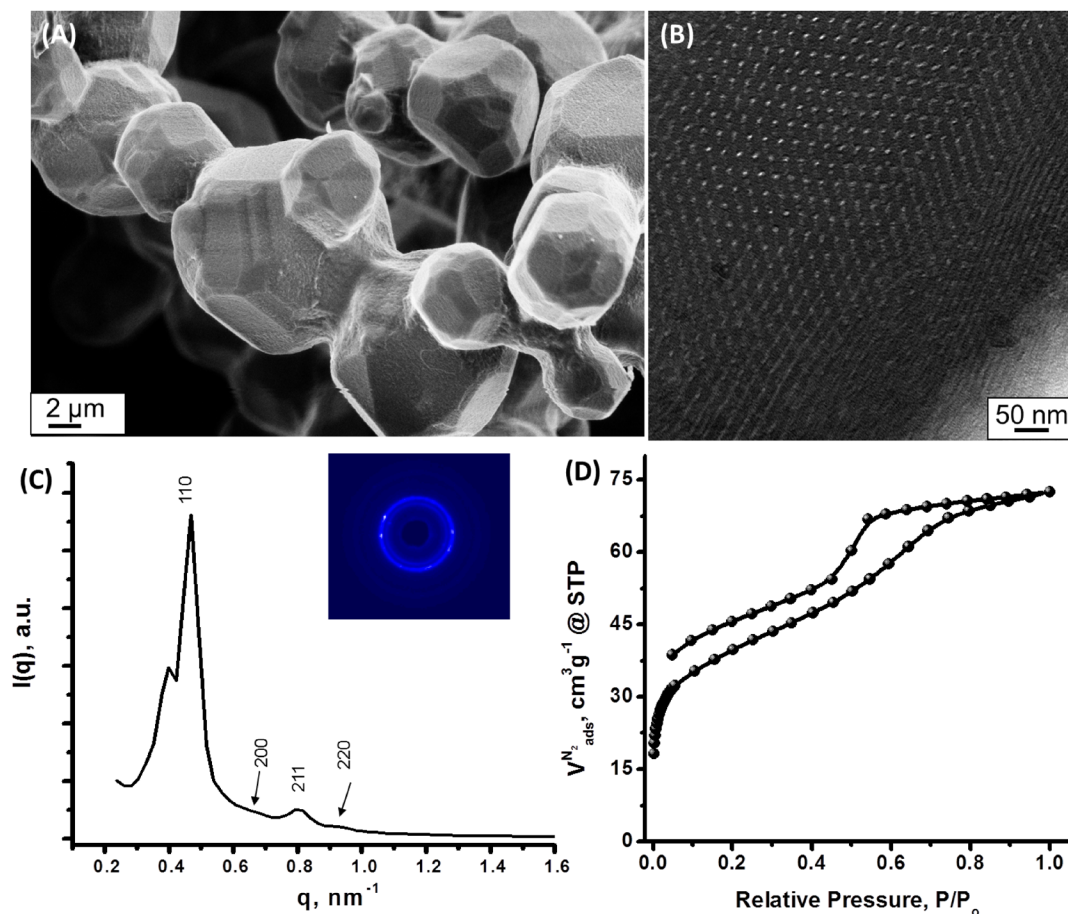


Fig. 3. (A) SEM, (B) TEM, (C) synchrotron SAXS pattern (inset; 2D scattering pattern) and (D) N₂ sorption isotherm of block copolymer-templated ordered carbon produced with the addition of pore swelling agent. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2011, 23 (22), 4882–4885. Copyright 2011 American Chemical Society.

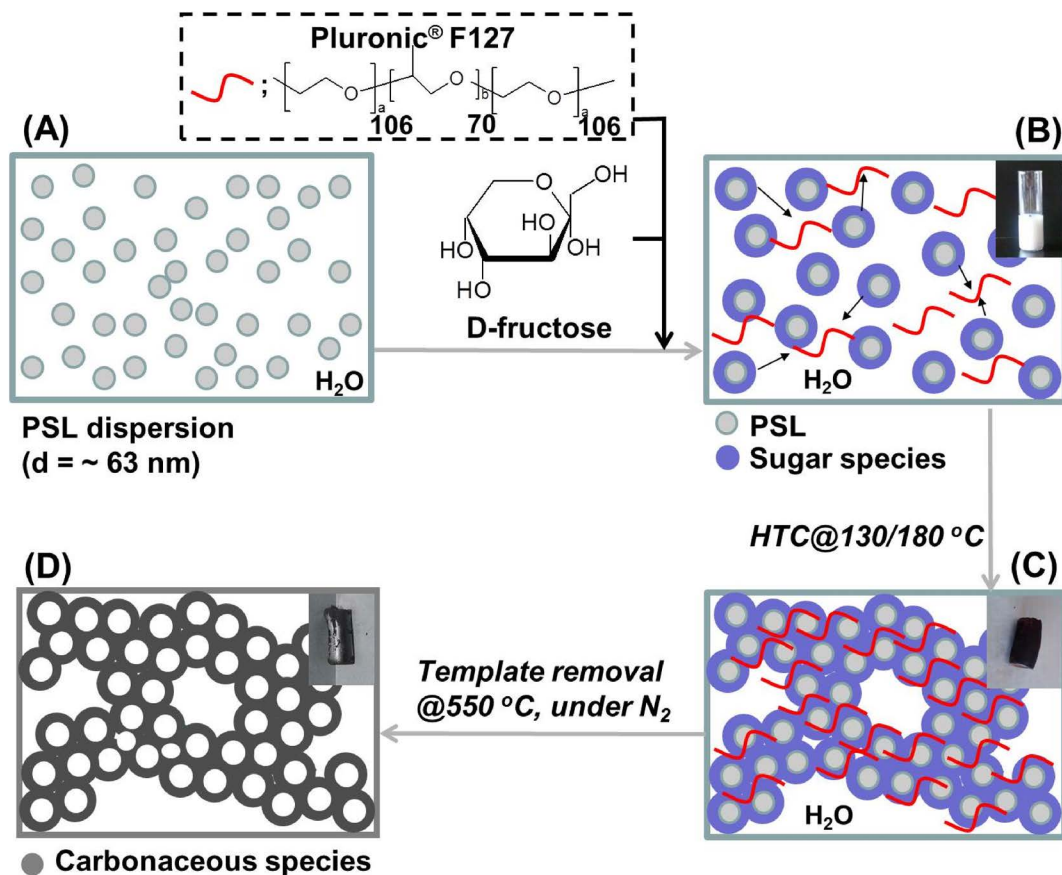
も電子顕微鏡観察およびX線小角散乱測定から確認された(ユニットセルパラメータが17.4 nmから18.9 nmに増大, Fig. 3(A)–(C))。窒素吸着等温線はIV型へのシフトが見られ (Fig. 3(D)), QSDFTによる細孔分布解析では、1.0 nmの鋭いピークの他に4.0 nm付近に新しくピークが生じ、細孔径の拡大が見られた。

ここで、水溶液中での一般的なミセル形成およびミセル構造転写が本水熱合成系に当てはまると仮定した場合、初期段階ではブロック共重合体は親水PEO部を水相に向けてミセル形成をしていると考えられる。果糖分子は、PEO部とおそらく水素結合を介して親水部に配置され、果糖からの炭素ネットワーク形成と、後のテンプレート除去によりミセル

構造が転写された細孔が形成されると考えられる。さらに、添加されたトリメチルベンゼンは、PPO部からなるミセル疎水部に配置され、疎水部分の体積、すなわち細孔径の拡大に寄与すると考えられる。一方で、果糖の脱水反応および重合の進行に伴い形成されるポリフランを主骨格としたネットワークは、比較的疎水性であるため、逆ミセル形成の可能性も無視できない。今後、構造形成機構および転写機構の解明が進み、構造制御の幅が広がることが期待される。

3.3. 水熱-デュアルテンプレート法

ソフトテンプレート法による多孔質カーボンの合成は、複数の異なるテンプレートを同時に用いる



Scheme 3. Synthetic strategy for the fabrication of coral-like hierarchical, trimodal carbon monolith; Insets in B, C, and D correspond to optical photographs of synthesis solution, carbon monolith before template removal, and carbon monolith after template removal, respectively. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2013, 25 (23), 4781–4790. Copyright 2013 American Chemical Society.

デュアルテンプレート法に拡張され、これにより構造の階層化が可能になる。筆者らは、上記のブロック共重合体に加えて、有機コロイド粒子を第二のテンプレートとして用い、両者の水溶液中での安定性および分散性を制御することでマイクロメソマクロの三元細孔構造を有し、階層ナノ構造からなる多孔質カーボンモノリスの合成に成功した^{28, 29)}。

有機コロイドには、乳化重合により合成されヒドロキシ末端を有する直径63 nmのポリスチレンラテックス単分散粒子の水分散液が用いられた³⁰⁾。Scheme 3に合成スキームを示した。まず、上記ラテックス水分散液にブロック共重合体および炭素源である果糖を加える (Scheme(A)→(B))。この混合液を水熱処理して果糖を炭素化させた後 (Scheme

(B)→(C))、窒素下での焼成によりテンプレートを熱分解除去することで階層ナノ構造多孔質カーボンモノリスを得る (Scheme(C)→(D))。水熱温度やテンプレート／炭素源濃度比等を変化させた種々の比較検討により、Scheme(B) から (C) に示す過程においてブロック共重合体が下記の三つの役割を同時に担っており、階層ナノ構造の形成に大きく寄与することが示唆された：

- ①コロイド粒子の凝集促進—粒子表面近傍に配置され、粒子同士の静電反発を妨げることで、オパール構造の形成に寄与
- ②ミセル形成—逆オパール構造の細孔壁内におけるテクスチャ形成に寄与
- ③特異な相分離の誘発—水相と炭素リッチ相との

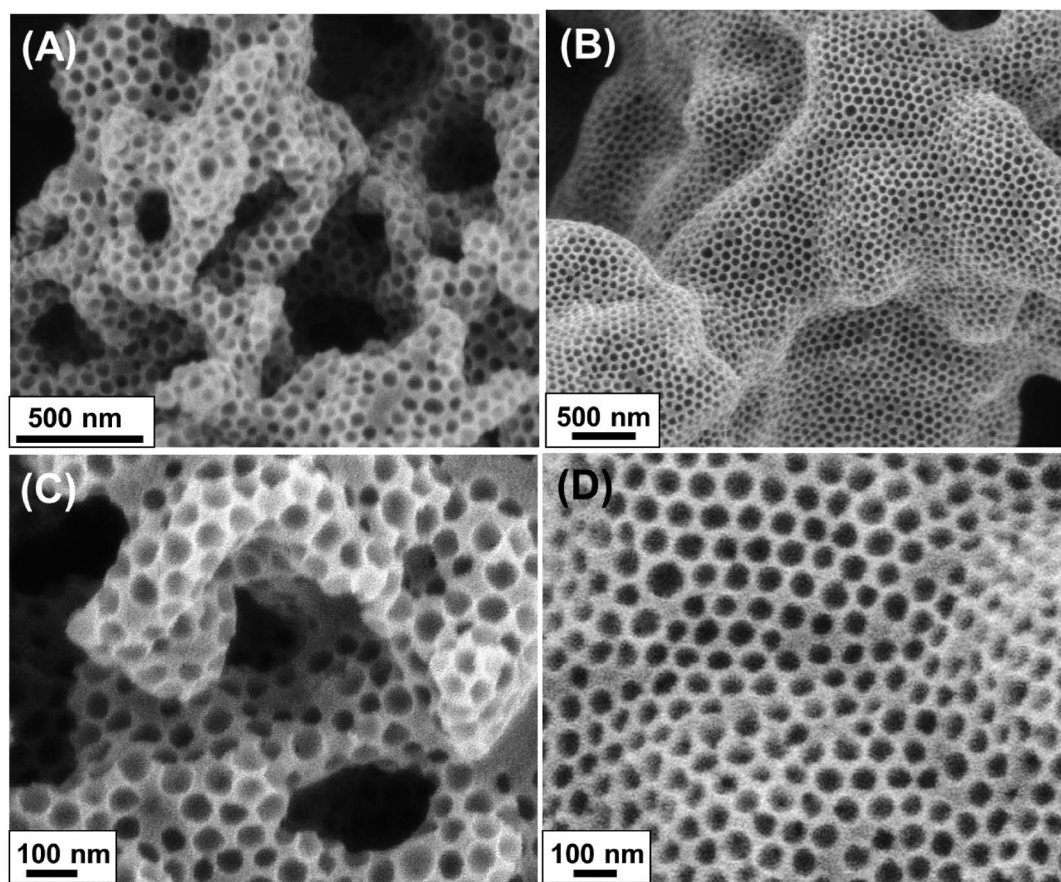


Fig. 4. SEM micrographs of a coral-like porous carbon monolith (A) and (C) $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ and (B) and (D) $T_{\text{HTC}}_{180/550}$. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2013, 25 (23), 4781–4790. Copyright 2013 American Chemical Society.

両連続構造の形成に基づく、三次元幹状構造の形成に寄与

水熱合成は、130℃と180℃の二つの異なる温度で行われた（それぞれの温度で得られた材料を $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ および $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ と呼ぶ）。どちらの場合も、水熱処理後のモノリス材料の窒素雰囲気下での熱分析において、ブロック共重合体とポリスチレンの熱分解に相当する重量減少（それぞれ360–380℃付近および420℃付近）が見られることから、二種のテンプレートとも複合体に含まれていることが分かった。また、ポリスチレンの熱分解温度以上の温度において本複合体の焼成を行えば、二種のテンプレートを同時に熱分解除去できると考えられるため、テンプレート除去は550℃の窒素下で行われた。

$T_{\text{HTC}}_{130/550}$ は、太さ0.5–1 μm の三次元に連なる炭素幹からなり、幹中に直径が約50–60 nmの逆オパール構造様の細孔が存在することが観察された (Fig. 4(A) and (C))。 $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ については、2–4 μm の太さの三次元に連なる炭素幹中に、同様に直径が約50–60 nmの逆オパール構造様の細孔が観察された (Fig. 4(B) and (D))。50–60 nmの細孔径は、テンプレートポリスチレンの粒子径の大きさと良く一致することから、逆オパール様の細孔はポリスチレン粒子の抜けた跡であると考えられる。さらに、透過型電子顕微鏡により細孔壁を観察すると、 $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ には、細孔壁内にさらに数ナノメートルレベルのテクスチャが観察された (Fig. 5(A))。一方、 $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ ではこうしたテクスチャは見られず、50–60 nmの細孔がより密に充填されていた

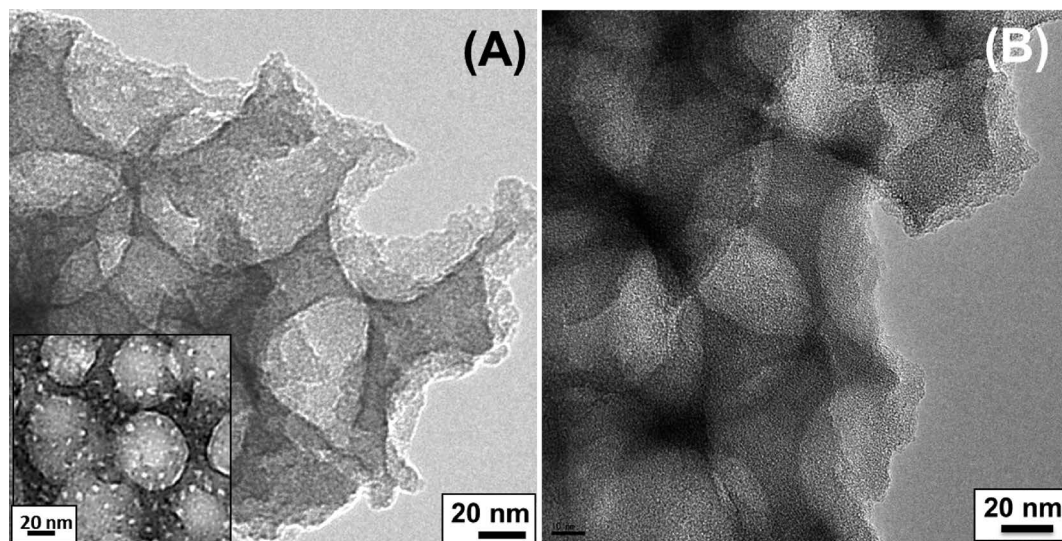


Fig. 5. TEM micrographs of the coral-like trimodal carbon monolith (A) $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ and (B) $T_{\text{HTC}}_{180/550}$. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2013, 25 (23), 4781–4790. Copyright 2013 American Chemical Society.

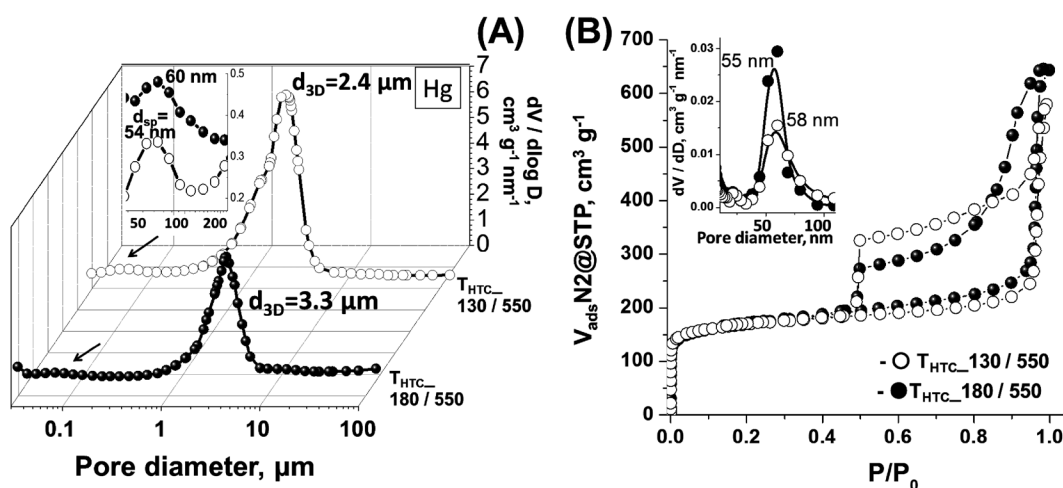


Fig. 6. (A) Hg intrusion pore size distribution (inset, enlarged pore size distributions of the range pointed by arrows) and (B) N_2 sorption isotherms (with inset showing BJH pore size distributions). Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2013, 25 (23), 4781–4790. Copyright 2013 American Chemical Society.

