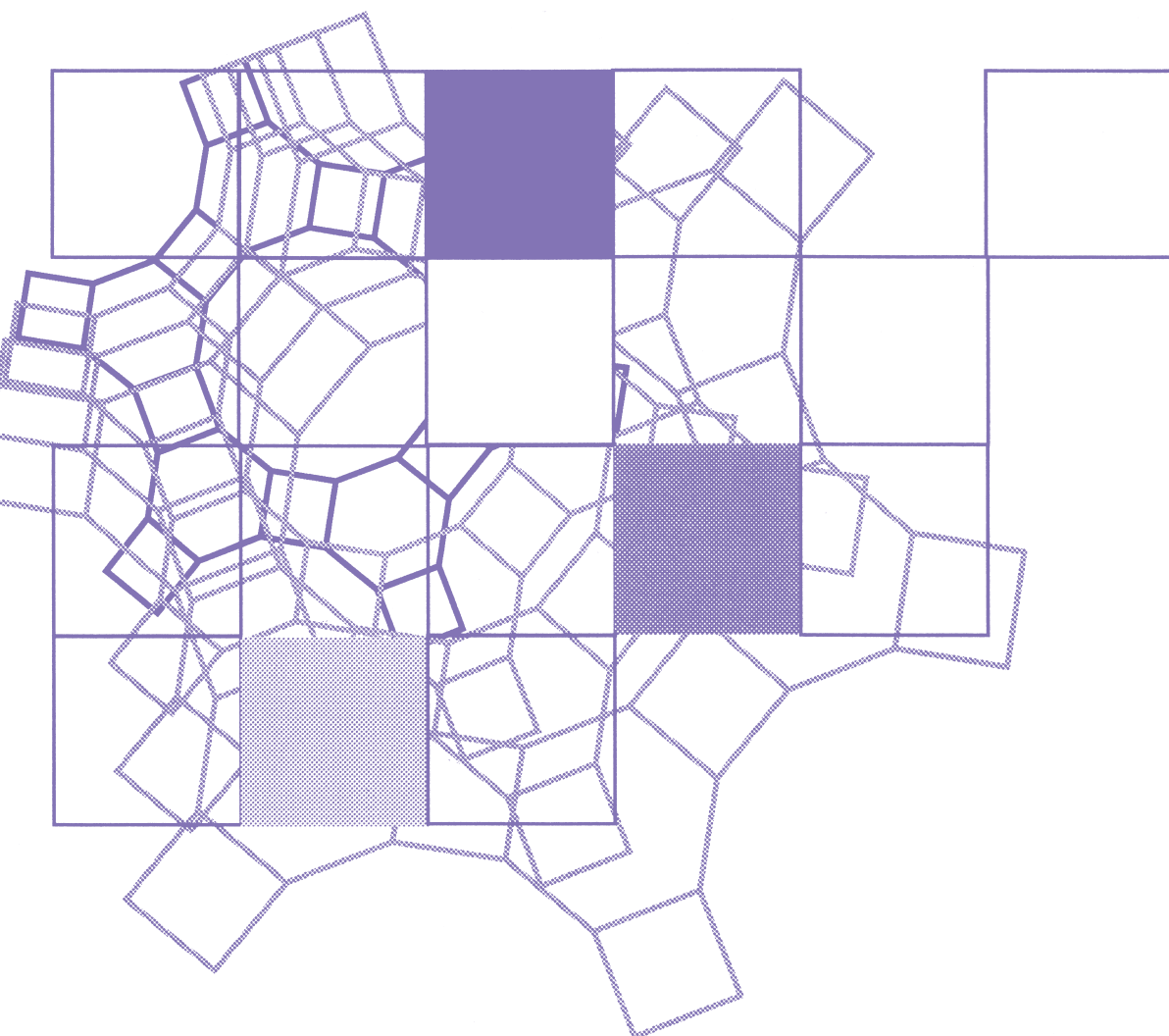


Vol.39
No.3
2022

ゼオライト



日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

目次

会長挨拶	87
解 説 水中有機フッ素化合物吸着剤としての MOF の可能性今野大輝・遠藤海咲 ...	88
解 説 気水界面を利用した多孔性フレーム ワーク結晶 MOF/HOF ナノシートの合 成・解析・応用牧浦理恵 ...	96

《 会長挨拶 》

魅力ある学会を目指して

2022年6月より2年間の任期で日本ゼオライト学会の会長を務めさせていただくことになりました、三菱ケミカル(株)の武脇と申します。前会長の窪田先生が提案されておられました、①若手のエンカレッジと育成、②国際的コミュニティへのコミットメント、③産官学連携について、引き続き重視していきたいと思っております。企業からの会長ということもあり、特に産官学連携については、より具体的な提案を行い、アカデミア、企業の両方から魅力ある学会にしていきたいと考えております。学会の皆様がたのご支援が無ければ、種々の試みも実を結びませんので、引き続き、一層のご協力をお願いしたいと存じます。

昨年には、気候変動に関する政府間パネルの第6次評価の第1作業部会の報告書が提出され、2022年9月には第6次の統合報告書が提出される見込みです。報告書では、二酸化炭素濃度の上昇についての警鐘が鳴らされ、その削減が急務であることがより具体的に示されています。日本においても2050年にカーボンニュートラル宣言が出され、それに伴うグリーンイノベーション戦略が出されました(2021年6月改訂)。2021年4月には2030年に46%のCO₂削減が気候サミットで表明されました。このように温暖化対策は喫緊の課題であります。一方で国際エネルギー機関(IEA)などの報告書では、そのための主要な技術はまだ完成されておらず、これからのイノベーションにかかっていると言われています。温暖化対策には、省エネルギー化をより促進するための技術、高効率低コストのCO₂回収技術、回収したCO₂を有効利用する、いわゆるCCU技術、そのためのCO₂フリー水素製造技術、ポリマーのケミカルリサイクル技術など多くのイノベーションを必要とする新しい技術が必要です。ここには、吸着や分離、触媒反応などゼオライトをはじめとする多孔性材料が貢献できることがたくさんあると思われます。気候変動という地球の危機において、まさしく産官学の連携でゼオライトが地球を救うことができるかもしれないという志をもって研究開発を進められればいいのではないかと僭越ながら思っております。

もちろん、ゼオライトが活躍できる領域は温暖化対策だけではなくあります。すでに様々な領域でゼオライトが利用されており、最近では、放射線汚染水の処理や、COVID-19のパンデミックにおける呼吸



日本ゼオライト学会会長
武脇 隆彦

器系治療のための空気中からの酸素濃縮材料などに使われ注目されています。これからのデジタル化社会において、これまでにない機能を持つ材料が必要とされ、ゼオライトも例えばポリマーと複合化させたりすることにより、新しい物性の発現が期待され、用途の拡大が行われるのではないかと考えております。もちろん、そのためには基礎技術の発展が必要です。そもそもゼオライトの合成メカニズムについてもまだよくわかっておらず、基礎技術を発展させることにより、例えば、新しい構造、新しい機能を持ったゼオライトを設計、合成できる可能性があります。このように新しい時代に有用な材料を創製していくためには、基礎から応用まで産官学で切磋琢磨して研究開発を進めていく必要があります。このゼオライト学会がそれを促す役割ができるようにしたいと思います。

コロナ禍により、この2年間はゼオライト学会の行事も、種々の制約を受け、オンラインでの開催のみになるなど、残念ながら対面での活動が十分できませんでした。もちろん、今後もオンラインでの会合も利用していく予定ですが、状況に応じて対面での会合も増やし、より密接な情報交換の機会も設けていけるようにしたいと思います。また、ゼオライトやメソポーラスシリカだけにとどまらず、MOFなどの種々の多孔性材料や関連する新しい材料、技術などについても積極的にセミナーや研究発表会などに取り入れ、より広範な方々に注目していただるように学会を発展させていければと思っております。是非、皆様と一緒に日本ゼオライト学会を有効な交流の場にしていきたいと思っておりますので、皆様からの積極的なご意見、ご協力を賜りますようお願い申し上げます。

《 解 説 》

水中有機フッ素化合物吸着剤としてのMOFの可能性

今野大輝*・遠藤海咲**

水環境汚染は、世界的な経済発展や産業構造の高度化によってその深刻さが増している。水環境中に存在する汚染物質の中でも、有機フッ素化合物は極めて安定な化合物であり、深刻な環境残留性や生体蓄積性を有し、分解による無害化処理が困難であることから、既存技術の延長線上にはない新たな処理技術の登場が期待されている。本稿では、有機フッ素化合物の中でもペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) に焦点を当て、多孔性錯体結晶である金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks, MOF) を新たな吸着剤として適用することを目指した。イミダゾレート錯体結晶である ZIF-67 については粒子径の微小化効果を、テフタレート錯体結晶である UiO-66 については適切な官能基の修飾効果をそれぞれ確認することで、PFOS 吸着剤としての可能性を明らかにした。

キーワード：金属有機構造体、有機フッ素化合物、ペルフルオロオクタンスルホン酸、ZIF-67, UiO-66

1. はじめに

地球温暖化や資源・エネルギー枯渇と並ぶ重要な環境問題として位置づけられる水環境汚染は、世界的な経済発展や産業構造の高度化によってその深刻さが増している。産業排水に起因する各種有機物^{1,2)}や重金属イオン^{3,4)}、そして生活排水に起因する医薬化合物やパーソナルケア物質など⁵⁻⁷⁾、水環境中に存在する汚染物質は多岐にわたる。このような水環境汚染物質の中でも有機フッ素化合物 (Perfluorinated compounds, PFCs, 図1) は深刻な環境残留性や生体蓄積性を有しており、自然界ではほとんど分解されずに河川などの環境水中に広く残存していることが明らかとなっている^{8,9)}。有機フッ素化合物の中でもペルフルオロオクタンスルホン酸 (Perfluorooctane sulfonate, PFOS) は、環境水中だけではなく野生動物の体内にも高濃度で存在していることが報告されており¹⁰⁻¹²⁾、平成21年5月にPOPs条約

の付属書Bへ追加掲載されたことで、現在では世界的に製造・使用・輸出入が制限されている。日本国内においては、これまで水道法による規制や目標値は設定されていなかったものの、令和2年4月1日より水道水質に関する基準における位置づけが「要検討項目」から「水質管理目標設定項目」に変更されたとともに、PFOSはペルフルオロオクタンスルホン酸 (Perfluorooctanoic acid, PFOA, 令和元年5月にPOPs条約の付属書Aへの追加掲載が決定) との合算値で50 ng/L以下とする暫定目標値が適用されるに至っている。環境省による水環境調査では、平均値としてはPFOS・PFOAの検出濃度が暫定目標値を下回るレベルにあるものの、有機フッ素化合物の製造・使用実績がある施設周辺や有機フッ素化合物を主成分とする泡消火剤を保有・使用する施設の周辺水域においては、この暫定目標から超過した濃度が多く検出されたと報告している。このように水環境中に存在する有機フッ素化合物の高効率処理技術の開発は世界的な課題となっているが、水環境中に希薄に存在し、かつ強固なC-F結合(結合エネルギー485 kJ/mol)を有する有機フッ素化合物を分解・無害化することは容易ではないため、現在は主に一般的な活性炭による吸着処理が採用されている。しかしながら活性炭は有機フッ素化合物に対して十分な吸着容量を示さないことから¹³⁻¹⁵⁾、既存の概念を覆

受理日：2022年5月7日

*東邦大学理学部生命環境科学科

〒274-8510 千葉県船橋市三山2-2-1

E-mail: hiroki.konno@sci.toho-u.ac.jp

**東京工業大学物質理工学院応用化学系

〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

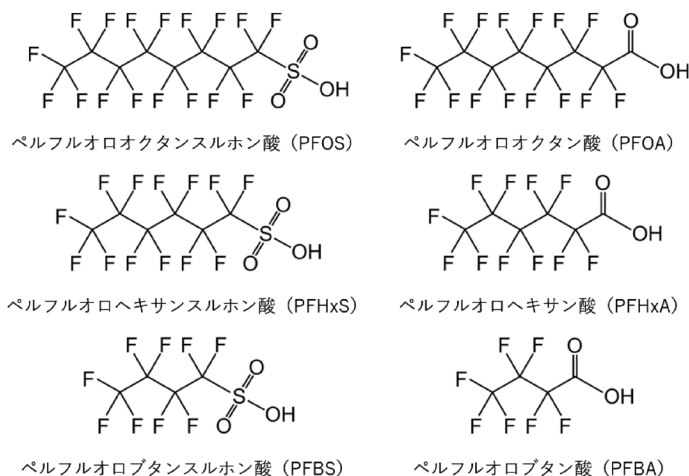


図1. 有機フッ素化合物の例

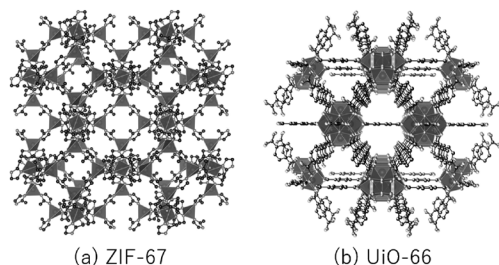


図2. (a) ZIF-67と(b) UiO-66の骨格構造

す新規吸着剤の登場が期待されている。

一方、多孔性錯体結晶の金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks, MOF) は、次世代の分子分離材料として大きな関心と期待が寄せられている^{16, 17)}。MOFは金属イオンと有機リンカーの配位結合で構成される規則性多孔体であり、大きな比表面積や細孔空間をもつだけでなく、金属イオンと有機リンカーの組み合わせによって吸着質に対する選択性を容易に制御することが可能である。中でもイミダゾレート骨格のZIF (Zeolitic Imidazolate Frameworks) やテレフタレート骨格のUiO (Universitet i Oslo) などのシリーズは化学的安定性が高く、他のMOFに比べて加水分解性も比較的低いことから、水質浄化向けの液相吸着剤として多くの研究例が報告されており、十分な可能性を有している。本稿では、コバルトイオンと2-メチルイミダゾールから構成されるZIF-67、およびジルコニウムオキソクラスタールとテレフタル酸から構成されるUiO-66について(図

2)、結晶サイズの微小化効果や官能基の修飾効果をそれぞれ明らかにし、基礎的な知見を得ることで、PFOS吸着剤としてのフィジビリティを確認した。

2. ZIF-67とUiO-66の合成

ZIF-67は常温常圧下の水溶液中で合成し、非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)オレイルエーテルの添加有無によって、その結晶サイズを制御した^{18, 19)}。得られた試料の分析結果を図3に示す。IRスペクトルからはCo-N結合に起因する吸収(422 cm^{-1})と2-メチルイミダゾールの分子構造に起因する吸収($995, 1146, 1584, 2929, 3136\text{ cm}^{-1}$)が確認され、さらに固有のX線回折パターンを示したことから、得られた結晶はZIF-67の骨格構造であることが確認できた。さらに N_2 吸着等温線をBET法と t 法によって解析したところ、比表面積の値は同程度にもかかわらず($S_{\text{BET}} = 1630\text{ m}^2/\text{g}$ と $1650\text{ m}^2/\text{g}$)、外表面積の値は大きく異なる結果となった($S_{\text{Ext}} = 11\text{ m}^2/\text{g}$ と $52\text{ m}^2/\text{g}$)。これはSEM画像からも明らかのように、結晶サイズの違いが大きく影響していると考えられる($D_{\text{average}} = 3.0\text{ }\mu\text{m}$ と 150 nm)。以上の結果から、結晶サイズが大小異なる高結晶性のZIF-67を合成することができたと判断した。

またUiO-66は、塩酸を添加した N,N -ジメチルホルムアミドを合成溶媒に用いて、ソルボサーマル法によって合成した²⁰⁾。UiO-66には様々な官能基を導入できることが知られており、本稿ではUiO-66

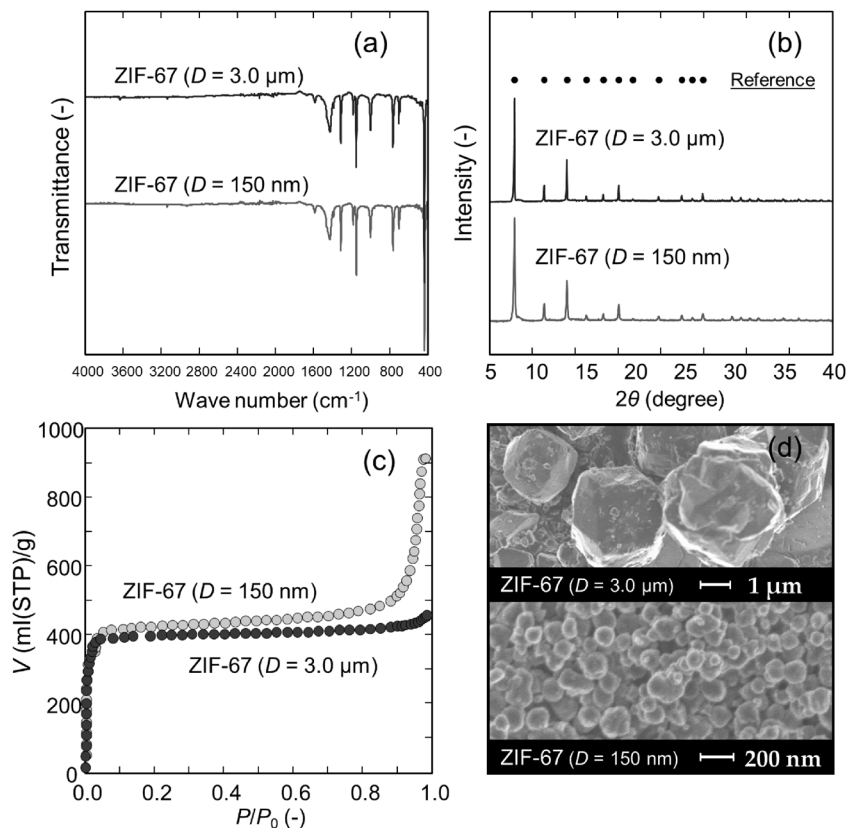


図3. ZIF-67の特性評価 (a) IR スペクトル, (b) X線回折パターン, (c) N₂吸着等温線, (d) SEM 画像

の有機リンカーであるテレフタル酸を2-アミノテレフタル酸に変更することで、アミノ基を修飾した UiO-66 (UiO-66-NH₂) を合成した。得られた試料の分析結果を図4に示す。これらの合成試料のIRスペクトルからはジルコニウムオキソクラスターに起因する吸収 (476, 556, 657, 742 cm⁻¹) とテレフタル酸に起因する吸収 (1391, 1588 cm⁻¹) が確認され²¹⁾、UiO-66-NH₂についてはアミノ基に起因する吸収 (3386, 3487 cm⁻¹) を確認することができた²²⁾。さらに固有のX線回折パターンを示したことから、得られた結晶はUiO-66骨格を有することが確認できた。さらにN₂吸着等温線をBET法によって解析したところ、アミノ基の修飾によって比表面積の値は低下するものの ($S_{\text{BET}} = 1530 \text{ m}^2/\text{g}$ から $1220 \text{ m}^2/\text{g}$ に低下)、どちらも既報と同程度の高い値を示したことから^{22, 23)}、高結晶性のUiO-66とUiO-66-NH₂を合成できたと判断した。