(Fig. 5(B)).

このような細孔構造の違いは、上記のブロック共重合体の三つの役割について、その寄与の割合が水熱温度によって異なることに起因すると考えられる。これは水熱条件下でのソフトテンプレート法による多孔質カーボン合成においては、水熱合成パラメータの変化により細孔構造の制御が可能であることを示している。

水銀ポロシメトリーによる細孔特性評価では、 $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ および $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ について、それぞれ $2.4\ \mu\text{m}$ および $3.3\ \mu\text{m}$ に細孔分布のピークが現れ、三次元に連なるマクロ孔の幅がそれぞれ均一であり、かつ水熱温度により制御可能であることが分かった (Fig. 6(A))。計測された累積圧入容量は、それぞれ $4.03\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$ 、 $2.34\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$ であった。窒素吸着等温線にはIV型の特性が見られ、マイクロ孔およ

びメソ孔（もしくは小さなマクロ孔）が存在した（Fig. 6(B)）。 $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ と $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ のどちらも、全細孔容量（それぞれ $0.90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $1.00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ）のそれぞれ73%および77%がメソサイズ以上の細孔の寄与からなる大きな細孔が優位な材料である。BET比表面積はそれぞれ $621 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $634 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と算出された。

Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法による細孔分布評価では、 $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ および $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ どちらの場合も約60 nmにピークが得られた。このことから、壁のテクスチャや三次元連続孔の幅が制御されながら、逆オパール様構造は保持されていると言える。X線光電子分光分析では、C-O-やC=O結合に帰属されるピークが得られ、含酸素表面官能基が存在していることが確認された。本逆オパール構造は、窒素雰囲気下における900℃での熱処理後も維持された。130℃での水熱合成の後に、900℃での熱処理を行うことによって電気伝導性を付与された材料は、BET比表面積 $823 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ および全細孔容量 $0.93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ を有した。得られた材料は、均一な細孔を有する電極材料としての応用が期待される。

4. おわりに

果糖やブドウ糖を炭素源とし、水熱手法を利用した多孔質カーボンの合成について解説した。テンプレートと炭素源との濡れ性の制御や、水溶媒中でのテンプレートの高次構造形成や分散・凝集過程の制御により細孔特性の高度に制御された多孔質カーボンが得られ、その表面には含酸素官能基が存在した。特にソフトテンプレート法では、水熱条件の変化によって細孔径や壁厚/テクスチャ等の細孔特性が制御できた。

水媒体中での、糖とテンプレート界面との相互作用が織りなす複雑な高次構造を緻密に制御すれば、例えばキラル構造等、より興味深いナノ構造を有するナノ多孔質カーボンの合成が可能になると期待される。得られる材料については現在、制御された細孔空間を利用し燃料電池触媒担体として電気化学分野での応用が図られている。

本技術を、糖類の水熱化学を自在に扱ったシンプルで繊細な手法による多孔質カーボン合成へと展開して行きたい。挑戦的な課題であるが、将来の産業分野で活躍する新しい多孔質カーボンの創製や炭素

材料の新ジャンルの開拓に繋がると考える。

謝辞

本稿で紹介した研究を遂行するにあたり、産業技術総合研究所の多くの研究者およびドイツ・マックスプランク研究所のProf. Markus Antonietti, Prof. Maria-Magdalena Titirici および Dr. Robin J. Whiteをはじめとする数々の研究者に力添え頂いた。ここに感謝の意を表す。

文献

- 1) S. Chand, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1303 (2000).
- 2) 小久見善八編著, “リチウム二次電池”, 株式会社オーム社 (2008).
- 3) N. A. Kaskhedikar, J. Maier, *Adv. Mater.*, **21**, 2664 (2009).
- 4) E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1774 (2007).
- 5) Y. Kamimura, M. Shimomura, A. Endo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **219**, 125 (2016).
- 6) S. Kataoka, Y. Takeuchi, A. Harada, M. Yamada, A. Endo, *Green Chem.*, **12**, 331 (2010).
- 7) Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Carbon*, **39**, 2211 (2001).
- 8) X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 597 (2004).
- 9) X. Cui, M. Antonietti, *Small*, **2**, 756 (2006).
- 10) M-M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 103 (2010).
- 11) M-M. Titirici, *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*, John Wiley & Sons, Ltd, UK (2013).
- 12) J. H. Knox, B. Kaur, G. R. Millward, *J. Chromatogr.*, **352**, 3 (1986).
- 13) J-S. Lee, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1156 (2002).
- 14) M. Choi, R. Ryoo, *Nat. Mater.*, **2**, 473 (2003).
- 15) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.*, **9**, 609 (1997).
- 16) F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Yu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13508 (2005).
- 17) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.*, **0**, 2125 (2005).
- 18) C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5316 (2006).
- 19) F. Bergius, *Naturwissenschaften*, **16**, 1 (1928).
- 20) M-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *New. J. Chem.*, **31**, 787 (2007).
- 21) N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M-M. Titirici, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 9644 (2009).
- 22) L. Yu, C. Falco, J. Weber, R. J. White, J. Y. Howe, M-M. Titirici, *Langmuir*, **28**, 12373 (2012).
- 23) S. Kubo, R. Demir-Cakan, L. Zhao, R. J. White, M-M. Titirici, *ChemSusChem*, **3**, 188 (2010).
- 24) M-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1010 (2007).
- 25) M-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3412 (2007).

- 26) S. Kubo, I. Tan, R. J. White, M. Antonietti, M-M. Titirici, *Chem. Mater.*, **22**, 6590 (2010).
27) S. Kubo, R. J. White, N. Yoshizawa, M. Antonietti, M-M. Titirici, *Chem. Mater.*, **23**, 4882 (2011).
28) R. J. White, *Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge/UK (2015).
29) S. Kubo, R. J. White, K. Tauer, M-M. Titirici, *Chem. Mater.*, **25**, 4781 (2013).
30) K. Tauer, H. Mueller, *Colloid. Polym. Sci.*, **281**, 52 (2003).
-

Sugar-Derived Porous Carbonaceous Materials with Controlled Nanostructures *via* a Hydrothermal Route

Shiori Kubo

Research Institute for Chemical Process Technology,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

The synthesis of porous carbonaceous materials utilizing hydrothermal carbonization from sugar carbon precursors is discussed. Introduction of hard or soft templating during carbon network formation from sugar occurring under hydrothermal conditions allows for the introduction of well-defined porosity into the final carbonaceous materials.

In hard templating, infiltration of precursor / intermediate into the pores of an inorganic solid template under hydrothermal conditions and subsequent template removal yields a porous carbon replica with surface functionality-rich properties. However, rather direct relationship between the nanostructures of the template and replica and the resulting dependence of the final nanostructure on the nature of the pores of the parent inorganic solid can somewhat limit the possibilities for facile structural control.

In soft templating, assemblies of *e.g.*, amphiphilic polymers are used as a template, allowing *in-situ* nanostructuring. Porous carbons with ordered nanostructure can be produced using a block copolymer template, while parallel usage of block copolymer and a latex dispersion can lead to the formation of a hierarchical nanostructure with trimodal porosity exhibiting a surface area of up to $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ or pore volume of up to $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Through variation of hydrothermal synthesis parameters (*e.g.*, hydrothermal temperature), this approach allows for a degree of tuning of nanostructural properties such as pore size and pore wall thickness / texture.

Key words: Porous Carbon, Hydrothermal Carbonization, Sugar, Templating Method, Ordered / Hierarchical Nanostructure, Micro-Meso-Macro Trimodal Porosity, Nanostructural Control, Surface Functionality

《 解 説 》

シリカ系分子ふるい膜のネットワーク制御と Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) 法による細孔径評価

金指正言・都留稔了

アモルファスシリカ膜は、結晶性シリカよりもルースであるため、水素やヘリウムはアモルファスシリカネットワークを透過することができる。また、気相蒸着 (CVD) 法、ゾル-ゲル法による水素分離膜は、他の無機材料と比較して薄膜での製膜が可能であることから、高水素選択透過性を示すことが報告されている。本稿ではゾル-ゲル法によるアモルファスシリカネットワーク構造制御として、ネットワーク構造の均一制御の可能性が示された、環状アルコキシド法、アニオンであるフッ素をシリカネットワークにドーピングするアニオンドーピング法について紹介する。また、サブナノサイズの細孔径を定量的に評価可能な手法として近年注目されている、Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) プロット、 k_0 プロットについて紹介し、シリカ系膜における水素有効分子サイズについて解説する。

キーワード：アモルファスシリカ膜、細孔径制御、分子ふるい、Normalized Knudsen-based Permeance (NKP)、活性化エネルギー

1. はじめに

水素、二酸化炭素、炭化水素などの気体分離、エタノール水溶液からの脱水あるいは脱アルコールなどの液体混合物の分離、濾過分離など、膜分離プロセスが注目されている¹⁾。多孔質シリカ膜は、アモルファスシリカ構造が結晶構造よりもルースであるため、水素やヘリウムなどの小さな気体分子がアモルファスネットワークを透過することができ、1990年代に気相蒸着 (CVD) 法、ゾル-ゲル法でアモルファスシリカ水素分離膜の作製が可能になったことを契機とし研究が活性化している^{2,3)}。表1にこれまでに報告されているシリカ系膜の細孔構造制御法と代表的な分離対象を示す⁴⁾。

一般的にシリカ前駆体として用いられる tetraethoxysilane (TEOS) でネットワークを形成させた場合、アモルファス構造は Si, O, H から形成され 0.1~0.5 nm のネットワーク間隙を有し、平均細孔径が

0.3~0.35 nm 程度と報告されている⁵⁻⁷⁾。そのため、He (動的分子径: 0.26 nm) や H₂ (0.289 nm) よりも分子サイズが大きな分離系、例えば、二酸化炭素分離 (CO₂/N₂, CO₂/CH₄)、炭化水素系分離 (C₂H₄/C₂H₆, C₃H₆/C₃H₈) などの分離系には細孔径が小さすぎる。細孔径をルースに制御するために、スパーサー法、テンプレート法、環状シロキサン法などが提案されている⁴⁾。アモルファス構造に Ni や Co などのカチオンをドーピングすることで、水熱雰囲気においてネットワーク構造が安定化し、従来のシリカ系水素分離膜と比較して、耐水蒸気性が大幅に向上することが明らかになっている^{2,3)}。また、シリカ系膜は、吸着性分子 (CO₂, 不飽和炭化水素) との親和性がゼオライトやカーボン膜ほど強くないため、Ag や Nb などのカチオンドーピング、ネットワーク内に有機官能基を導入する表面改質に関する検討がなされている⁸⁻¹¹⁾。

本稿ではアモルファスシリカネットワーク構造制御として、ネットワーク構造の均一制御の可能性が示された、環状アルコキシド法¹²⁾、アニオンであるフッ素をシリカネットワークにドーピングするアニオンドーピング法^{13,14)} について紹介する。また、サブナノサイズのゼオライト、アモルファスシリカ膜の細孔径を定量的に評価可能な手法として近年提案した、

受理日：2017年11月22日

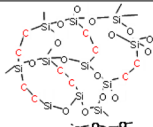

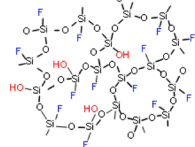
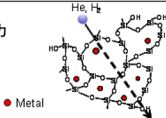
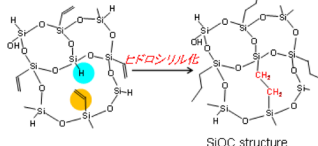
広島大学大学院工学研究科化学工学専攻

〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1

E-mail: kanezashi@hiroshima-u.ac.jp; tsuru@hiroshima-u.ac.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

表1. シリカ系膜の細孔径制御法と分離対象のまとめ.

手法	Si前駆体	特徴	分離対象
スペーサー法	オルガノシリカ (橋架け型)	 -CH ₂ CH ₂ - spacer法 → 均一・looseな構造 Siプレカーサによる 分子ふるい性, 親和性制御	水素, 二酸化炭素, 炭化水素, アルコール脱水, ナノ濾過
サイズ制御	環状シロキサン	環状シリカ, POSS  環状シロキサンによる 細孔構造制御(均一細孔形成)	水素, 二酸化炭素
アニオンドープ	シリカ, オルガノシリカ	 アニオンドープによる 細孔径, 親疎水性制御	水素, 二酸化炭素, 炭化水素
カチオンドープ (Ni, Co, Nb, Agなど)	シリカ, オルガノシリカ	 カチオンドープによる 水熱安定性向上, 親和性制御	水素, 二酸化炭素, 炭化水素
安定化・ 親和性制御	ヒドロシリル化 オルガノシリカ	 In-situヒドロシリル化による 耐熱性ネットワーク設計	水素, アルコール脱水

Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) プロット¹⁵⁾, k_0 プロット⁷⁾ について紹介し, さらにシリカ系膜における水素有効分子サイズについて解説する。

2. ゴールゲル法による多孔質シリカ膜^{4, 16)}

ゴールゲル法は低温製膜が可能であり, 複合物の作製が容易である。図1にゴールゲル法による多孔質シリカ膜の断面TEM写真を示す。シリカ膜は, 膜支持層, 中間層, シリカ分離層から形成され非対称構造である。膜支持体には, 平均細孔径が0.1~1 μm 程度のアルミナ管がもっとも多く使用されている。支持体上に直接オングストローム細孔を有するシリカ分離層を製膜することは難しく, 厚膜になるため通常中間層の形成が行なわれる。中間層には, ペーライトゾルをコーティング, 焼成することで形成される, 4 nm 程度の平均細孔径を有する γ アルミナや, 耐水性に優れるジルコニアとシリカの複合酸化物であるシリカ-ジルコニア層も用いられている。分離選択性が発現するのがシリカ分離層であ

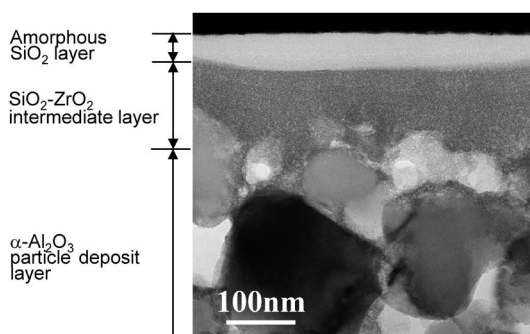


図1. ゴールゲル法による多孔質シリカ膜の断面TEM写真¹⁶⁾.

り, ゴールゲル法により調製したシリカゾルを中間層上にコーティングし, 焼成することで製膜する。これまでの報告文献からアモルファスシリカ層の膜厚は100 nm程度であることが明らかで, ゴールゲル法により超薄膜形成が可能である。

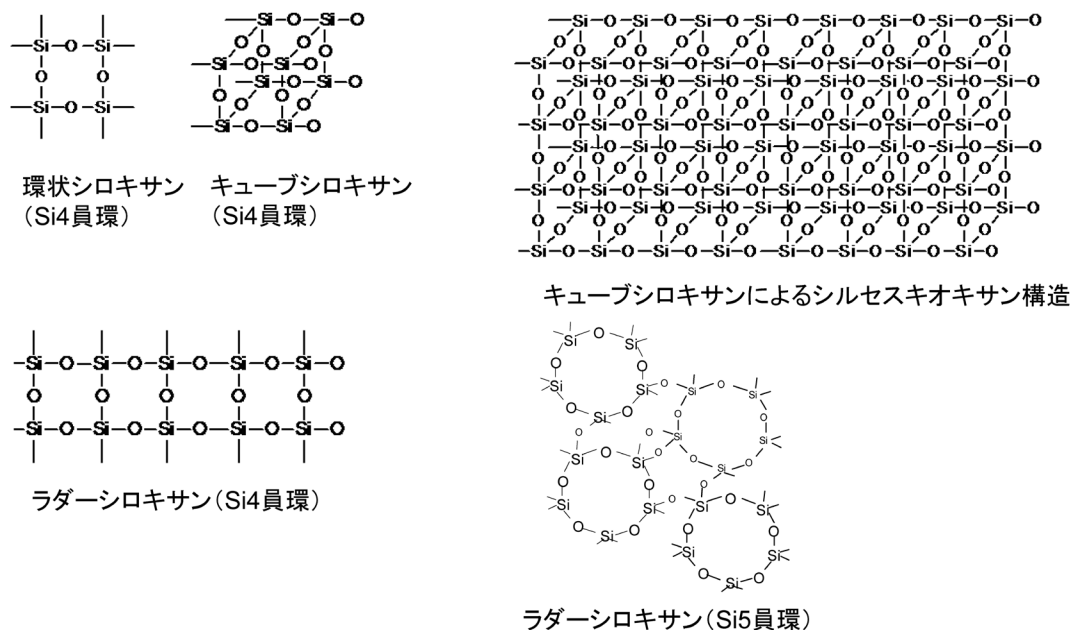


図2. 環状およびキューブシロキサンによるシリカネットワーク制御.