3. PFOS吸着特性評価

ZIF-67とUiO-66のPFOS吸着特性評価は、恒温振とう機を用いた遠沈管によるバッチ式で行い、液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC-MS) によって吸着実験前後の水溶液濃度を測定することでPFOS吸着量を算出した。平衡吸着容量を確認する上での実験条件は、水溶液量 $V = 40.0 \text{ mL}$ 、水溶液温度 $T = 20.0^\circ\text{C}$ 、PFOS初期濃度 $C_0 = 500.0 \text{ mg/L}$ 、吸着剤投入量 $M_{\text{ads.}} = 500.0 \text{ mg/L}$ とし、任意の時間ごとに水溶液サンプルを回収して、都度PFOS濃度の測定を行った。吸着等温線を作成する上での実験条件も同様に、水溶液量 $V = 40.0 \text{ mL}$ 、水溶液温度 $T = 20.0^\circ\text{C}$ 、PFOS初期濃度 $C_0 = 50.0\text{--}500.0 \text{ mg/L}$ 、吸着剤投入量 $M_{\text{ads.}} = 500.0 \text{ mg/L}$ とし、吸着開始24h後 (≒ 吸着平衡) の水溶液サンプルを回収してPFOS濃度を測定することで、各平衡濃度 C_e における平衡吸着量 q_e を算出した。

各吸着剤のPFOS吸着容量を図5に示す。従来吸

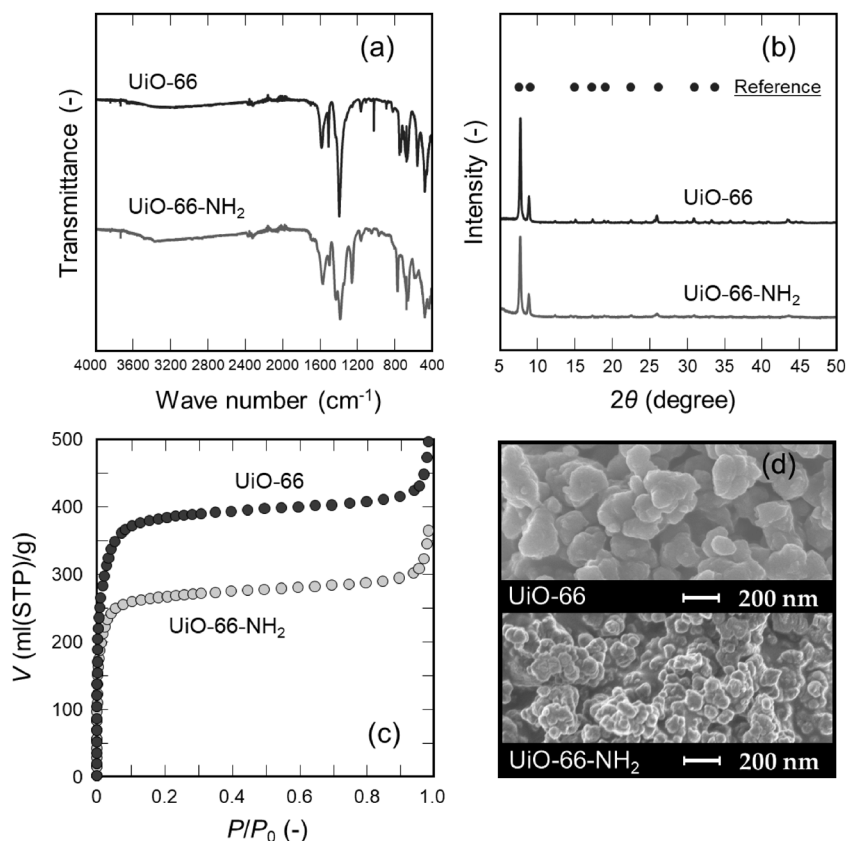


図4. UiO-66の特性評価 (a) IR スペクトル, (b) X線回折パターン, (c) N₂吸着等温線, (d) SEM画像

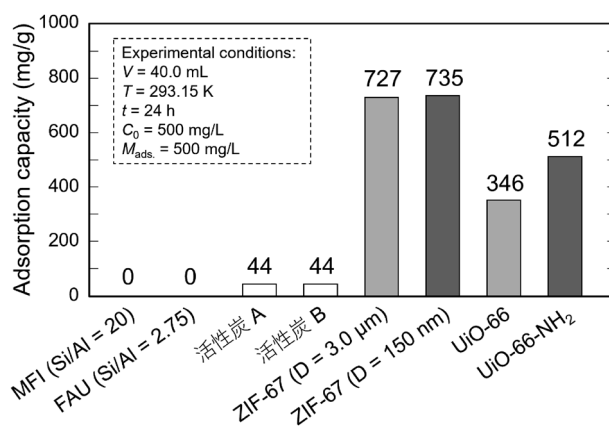


図5. 各吸着剤のPFOSに対する平衡吸着容量. 実験条件: $V = 40.0$ mL, $T = 20.0^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ h, $C_0 = 500.0$ mg/L, $M_{\text{ads}} = 500.0$ mg/L

着剤であるゼオライト (MFI 型 (Si/Al = 20) と FAU 型 (Si/Al = 2.75) を使用) や活性炭 (浄水器用 (A) と 上水用 (B) を使用) は PFOS に対して十分な吸着容量を発揮しなかった一方で, ZIF-67 と UiO-66 は高

い吸着容量となった。ZIF-67 については, 本実験条件においておよそ 730 mg/g の吸着容量となり, 結晶サイズに依らない値を示した²⁴⁾。これは合成した結晶サイズの異なる ZIF-67 結晶の細孔容積値に

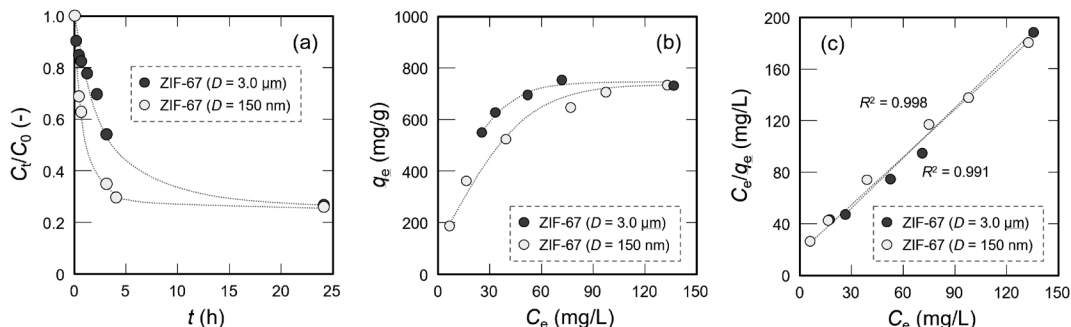


図6. (a) ZIF-67 ($D = 3 \mu\text{m}$, 150 nm) を用いた場合のPFOS濃度の経時変化, (b) 吸着等温線, (c) Langmuirプロット.
 実験条件: $V = 40.0 \text{ mL}$, $T = 20.0^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$, $C_0 = 50.0\text{--}500.0 \text{ mg/L}$, $M_{\text{ads.}} = 500.0 \text{ mg/L}$

表1. ZIF-67のPFOS吸着等温線から求めたLangmuirパラメータ

吸着剤	K_L (L/g)	α_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
ZIF-67 ($D = 3 \mu\text{m}$)	0.0684	0.0852	802	0.991
ZIF-67 ($D = 150 \text{ nm}$)	0.0404	0.0477	846	0.998

大きな違いはないことに起因しており、細孔内にPFOSが吸着された結果であると考えられる(もしPFOSが細孔内に侵入せず、結晶外表面のみに吸着されたとすれば、結晶サイズが小さな(≒外表面積が大きな)ZIF-67の方が多く吸着されるはずである)。この現象をさらに確認するため、ZIF-67を吸着剤に用いた場合の水中PFOS濃度の経時変化を確認し、そして吸着等温線を作成した。その結果を図6に示す。PFOS濃度の経時変化から、結晶サイズの小さなZIF-67の方が短時間で吸着平衡に達していることが確認された。これは結晶サイズの微小化によって単位重量当たりの細孔入口数が増加し、細孔内拡散抵抗が緩和されたためと考えられる。このような吸着速度の向上は、ゼオライトをはじめとする多孔性材料ではよく見られる現象であり^{25, 26)}、本系においても、結晶サイズの微小化が吸着速度の向上に有効であることが明らかとなった。さらに得られた吸着等温線はLangmuir吸着モデルに適合する結果となった(表1)。Langmuir吸着モデルは均一表面への単分子層吸着を仮定したモデルであり、ミクロ孔をもつ多孔性材料の場合には、細孔内吸着が進行していると簡易的に判断できる(吸着剤の細孔径が小さく、吸着質の分子サイズが大きな場合、細孔内では多分子層吸着とならないため)。ZIF-67が高いPFOS吸着容量を示した理由は必ずしも定かでは

ないが、ZIF-67が高い疎水性を示す細孔空間をもつ結晶であり、PFOSがもつ完全フッ素化されたアルキル鎖との親和性が高いためであると考えている(詳細については現在検討中である)。

またUiO-66については、官能基を修飾していないUiO-66でも十分なPFOS吸着容量を示したが、アミノ基を修飾することでさらに吸着容量を向上させることができた²⁷⁾。アミノ基の導入によって細孔容積が減少しているにもかかわらず吸着容量が向上したのは、骨格中に導入したアミノ基と、PFOSがもつスルホ基の間で働く静電的相互作用に起因していると考えられる。このようなカチオン/アニオン性の静電的相互作用を利用した吸着特性の向上は多くの報告例があり^{28–30)}、本系においても、適切な官能基の導入が吸着容量の向上に有効であることが明らかとなった。またUiO-66-NH₂について、水中PFOS濃度の経時変化を確認したところ、いずれの濃度条件であっても吸着開始から5 min.程度で平衡に達しており、極めて高い吸着速度を示した(図7)。つまりUiO-66骨格にアミノ基を修飾した場合であっても、細孔内における拡散抵抗は無視できるほど小さいと考えられる。これは今回合成したUiO-66の粒子径が小さいことの他に、UiO-66の細孔入口径(0.60 nm)がZIF-67(0.34 nm)に比べて大きく、またリンカーであるテレフタル酸のフリッピングに

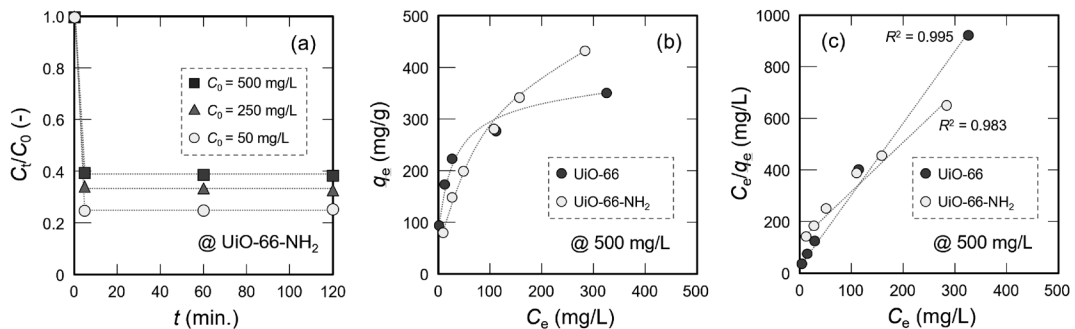


図7. (a) UiO-66-NH₂を用いた場合のPFOS濃度の経時変化, (b) 吸着等温線, (c) Langmuirプロット. 実験条件: $V = 40.0$ mL, $T = 20.0^\circ\text{C}$, $t = 24$ h, $C_0 = 50.0\text{--}500.0$ mg/L, $M_{\text{ads.}} = 500.0$ mg/L

表2. UiO-66のPFOS吸着等温線から求めたLangmuirパラメータ

吸着剤	K_L (L/g)	α_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
UiO-66	0.0188	0.0513	366	0.995
UiO-66-NH ₂	0.0065	0.0121	541	0.983

よって0.37 nmから0.92 nmまで変動することや³¹⁾, さらにはアミノ基を導入しても細孔径に違いはないなど³²⁾, これらの複合的な要因によって高い吸着速度を発揮したと推察される。さらにZIF-67と同様の実験条件で得られた吸着等温線はLangmuir吸着モデルに適合する結果となり, 細孔内で吸着現象が進行していると判断できた(表2)。

このように今回はZIF-67とUiO-66を例に挙げて紹介したが, MOFは水中有機フッ素化合物に対する吸着剤として大きなポテンシャルを有しており, 粒子径の微小化や官能基の修飾によって吸着性能を向上できることが確認できた。

4. おわりに

本稿では, MOFを用いた水中PFOS吸着除去に関する基礎的な検討を紹介した。ZIF-67は高いPFOS吸着容量を示し, さらに粒子径を微小化させることで, 吸着速度を向上させることができた。またUiO-66については, 未修飾でも高い吸着容量を示したが, アミノ基を修飾することでさらに吸着容量を向上させることができた。どちらの吸着等温線もLangmuirモデルに従う結果となり, 細孔空間を吸着場として活用できていることが示唆された。

一方で, 今後は実用化を意識したフェーズでの検討が必要である。例えば吸着後の再生利用について, 活性炭の場合には流動炉やロータリーキルン

を用いた800–900℃の高温賦活(熱再生)が可能であるが, 熱的耐性が良好とはいえないMOFの場合には有機溶媒による脱着操作が有効な手段となる。これまでに我々は, 溶媒脱着によってPFOS吸着後のZIF-67とUiO-66をある程度は再生できることを確認しているが, 現時点で再生条件を最適化するには至っていない。さらに有機フッ素化合物が存在する実環境水中には様々な物質が共存しており, その種類や濃度の変動も大きいことから, 共存物質の影響を詳細に確認する必要がある。これまでに我々は多成分系における吸着挙動も確認しているが, 多くの場合は単成分系のように高い吸着性能を示す一方で, まれに吸着量や選択性が大きくばらつくケースもあり, 品質という面ではMOFの未知な部分も少なくない。さらに大規模水処理設備での使用を目指す場合には, バッチ方式における吸着性能評価ではなく, 流通カラム方式での性能評価が求められる。

このように乗り越えるべき課題は多くあるものの, MOFは水中有機フッ素化合物に対する吸着剤として大きなポテンシャルを有しているといえる。現在MOFは膨大な種類が報告されており, 本格的な社会実装に向けた期待が膨らむばかりである。ガス分離やガス貯蔵の用途で大きな注目を集める先端材料ではあるが, 水処理用途での飛躍的な発展にも期待したい。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費(若手研究 21K17907)、高橋産業経済研究財団、八洲環境技術振興財団の助成を受けて実施されたものです。ここに記し、深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) J. Sánchez-Avila, J. Bonet, G. Velasco, S. Lacorte, *Sci. Total Environ.*, **407**, 4157 (2009).
- 2) L. Bao, K. A. Maruya, S. A. Snyder, E. Y. Zeng, *Environ. Pollut.*, **163**, 100 (2012).
- 3) D. B. Johnson, K. B. Hallberg, *Sci. Total Environ.*, **338**, 3 (2005).
- 4) A. Akcil, S. Koldas, *J. Cleaner Prod.*, **14**, 1139 (2006).
- 5) M. Carballa, F. Omil, J. M. Lema, M. Llompert, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gómez, T. Ternes, *Water Res.*, **38**, 2918 (2004).
- 6) P. E. Stackelberg, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, A. K. Henderson, D. B. Reissman, *Sci. Total Environ.*, **329**, 99 (2004).
- 7) J. B. Ellis, *Environ. Pollut.*, **144**, 184 (2006).
- 8) M. K. So, S. Taniyasu, N. Yamashita, J. P. Giesy, J. Zheng, Z. Fang, S. H. Im, P. K. S. Lam, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4056 (2004).
- 9) O. S. Arvaniti, A. S. Stasinakis, *Sci. Total Environ.*, **524–525**, 81 (2015).
- 10) R. Renner, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 154A (2001).
- 11) M. Houde, A. O. De Silva, D. C. G. Muir, R. J. Letcher, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 7962 (2011).
- 12) S. Saikat, I. Kreis, B. Davies, S. Bridgman, R. Kamanyire, *Environ. Sci. Processes Impacts*, **15**, 329 (2013).
- 13) V. Ochoa-Herrera, R. Sierra-Alvarez, *Chemosphere*, **72**, 1588 (2008).
- 14) S. Takagi, F. Adachi, K. Miyano, Y. Koizumi, H. Tanaka, I. Watanabe, S. Tanabe, K. Kannan, *Water Res.*, **45**, 3925 (2011).
- 15) Z. Du, S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang, G. Yu, *J. Hazard Mater.*, **274**, 443 (2014).
- 16) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423**, 705 (2003).
- 17) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 18) H. Konno, S. Sasaki, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Chem. Lett.*, **47**, 620 (2018).
- 19) A. Tanihara, K. Kikuchi, H. Konno, *Inorg. Chem. Commun.*, **131**, 108782 (2021).
- 20) M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.*, **49**, 9449 (2013).
- 21) C. Wang, X. Liu, J. P. Chen, K. Li, *Sci. Rep.*, **5**, 16613 (2015).
- 22) Y. Jiang, C. Liu, J. Caro, A. Huang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **274**, 203 (2019).
- 23) L. Desidery, M. S. Yusubov, S. Zhuiykov, F. Verpoort, *Catal. Commun.*, **117**, 33 (2018).
- 24) H. Konno, Y. Nakasaka, K. Yasuda, M. Omata, T. Masuda, *Catal. Today*, **352**, 220 (2020).
- 25) H. Konno, R. Ohnaka, J. Nishimura, T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 4265 (2014).
- 26) H. Konno, T. Okamura, T. Kawahara, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Chem. Eng. J.*, **207–208**, 490 (2012).
- 27) M. Endoh, H. Konno, *Chem. Lett.*, **50**, 1592 (2021).
- 28) K. A. Lin, Y. Liu, S. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **461**, 79 (2016).
- 29) X. Fang, S. Wu, Y. Wu, W. Yang, Y. Li, J. He, P. Hong, M. Nie, C. Xie, Z. Wu, K. Zhang, L. Kong, J. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **518**, 146226 (2020).
- 30) H. Saleem, U. Rafique, R. P. Davies, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **221**, 238 (2016).
- 31) S. Friebe, B. Geppert, F. Steinbach, J. Carog, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 12878 (2017).
- 32) Y. Cao, H. Zhang, F. Song, T. Huang, J. Ji, Q. Zhong, W. Chu, Q. Xu, *Materials*, **11**, 589 (2018).