3. アモルファスシリカネットワーク構造制御

アモルファスシリカ膜の細孔径制御法として、シリカ前駆体に着目した研究が近年活発に行われている¹⁷⁻²⁷⁾。シリコン系アルコキシドは、Si原子に有機官能基が直接結合している methyltriethoxysilane (MTES) や phenyltriethoxysilane (PhTES) などの“側鎖型”と、Si原子を複数個含む bis(triethoxysilyl) methane (BTESM), bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE) などの“橋架け型”に分類できる。橋架け型アルコキシドを用いた細孔径制御法は、スパーサー法と呼ばれ、Si原子間の架橋基をシリカネットワークのスパーサーとして用いる手法であり、スパーサーの種類やサイズによってシリカネットワークサイズを制御するものである。オルガノシリカの架橋基種のみならず、ゾル調製条件 (H_2O モル比, pH など) によりネットワーク構造の精密制御が可能であることも明らかになっている²³⁻²⁵⁾。ここでは、ネットワーク構造の均一制御の可能性が示された、環状アルコキシド法¹²⁾、アニオンであるフッ素をシリカネットワークにドーピングするアニオンドーピング法^{13, 14)} について紹介する。

3.1. 環状アルコキシド法

環状アルコキシド法は、種々の員環数を有する環状シロキサンをユニットとしてもつアルコキシドを

用い、加水分解・縮合反応によりシリカ骨格を形成させ、原料の環およびそのサイズ、ラダー、あるいはキューブ構造をネットワークの構造単位とすることにより空孔サイズを制御するもので、従来にないシリカネットワークの設計とそれによる分離特性の発現・機能制御が期待できる (図2)。Si4員環の籠型構造を有する, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) をシリカ前駆体として用いネットワークを形成させた場合、POSS内の細孔はHeの分子サイズ (0.26 nm) よりも小さいため、気体分子はPOSSとPOSSがシロキサン結合でつながった Inter-cubic pore を透過するものと考えられる。

図3に焼成温度の異なるPOSS膜、従来のTEOS系シリカ膜の透過率の分子径依存性を示す¹²⁾。POSS膜、TEOS膜とも高温で焼成することでネットワーク構造の緻密化が生じた。300℃焼成POSS膜は、 H_2 と分子サイズが大きい SF_6 (0.55 nm) に対して高選択性を示し、 H_2 /炭化水素系分離に有効であった。一方、550℃焼成POSS膜では、TEOS膜のように分子径の小さいHe透過率が H_2 透過率 (0.289 nm) よりも大きくなり、分子ふるい効果が強くなった。200℃における H_2 透過率は、TEOS膜の5倍以上の $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 H_2/CH_4 透過率比は1000程度を示した (SF_6 透過率 $< 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)。

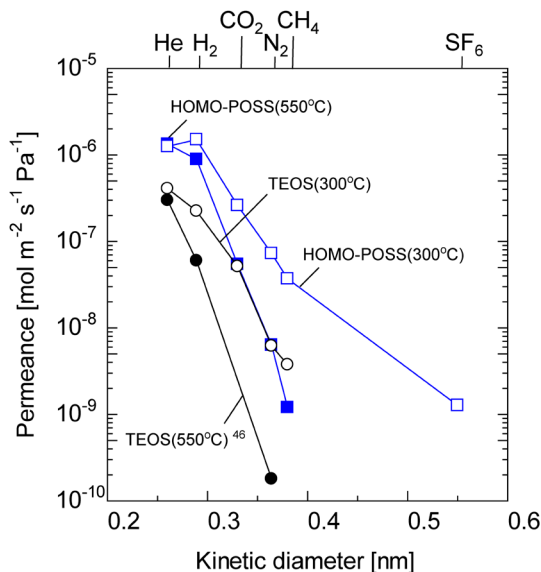


図3. 200℃における焼成温度 (300℃, 550℃) の異なる TEOS, POSS 膜の透過率の分子径依存性¹²⁾.

POSS膜は、ネットワークを形成する最小ユニットが均一になることで、従来のシリカ膜と比較して均一細孔を形成しやすくなり、これまでシリカ膜では分離が困難であったCO₂/CH₄分離において、SAPO-34, DDR型ゼオライト膜と同等なCO₂選択透過性 (CO₂/CH₄>100) を示すことが明らかになっている²⁸⁾。

3.2. アニオンドーブ

シリカ系膜は、Si-O-Si-からなるシロキサン結合、およびSi-OHの集合体から形成されているため、焼成過程においてSi-OH基の縮合による緻密化が生じ、ネットワークサイズを分子レベルで精密制御するのは非常に難しい^{29,30)}。そのため、ネットワークサイズを精密制御するためには、縮合反応に寄与するSi-OH基密度を制御することが重要であると思われる。これまでに、HFやNH₄Fなどを用いて、Si-OH密度を制御する方法やSi源にtriethoxyfluorosilane (TEFS) を用いる手法が提案されている³¹⁻³⁴⁾。我々は、アニオンとしてフッ素 (F) をシリカネットワークにドーブすることで、ルースなネットワーク構造を有した新規シリカ系分離膜の開発に成功している^{13,14)}。

図4に350℃焼成F-SiO₂膜の300℃における透過率の分子径依存性を示す¹³⁾。F-SiO₂膜は、Si源にTEOS, F源にNH₄Fを用い製膜した。F-SiO₂ (F/Si =

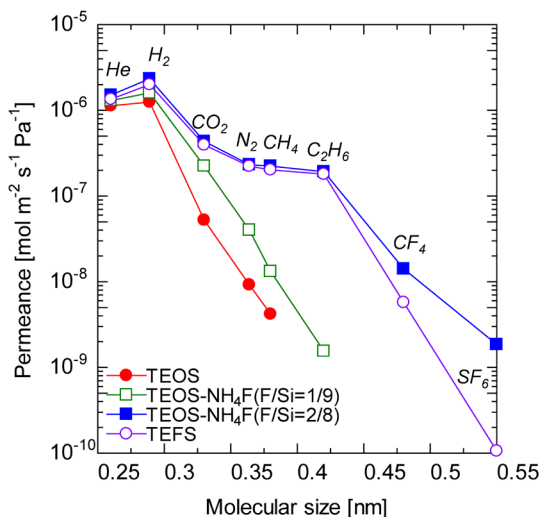


図4. 350℃焼成SiO₂ (F=0), F-SiO₂ (F/Si=1/9, 2/8), TEFS膜の300℃における透過率分子径依存性¹⁴⁾.

2/8) 膜は、H₂透過率 $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, H₂/N₂透過率比10, H₂/SF₆透過率比1260を示し、H₂/N₂透過率比100以上のSiO₂ (F=0) 膜よりも高いH₂透過率を示した。また、F/Si比の増加に伴い、各透過率が増加し、H₂/N₂選択性は低下したが、分子径の大きいガス (CF₄, SF₆) に対して高選択性を示した。H₂選択性から予想されるネットワークサイズは、F/Si比とともに大きくなることが明らかになった。Si源にSi-F基を有するTEFSを用いて製膜を行なっても、TEOS膜よりもルースなネットワークを有する分子ふるい膜の作製が可能であった¹⁴⁾。

XPS分析からアニオンであるFは、Si-F基としてシリカネットワーク構造に存在することが明らかになった^{13,14)}。また、FT-IRスペクトルより、Si-O-SiのO原子の非対称伸縮に伴うピーク位置が、Fドーブとともに、高波数側にシフトするblue-shiftが観測された^{13,14)}。Kimら³⁵⁾が用いた振動特性の力定数モデルより、アモルファスSiO₂におけるSi-O-Si結合角を算出すると、Fドーブとともに、Si-O-Si結合角が大きくなることが明らかになっている。

図5にF-SiO₂ゲルの2体相関関数 (pair-distribution function) を示すように、0.37 nmに検出されるSi4員環に起因するピークがSiO₂と比較して明らかに小さくなった¹³⁾。Si4員環は、He, H₂などの微小分子も透過できないため、Fをドーブすることで、アモルファス構造におけるSi4員環の形成が抑制され、Si5

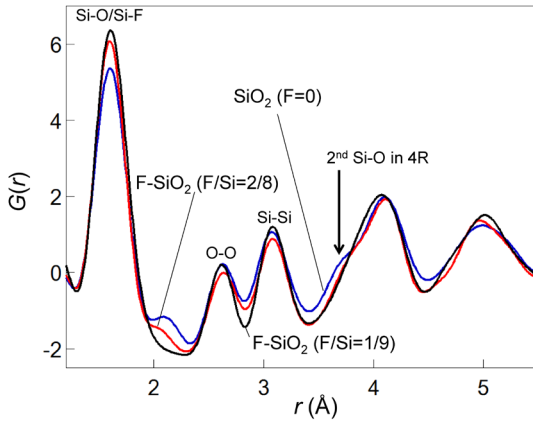


図5. 350℃ 焼成 SiO_2 (F=0), F- SiO_2 (F/Si=1/9, 2/8) ゲルの2体相関関数¹³⁾.

員環以上の割合が相対的に高くなり、ネットワークサイズの精密制御が可能であったと考えられる。近年の継続研究により、アニオンドープにより Si-OH 密度を TEOS 系材料と比べて極めて小さく制御することで、高温焼成後の Si-OH 基の縮合反応に伴う緻密化を抑制できることが明らかになっている¹⁴⁾。

4. 修正 GT モデルと細孔径評価への応用

サブナノサイズの多孔膜の細孔径は、物理吸着の影響が小さくなる高温（一般的には 150℃ 以上）における気体透過率の分子依存性を測定することで、各膜における透過率、気体選択性から評価するのが一般的である。気体透過率の絶対値は膜厚に依存するため、もっとも分子サイズの小さい He 透過率を基準として各透過率を規格化し、Knudsen 比からの偏差や He 選択性から、平均細孔径の大小の議論が可能になる。一方で、具体的に平均細孔径を数値として算出することは難しい。ここでは、多孔膜における気体透過モデル式をベースとしたサブナノサイズの平均細孔径を評価する手法として、ゼオライト、アモルファスシリカ膜の細孔径を定量的に評価可能な、Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) プロット、 k_0 プロットについて紹介する^{7, 15, 27)}。

4.1. 修正 GT モデル

1990 年代に Xiao³⁶⁾ や Shelekhin³⁷⁾ らによって提案された Gas Translation (GT) モデルは、多孔膜内を非吸着性ガスが透過する場合の拡散係数を与えるモデルであり、 i 成分の気体分子（分子径： d_i 、分

子量： M_i ）の透過率は式（1）のように表される。

$$P_i = d_p \rho_{g,i} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi M_i RT}} \cdot \frac{\varepsilon_i}{\tau_i L_i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、細孔径： d_p 、空隙率： ε 、屈曲率： τ 、膜厚： L 、 ρ は幾何学因子で、三次元空間におけるランダムな因子であるため、1/3 が仮定される。(1) 式中の $E_{p,i}$ は、細孔内における拡散障壁を超えるための活性化エネルギーを表す。従来の GT モデルは、透過分子の大きさが無視できる質点とみなしており、ガス拡散距離が細孔径 d_p と等しいと定義されている。Knudsen 拡散に従う場合、成分 i の透過率は He

透過率 P_{He} を用いて $P_{\text{He}} \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_i}}$ と予測されるが、実

験から得られた透過率 P_i は分子篩によって Knudsen 拡散から偏倚し、我々はその割合を次式の Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) で定義した¹⁵⁾。

$$\text{NKP} = \frac{P_i}{P_{\text{He}}} \cdot \sqrt{\frac{M_i}{M_{\text{He}}}} \quad (2)$$

さらに、サブナノサイズの細孔内での気体分子の拡散可能な距離は、細孔径から気体分子サイズを差し引いた ($d_p - d_i$) とし、さらに ρ として拡散確率 1/3 と細孔内有効拡散面積割合 ($d_p - d_i$)²/ d_p^2 の積により、(3) 式の修正 GT モデル式を提案した¹⁵⁾。

$$\begin{aligned} P_i &= \frac{\varepsilon_i}{3\tau_i L_i} (d_p - d_i) \frac{(d_p - d_i)^2}{d_p^2} \sqrt{\frac{8}{\pi M_i RT}} \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT}\right) \\ &= \frac{k_{0,i}}{\sqrt{M_i RT}} \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

$$k_{0,i} = \frac{\varepsilon_i}{3\tau_i L_i} \frac{(d_p - d_i)^3}{d_p^2} \sqrt{\frac{8}{\pi}} = a (d_p - d_i)^3 \quad (4)$$

(2) 式に (3) 式を代入し、気体種によらず膜構造パラメータ (d_p , ε , τ , L) が同一と仮定すると NKP 定義式は (5) 式になる。

$$\begin{aligned} \text{NKP} &= \frac{k_{0,i}}{k_{0,\text{He}}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{p,i} - E_{p,\text{He}}}{RT}\right) \\ &= \frac{(d_p - d_i)^3}{(d_p - d_{\text{He}})^3} \cdot \exp\left(-\frac{E_{p,i} - E_{p,\text{He}}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、(3) 式でガス種ごとの活性化エネルギーに大きな違いがない場合は、ある一点の任意の温度における気体透過率の分子径依存性から、(6) 式により簡易的に膜細孔径の算出が可能である。

$$\text{NKP} = \frac{(d_p - d_i)^3}{(d_p - d_{\text{He}})^3} \quad (6)$$

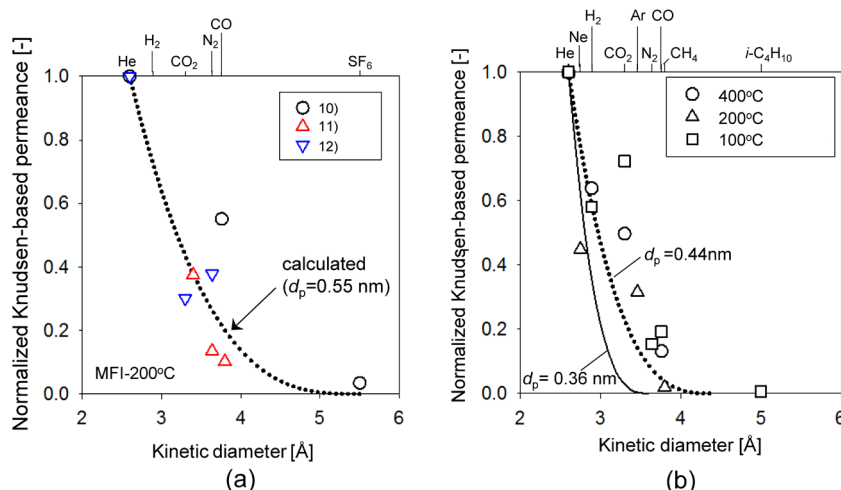


図6. ゼオライト膜（MFI型（a），DDR型（b））のNKPプロット¹⁵⁾。

一方で、ガス種ごとの活性化エネルギーに大きな違いがある場合は、(3)，(4)式で、 $k_{0,i} = a(d_p - d_i)^3$ より、 $\sqrt[3]{k_{0,i}} = \sqrt[3]{a}d_p - \sqrt[3]{a}d_i$ であるため、 d_i と $k_{0,i}^{1/3}$ の関係は、傾き $-a^{1/3}$ 、切片 $a^{1/3}d_p$ の直線となり、横軸との交点より平均細孔径 d_p 、ガス種に依存しない膜固有の構造パラメータである $a = \varepsilon_i / 3\tau_i L d_p^2 \sqrt{8/\pi}$ も得られる。 k_0 プロットによる細孔構造評価については、4.3節で紹介する。

4.2. ゼオライト膜によるモデル妥当性検証

透過モデルの検証は、結晶構造固有のサブナノ細孔を有するゼオライト膜を用い行われた¹⁵⁾。MFI型ゼオライト膜は、 0.55×0.56 nmのチャンネルサイズを有するゼオライトで、文献値より200℃におけるNKPを計算し分子サイズに対してプロットし、平均チャンネルサイズ $d_p = 0.55$ nmとした理論線と実験値の比較を行なった（図6(a)）。Leeらは、NKP理論線と実験値が良好に一致していることから、NKP法により細孔径評価が可能であると報告した⁵⁾。同様にチャンネルサイズが 0.36×0.44 nmのケージタイプの構造を有するDDR型ゼオライトを用い、NKP法の妥当性の検証も行われている（図6(b)）⁵⁾。実験値は $d_p = 0.44$ nmの理論線と良好に一致し、NKP法によりチャンネルサイズの異なるDDR型ゼオライトについても細孔径評価が可能であった。

次にプロットする温度に注目したところ、特に吸着性分子であるCO₂のNKPの値が400℃の方が理論線との偏差が小さくなった。吸着性分子を用いる場

合は、表面拡散の寄与が小さくなる高温におけるデータを用いることで、フィッティング精度が向上することが明らかになった⁵⁾。NKP法は、ガス種ごとの活性化エネルギーに大きな違いがない場合において、簡易的にある一点の任意の温度における気体透過率の分子径依存性から、膜細孔径の算出を行なう手法になる。そのため、ゼオライトなどのようにチャンネルサイズが既知な材料では、理論線による各ガス分子のNKPデータと実験データとの誤差に関する議論が可能になるため、今後の検討課題となる。

4.3. k_0 プロットによるアモルファスシリカ膜の細孔構造評価

前節ではNKPプロットによりサブナノサイズの細孔径を評価可能であることを紹介した。本節では、気体透過率の温度依存性を、(3)式の修正GTモデル式でパラメータフィッティングすることで算出できる、活性化エネルギー $E_{p,i}$ 、気体分子が透過可能な細孔構造を表す $k_{0,i}$ によりアモルファスシリカ膜の細孔構造を評価した。さらに、一般的に多孔材料において有効分子サイズとして用いられている水素の動的分子径（kinetic diameter）が、シリカ系膜において妥当でない可能性について紹介する。

図7に一般的なSiO₂膜の気体透過率の温度依存性を示す⁷⁾。He, H₂, Ne, N₂, CH₄透過率は、温度が高いほど透過率が高くなる活性化拡散を示した。シリカとの親和性が他の無機ガスよりも強く吸着性分子で

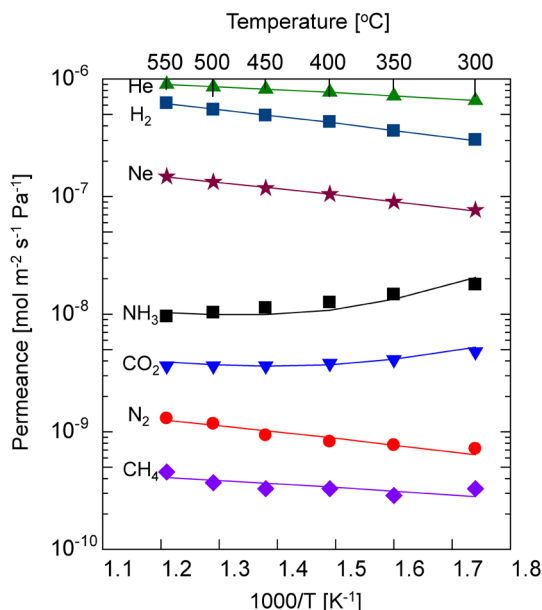
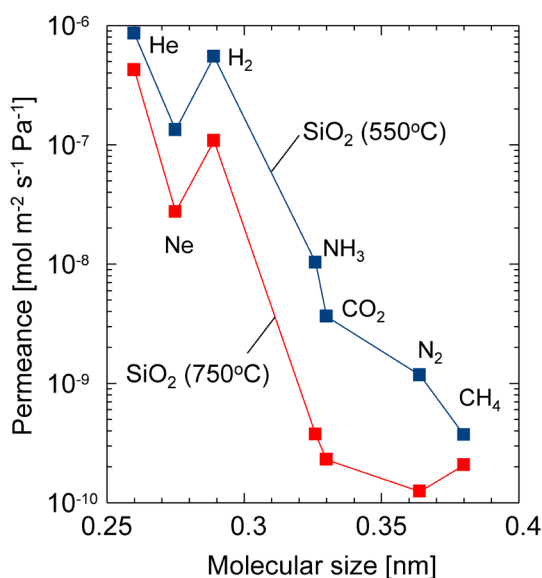
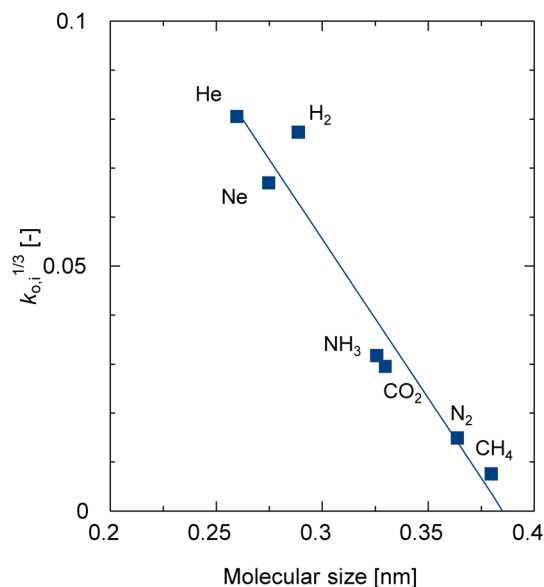
図7. シリカ膜の透過率温度依存性⁷⁾.