Potential of Metal–organic Frameworks as New Adsorbents for Removal of Perfluorinated Compounds from Aqueous Solution

Hiroki Konno* and Misaki Endoh**

*Department of Environmental Science, Faculty of Science, Toho University

**Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Water pollution is becoming increasingly serious with global economic development and the sophistication of industrial structures. In aquatic environments, perfluorinated compounds pose particular risks because of their extreme stability, which endows them with serious environmental persistence and bioaccumulation properties. Moreover, their detoxification via decomposition is difficult. Here, we studied the adsorptive removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) as a class of perfluorinated compounds using metal–organic frameworks (MOFs), which are porous coordination polymers, as new adsorbents. The potential of the porous imidazolate framework ZIF-67 and the porous terephthalate framework UiO-66 as PFOS adsorbents was verified on the basis of the effect of downsizing the crystal and modification with functional groups, respectively.

Key words: metal–organic frameworks, perfluorinated compounds, perfluorooctane sulfonate, ZIF-67, UiO-66

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

気水界面を利用した多孔性フレームワーク結晶
MOF/HOF ナノシートの合成・解析・応用

牧浦理恵

厚さが数ナノ～十数ナノメートルのシート状のナノ材料は、ナノシートと呼ばれ、究極に薄い機能材料として、小型化、省資源性の観点から注目を集めている。これまでに報告されている多くのナノシートは、マクロスケールの材料を剥離することにより製造されるが、高温・高圧下でのマクロ材料の合成、剥離、剥離体(ナノシート)の分散液の調整、剥離体の製膜など、多くのプロセスを要する上、超音波などの刺激を必要とする剥離の過程でナノシートが劣化したり、再凝集が起きたりする問題があった。我々は、常温常圧下で水面上にナノシートの構成要素となる有機分子を含む溶液を滴下するという極めて簡便な方法で、結晶性かつ多孔質の配位高分子(MOF: metal-organic framework)や、有機分子が水素結合により連結した水素結合フレームワーク(HOF: hydrogen-bonded organic framework)のナノシートを作製することに成功した。気体と水が接する界面、すなわち気水界面で有機分子が2次元方向に連結することで、規則正しく穴が空いたシートができ上がる。このナノシートは、気水界面で凝集することなく安定に存在し、多孔質構造を保持したまま、用途に応じて様々な基板に転写することが可能である。このような、分子が規則正しく配列し、形状とサイズが揃った細孔を有するナノシートは、高性能な分離膜、有機薄膜太陽電池、センサ、電池の電極への応用が期待される。本解説では、気水界面を利用したMOFおよびHOFナノシートの合成に関して詳細に説明する。

キーワード：多孔性配位高分子，水素結合，気水界面，ナノシート，ラングミュア-プロジェクト膜

1. はじめに

高度情報化社会において、電子機器に対するより軽く・薄くといった社会的要求に加え、省資源化が望まれる中、ナノメートルスケールの厚みを有する2次元物質は、究極に薄い機能材料として注目を集めている。また、マクロスケールの材料に見られない特異な化学的・物理的性質を示すため、その基礎特性にも興味を持たれる。真空蒸着法やスパッタ法などの気相法やスピコート法、ディップコート法などの液相法により、固体基板上に薄膜を作製する方法は古くから知られているが、得られる膜の結晶性や配向状態は基板の種類に大きく左右される。固

体基板を用いずに2次元物質が安定に得られれば、基板の種類を問わず様々な基材上に2次元構造を保持したまま転写して使用することが可能となり、その用途が大きく広がる。このような自己保持型のナノスケール2次元物質をナノシートと呼ぶ。ナノシートが、ナノスケールでサイズと形状が揃った細孔を有する場合には、分離膜、分子センサ、触媒、エネルギー創製・貯蔵材など、さらなる応用の幅が広がる。

グラフェンはナノシートの代表として盛んに研究が行われており¹⁾、その他金属酸化物²⁾や金属カルコゲナイト³⁾のナノシートが報告されている。一方で、有機分子を構成要素として得られる分子ナノシートは、構造設計性に優れ、分子の大きさや形状により骨格構造を変化させることができるため、多様なナノシートの創製が期待される。分子ナノシートの創製において、分子間の連結には共有結合のみならず、金属イオンとの配位結合、水素結合、分子間力を利用することも可能であり、分子の種類や作

受理日：2022年6月4日

大阪公立大学大学院工学研究科物質化学系専攻マテリアル工学分野

〒599-8570 大阪府堺市中区学園町1-2

Email: rie.makiura@omu.ac.jp

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

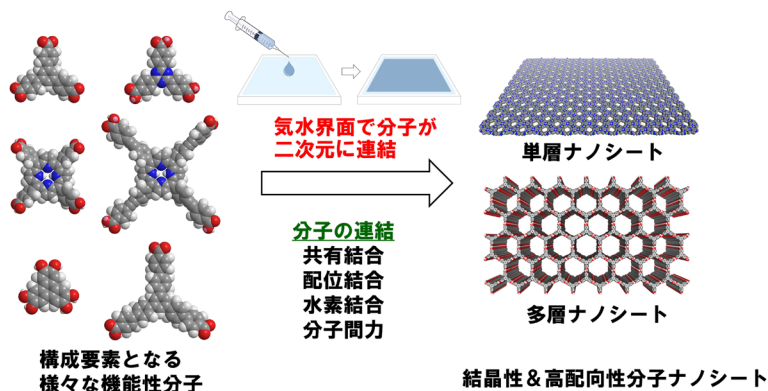


図1. 気水界面を用いた結晶性分子ナノシートのボトムアップ創製

製条件を変えることにより、単層ナノシートに加え、多層ナノシートも得られる(図1)。

これらのナノシートのほとんどは、トップダウン式、すなわち、マクロスケールの材料を剥離することにより得られる。この方法においては、高温・高圧化でのマクロ材料の合成、剥離、剥離体(ナノシート)の分散液の調整、分散液からの製膜など、多くのプロセスを要する。また、剥離の際に、超音波や剥離溶媒の添加など、物理的・化学的刺激を必要とするため、ナノシートの破壊、剥離後の再凝集、固体基板上への均一な製膜が困難など、多くの課題がある。

気体と水が接する界面、すなわち気水界面を用いた単分子膜の作製は、ボトムアップ式に分類され、ラングミュア-ブロッジェット膜として古くから知られている⁴⁻⁶⁾。親水基と疎水基の両方を含む、両親媒性の界面活性剤の溶液を水面に滴下すると、界面活性剤の分子が向きを揃え、ファンデルワールス力により密に整列するため、ナノシート中にサイズの揃った細孔を作ることは困難であった。

様々な応用の可能性を有する多孔性のナノシートを、簡便な方法で作製する技術の開発が望まれている中、我々は、作製プロセスが少ない気水界面を利用したボトムアップ式に注目し、手法の開発に取り組んできた。そして、気水界面を利用することで、有機分子と金属イオンからなる多孔性配位高分子(MOF: metal-organic framework)ナノ薄膜の作製に成功した(NAFS-1: nanofilm of metal-organic frameworks on surfaces no.1 と称する)^{7,8)}。これは結晶性かつ配向性を有するMOF薄膜の初めての例である。気水

界面にて得られたMOFナノシートを固体基板に転写し、転写プロセスを繰り返すことで膜厚を精密に制御し、3次元的に結晶性を有するナノ薄膜が得られた。構成要素や合成法の改良により、多様な構造を有するMOFナノシートが得られ⁹⁻¹⁴⁾、最近では、高い電気伝導性を有するMOFナノシートの作製にも成功した¹⁵⁾。さらに、気水界面合成法により、有機分子が水素結合により連結したHOF (hydrogen-bonded organic framework)¹⁶⁾ナノシートも得られ、このHOFナノシートは同じ有機分子からなるバルク結晶とは異なり、気水界面に特異的に形成する結晶構造を有することがわかった。これらMOFおよびHOFナノシートの合成方法、解析手法、および応用展開に関して解説する。

2. ポルフィリンを有するMOFナノシート

2.1 気水界面におけるMOFナノシートの形成とその場X線回折測定

MOFナノシートを構成する分子として、カルボキシル基を有する金属ポルフィリン(PdTCPP、図2左上)を用いた場合について紹介する⁹⁾。ポルフィリンは、拡張 π 共役系を有する安定な平面性複素環分子であり、その配位能、光機能性、酸化還元活性から、錯体化学、光化学、触媒化学にわたって幅広く研究されている。このような機能性に優れるポルフィリンをナノシートに組み込むことで、分子センサ、光電変換素子、触媒などへの応用が期待される。