図8. 焼成温度 (550°C, 700°C) の異なるシリカ膜の 500 °C における透過率分子径依存性.

ある CO_2 , NH_3 は, 400°C 以下では, 低温ほど透過率が増加する表面拡散的な傾向を示したが, 400°C 以上では温度に対する透過率の変化が緩やかになった。いずれの操作温度においても透過率は分子サイズが大きくなるほど小さくなる傾向を示した。しかし, He (0.26 nm), Ne (0.275 nm), H_2 (0.289 nm)

図9. シリカ膜の k_0 プロット⁷⁾.

の透過率は, He, H_2 , Ne の順に大きくなっており, アモルファスシリカ膜において Ne と H_2 の透過は分子篩性を示さないことが明らかになった。図8に焼成温度 (550°C, 700°C) の異なるシリカ膜の透過率分子径依存性を示すように, Ne と H_2 の透過が分子篩性を示さない傾向は, シリカ膜の製膜温度に依存しなかった。この傾向は, CVD シリカ膜でも報告されている³⁸⁻⁴⁰⁾。

図9にシリカ膜の k_0 プロットを示す⁷⁾。各気体分子の $k_0^{1/3}$ 値は一本の直線で表され, これら気体分子は同一細孔を透過していることが示された。このことから, アモルファスシリカは比較的シャープな細孔径分布を有しており monomodal な細孔構造で, シリカネットワークサイズは横軸との交点より 0.385 nm と算出された。一方で, フィッティング線と H_2 の $k_0^{1/3}$ 値の偏差が他の透過分子と比較して大きくなった。

修正 GT モデル式により算出される活性化エネルギーにより, シリカ膜における He, H_2 , Ne 透過特性を詳細に評価した。図10 (a) に H_2 活性化エネルギーと He 活性化エネルギーの関係を図10 (b) に H_2 活性化エネルギーと Ne 活性化エネルギーの関係を示す⁷⁾。He- H_2 活性化エネルギーの関係では, H_2 の活性化エネルギーが大きくなるほど, He の活性化エネルギーも大きくなった。また, すべてのシリカ系

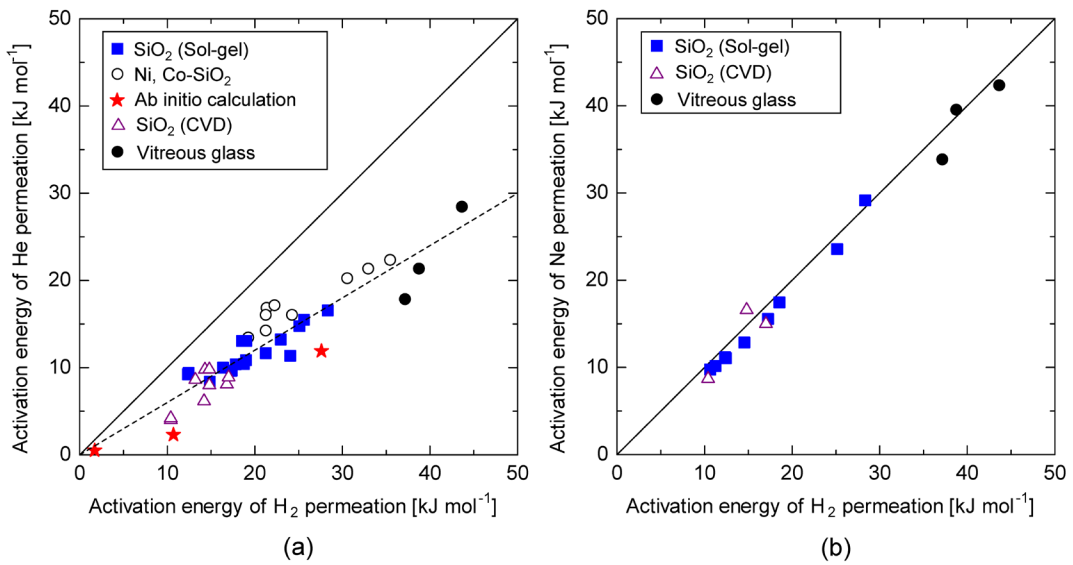


図10. シリカ系膜におけるH₂-He活性化エネルギー (a) とH₂-Ne活性化エネルギー (b) の関係⁷⁾.

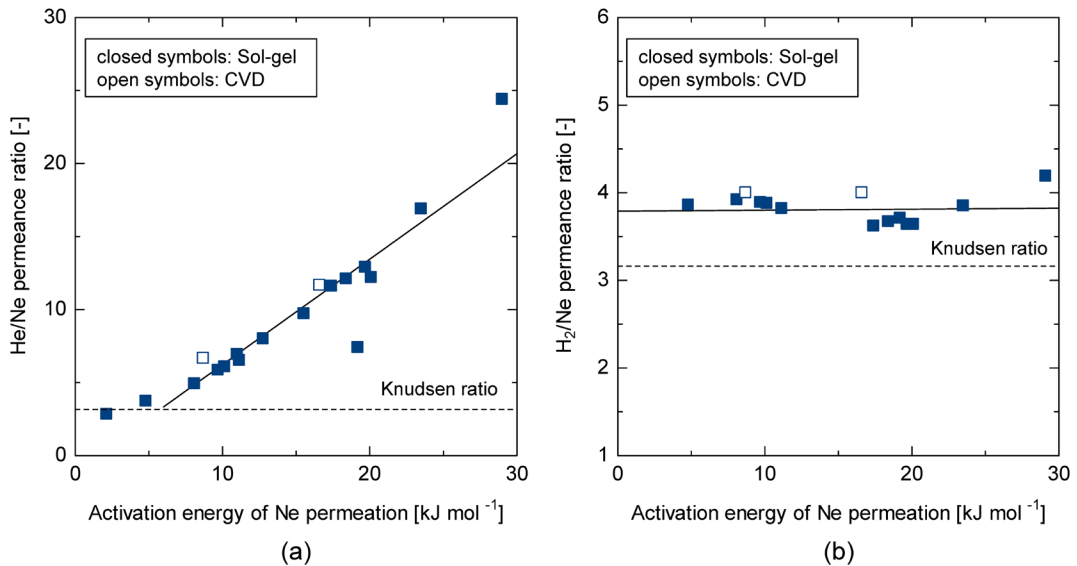


図11. シリカ系膜におけるNe活性化エネルギーとHe/Ne透過率比 (a), Ne活性化エネルギーとH₂/Ne透過率比 (b) の関係⁷⁾.

膜において分子サイズが小さいHeの活性化エネルギーが、H₂の活性化エネルギーよりも小さくなった。He, H₂透過の活性化エネルギーは、ab initio 計算により算出したSi6員環、Si7員環構造におけるHe, H₂の活性化エネルギー⁵⁾と良好に一致した。Ne-H₂活性化エネルギーの関係においても、H₂の活性化エネルギーが大きくなるほど、Neの活性化エ

ネルギーも大きくなったが、H₂, Neの活性化エネルギーは、活性化エネルギーの大きさに依存することなく同程度を示した。以上より、sol-gel法やCVD法などの製膜法、金属ドーブなどに依存せず、シリカ系材料ではHeの活性化エネルギーよりもH₂, Neの活性化エネルギーが大きく、H₂とNeは同程度の活性化エネルギーを示すことが明らかになった⁷⁾。

図11にシリカ系膜におけるHe/Ne透過率比、 H_2 /Ne透過率比とNeの活性化エネルギーの関係を示す⁷⁾。Neの活性化エネルギーが大きくなるほど、つまり細孔径が小さくなるほど分子篩効果が大きくなるため、He/Ne透過率比は増加した。一方、 H_2 /Ne透過率比はNeの活性化エネルギーが大きくなってほぼKnudsen比で一定値を示し、ネットワークサイズに依存せず H_2 , Ne間では分子篩効果が発現しないことが明らかになった。 k_0 プロットにおける H_2 データの偏差、He, H_2 , Neの活性化エネルギー、各透過率比の関係より、アモルファスシリカ膜を透過する際、 H_2 とNeは近接した有効分子径を有している可能性が高く、 k_0 プロットから0.26–0.275 nm程度である可能性が示された。

5. おわりに

本稿では、アモルファスシリカ構造制御法として、環状アルコキシド法、アニオンドープ法を中心に紹介した。上記の手法によりアモルファスシリカのSi員環分布を均一制御できる可能性が明らかになっており、分離対象に応じてネットワークサイズを0.3–0.8 nmで精密制御できる可能性を明らかにした。また、サブナノサイズのゼオライト、アモルファスシリカ膜の細孔径を、定量的に評価可能な手法として、NKPプロット、 k_0 プロットを紹介した。いずれの手法においても、膜の細孔径を算出するうえで、透過分子サイズを正確に把握しておく必要があり、シリカ系膜における水素有効分子サイズとして動的分子径 (kinetic diameter) が妥当でない可能性を報告した。規則構造を有するゼオライト膜の気体透過特性を評価することで、詳細な議論が可能になると思われ、 k_0 プロットによる実験的な有効分子サイズの提案、シミュレーションによる気体分子の透過性子測など理論的な取り組みが重要になる。

参考文献

- 1) 喜多英敏監修, エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術, S&T出版 (2014)。
- 2) T. Tsuru, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **46**, 349–361 (2008)。
- 3) N. W. Ockwig, T. M. Nenoff, *Chem. Rev.*, **107**, 4078–4110 (2007)。
- 4) 金指正言, 都留稔了, シリカ系分子ふるい膜の細孔径制御と透過特性, 幸塚広光監修, ゾル-ゲルテクノロジーの最新動向, シーエムシー出版, p.169–180 (2017)。
- 5) P. Hacarlioglu, D. Lee, G. V. Gibbs, S. T. Oyama, *J. Membr.*

- Sci.*, **313**, 277–283 (2008)。
- 6) M. C. Duke, S. J. Pas, A. J. Hill, Y. S. Lin, J. C. D. da Costa, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3818–3826 (2008)。
- 7) M. Kanezashi, T. Sasaki, H. Tawarayama, H. Nagasawa, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 20323–20331 (2014)。
- 8) G. Xomeritakis, S. Naik, C. M. Braunbarth, C. J. Cornelius, R. Pardey, C. J. Brinker, *J. Membr. Sci.*, **215**, 225–233 (2003)。
- 9) V. Boffa, J. E. ten Elshof, A. V. Petukhov, D. H. A. Blank, *ChemSusChem*, **1**, 437–443 (2008)。
- 10) H. Qi, H. Chen, L. Li, G. Zhu, N. Xu, *J. Membr. Sci.*, **421–422**, 190–200 (2012)。
- 11) M. Kanezashi, S. Miyauchi, S. Hayakawa, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Jpn Petrol. Inst.*, **59**, 140–148 (2016)。
- 12) M. Kanezashi, T. Shioda, T. Gunji, T. Tsuru, *AIChE J.*, **58**, 1733–1743 (2012)。
- 13) M. Kanezashi, T. Matsutani, T. Wakihara, H. Tawarayama, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Okubo, T. Tsuru, *ChemNanoMat*, **2**, 264–267 (2016)。
- 14) M. Kanezashi, T. Matsutani, T. Wakihara, H. Nagasawa, T. Okubo, T. Tsuru, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 24625–24633 (2017)。
- 15) H. R. Lee, M. Kanezashi, Y. Shimomura, T. Yoshioka, T. Tsuru, *AIChE J.*, **57**, 2755–2765 (2011)。
- 16) 金指正言, 膜 (MEMBRANE), **41**, 36–43 (2016)。
- 17) G. Cao, Y. Lu, L. Delattre, C. J. Brinker, G. P. Lopez, *Adv. Mater.*, **8**, 588–591 (1996)。
- 18) M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 414–415 (2009)。
- 19) H. L. Castricum, G. G. Paradis, M. C. M.-Hazeleger, R. Kreiter, J. F. Vente, J. E. ten Elshof, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 2319–2329 (2011)。
- 20) M. Kanezashi, M. Kawano, T. Yoshioka, T. Tsuru, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 944–953 (2012)。
- 21) X. Ren, K. Nishimoto, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 6113–6120 (2014)。
- 22) R. Xu, S. M. Ibrahim, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, J. Ohshita, T. Tsuru, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 9357–9364 (2014)。
- 23) T. Niimi, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, **455**, 375–383 (2014)。
- 24) H. L. Castricum, G. G. Paradis, M. C. M.-Hazeleger, W. Bras, G. Eeckhaut, J. F. Vente, G. Rothenberg, J. E. ten Elshof, *Microporous Mesoporous Mater.*, **185**, 224–234 (2014)。
- 25) X. Yu, L. Meng, T. Niimi, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, **511**, 219–227 (2016)。
- 26) M. Kanezashi, Y. Yoneda, H. Nagasawa, K. Yamamoto, J. Ohshita, T. Tsuru, *AIChE J.*, **63**, 4491–4498 (2017)。
- 27) T. Tsuru, *J. Chem. Eng. Jpn.*, accepted (2017). <http://doi.org/10.1252/jcej.17we23>
- 28) M. Pera-Titus, *Chem. Rev.*, **114**, 1413–1492 (2014)。
- 29) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. John Wiley & Sons, New York (1979)。
- 30) R. M. de Vos, H. Verweij, *J. Membr. Sci.*, **143**, 37–51

- (1998).
- 31) E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 185–198 (1986).
 - 32) R. Maehana, S. Kuwatani, K. Kajihara, K. Kanamura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 393–396 (2011).
 - 33) N. Chiodini, A. Lauria, R. Lorenzi, S. Brovelli, F. Meinardi, A. Paleari, *Chem. Mater.*, **24**, 677–681 (2012).
 - 34) Y. Kuwahara, K. Maki, Y. Matsumura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1552–1559 (2009).
 - 35) Y.-H. Kim, M. S. Hwang, H. J. Kim, J. Y. Kim, Y. Lee, *J. Applied Phys.*, **90**, 3367–3370 (2001).
 - 36) J. Xiao, J. Wei, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1123–1141 (1992).
 - 37) A. B. Shelekhin, A. G. Dixon, Y. H. Ma, *AIChE J.*, **41**, 58–67 (1995).
 - 38) S. T. Oyama, D. Lee, P. Hacırlıoglu, R. F. Saraf, *J. Membr. Sci.*, **244**, 45–53 (2004).
 - 39) Y. Gu, S. T. Oyama, *Adv. Mater.*, **19**, 1636–1640 (2007).
 - 40) S. T. Oyama, M. Yamada, T. Sugawara, A. Takagaki, R. Kikuchi, *J. Jpn Petrol. Inst.*, **54**, 298–309 (2011).

Design of Amorphous Silica Network Structure for Molecular Sieving Membranes and Evaluation of Pore Size by Normalized Knudsen-based Permeance (NKP)

Masakoto Kanezashi and Toshinori Tsuru

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University
1-4-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima, 739-8527, Japan

Amorphous silica membrane has loose structure in comparison with cristobalite crystal structure, so that helium and hydrogen with small molecular size can permeate through amorphous structure. The potential for thin-layer formations of less than 100 nm via CVD and sol-gel method in comparison with other inorganic materials can dramatically improve He and H₂ perm-selectivity. Here, cyclic alkoxides method as well as fluorine doping via sol-gel method for tailoring the uniform amorphous silica structure with pore sizes in the sub-nano meter range are introduced. Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) and k_0 plot derived from modified gas translation (GT) model for the quantitative evaluation of pore size with sub-nano meter range is reviewed. In addition, the effective molecular size of H₂ for its permeation through an amorphous silica network is discussed based on the results of k_0 plot, activation energy, and each permeance ratio.