まず始めに、下層液としてトラフと呼ばれる浅い容器を硝酸銅水溶液で満たした(図2下)。ここに含まれる銅イオンは、PdTCPPのカルボキシル基と反

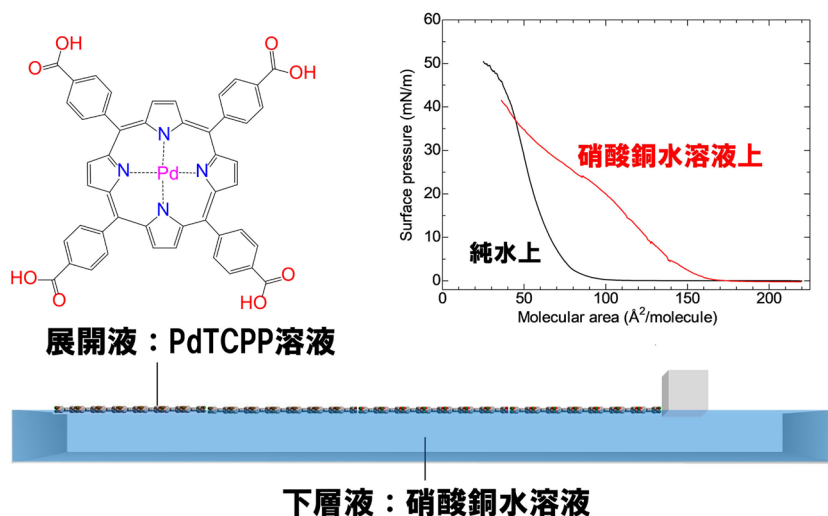


図2. PdTCPPを用いたナノシート (NAFS-13) の作製と表面圧 (π)–平均分子占有面積 (A) 等温線

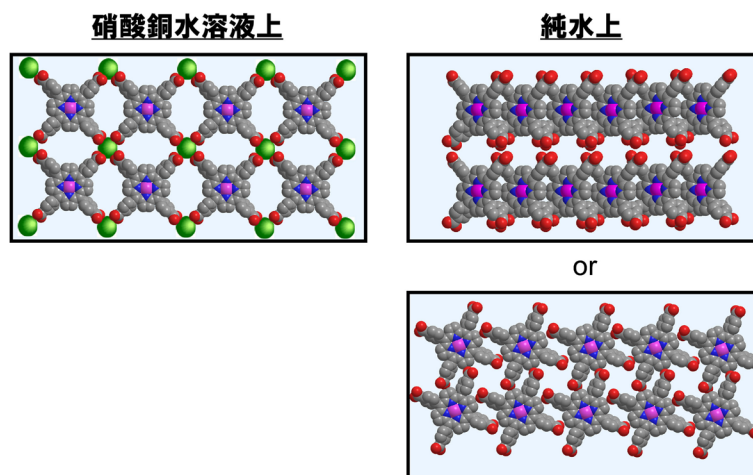


図3. π - A 等温線から想定される分子配列

応し, PdTCPP分子同士を連結させる役割を果たす。PdTCPPを有機溶媒に溶解した溶液を展開液として下層液上に散布し, 表面圧を測定しながら液表面をバリアで圧縮した。バリアとは, トラフの端に液面に接触するように設置した角柱のことである(図2下)。バリアを液面に接触させた状態でトラフの中央に向かって平行移動させると, トラフの有効な表面積が小さくなる。この動作を, 表面圧縮と呼ぶ。平均分子占有面積 (A) に対する表面圧 (π) の変化から(図2右上), ナノシートの形成状態やナノシート中の分子の配向を調べた⁶⁾。金属イオンを含まない純水を下層液に用いた場合に比べ, 硝酸銅水溶液上

では, 大きな平均分子占有面積において表面圧が上昇していた。この違いにより予想される下層液上での分子配列を図3に示す。純水上では, 表面圧縮に伴い隙間が小さくなるようにPdTCPPが密に配列する一方, 硝酸銅水溶液上では, PdTCPPのカルボキシル基に銅が配位することでPdTCPPが液面に対して水平に配向し, 正方格子を形成することが想定される。表面圧が10 mN/mにおいてそれぞれのナノシートを石英基板に転写し, 得られた紫外可視(UV-Vis)吸収スペクトルを図4に示す。純水上で得られた420 nm付近の強い吸収はPdTCPP由来であり, 純水上で得られたナノシートの方が吸光度が大

きい、すなわちナノシートに含まれるPdTCPP分子の数が多く、純水上ではPdTCPPがより密に配列していることが示唆される。

ナノシートの結晶性を確認するため、気水界面におけるその場放射光X線回折測定を行った。回折計に組み込まれた二重防振台の上にトラフを配置し、上述の通り、硝酸銅水溶液上にPdTCPP溶液を展開し、PdTCPP-Cuナノシート(NAFS-13)を作製した。図5(a)にNAFS-13の π -A等温線、図5(b)に各表面圧における面内X線回折パターンを示す。表面圧上昇前の0 mN/mの状態において結晶性に由来する鋭い反射ピークが複数観測された。この結果は、液面上でPdTCPPと金属イオンとの間に配位結合が生じ、表面の圧縮なしに自発的に結晶性のナノシートが形成されていることを示唆している(図6)。類似

分子によるバルク結晶の構造解析を参考に¹⁰⁾、得られた回折パターンから構築したNAFS-13ナノシートの構造モデルを図5(c)に示す。PdTCPPのカルボン酸がCuイオンと反応することで連結し、正方格子状の2次元ネットワークを形成している。表面圧が上昇しても、回折ピークの位置は変化しないが、ピークが幅広になる傾向が見られた。このことは、結晶状態が保持されたまま表面圧縮によりナノシートが寄せ集められ、過度な圧縮によりナノシート同士が衝突してナノシートが崩壊することを示唆している(図6)¹¹⁾。

これらの結果より、気水界面におけるナノシートの作製においては、分子の下層液上への展開、表面圧縮が重要なステップであり、これらの作製条件がナノシートの大きさや結晶状態に影響を与えることがわかった。

2.2 気水界面における錯形成反応制御によるMOFナノシートの大面積化

気水界面を用いた手法は、結晶性のMOFナノシート作製に有望であるが、応用利用する上では、均一化および大面積化が重要な課題である。上述の通り、気水界面における反応制御がナノシートの形成状態を左右する重要な鍵であることがわかった。この知見をもとに、新しいナノシートの作製手法を開発した。従来の方法では、展開液を下層液上に散布する際に、気水界面にミクロスケールの乱流が起り、ナノシートの形成に影響を与える。界面にお

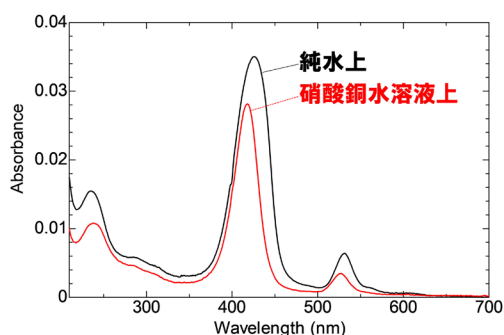


図4. PdTCPPからなるナノシートのUV-Vis吸収スペクトル

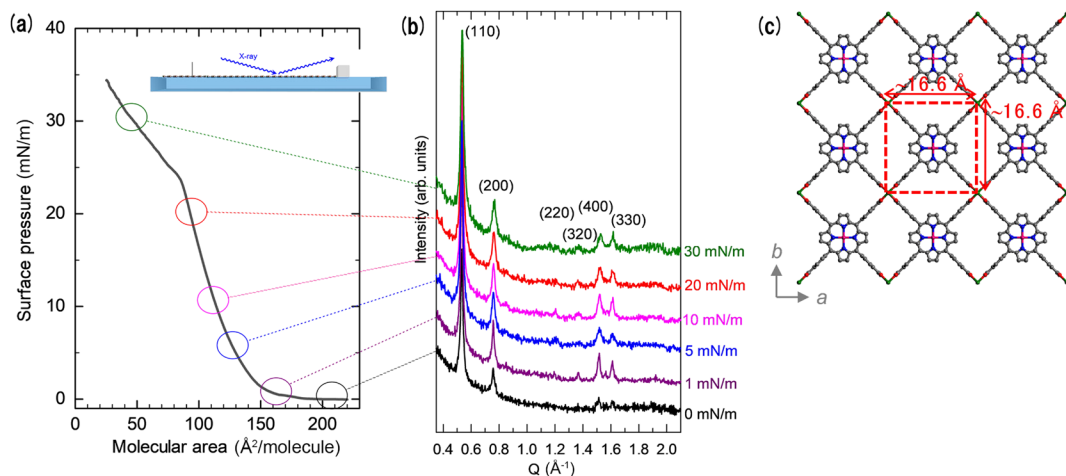


図5. (a) NAFS-13の π -A等温線、(b) 各表面圧における気水界面XRD測定により得られた面内回折パターン、(c) NAFS-13の面内構造モデル