Key words: amorphous silica membrane, pore size control, molecular sieving, Normalized Knudsen-based Permeance (NKP), activation energy

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

オキソバナジウム／加水分解酵素混合触媒による
第二級アルコールの動的光学分割：
メソポーラスシリカの細孔の活用

赤井周司

近年、ラセミ体を1つの光学活性化合物に定量的に変換する動的光学分割法が盛んに研究されている。本法は、速度論的光学分割と、原料の両エナンチオマー間の速い相互変換（すなわちラセミ化）を同時進行させることで達成される。著者らは、メソポーラスシリカの細孔内表面にオキソバナジウムを共有結合した新規なラセミ化触媒V-MPSを創製し、これと加水分解酵素リパーゼを併用する第二級アルコールの動的光学分割法を開発した。本稿では、メソポーラスシリカを利用するに至った経緯、メソポーラスシリカの反応特性、本動的光学分割法の利点と応用について解説する。

キーワード：アルコール、オキソバナジウム、動的光学分割、メソポーラスシリカ、ラセミ化、リパーゼ

1. はじめに

光学的に純粋な有機化合物は、医薬品、農薬、香料、液晶などの様々な製品に用いられている。光学活性化合物の需要が年々高まるなかで、環境に負荷をかけない合成法の開発も求められている。近年の金属触媒や有機分子触媒の発展によって、多種多様な不斉合成法が開発されてきたが、常温常圧でのエナンチオ選択性、官能基選択性、触媒回転率を考えると、酵素触媒反応を凌駕する反応は未だ少ない。さらに、発酵によって大量生産でき、かつ、生分解されて自然に帰することができる酵素は、環境負荷が少なく、かつ、枯渇しない触媒である。一方で、天然の酵素が触媒する反応はかなり限定的である。様々な工夫によって酵素の利用を拡張することができれば、冒頭の要請に適う不斉合成法になる。

多様な酵素の中でも脂質のエステル結合を加水分解するリパーゼは、有機合成への利用件数が最も多い¹⁾。それは、リパーゼは特に安定で、補酵素が要らず、かつ、非天然の幅広い基質に対して高い触媒

活性、化学選択性、エナンチオ選択性を示すからである。さらに、リパーゼを有機溶媒中で用いると、カルボン酸とアルコールからエステルを形成する触媒にもなる。これまでリパーゼは、ラセミ体の速度論的光学分割（KR）に主に利用されてきたが、KRで得られる各エナンチオマーの収率は最大50%である（図1A）。もし、1つのフラスコ内で、KRとともに、KRで反応しなかったエナンチオマーのラセミ化を同時進行させることができると、ラセミ体を1つの光学活性体に収率100%で変換できる。本法は動的光学分割（dynamic kinetic resolution, DKR）と呼ばれ、この10余年で大きな進歩を遂げた²⁾。本稿では、DKRを達成するために著者らが独自に開発したバナジウム担持メソポーラスシリカ（V-MPS）の開発の経緯と応用について紹介する。

2. リパーゼ触媒による動的光学分割法の背景

DKRには、通常、リパーゼと共にラセミ化触媒を用いる。DKRで良好な結果を得るためには幾つかの要件を満足する必要があるが（詳細は総説²⁾参照）、そのなかで一番の難題は、リパーゼとラセミ化触媒が1つのフラスコ内で共存し、本来の機能を発揮できることである。と言うのは、リパーゼがもつ極性官能基がラセミ化触媒と反応して両触媒が失活しやすい、また、リパーゼが活性維持のために表

受理日：2017年12月6日

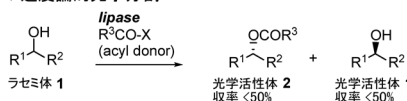
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘1-6

大阪大学大学院薬学研究科

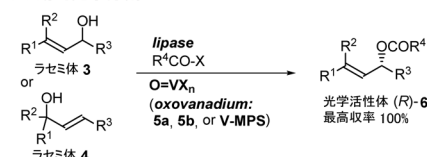
E-mail: akai@phs.osaka-u.ac.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

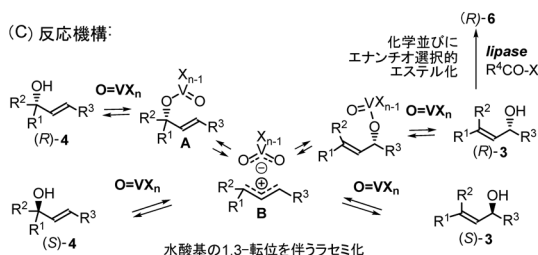
(A) 速度論的光学分割



(B) 動的光学分割



(C) 反応機構



(D) オキシバナジウムの構造

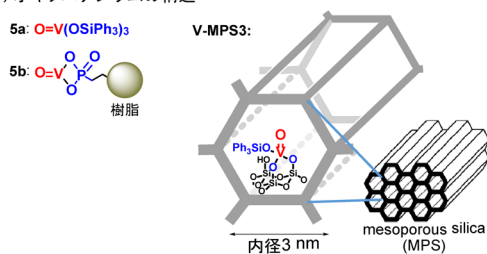


図1. (A) リパーゼ触媒速度論的光学分割, (B) オキシバナジウムとリパーゼを併用する動的光学分割 (DKR), (C) DKRの反応機構, (D) 各種オキシバナジウムの構造.

面に抱えている多数の水分子によってラセミ化触媒が失活することもあるからである。現在、最も広く研究されている第二級アルコールのDKRでは、アルコールの酸化-還元反応によってラセミ化を触媒するルテニウム錯体が多用されている。ルテニウム錯体はリパーゼとの共存性に優れ、本DKR法は幅広い第二級アルコールに適用されてきたが²⁾、アリルアルコールでは収率が低かった^{2a)}。

3. 著者らの動的光学分割法：バナジウム担持メソポーラスシリカの開発の経緯

このような背景下、著者らは、オキシバナジウム種をラセミ化触媒として用い、アリルアルコール(3, 4)のDKR法の開発に着手した(図1B)。従来、

バナジン酸エステル $O=V(OR)_3$ はアリルアルコールの水酸基1,3-転位を起こすことが知られていたが、 150°C 以上の高温を要した³⁾。著者らは、この転位反応を再検討し、 $O=V(OSiPh_3)_3$ 5a⁴⁾ または樹脂に結合したホスホン酸のオキシバナジウム^(IV)化合物5b⁵⁾(図1D)が、アセトニトリル中、室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ でアリルアルコール3の水酸基1,3-転位を起こすことを見出した。また、光学活性アルコール3では、ラセミ化も同時に起こることを発見した。種々の実験結果から、アルコールからバナジン酸エステルAが生じ、次いでC-O結合解裂によってイオン対Bが生成し、再結合の際にラセミ化が進行することがわかった(図1C)。

次に、ラセミ体3, 5a (10 mol%) または 5b (10 mol%)、市販の固定化リパーゼ及び酢酸ビニルを反応させると、DKRが進行し、エステル(R)-6(光学純度90~99% ee)が収率64~99%で得られた(図1B)^{4,5)}。これは、オキシバナジウムがラセミ化を伴いながら4種の異性体[(R)-3, (S)-3, (R)-4, (S)-4]間の動的平衡を生じ、リパーゼがその混合物のなかから(R)-3のみを高選択的にエステル化するという2つの反応が同時進行することで達成された(図1C)。リパーゼやオキシバナジウムを単独で用いては、この成果は得られない。また、本法では3の位置異性体4が等価な原料として利用できる(合成化学的应用例は後述)。しかし、5a, 5bのラセミ化能は必ずしも高くなく、生成物の収率や光学純度が低いことがあった。また、ラセミ化能がより高い $O=VSO_4 \cdot nH_2O$ の利用を試みたが、リパーゼとの共存性が悪くDKRには適用できなかった。

リパーゼとの共存性を維持しつつ、ラセミ化活性の高い触媒開発を目指して試行錯誤した結果、細孔径約3 nmのメソポーラスシリカMPS3 [MPSの次の数字は細孔内径(単位nm)を示す]の細孔内表面にバナジウムを共有結合で固定した新規触媒V-MPS3を作成することを思い立った。すなわち、分子量数百以下の有機化合物はV-MPS3の細孔内に簡単に出入りすることができ、細孔内でラセミ化が進行する。一方、分子量数万ダルトン以上の巨大なリパーゼは細孔に入っていけず、細孔外で光学分割が進行する。こうして、オキシバナジウムによる『ラセミ化の反応場』と、リパーゼによる『光学分割の反応場』をMPSの細孔によって完全に分離すると

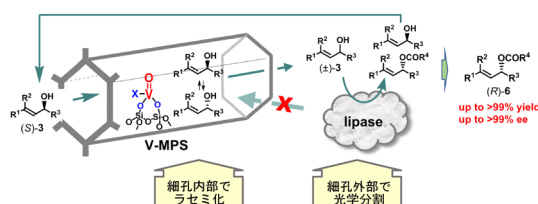


図2. MPSの細孔を利用する反応場の分離.

いう考えである (図2)。なお、ゼオライト、モンモリロナイト、ハイドラタルサイトなどの多孔質または層状の無機化合物も同様に表面積が広いが、これらは酸性もしくは塩基性を示し、リパーゼに悪影響を及ぼす、もしくは、これら無機化合物による触媒作用でアシル化が進行する可能性があるため検討対象から除外した。

当時、著者は不勉強で多孔質無機素材のことを殆どわかっておらず、素人考えて、 $O=V(OSiPh_3)_3$ **5a** の Ph_3SiO 基がMPS3細孔内表面のシラノールに置換するのではないかと思います、**5a** とMPS3をベンゼン中で8時間、加熱環流した。生成物V-MPS3のICP-AMS分析から、バナジウム含量は0.20~0.22 mmol/gであった (同じ条件で、これまで十数回V-MPS3を合成したが、バナジウム含量の再現性は高い)。また、BET/BJH法で解析すると、MPSにバナジウムを固定したことで細孔内積、比表面積、細孔径が減少したことがわかった。また、元素分析結果などを総合して、V-MPS3は、細孔内表面の2つのシラノールによってオキソバナジウムが固定された構造 (図1D) をとっていると推定している^{6a)}。

こうして調製したV-MPS3は、バナジウム量にしてわずか1 mol%で、従来使用していたラセミ化触媒**5b** (10 mol%) に匹敵する高いラセミ化活性を示した (図3)^{6a)}。一方で、100 nmや400 nmの大きな細孔径を有するマクロポーラスシリカに結合したオキソバナジウム (V-MacroPS) はラセミ化活性が低いことから (図3)、V-MPS3のナノサイズの細孔がラセミ化に極めて重要な役割を果たしていることが示唆された^{6a)}。

また、V-MPS3を調製する際の加熱時間や温度によって、得られる触媒のラセミ化活性が変わることもわかった。例えば、ベンゼン中、長時間の加熱や、トルエン中加熱環流で得た触媒の活性は低かった。また、文献⁷⁾に従い合成した $O=V(OSi)_3$ MPS3型触

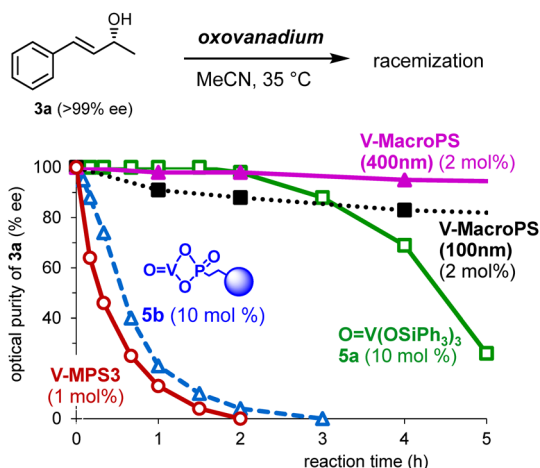
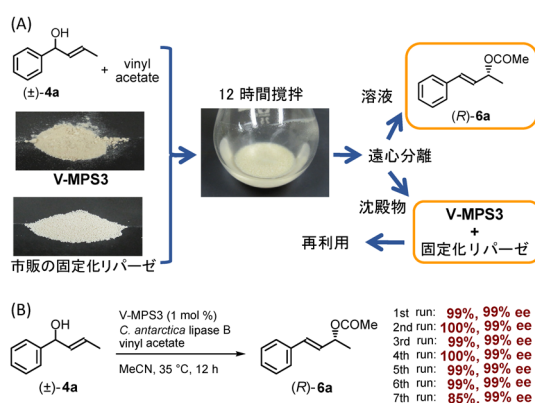
図3. 光学活性アルコール **3a** (>99% ee) のラセミ化の経時変化：各種オキソバナジウムの比較.

図4. (A) V-MPS3と市販の固定化リパーゼを用いるDKRの概要. (B) 触媒の回収再利用の具体例.

媒 (MPS3細孔内表面の3つのSi-OHで結合したオキソバナジウム) のラセミ化活性は低かった^{6a)}。

V-MPS3と市販のポリマー固定化リパーゼ *C. antarctica* lipase B (CALB) はいずれも粉末である。基質アルコール(±)-**4a**をV-MPS (1 mol%), CALB, 酢酸ビニルとともにアセトニトリル中35℃で撹拌し、DKRを行った。反応後、溶液部分と沈殿物 (V-MPS3とリパーゼの混合物) を分離した。溶液を減圧濃縮し、残渣を短いシリカゲルカラムに通すだけで高純度の**6a**が単離収率99%, 光学純度99% eeで得られた (図4A)。また、溶液部分のICP分析の結果、バナジウムの漏洩量は0.0003%未満であった。さらに、沈殿物を減圧乾燥後、同じ条件で再度DKRに使用すると全く同じ結果が得られた。この混

合触媒は6回再利用することができた (図4B)^{6a)}。これらの結果は、V-MPS3とリパーゼの共存性が極めて高いことを示している。

4. メソポーラスシリカの反応特性

ところで、V-MPS3において、バナジウムはMPS3の外表面にも結合しているはずであるが、ラセミ化は本当にMPS3の細孔内部で進行しているのだろうか？ また、通常、固体触媒は均一系触媒よりも触媒活性が低いのにに対し、固体触媒であるV-MPS3が、なぜ、均一系触媒**5a**に比べて格段に高いラセミ化活性を有するのか？

これらの疑問に答えるため、V-MPS3に加えて、細孔径の大きさが2 nmと4 nmの2種のMPSにオキソバナジウムを結合したV-MPS2とV-MPS4を新たに作成した。V-MPS3を含めた3種のV-MPSを用いて、分子サイズの異なる光学活性アリルアルコールのラセミ化速度を比較した結果、分子サイズが1 nmよりも小さい**3a**のラセミ化速度はV-MPS2 < V-MPS3 = V-MPS4となった (図5A)。一方、分子サイズが最短1.4 nmの**3b**では、V-MPS3とV-MPS4によるラセミ化速度にも顕著な違いが生じた (図5B)。このように、ラセミ化速度に関して、基質の分子サイズとV-MPSの細孔径には正の相関があることがわかった^{6b)}。この事実、ラセミ化は主に細孔内で進行することを強く示唆している。また、100 nmや400 nmの大きな細孔径を有するマクロポーラスシリカに結合したオキソバナジウム

(V-MacroPS)のラセミ化活性が低いことから (図3)、MPSの外表面に結合したバナジウムはラセミ化に殆ど寄与していないと考えられる。

では、なぜ、V-MPSの細孔内ではラセミ化が速いのか？

これまで**5b**やV-MPS3を用いたラセミ化実験で、ラセミ化は高極性溶媒の方が速いことがわかって^{5, 6a)}。これは、極性環境が図1CにおけるAのC-O結合の解裂を促進し、また、イオン対Bを安定化するからと解釈できる。これらのことを踏まえて筆者らは、MPSの細孔内表面のSi-OHやSi-O-Si基による適度な極性空間 (図6)⁸⁾がラセミ化を促進したのではないかと考察した。

そこで、この仮説を検証すべく、長いアルキル鎖を持つ**3c** (>99% ee) と同じ長さのポリエーテル鎖を持つ**3d** (>99% ee) のモル比1:1混合物について、4種のオキソバナジウム [V-MPS2~4, O=V

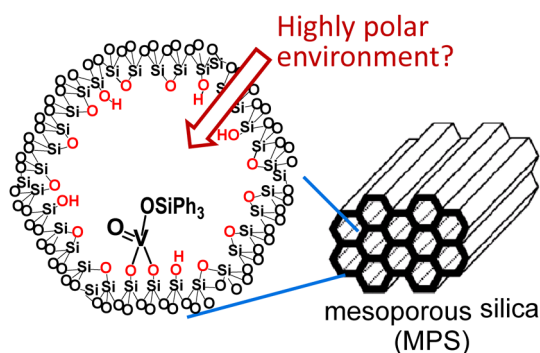


図6. V-MPSの細孔内表面の推定構造。

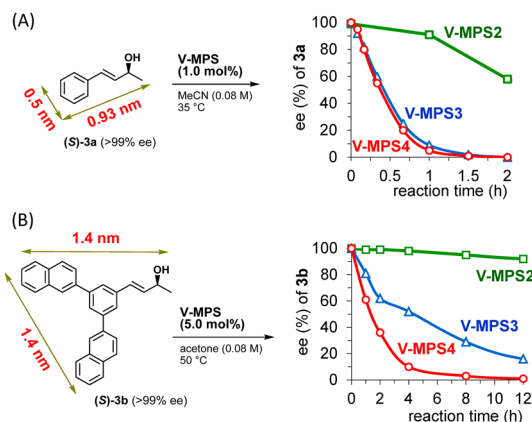


図5. アルコール**3a**, **3b**のラセミ化に関する3種のV-MPSの比較。

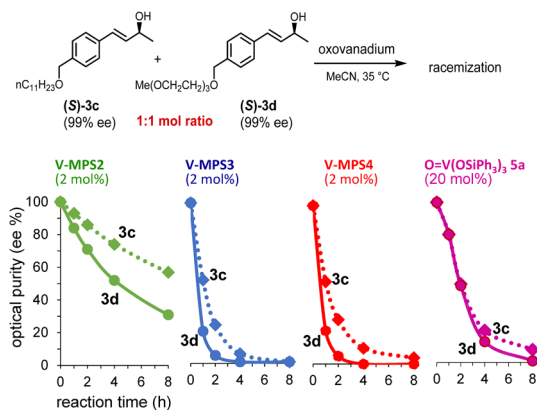
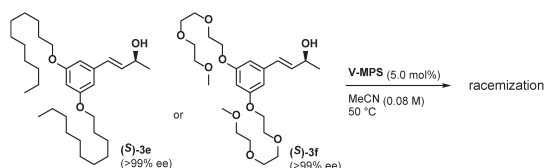
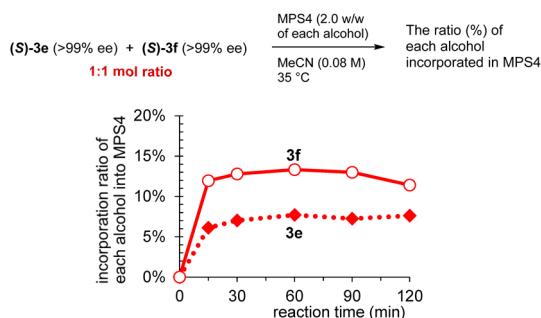


図7. 4種のオキソバナジウム [V-MPS2~4, **5a**]を用いたアルコール**3c**, **3d**のラセミ化の経時変化。

A half-value period of the optical purity of **3e** and **3f**

	3e	3f
V-MPS3	8.5 h	2.3 h
V-MPS4	4.0 h	0.85 h

図8. V-MPS3 および V-MPS4 を用いたアルコール **3e**, **3f** のラセミ化：光学純度の半減期の比較.図9. アルコール **3e**, **3f** が MPS4 に集積する割合.