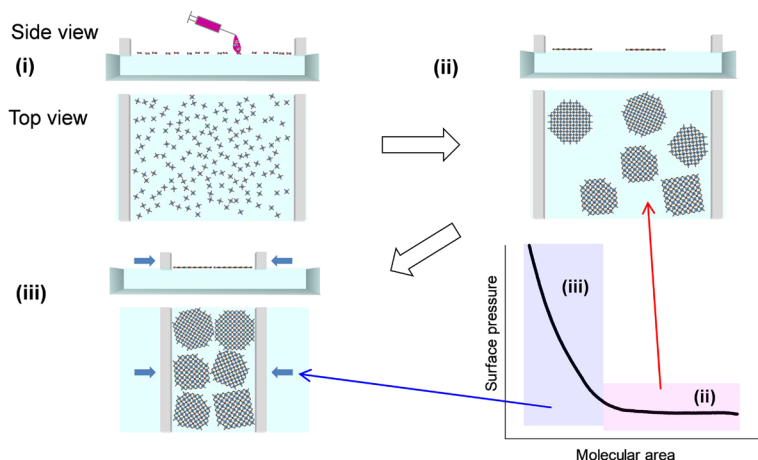


図6. 気水界面におけるMOFナノシートの形成過程

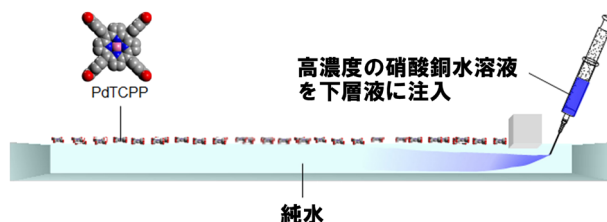


図7. Post-injection法の概要図

ける錯形成反応を穏やかに進行させることでナノシートの成長を促し、大面積化が期待される。そこで、まず金属イオンを含有しない純水上に構成分子であるPdTCPPを散布し、静置した。その後、純水下層液中にゆっくりと銅イオンを注入する手法を開発した (post-injection法, 図7)⁹⁾。この手法においては、PdTCPP分子が気水界面に静置された状態で銅イオンが純水中を拡散しながらPdTCPPに到達していくため、界面に乱れが生じない。反応の進行を確認するために、銅イオンの注入前後において気水界面におけるその場X線回折測定を行った。注入前はXRDプロファイルにおいて回折ピークが観測されなかったため、PdTCPPのみでは長周期構造を構築せずに2次元状に凝集膜を形成していると考えられる(図8)。一方で、銅イオン注入後には、高い結晶性由来するピークが複数観測された。また、従来の方法で作製したナノシートよりもピークの線幅が狭くなっていることから、よりサイズの大きなナノシートの形成が示唆された。さらに、液面上の膜状態をBrewster角液面顕微鏡により観察したところ、

従来法で作製したナノシートにおいては凝集を示す白い斑点が観測されたが、post-injection法で得られたナノシートにおいては斑点が見られず均一な状態が確認された(図9)。銅イオンが下層液中に拡散し気水界面に静置されたPdTCPPと穏やかに反応していくため、ナノシートが成長しサイズが拡大したのみならず、凝集部分のない均一なナノシートを得ることができた。

このように、作製手法を工夫し気水界面での反応を制御することに加え、配位部の種類を変更することによっても錯形成反応を変えることが可能である。ポルフィリン外周のカルボキシフェニル基をピリジンに変更し、銅イオンと共にナノシートを作製した¹²⁾。カルボキシル基は銅イオンと結合する際にプロトンが脱離し、マイナスイオンとして働くが、ピリジンは中性配位子である。得られたナノシート (NAFS-21) は高い結晶性を有し、XRD測定により得られたピークの線幅は回折計の測定限界を超えるほど先鋭であった。ピークの線幅から、少なくとも400 nm以上の均一な結晶ドメインを有す

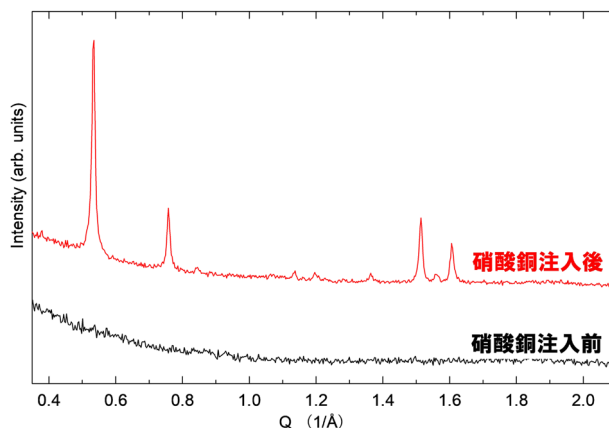


図8. 下層液への硝酸銅水溶液注入前後のXRDパターン

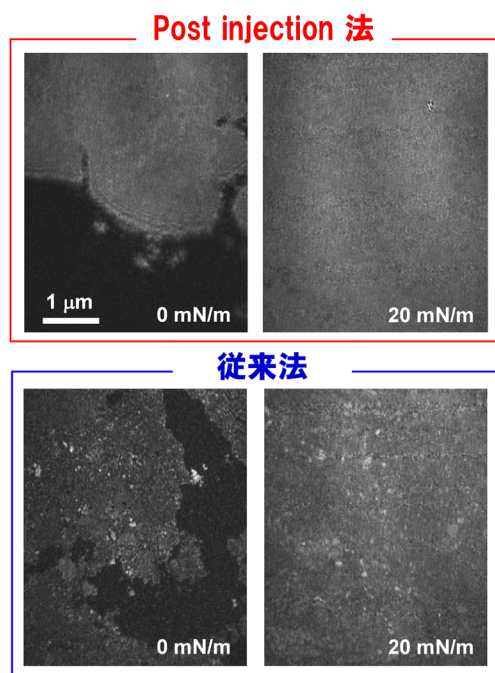


図9. Brewster角液面顕微鏡によるNAFS-13ナノシートの表面モルフォロジの観察

るナノシートが得られていることが確認された。

2.3 分子種の変更によるMOFナノシートの構造制御

ナノシートの構成要素に有機分子を用いる利点は、分子の大きさや形状により多様な構造を有するナノシートが得られることである。我々は、ポルフィリン分子を基本骨格とし、置換基の数や長さを変更することで、骨格構造および細孔形状の異なる

MOFナノシートを得ることに成功した^{13,14)}。

先述の通り、4つのカルボキシフェニル基を有するポルフィリン (H_2TCPP , 図10中)を用いることで結晶性のナノシートが得られる (NAFS-2)¹⁴⁾。ここで、 H_2TCPP はポルフィリンの中心に金属イオンを含まないが、得られるナノシートの面内構造は基本的にPdTCPPを用いたNAFS-13と同じである。 H_2TCPP に対して置換基を変更し、2つのトランス位にのみカルボキシフェニル基を有するポルフィリン (*trans*- H_2DCPP , 図10左), およびさらに長い4つの置換基を有するポルフィリン ($H_2TCPEPP$, 図10右)を用いてナノシートの作製を行った (NAFS-31, NAFS-41)¹³⁾。気水界面を用いた上述と同様の方法でこれらポルフィリン分子と銅イオンとの反応によりナノシートを作製した。得られたナノシートをSi基板に転写し、放射光X線回折測定により結晶状態を確認したところ、いずれのナノシートにおいても、高い結晶性による先鋭な回折ピークが見られた。図10にXRDプロファイルから構築したナノシートの構造モデルを示す。*trans*- H_2DCPP により形成されたNAFS-31は、結合部が2つのみであるため、正方格子から少し歪んだ菱形になっている。そのため、単位格子の大きさもNAFS-2とは異なり、細孔を隔てる壁が取り除かれたことにより、細長い形状の細孔を含む構造となっている。一方で、 $H_2TCPEPP$ により形成されたNAFS-41は、NAFS-2よりも約9 Å長い一辺25.63 Åの正方格子を有し、格子の拡大に伴い約19.6 Åの開口を持つ細孔を有する。