(OSiPh₃)₃ (**5a**)] を用いてラセミ化の経時変化を調べた (図7)。その結果、V-MPS2~4 のいずれの場合も、**3c** より **3d** の方がラセミ化が速いことがわかった。一方、均一系触媒 **5a** (V-MPS2~4 の10倍のパナジウム量を用いた) によるラセミ化では **3c** と **3d** に殆ど差が無かった。これらの違いは、**3c** よりも極性が高い **3d** の方が細孔内に入りやすく、その結果、ラセミ化が速いことを物語っている。同様のラセミ化速度の違いは、2本のアルキル鎖を持つ **3e** (>99% ee) とポリエーテル鎖を持つ **3f** (>99% ee) の比較実験でも観察された (図8)。さらにこの実験では、V-MPS3 と V-MPS4 の活性の違いも顕著になった⁹⁾。

次に、**3e** (>99% ee) と **3f** (>99% ee) のモル比1:1混合物に MPS4 を加え、細孔内への集積の割合を調べたところ、予想通り **3e** よりも **3f** の方が多く取り込まれることがわかった (図9)。なお、細孔内への移動は筆者らが予想した以上に速く、測定開始15分後には、ほぼ定常状態に達していた。

5. V-MPS とリパーゼを併用する DKR とその応用 市販の固定化リパーゼと V-MPS3 または V-MPS4

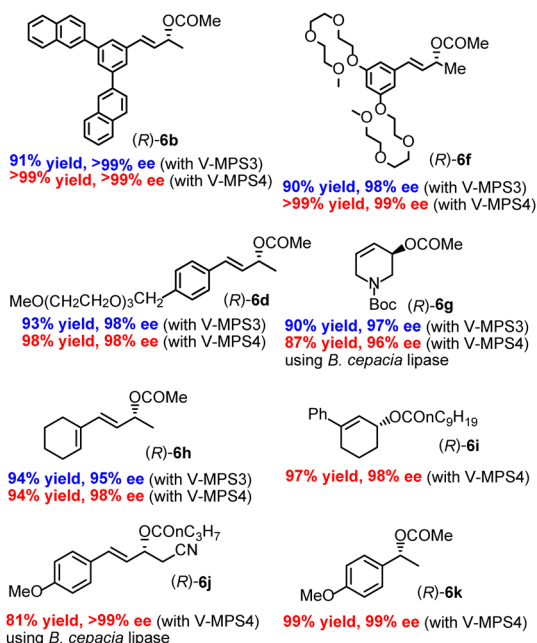


図10. V-MPS と市販の固定化リパーゼを用いる DKR の生成物の例 (特に記載がない場合は、リパーゼ CALB を使用)。

を同時に用いて、種々の第二級アルコールの DKR を行った。その結果の一部を図10に示す^{6b, 10)}。比較的大きなアルコールでは、前述のラセミ化速度の違いを反映して、V-MPS4 の方が V-MPS3 よりも対応するエステル [(R)-**6b**, (R)-**6d**, (R)-**6f**] をより高収率で与えた。一方、比較的小さなアルコールでは、V-MPS3 と V-MPS4 に殆ど差はなかった [(R)-**6g**, (R)-**6h** 参照]。また、本法は環状アルコール、ベンジルアルコールなどにも適用できた [(R)-**6i**, (R)-**6k** 参照]。このように、V-MPS4 を用いれば、より広範囲の第二級アルコールの DKR を効果的に実施することができる¹¹⁾。特筆すべき結果は、V-MPS は水酸基に反応してラセミ化を起こすが、生成する光学活性エステルとは反応しない、すなわち、生成物の光学純度を損なわないということである。その結果、多様なアルコールから光学純度 98~99% ee のエステルが得られた。

本 DKR 法の応用例を1つ挙げる。ジエン構造を含むラセミ体アルコール **3h** とジエノフィル構造を有するエステル **7** を CALB, V-MPS3 と共に反応させると、DKR が進行して光学活性エステル **8** が生成した。**8** を単離することなく、反応液をそのまま加熱

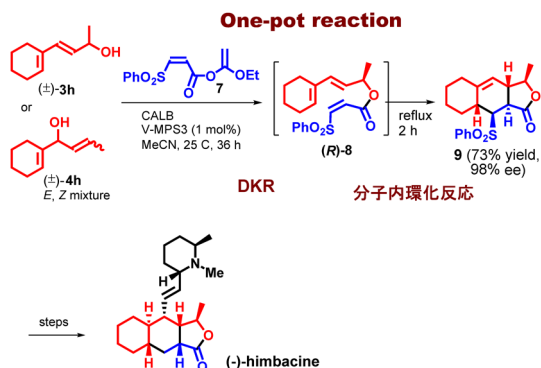


図11. DKRを応用した(-)-ヒンバシンの不斉合成.

環流して分子内環化反応を起こし、3環性化合物**9** (98% ee) を73%収率で得た。また、市販の反応剤から1工程で得られるラセミ体アルコール**4h** (*E*, *Z*混合物) から同じ反応によって**9** (98% ee) を同じ収率で得た。すなわち、(*E*)-**4h**、(*Z*)-**4h**ともにV-MPSによる水酸基の1,3-転位を起こして**3h**に変換され、その後、DKRと分子内環化反応が進行したわけである。続いて、**9**を化学変換することによって(-)-himbacineの全合成を達成した(図11)¹²⁾。

このように、基質やアシル化剤を適切に設計することで、DKRによって導入されたアシル基を分子骨格構築に有効活用することができる(著者らは、アシル基を分子骨格構築に利用する類似の反応例を他にも報告している^{10, 13)})。また、アリルアルコールの水酸基の位置異性体(**3h**と**4h**)が等価な基質として利用できるために、合成ルートの設計の際に基質の選択肢が増えることも本DKR法の利点である。

6. おわりに

リパーゼ(生体触媒)とオキソバナジウム化合物(金属触媒)という異質な触媒を1つのフラスコ内で同時に用いることにより、入手容易なラセミ体アルコールを光学的に純粋な化合物にほぼ定量的に変換する動的光学分割法を開発した。この際、高活性な2種類の触媒が互いに悪影響を及ぼすことなく共存し、本来の機能を最大限に発揮するためには、メソポーラスシリカのナノスケールの細孔を利用して両触媒を物理的に隔離することが極めて効果的であることもわかった。

また、この研究から、固体の細孔内部での反応に

も関わらず、均一系触媒よりもラセミ化反応が速いこと(すなわち、細孔によってラセミ化が加速されること)、極性化合物ほど細孔内に入りやすいことなど、細孔内の極性空間による反応特性を見出した。さらに、そのような反応性は内径数nmの狭隘な細孔内で発現し、細孔径100 nmでは発現しないことも明らかになった。また、そのような細孔内に基質アルコールが滞留することなく、迅速に出入りすることもわかった。

本文中にも述べたように、筆者らはMPSの細孔内にバナジウムを共有結合で固定するために多くの試行を重ねたが、最終的に筆者らが必要とした高い性能を持つV-MPS類を入手できたのは、幸運以外の何者でもない。なお、V-MPSによるラセミ化は陽イオン中間体を経て進行するため、基質の電子状態によってはラセミ化が極めて遅い場合もある。種々の酵素との共存性を確保しつつ、ラセミ化活性をさらに向上させることが目下の課題である。

最後に、多孔質無機素材の物性や反応性について未だ十分な検討も理解もできていない筆者が本稿を執筆したので、引用不足や間違った記述があれば、御教授頂けると幸いです。

謝 辞

本研究は共同研究者の熱心な実験と討論の賜物であり、深く感謝します。リパーゼは天野エンザイム株式会社、ロシュ・ダイアグノスティックス株式会社から、メソポーラスシリカは太陽化学株式会社から御恵与賜りました。V-MPSの分析に御助言や御指導いただいた佐治木弘尚教授(岐阜薬科大学)、坂田昌弘教授(静岡県立大学)、光延聖博士(同)、ICP分析を行っていただきましたエヌ・イーケムキャット株式会社、和光純薬工業株式会社に感謝します。また、本研究は文部科学省科研費[JP24106738(集積反応化学)、JP26670002, JP15H04631, JP16H01151(中分子戦略)], 日本医療研究開発機構創薬等ライフサイエンス研究支援基盤事業助成金によって行うことができました。関係者に深く感謝します。

参考文献

- 1) 総説・成書: (a) 廣瀬芳彦, 有化誌, **69**, 506 (2011). (b) K. Faber, "Biotransformations in Organic Chemistry; A Textbook", 6th Ed., Springer: Heidelberg, 2011. (c) "Future

- Directions in Biocatalysis”, 2nd Ed., Ed. by T. Matsuda, Elsevier: Amsterdam, 2017.
- 2) 総説: (a) S. Akai, *Chem. Lett.*, **43**, 746 (2014). (b) S. Takizawa, H. Gröger, H. Sasai, *Chem. Eur. J.*, **21**, 8992 (2015). (c) O. Verho, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3996 (2015). (d) O. Långvik, T. Saloranta, D. Y. Murzin, R. Leino, *ChemCatChem*, **7**, 4004 (2015). (e) S. de Miranda Amanda, S. M. Miranda Leandro, O. M. A. de Souza Rodrigo, *Biotechnol. Adv.*, **33**, 372 (2015). (f) 赤井周司, 有合化誌, **75**, 441 (2017).
- 3) (a) P. Chabardes, E. Kuntz, J. Varagnat, *Tetrahedron*, **33**, 1775 (1977). (b) S. Bellemin-Laponnaz, J. P. Le Ny, A. Dedieu, *Chem. Eur. J.*, **5**, 57 (1999). (c) S. Bellemin-Laponnaz, J.-P. Le Ny, *Compt. Rend. Chim.*, **5**, 217 (2002).
- 4) S. Akai, K. Tanimoto, Y. Kanao, M. Egi, T. Yanamoto, Y. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2592 (2006).
- 5) S. Akai, R. Hanada, N. Fujiwara, Y. Kita, M. Egi, *Org. Lett.*, **12**, 4900 (2010).
- 6) (a) M. Egi, K. Sugiyama, M. Saneto, R. Hanada, K. Kato, S. Akai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 3654 (2013). (b) K. Sugiyama, Y. Oki, S. Kawanishi, K. Kato, T. Ikawa, M. Egi, S. Akai, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 5023 (2016).
- 7) G. Du, S. Lim, M. Pinault, C. Wang, F. Fang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *J. Catal.*, **253**, 74 (2008).
- 8) メソポーラス化合物の親水性と細孔表面構造に関する論文: (a) E.-P. Ng, S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.*, **114**, 1 (2008). (b) S. Maaz, M. Rose, R. Palkovits, *Microporous Mesoporous Mater.*, **220**, 183 (2016).
- 9) メソポーラスシリカの細孔サイズによる選択的反応の例: (a) M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura, S. Namba, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13032 (2003). (b) T. Shinoda, Y. Izumi, M. Onaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1801 (1995).
- 10) S. Kawanishi, K. Sugiyama, Y. Oki, T. Ikawa, S. Akai, *Green Chem.*, **19**, 411 (2017).
- 11) 現在, V-MPS4は和光純薬工業株式会社から販売されている。
- 12) K. Sugiyama, S. Kawanishi, Y. Oki, M. Kamiya, R. Hanada, M. Egi, S. Akai, *Bioorg. Med. Chem.* (2017), in press [DOI:10.1016/j.bmc.2017.08.019].
- 13) (a) S. Akai, T. Naka, S. Omura, K. Tanimoto, M. Imanishi, Y. Takebe, M. Matsugi, Y. Kita, *Chem. Eur. J.*, **8**, 4255 (2002). (b) S. Akai, K. Tanimoto, Y. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1407 (2004). (c) H. Nemoto, K. Tanimoto, Y. Kanao, S. Omura, Y. Kita, S. Akai, *Tetrahedron*, **68**, 7295 (2012).

Dynamic Kinetic Resolution of Secondary Alcohols by Oxovanadium/Hydrolase Combo-Catalysis: Effective Use of Mesoporous Silicas

Shuji Akai

Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University

The dynamic kinetic resolution (DKR) has gained increasing attention because it is a simple method to obtain optically pure compounds from racemic substrates in quantitative yields. DKR is typically performed by a combination of kinetic resolution of racemates and in situ, continuous, and rapid interconversion between two enantiomers of the substrates, namely, racemization. We recently reported a new DKR method based on the combination of lipase-catalyzed kinetic resolution of racemic secondary alcohols and the V-MPS-catalyzed in situ racemization. In V-MPS, oxovanadium moieties were covalently bound to the inner surface of mesoporous silica (MPS) with a pore size of 2–4 nm. In this article, we introduce the background of why we used MPS, reaction characteristics of V-MPS, advantages of our DKR method, and its synthetic applications.

Keywords: alcohol, dynamic kinetic resolution, lipase, mesoporous silica, oxovanadium, racemization.

《基礎講座（第一回）》

ゼオライトとは？

「ゼオライトとは？」と訊かれて、思い浮かぶ物質の範囲は、研究者・技術者のそれぞれの状況に応じて少し異なるのではないのでしょうか。それが、ゼオライトをこれから勉強される皆さんにとって、少々わかりにくくしているのかも知れません。

例えば、一般的な無機化学の教科書では、ゼオライトは「結晶性アルミノケイ酸塩で、分子ふるい能を有する」と説明されています。しかしながら、最近では、大孔径のものを含めて、ゼオライトと類似の構造をもった規則性多孔体を「ゼオライト類縁化合物」と呼んだり、あるいは単に「ゼオライト」と呼ぶこともあります。このことは、ゼオライトの研究分野が大きく展開し、現在まで発展してきた証であると言えます。今後も、新規なゼオライト類縁化合物が発見され、それに伴い「ゼオライト」に関連する科学・技術が大きく発展していくことを期待しています。

ここでは、まず、「ゼオライト（結晶性アルミノケイ酸塩）」の発見の歴史からご紹介します。ゼオライトは、1756年、スウェーデンの鉱物学者アクセル・フレドリク・クルーンステット（Axel F. Cronstedt）（余談ですがNiを発見したのもこの科学者です）がアイスランドの火山岩を調査しているときに発見されました。この鉱物は、水を吸着しており、加熱すると沸騰しているように見えたため、ギリシャ語の“沸騰する石”という名前の由来から「ゼオ（沸騰）ライト（石）」と名づけられました。日本語では沸石（ふっせき）と呼ばれます。そのため、ゼオライトの日本語名はモルデン沸石、フェリエ沸石など「〇〇沸石」が使われています（ちなみに、化学の実験で使われる沸騰石とは別のものです）。

その後、1940年代にリチャード・バーラー（R. M. Barrer）が初めてゼオライトを合成し、今では、天然ゼオライトと合成ゼオライトを合わせて200種類以上の構造が発見されています。「イオン交換能¹⁾」, 「分子ふるい²⁾」, 「酸性質³⁾」など、構造由来の特異な性質が次々に見いだされ、これまでに触媒や吸着剤として広く利用されてきました。

結晶構造だけでなく、構成元素も多様になり、「リン酸塩型⁴⁾」や遷移金属を含む「メタロシリケート⁵⁾」など骨格原子が種々の元素で構成された数多くの結晶性マイクロ多孔体物質群が合成されました。これらゼオライトが有する諸性質に関しては、本シリーズの今後の記事で取り上げる機会があると思います。また、ゼオライトの基礎については、教科書（例えば、「ゼオライトの科学と工学」小野嘉夫、八嶋建明／編集、講談社サイエンティフィク、2000年）や学会のホームページ（<http://www.jza-online.org/>）で一通り学んで頂けると思いますので、そちらを参照ください。

用語説明

- 1) イオン交換：ゼオライトのアルミノシリケート骨格の負電荷を補償するために、交換可能な陽イオンが骨格外に含まれます。
- 2) 分子ふるい：ゼオライトの細孔径と分子のサイズの大小関係により、選択的な分子の取り込みが起きます。広い意味では、取り込み速度差が大きい場合にも、分子ふるいといふ場合もあります。
- 3) 酸性質：イオン交換可能なゼオライトでは、 H^+ （プロトン）を導入することができ、固体酸性質を示します。
- 4) リン酸塩型：アルミニウムとリンの酸化物からなり、ゼオライト構造類似の骨格をもつものをAIPO-nと呼びます。AIPO骨格に異種元素を導入した化合物を総称してリン酸塩型のゼオライトと呼びます。
- 5) メタロシリケート：アルミノシリケート型ゼオライトのAlあるいはSiを遷移金属を含む他の金属元素に置換したゼオライトの総称をメタロシリケートと呼びます。

ゼオライトは、なぜMFI, LTAのように3文字のアルファベットで呼ぶのでしょうか？

1979年にIUPAC委員会（IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature）により、3つの大文字からなる名称で表記するというゼオライト命名法が設定されました（Pure Appl. Chem. 51, 1091–1100（1979））。ゼオライトが有する基本構造を示すFTC（Framework Type Code, 通称：3文字コード）は、一般に物質名に由来し、大文字ローマ字以外の数字や文字が含まれていません。FTCの割り当ては、1986年、東京で開催された第7回国際ゼオライト学会（7th International Zeolite Conference）の国際ゼオライト協会（The International Zeolite Association: IZA）の決定に従い、IZA-SC構造委員会（IZA-SC: IZA Structure Commission）による審査と承認を受けることが必要となります。さらに、2001年にIUPACにより明確に定義されました（Pure Appl. Chem., 73, 381–394（2001））。

FTCコードの命名は、IZA構造委員会が決定したルール（Atlas of Zeolite Framework Types, 付録http://www.iza-structure.org/books/Atlas_6ed.pdf）を満たす構造のみ、コードが割り当てられ、骨格構造内に結合がない部分（T-OH結合）があるゼオライトは、3文字コードの前には-（ハイフン）がつけられます。また、2種の構造の類似した多形（polymorph）の混晶である場合は、3文字コードの前に*（アスタリスク）を付けます。なお、FTCは、T原子¹⁾（Si, Al, P, Ga, Ge, B, Beなど）の組成、分布、セル長または対称性に依存せず、FTCが命名法の基となった物質を「type material」と呼びます。

用語説明

- 1) T原子：ゼオライト骨格構造内で4配位構造を取る原子を示し、4配位を示す、Tetrahedralの頭文字を用いて、T原子という。

ゼオライトの鉱物名の英語表記について

天然ゼオライトに限らず、鉱物名はair（空気）、benzene（ベンゼン）、gold（金）、iron（鉄）などと同じ「物質名詞」ですので、頭文字は文頭では大文字、文中では小文字、aやanの接頭語を付けない、単数扱いで複数形にしないなどの原則に従って記載します。ただし、鉱物名は、しばしば有名な研究者、またはその鉱物が模式的に産する産地名にちなんで名づけられるので、敬意を表して固有名詞のように使う、すなわち、文中でも頭文字を大文字にすることもあります。例えば天然ゼオライトで、Barrerite（バーライト、**STI**, R. M. Barrerに由来）、Yugawaralite（ユガワラライト、**YUG**, 神奈川県「湯河原」町に由来）などが挙げられますが、一般的な学術論文では固有名詞として記載せず、前述の通り「物質名詞」とします。

第33回ゼオライト研究発表会 若手優秀講演賞 受賞者の声

若手研究者部門

C7「新規吸着速度測定法を用いた規則性メソポーラスシリカSBA-15への動的ガス吸着メカニズムの解明」

豊橋技術科学大学 伊藤博光

この度は、若手優秀講演賞という大変名誉ある賞をいただき、身に余る光栄と存じます。学会ご関係の各位、並びに審査下さいました方々に心より御礼申し上げます。

今回は、吸着速度を実測可能な装置の開発とそれを用いたメソポーラスシリカSBA-15への極性分子である水と無極性分子である窒素の動的な吸着メカニズムの解析について発表いたしました。多孔体への気体の動的吸着メカニズムの解明には、吸着速度定数や拡散係数を実験的に決定する必要があります。一般的にそれら吸着速度パラメータは、吸着に伴う吸着媒重量の時間変化に対して、拡散方程式に基づいたモデル式をフィッティングすることで求めることができます。ここで圧力一定の吸着実験では、簡略化されたモデル式を適用することができ、実験的な不確かさを低減することができます。しかし等圧条件において低温から高温までの吸着実験を行う場合、従来法では大きな体積の重量天秤を冷却・加熱する必要がありますが、圧力だけでなく温度制御までも実験的に難しくなるといった問題がありました。そのため本研究では、重量天秤を用いない吸着量の決定と単成分ガスの等圧制御を実現する新規の測定法：圧力フィードバック法（PFM）を開発しました。PFMは、装置の上・下流部に設置された二つの異なる流量制御機構によって圧力を制御し、系内の物質収支を測定することができます。さらに圧力変化による物質収支を考慮することで、今まで技術的に困難であった吸着速度の実測を実現し、重量天秤を用いない速度パラメータの決定を可能としました。そしてPFMを用いた本研究では、今まで測定が困難であった77 KでのSBA-15へ詳細な窒素速度解析を試み、77 Kの窒素吸着が拡散に対して有利な298 Kの水吸着に比べ、極めて速い吸着過程であることを明らかにしました。今後は今回の名誉ある受賞を励みにし、ゼオライトや多孔性シリカ材料を用いた分離メカニズム解明へPFMを応用して参りたいと思います。

学生部門

C26「金属担持MIL-125を光触媒とする過酸化水素生成系の構築」

大阪大学大学院 D2 井坂祐輔

この度開催されました第33回ゼオライト研究発表会に於きまして若手優秀講演賞を受賞させて頂きました。大変光栄に思うと共に、発表の場を頂きました学会関係者の皆様並びに共同発表者の皆様に深く御礼申し上げます。

化石燃料の加速度的な消費による環境汚染やエネルギー枯渇問題を克服するため、太陽光エネルギーを利用してソーラー燃料を合成する人工光合成系の開発が活発に行われています。本発表では人工光合成系への応用を指向した酸素からの光触媒的過酸化水素生成系について報告しました。過酸化水素は常温常圧で液体として扱える燃料であることから近年注目されている燃料です。酸化チタンに酸素存在下UVを照射すると過酸化水素等の活性酸素種が生成することがよく知られていますが、可視光照射下では進行しない上、過酸化水素の生成効率は非常に低い水準に留まっています。そこで、酸化チタンクラスター間を可視光応答性有機化合物でつなげた構造を持つMOFの一種、MIL-125-NH₂を光触媒として用いると可視光照射下で過酸化水素が得られることを見出しました。また、MIL-125-NH₂上にNiを担持することで、酸素からの過酸化水素の生成効率が飛躍的に向上することを見出しました。

今後はこの過酸化水素生成原理を応用し、更に実用的な触媒系の開発に邁進する所存です。今後共ご指導ご鞭撻の程よろしくお願い申し上げます。

C12「Gel-free二次成長法を用いたSilicalite-1膜の合成条件の検討」

岐阜大学大学院 D2 上野恭平

この度は、第33回ゼオライト研究発表会において、第32回に続き2連続で若手優秀講演賞という榮譽ある賞を授与して頂き、大変光栄に思っております。本研究を進めるにあたり、日頃からご指導いただいている先生方、ならびに本発表を審査して頂いた学会関係者の方々にこの場を借りて深く御礼申し上げます。

今回の講演は、gel-free条件下での新規なsilicalite-1膜の合成法の開発について報告しました。通常silicalite-1膜は合成ゲルを用いた水熱合成法によって調製されていますが、製膜手順の煩雑さや原料コストなど経済的な問題点を有しています。我々はすでにシリカ支持体上への水熱合成法によるsilicalite-1膜の合成において、シリカ基材の溶解により緻密な分離層が形成することを明らかにしています。そこで、本研究では、

種結晶を担持させたシリカ支持体を“支持体”としてだけではなく、種結晶層の膜層への成長に必要な“シリカ供給源”としても捉え、TPAOH水溶液コーティング、水蒸気処理という単純な操作により成膜を行いました。得られた膜は既報と比較してもエタノール/水分離に対して高い性能を示し、簡便で経済的な本製膜法は、他のゼオライト膜への応用が可能であり、今後さらなる発展が期待されます。

今後は、この受賞を励みにし、頂いた貴重なご意見を参考にし、さらなる研究成果をあげられるよう、研究活動により精進していく所存です。誠にありがとうございました。

B2 「プロトン型ゼオライトの格子塩基性と触媒反応との関わり」

東京工業大学 野村研究室 D1 大須賀遼太

この度は、第33回ゼオライト研究発表会若手優秀講演賞という栄誉ある賞をいただくことができ、大変光栄に思っております。学会関係者の方々、審査・評価して下さった先生方、そしてご聴講いただいた皆様に厚く御礼申し上げます。

今回、私が発表させていただいた内容は、プロトン体のゼオライトの「格子酸素の塩基性」を赤外分光法で評価するといったものです。ゼオライトは固体酸として用いられることが多いため、塩基性に重点を置いたキャラクター化はほとんど報告がないのが現状です。一方で、当研究室の過去の研究で、プロトン体のゼオライト上での酸触媒反応においても、格子酸素が協奏的に反応に寄与していることを示唆する結果が得られておりました。そんな中で、何とかしてその存在を明確に示したいと考え、様々な方法でアプローチした結果、CO₂をプローブ分子とした今回の方法で示すことができました。この「格子酸素の塩基性」は、ゼオライト上で起こる反応のメカニズムを解明する上でも重要な要因であると考えており、今後はこの手法を基に研究の更なる発展を目指し精進していきたいと考えております。

最後になりますが、本研究を進めるにあたってご指導いただいている野村淳子先生、横井俊之先生、そして研究室メンバーにこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

C3 「*BEA上に多成分の炭化水素が吸着した際の脱離・酸化挙動」

早稲田大学 M2 鷺池 遙

この度は第33回ゼオライト研究発表会の若手優秀講演賞を頂き大変光栄に思っております。学会関係者の方々、審査をしていただいた先生方、実際に会場に足を運んで下さった皆様に深く御礼申し上げます。

私は昨年度ディーゼルの後処理研究に携わり、セタン単成分でDOC上での吸着・脱離・酸化挙動を検討していました。一方で、実車試験を行った後のハニカムを頂き解析を進めていましたが、燃料に含まれる様々な成分のうち特にどの成分がゼオライトのマイクロ孔の中に濃縮され、それらがどのように脱離していくのか明確にできていませんでした。そこで本年度、ドデカンとセタン、セタンとデシルベンゼンの2成分供給試験から、重質HCの炭素鎖の長さや芳香環の有無が*BEA上における吸着・脱離挙動にどのような影響を与えるのか検討を始めました。本発表では、重質なパラフィンと芳香族HCの吸着・脱離に対して、*BEAの酸点が及ぼす影響がある程度体系的に纏めることができた点を評価していただけたのだと思っております。

今回の受賞は決して私一人だけでは為し得なかったことです。これまで多くの議論・ご指導をいただいた松方正彦教授、スタッフの酒井求さん、研究室のメンバー、本年度も支援を頂いているAICE関係者の皆様に深く御礼申し上げます。

A22 「ゼオライト水熱転換法を用いたリン修飾AFX型ゼオライトの直接合成」

広島大学大学院工学研究科応用化学専攻環境触媒化学研究室 M1 三谷絵美

この度は、若手優秀講演賞という栄誉ある賞を頂き、大変光栄に思っております。本発表を評価頂きました学会関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

今回は、耐熱安定性の向上を目的とした、リン修飾AFX型ゼオライトの直接合成について報告しました。AFX型ゼオライトは、近年ディーゼル車用の排ガス浄化触媒として有用性が期待されているゼオライトです。しかし、高温の水蒸気存在下で容易に構造が崩壊してしまうため、耐熱安定性の向上が課題でした。そこで私は、このゼオライトにリン修飾を施すことで構造の安定化を目指した研究を行いました。具体的には、ゼオライトの構造規定剤であるアンモニウムカチオンに加え、ホスホニウムカチオンをリン修飾剤として添加することで合成時にゼオライト細孔内へのリンの導入を試みました。混合した構造規定剤の割合を細かく調節し、合成系中のリンの割合が過剰な条件で合成を行うことでリンの導入に成功し、得られたリン修飾ゼオライトは耐熱安定性が向上することを明らかにしました。このリン修飾法は他のゼオライトへも応用が可能であり、今後更なる発展が期待されます。

今回の発表を通して、新たな検討課題や貴重な意見を頂くことができ、今後の研究活動により精進していく所存です。最後に、本研究を進めるにあたって日頃からご指導頂いている佐野先生、津野地先生、共同研究して頂いた東ソー株式会社様にこの場を借りて御礼申し上げます。

《ゼオゼオ》

オーストラリア留学体験記

池田 歩

芝浦工業大学大学院理工学研究科地域環境システム専攻

1. はじめに

私は2016年10月から2017年9月の1年間、オーストラリアのビクトリア大学に留学しました。初めの半年間はトピタテ！留学JAPANを利用し、残りの半年間は日本特別振興会の特別研究員として渡豪し、Mikel Duke教授のグループで研究する機会を頂きました。

本稿では、ビクトリア大学留学中の研究と私がオーストラリアで経験した出来事について紹介します。

2. Institute for Sustainability and Innovation (ISI) の紹介

Mikel Duke教授の研究グループ、Institute for Sustainability and Innovation (ISI) は、ビクトリア大学のWerribeeキャンパスの一角にあります。Werribeeキャンパスは、メルボルン市内から郊外へ40分程電車で揺られたところにあり、自然豊かで落ち着いた雰囲気のある場所です。

ISIは、DirectorのStephen Gray教授とDeputy directorのMikel Duke教授が運営する研究グループです。学部生と修士生はおらず、博士課程の学生8名程度と研究者、技術者で構成されていました。また数週間から数ヶ月の短期インターンシップの受入れが多く、私が在籍中にもドイツ、スペイン、オーストラリア、ブラジルなどの大学や企業から学生と研究者が来ていました。

研究内容は、主に分離膜の応用研究を行っており、高分子膜や無機膜を様々な産業廃水に適用し、膜性能の評価と最適な膜開発、システム設計等について研究開発しています。無機膜はゼオライト膜とチタニア膜が基礎研究から検討されています。実験室は他学科との共用が多いですが、下水や廃水の实



写真1 ISIの研究棟

験を行うWater lab、ラボスケールで膜の透過性能を評価するMembrane lab、食品や微生物関連の研究は各々実験室を所有していました。また分析機器室（通称Shimadzu room）があり、水中のイオンや有機物質濃度を測定する装置はガスクロマトグラフィーから有機炭素計、ICP発光分析法まで幅広く取り揃えてあり、非常に便利でした。また全ての機器に精通した技術者が常駐しているため、機器トラブルへの対処が素早かったです。

3. 留学先での研究活動

留学期間中の活動として、実験による膜性能評価研究とオーストラリアの膜関連研究機関の訪問の2つを中心に行いました。

1つ目の実験による膜性能評価研究について述べます。私の研究は、主に水素分離や逆浸透分離に適用可能なアモルファスシリカ複合膜の開発です。留学先では、アンモニア廃水の分離を目標として日本で作製したシリカ複合膜の液体透過性を評価しました。また高分子膜の膜性能を評価し、シリカ複合膜との比較をしました。市販の高分子を利用した際に実用レベルの膜性能を実感し、今後も実用化を目指して無機膜開発に精進したいと改めて思いました。

また実際の廃水処理場から頂いた原液を用いて膜分離性能を調査し、実液ならではの問題点や興味深い膜性能を見出しました。基礎研究から応用研究へ展開し、実用化へのプロセスの難しさと面白さをわずかではありますが体感できたことは有益でした。

研究を進める上で、一番違いを感じたことは、研究開始前の安全・リスク管理です。研究に着手する前に、個別に研究室全体の安全管理とリスクアセスメントの重要性について説明を受け、その後オンラインで試験を受けました。この試験をパスすると、1年間の実験計画を立て、想定されるリスクと対処法を全て書き出したリスクアセスメントを提出し、このシートが受領されて研究開始となりました。日本の大学にも制度として導入するか否かは別として、後輩を指導する際に実験上の安全管理について効果的に伝える術が必要だと再認識しています。

2つ目の膜関連研究機関への訪問は、4つの大学と2つの研究所、廃水処理場に行きました。膜活性汚泥法や海水淡水化用逆浸透膜や正浸透膜など高分子膜を中心に研究しているシドニー周辺にある3つの大学の見学では、お互い研究発表を行い意見交換ができました。どこの大学も実用段階に近い研究も行っているため、装置のスケールが大きく、企業との連携が活発であることが伺えました。また私自身が膜開発を主に研究していたので、膜を使用する側の話を聞いたことで新たな気づきを得られました。無機膜の研究を行っている Queensland University は、オートクレーブや焼成炉など研究室の様子に親近感がありました。またアンモニア廃水のサンプルを頂いた廃水処理場の見学では、現場の様子を知り、臭いや建物の作りから日本の処理場の整備は行き届いているなと思いました。しかし、膜性能を評価する小屋を処理場内に作りましようと話がスムーズに進んでいく様子は驚きました。これらの研究機関を訪問したことで、他分野の学生や企業の人の話を聞き、広い分野の知識を取り入れ理解する努力をしようと思いました。留学期間中は自身の研究に集中できる時間が多く、新たな学びと研究の整理、振り返りができたことは有意義でした。

留学最終日は、1年間の研究について発表し、お世話になった方々と琥珀露を頂きながらランチをしました。多くの人から研究に関する質疑、コメントを多くいただき、膜関連の国際会議で再び会いたい



写真2 Mikel Duke教授および研究グループの仲間と Farewell lunchの様子

ねとお互い話しながら、帰国しました。

4. オーストラリアの生活

(1) メルボルンの気候

オーストラリアは南半球のため、9～11月は春、12～2月は夏、3～5月は秋、6～8月は冬です。夏は東京よりも気温は高いですが湿度が低く、冬は雪が降らず、最低気温が10℃以下の日は多くはないため、快適に1年間を過ごせました。また、メルボルンは1日の間に四季があると言われるほど、朝夕と日中の寒暖差が大きいです。例えば真夏であれば、最高気温は38℃に到達しても、朝夕は20℃と1日で約20℃の気温差がありました。また突発的な強風やごく短時間の雨が降ることもあり、天気が読めないことも多く初めのうちは戸惑いました。しかし、どんなに天気がコロコロ変わろうと、現地で生活している人々が口々に「これ(天気がすぐ変わること)がメルボルンだから仕方ない。」と話しているのを聞き、天気の変化も楽しめるようになりました。

(2) オーストラリアの動物

オーストラリアと聞いて思い浮かべるのは、コアラやカンガルーなどオセアニア特有の動物ではないでしょうか？私は留学前に想像していたよりも多くの野生動物に出会うことができました。まず、Werribeeキャンパス内には野ウサギやカラフルなインコ、そしてブルータンリザードと呼ばれる大きなトカゲが住んでいました。東京都内の大学では味わえない自然を感じることができ、キャンパス内の散歩は良い気分転換になりました。また Werribee から西



写真3 Great Ocean Road沿いで見つけた野生のコアラ



写真4 野生のカンガルー

へ車で1時間ほど向かったGreat Ocean Road沿いには、野生のカンガルーやコアラに出会えるスポットがあり、これらの動物を間近で見ることができ大変嬉しかったです。特にコアラはオーストラリア人でもめったに遭遇できないそうで、1年間の留学期間中に木の上で動くコアラを観察できたことは貴重な経験でした。一方、カンガルーは総数が多いため、公園や道路沿いに出没します。カンガルーと車の接触事故を耳にする機会が何度もあり、日本の鹿のような存在ではないかと思いました。さらにカンガルーは食用肉としてスーパーで簡単に購入できます。香草と一緒に焼いたカンガルーステーキはレアで頂くと、しっとりとしておいしかったです。

(3) きれいな海

メルボルンの海岸沿いは、サラサラした砂浜と透き通った青い海が広がっています。キャンパスから南へ15分ドライブすると海水浴やBBQのできるビーチがあり、休日には友達と何度か遊びに行きました。ここで都市部からトラムですぐのブライトンビーチを紹介します。写真のように海岸に小さな小屋が立ち並んでいます。各小屋のペイントが素敵で、日本にはない景色を楽しめます。

(4) 住居：学生寮，シェアハウス

メルボルンの一般的な住居は、平屋の戸建てでリビング、バスルーム、2つ以上の寝室と広い庭を持っています。単身者用のアパートやマンションは少なく、日本のようなワンルームや1Kでの一人暮らしが



写真5 ブライトンビーチ（Brighton beach）の様子

可能な部屋を見つけることは困難です。多くの留学生は学生寮やシェアハウスを利用しています。私の場合は、学生寮で3週間過ごし、その後家賃の安いシェアハウスに引っ越しました。シェアハウスは、多国籍で学生から社会人まで異なる文化や価値観をもつ人と出会うことができ、色んな方面から自身の研究や生活について振り返るきっかけとなりました。

5. おわりに

私の研究留学概要とオーストラリアでの生活について簡単に紹介いたしました。今後、研究留学を考えている方やメルボルンを訪問される方の参考になればと思います。

最後に、博士課程在学中に留学する機会を与えて頂いた野村幹弘教授およびオーストラリアでお世話になりましたMikel Duke教授と研究グループのみなさまに感謝の意を表し、締め括らせて頂きます。

《ゼオゼオ》

サウジアラビアのKAUSTにて研究留学

大宮 尊

大阪大学大学院基礎工学研究科西山研究室修士2年

KAUST大学とは

今回三ヶ月の研究留学を指導していただいたKAUST大学のJorge Gascon教授は2017年の6月にDelft工科大学（オランダ）から赴任されたばかりであったが、今回の留学を快く引き受けてくれた。初めて聞く大学の名前であったがそれもそのはず、2009年に開校されたばかりの新大学であり、場所はサウジアラビアという我々にとっては未知な世界にあった。

サウジアラビア西部にある国内第2の都市ジェッダから北へ車で一時間、山手線の約半分の面積に相当する広大な敷地に、王立キング・アブドラ工科大学（KAUST: King Abdullah University of Science and Technology）を中心とする国際学園都市がある。広

大なキャンパス内に必要な設備はすべて常設されており、スーパーマーケットや映画館、小学校やゴルフ場まで何もかもがキャンパス内に揃えられている。KAUST大学は、サウジアラビアのアブドラ国王が約一兆円の資金を投じて建設され、現在では約80ヶ国から研究者が集まり、中東のMITとも呼ばれている。さらに、2016年の2016 QS World Univ. rankingでは論文引用数が教授一人当たり世界一となり、近年大変注目を集めている大学の一つでもある。

留学決定から入国まで

8月初旬にGascon教授に研究留学を行いたいと連絡し、面接、VISAの手配を素早く行い、10月頭から研修を開始することができた。現在KAUSTではVisiting studentとして学生を多く招致しているようなので、ここでは我々にとっては未知な国であるサ



研究室のメンバー

Gascon研究室に集まる研究者も非常に国際的であり、メンバーは11人中9ヶ国も国籍が異なる。現地の学生は極めて少なく、キャンパス内で使用される言語はすべて英語である。ポスドクとドクターのみであるため、非常にレベルの高いディスカッションが毎日のように行われており、話についていくのがやっとのことであった。上の写真は、キャンパス外にあるサウジアラビアの伝統的な料理を研究室のメンバーで食事したときの写真。



オフの日

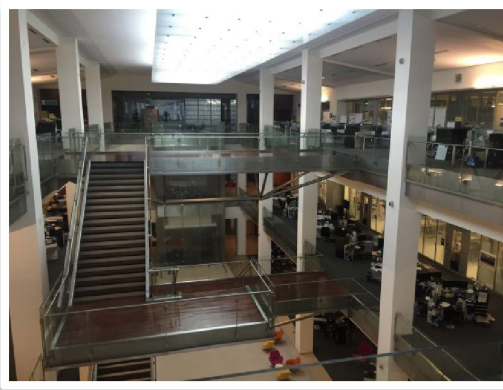
KAUST内は充実した研究設備だけでなく、研究者が無料で利用できるジムやプール、テニスコートやボウリング場などがいくつもあり、基本的にオフの日には体を動かしたり、キャンパス内のビーチで過ごした。また、キャンパス近くには巨大モールが幾つかあり、友人とのショッピングも楽しむことができた。上の写真は、研究室内で恒例になった週に2度のジム風景の写真。



Visiting studentのアパート

Visiting studentには、シェアハウスのアパートが提供され、3人の学生と共同生活を行う。といってもほとんどの学生がオフィスで日中を過ごすので顔を合わせることはほとんどない。冷蔵庫、台所、洗濯機など必要なものはすべて備わっており、共同で設備を利用する。

ウジアラビアへの入国までのプロセスについて簡単に説明したい。教授とのコンタクト後は、KAUSTのインターンシップ担当の面接官とのスカイプ面接があった。30分程度の面接で、こちらに来て何をしたいのか、何を学びたいのかという質問を受けた。基本的な簡単な面接ではあったが、Visitingであってもここであまりにも英語のレベルが低い場合は選考から外れる可能性もあるようだ。面接後は、VISAの手続きに進む。日本国籍の場合、サウジアラビアに入国する際は、事前にVISAを申請する必要がある。VISA取得までは約1ヶ月の期間を要したが比較的スムーズに取得することができた。VISA取得後は、航空券の手配に進み、渡航約一週間前にEチケットが送られる。そして驚くべきところは、Visiting studentの待遇である。航空券はもちろん、海外保険料やVISA申請時の費用、さらには3ヶ月の宿泊施設と毎月US \$1,000のLiving allowanceも支給される。KAUSTがまだ開校されたばかりということもあり、潤沢な資金から宣伝も兼ねて毎年多くの学生を招致しているようである。サウジアラビアという異国な土地である上に、この手厚い待遇ということもあり却って不安にもなったが、研修が始まると私と同じようにVisiting studentとして来ている学生も多く、三ヶ月間何事も不自由なく快適に研究生活を送ることができた。



オフィス

KAUSTで驚くべきところは、何と言ってもこのオフィスの広さである。廊下にそれぞれ個人の机があり、オープンオフィスとなっていて、その隣に実験室が並んでいる。写真の広さのオフィスがあと7棟ほどあり、とにかく広々としたスペースが印象的であった。

研究留学—Jorge Gascon研究室にて—

修士課程の2年間を通して、「超膨潤ラメラ相を鋳型とした新規MOFナノシート合成法」をテーマにこれまで研究を行ってきた。Gascon研究室では液液界面で簡便に大スケールかつ独立的なMOFナノシートを構築することに成功しており、これまで課題の一つであったMOFの応用化に関しても、有機ポリマーとナノシートの複合材料も作成することで、実際にガス分離膜として機能することを見出している。今回の研究留学では、有機ポリマーとの複合材料の作成方法とガス分離膜としての評価方法を学び、西山研究室で開発された新規MOFナノシートの材料としての評価を最終的な目標とした。

研修は2週間の安全教育から始まった。KAUSTでは安全に関する指導に非常に力を入れており、この2週間のトレーニングを終えるまでは、一人で実験室に入ることは許されないということであった。これは現在学生を多く招致しており、年間にVisiting studentだけでも約100人近く出入りがあるため、安全に関する共有を第一に考えているようである。安全教育にはオンラインでの試験もあり、徹底して行われた。さらに、時間外勤務における実務には必ず申請が必要であり、夕方18時以降実験室に残る場合は、時間外届の提出が義務づけられていた。

2週間の安全研修が終わると自身の研究がスター

トした。留学期間はポスドクの方に直接指導していただき、Gascon研究室で用いられているナノシート合成法と評価方法を習得し、さらにその方法を用いた新規MOFナノシートの合成も行った。隔週でチームミーティングもあり、そこで2週間の成果を全体の前で発表するというのはチームの習慣であった。研究室の中では、修士学生が私ただ一人であったが、ミーティングの際は年齢、Visiting studentは一切関係なく、徹底的に議論が行われた。ときには、ミーティングが長引き出前をとりながら議論を行うということもあった。

三ヶ月間の研究留学を終え、海外での研究キャリアについて深く考えることができた。Gascon研究室の研究者達は非常にアグレッシブで、研究を仕事としてとらえている方は一人もおらず、もっと知りたいという気持ちから研究されている方ばかりであった。海外Ph.D.に挑戦するという事は、このような優秀な研究者達と同じフィールドで一意奮闘する

ということであり、私自身にその覚悟はあるのかということを強く考えさせられる経験にもなった。

最後に

サウジアラビアにあるKAUST大学での三ヶ月間の研究留学は、多様な経験をしたというだけでなく、国際的に活躍する研究者としてのキャリアを深く考え、学ぶ、非常に大きなきっかけになりました。また、KAUST大学という最先端の設備と素晴らしい研究者達が一同に揃っている環境で研究留学を体験できたことに関しては、非常に恵まれた経験を与えていただいたと帰国後改めて感じております。最後に、三ヶ月間の研究留学への参加を快諾していただいた西山憲和教授、内田幸明准教授、受け入れ先研究室のJorge Gascon教授、そしていろいろな面で支えてくれた家族に感謝の言葉を述べたいと思います。三ヶ月間本当にありがとうございました。

《レポート》

第33回ゼオライト研究発表会報告

伊藤博光

豊橋技術科学大学

第33回ゼオライト研究発表会が平成29年11月30日、12月1日の両日にわたり岐阜県岐阜市長良川国際会議場にて開催されました。全国からは150余名の方が参加され、例年通り3会場（A, B, C）に分かれ発表が行われました。今回の公演内訳は、総合講演が8件、一般講演が79件、それに加え特別講演が2件でした。私にとってゼオライト研究発表会への参加は、今回が初めての機会でした。私は3会場すべてに参加し、そこで行われていた色の異なる研究発表や活発な議論を通じ、日本ゼオライト学会の強い活気を感じました。さらに発表の機会では、普段私が参加している学会とは異なった角度からの質疑やコメントを頂戴し、新たな視点より自身の研究を見直す良い機会となりました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

今年度の特別公演は、まず岡山大学の黒田泰重教授による「ゼオライト空間を利用した新奇電子状態の創出とその起源」という題目のご講演でした。そのご講演では、銅イオン交換および亜鉛イオン交換MFI型ゼオライト内での交換性カチオンとゼオライト骨格とが成す特異な電子状態について、実験と計算化学の両者から行われた研究成果を紹介されておりました。私はそれを通じ、400年以上も研究されているゼオライトの更なる可能性、またこれから基礎から応用までゼオライトを研究していく上での課題点などについて再認識いたしました。

次に二つ目の特別講演は、清水清三郎商店の清水慎一郎様による「鈴鹿の酒造り」という題目のご

講演でした。その講演では、ゼオライト膜を利用し水分だけを取り除き、アルコール成分だけでなく日本酒のもつ旨味・香りの成分を2倍に濃縮した酒「concentration作凝縮H」について、日本の酒造りのルーツや歴史と共に変化した酒の文化を交えて紹介されていました。食をより豊かにする酒に関して、その歴史を交え学べたことは、新たな発想を刺激し、また温故知新の精神を再認識させてくれる良い機会となりました。

最後に、ゼオライト学会に初めて参加した二日間は、新たな研究の刺激と交流を得ることの出来た場でもあり、非常に有意義な学会参加となりました。そして来年度、函館で開催される第34回ゼオライト研究発表会を今から楽しみにしております。



懇親会の様子と振舞われたConcentration作

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成30年1月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|-------------------|
| 1. 旭化成(株) | 19 大陽日酸(株) |
| 2. 出光興産(株) | 20 千代田化工建設(株) |
| 3. イビデン(株) | 21 帝人(株) |
| 4. 宇部興産(株) | 22 東ソー(株) |
| 5. エア・ウォーター(株) | 23 (株)豊田中央研究所 |
| 6. エヌ・イー ケムキャット(株) | 24 日揮(株) |
| 7. 花王(株)素材開発研究所 | 25 日揮触媒化成(株) |
| 8. カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン
合同会社 | 26 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 9. (株)キャタラー | 27 日本ガイシ(株) |
| 10. クラリアント触媒(株) | 28 日本ケッチェン(株) |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所 | 29 日立造船(株) |
| 12. JXエネルギー(株)中央技術研究所 | 30 富士化学(株) |
| 13. (株)シナネンゼオミック | 31 マイクロトラック・ベル(株) |
| 14. (株)島津製作所 | 32 水澤化学工業(株) |
| 15. 昭和電工(株) | 33 三井化学(株) |
| 16. 新東北化学工業(株) | 34 三菱化学(株) |
| 17. 住友化学(株) | 35 ユニオン昭和(株) |
| 18. 太陽化学(株) | |

表紙裏写真の説明

NaA ゼオライトの収差補正透過電子顕微鏡像

球面収差補正器を備えた透過電子顕微鏡により, NaA ゼオライトを高分解能で観察を行った. 負の球面係数という特殊な光学条件によって原子カラムを高感度に観察することが可能となり, 軽元素であるNaカチオンが直接観察された. サイトに応じたカチオンの吸着形態までが結像された例はこれまでにない.

関連文献: Kanama Yoshida et al., Microporous and Mesoporous Materials, Published online

DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.10.008

(写真提供: 吉田 要 (非営利・一般財団法人ファインセラミックスセンター))

編集後記

Vol.35, No.1をお届け致します。本誌は学会名称・誌名に掲げる「ゼオライト」に限定せず、「多孔体」を一つの中心的キーワードとした多くの分野に関わる産官学界の方々から寄稿していただくことで、会員間の情報交換を基盤とした相乗効果と技術創造に、少なからず貢献しているのでは、という自負をモチベーションで、編集発行してきました。当然、異なる分野の間での用語の共通認識の要望から、先に行いましたアンケートを基にQ&A「基礎講座」を連載することになりました。これらの記事が、さらに皆様に感心と要望される情報源となりますように、35年目に当たって、あらためて努めて参りたいと思っています。

(A.Y.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

西山憲和 (大阪大)

Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

Managing Editor

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*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K. K., Tokyo*)

鈴木哲生 (住友化学)

Tetsuo Suzuki (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (*AIST, Tsukuba*)

原 雅寛 (三菱ケミカル)

Masahiro Hara (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

平野 茂 (東ソー)

Shigeru Hirano (*TOSOH Corp., Shunan*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

望月 大 (信州大)

Dai Mochizuki (*Shinshu University, Ueda*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 35, No. 1 平成30年1月31日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-6-7 宮沢ビル 601

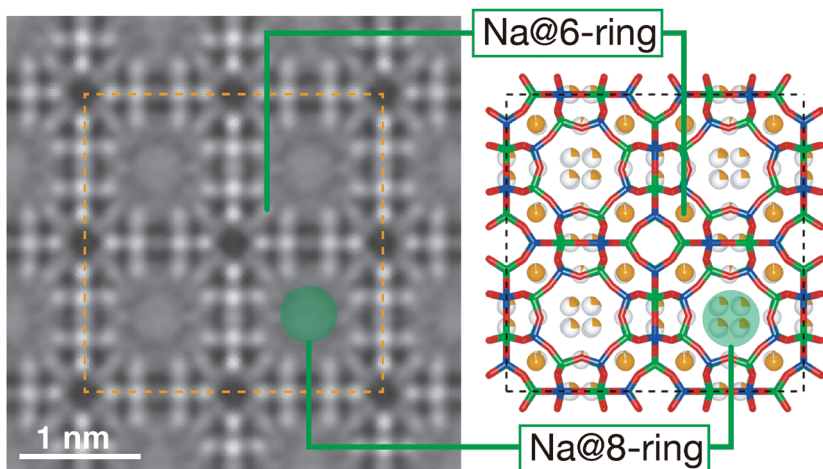
Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

e-mail: sec@zeo-japan.com

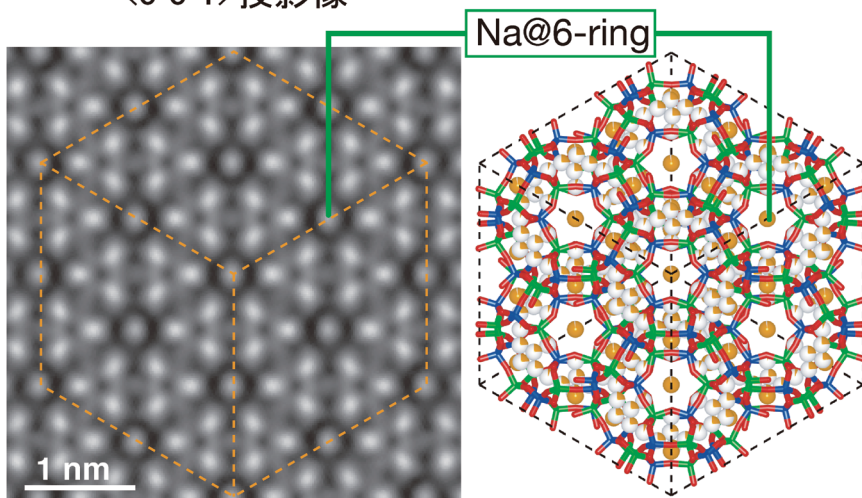
(連絡はFax またはe-mailにてお願いいたします。)

URL <http://www.jaz-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社



$\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ 投影像



$\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 投影像

NaA ゼオライトの収差補正透過電子顕微鏡像

(写真提供：吉田 要（非営利・一般財団法人ファインセラミックスセンター）)

水熱合成反応装置

Zeolites 合成反応装置

☆仕様条件

- ・設計圧力：3MPa 設計温度：200℃
- ・リアクター材質：外筒 SUS304、内筒 PTFE

☆主な特徴

- ・リアクターを加熱装置内に設置して回転させる攪拌方式
- ・合成反応中の温度均一性及び内容物の剥離性を重視
- ・異なる試料を同時に（2-12 種）実験することができ、比較実験に最適
- ・初めての方にも容易に扱える操作性



特注：2 段式



外筒：SUS304 内筒：PTFE

横浜支社 住所：〒231-0013 横浜市中区住吉町 5-64-1

電話：045-350-3436 FAX：045-350-3438

本 社 住所：横浜市港南区大久保 2-2-26

E-MAIL：info@hiro-companyco.jp HP：<http://www.hiro-companyco.jp>

HIRO COMPANY

世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル

信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

世界最高峰の吸着装置

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP-maxⅡ

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 吸着等温線から最適な測定条件を自動構築するAMO (Auto Measurement Optimizing) 機能がついに登場
- 高速排気ラインとバルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲: 比表面積; 0.01m²/g以上 (N₂)、0.0005m²/g以上 (Kr) 細孔分布; 0.35~500nm (直径)


BEL

固体触媒のキャラクタリゼーションに!

触媒分析装置

BELCATⅡ

- TPD測定による酸／塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲: 常温~1,200℃ (オプション-120~1,200℃)
- 使用可能ガス: H₂、O₂、N₂、NO、NH₃等


BEL

あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

マイクロトラック® MT3000Ⅱシリーズ

- 測定範囲: 0.02~2,800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能


Microtrac

未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

ナノトラック® Nanotrac WaveⅡシリーズ

- 測定範囲: 0.8~6,500nm/±200mV/300Da~20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度~高濃度まで安定した測定を実現!
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能


Microtrac

評価項目 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、個数カウント、スプレー粒子構造解析、スラリー分散性 (ゼータ電位 / 流動電位)、比表面積 / 細孔分布、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、高温高圧熱量測定 / 密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

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:06-7166-2161 (代表)

大阪営業所

TEL:06-7166-2162

東京営業所

TEL:03-6756-7391

名古屋営業所

TEL:052-228-6020

www.microtrac-bel.com

E-mail ad.particle@microtrac-bel.com