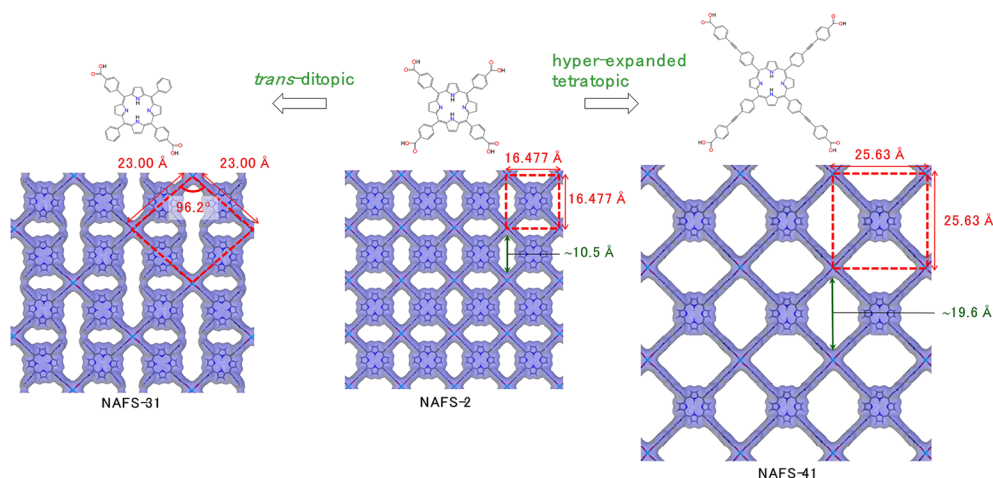


図10. ポルフィリンの置換基の変更によるナノシートの構造変調

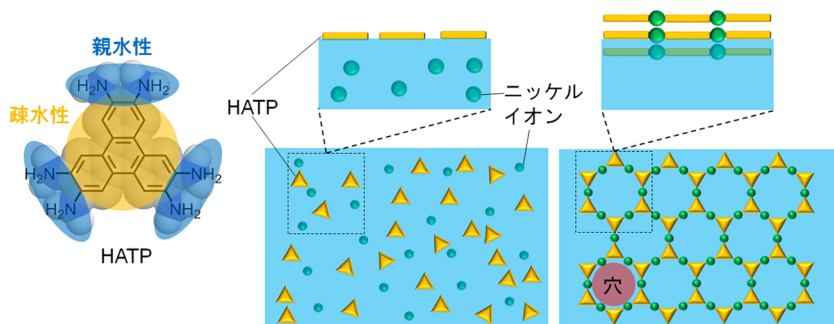


図11. トリフェニレン誘導体HATPとニッケルイオンから形成されるMOFナノシート (HTP-Ni-NS) の気水界面合成

このように、用いる分子の形状に応じて得られるナノシート構造を様々に変化させることが可能であり、分子の2次元積み木細工と言える。

3. トリフェニレン誘導体を有する導電性MOFナノシート¹⁵⁾

3.1 気水界面におけるナノシート合成

原料の分子の形状と結合の相手となる金属イオンとの組み合わせ、水面での作製条件を工夫することにより、多孔質かつ電気を流すナノシート (HTP-Ni-NS: nanosheet composed of HTP and nickel ions と称する) を作製することに成功した(図11)。用いた分子、2,3,6,7,10,11-hexaaminotriphenylene (HATP と略する、図11左) は平らな三角形状で、電気を運ぶのに適した π 共役系のベンゼン環を4つ含む疎水性の中心部の周りに、親水性のアミノ基がバランス良く配置されている。

HATPをニッケルイオンが含まれる水面に散布すると、HATPは水面に広がり(図11中)、プロトンが脱離して2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene (HTPと略する) となり、ニッケルイオンとの配位結合を介して次々と連結して、六角形の穴が規則正しくあいたハニカム構造を形成する(図11右)。さらに、中心部のトリフェニレンの π 電子間の相互作用により、水面に対して垂直な方向にも分子が密に積層した、立体ナノ構造が構築される。また、HTPとニッケルイオンとの相互作用により、電気のもととなる電荷が新たに生じる。 π 共役系や分子が密に積層した構造は電荷の通り道となり、ナノシートに電気が流れるようになる。

3.2 フレームワーク構造の直接観察

HTP-Ni-NSのフレームワーク構造の形成を調べるために、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてナノシートの構造の直接観察を行った。約2ナノメートル

ルの正六角形の穴が規則的にあいたハニカム構造の観測に成功し、気水界面での多孔性フレームワーク構造を有するナノシートの形成を実証した(図12)。さらに、走査型原子間力顕微鏡により、HITP-Ni-NSの厚みは約10ナノメートルであることがわかった。

3.3 高い電気伝導と光透過能

HITP-Ni-NSの電気伝導度の評価を行った結果、同種の分子からなるナノシート(100ナノメートル以下の厚み)の中で最も高い電気伝導度の0.6 S/cmを有することがわかった。また、HITP-Ni-NSの光

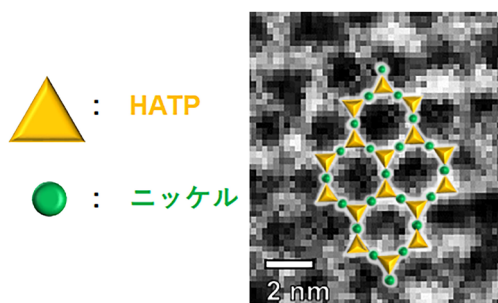


図12. 透過型電子顕微鏡(TEM)によるHITP-Ni-NS中のハニカム構造の直接観察

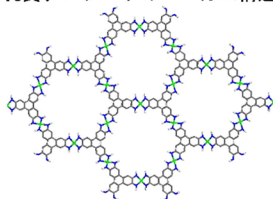
透過性の評価を行った結果、可視光領域での光透過度は99%であり、極めて高い光透過能を有することがわかった。黒鉛、導電性ポリマーなど、多くの導電体は伝導電子の特性上黒に近い色を有し、光透過性が低いことが知られているが、今回開発したナノシートは、厚さが極めて薄いゆえに、導電性でありながら高い光透過能を達成することができた。このような光透過性の高い導電材料は、ディスプレイや太陽電池の電極として有用である。

3.4 放射光を用いたナノシートの構造評価と高い電気伝導実現の理由

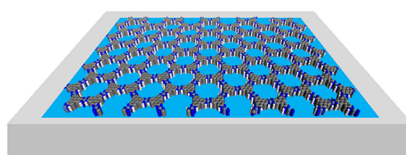
従来のナノシートに比べてHITP-Ni-NSにおいて高い電気伝導を実現できた理由を探るべく、HITP-Ni-NSの結晶構造と配向の詳細を調べた。極めて薄いナノシートの評価は通常の測定装置では難しく、精密な構造解析が可能な大型放射光施設で実施した。X線回折法による構造解析により、想定していたハニカム構造と積層構造からなる立体ナノ構造が証明され(図13左)、基板に転写された後も、その構造が保持されることが明らかになった。立体ナノ構造は、ナノシート中で一定方向に向きを揃えていることも確認できた(図13右)。

電荷を入、電荷が流れる経路となるハニカム構造

多孔質ナノシートのハニカム構造(鳥瞰図)



水面(基板面)と立体ナノ構造が平行



多孔質ナノシートの積層構造(側面図)

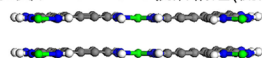


図13. HITP-Ni-NS構造の概要図

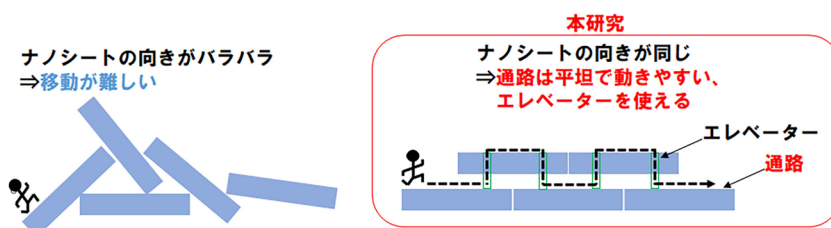


図14. HITP-Ni-NSが高い電気伝導度を有する理由を人(電荷)と通路(電荷の移動経路)に例えて説明した図

と積層構造を通路とエレベーターに例えて説明する(ハニカム構造が通路, 積層構造がエレベーター)。通路が途切れていたり, 急な坂になっていたり, エレベーターとの間に大きな穴があいていると, 人の移動は困難である(図14左)。通路が平坦でエレベーターと適切に接続されていれば, 通路につながっていない部分が存在しても, 人は水平方向, 垂直方向にスムーズに移動することができる(図14右)。HITP-Ni-NSは, 後者のように, ハニカム構造と積層構造が向きを揃えて適切に接続されているため, 電荷の移動がスムーズになり, 高い電気伝導につながったと考えられる。

4. 気水界面で特異に形成するHOFナノシート¹⁶⁾

4.1 参照バルク結晶の単結晶構造解析

HOFナノシートの構成要素となる有機分子に, 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl) benzene (略称: BTB)を用いた(図15)。

分子の中心にベンゼン環, その1,3,5位にカルボキシフェニル基を有する正三角形形状の分子である。BTBはMOF構築の有機配位子として広く用いられているが, BTB自体の結晶構造は報告されていなかったため, 購入したBTBを再結晶することにより単結晶を得て, 単結晶X線回折測定による構造解析を行った。その結果, BTB分子の外側に位置するカルボキシル基が隣接するBTBのカルボキシル基と二重の水素結合を生成し, 正六角形状のリング

を形成し, それらが二次元に広がったハニカム構造を有することがわかった(図16右下)。この正六角形リングの内径は約3 nm程度と大きく, 別の正六角形リングが相互貫入することで互いにリングの隙間を埋めるようにパッキングした構造を有する。図に示すように, バルク結晶においては, ハニカム構造が三次元的に複雑に絡み合い, 分子が密にパッキングした構造をとる。

4.2 気水界面におけるHOFナノシート(LIN-AS-1)の形成とその場X線回折測定

基本的な作製方法は, 既述したMOFナノシートと同様であるが, HOFナノシートの場合は, 金属イオンを含まない純水をトラフ内に満たし下層液とした。この純水下層液表面上に展開液としてBTB

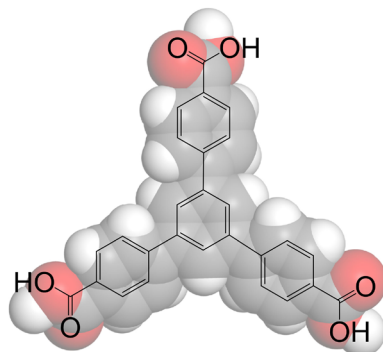


図15. 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl) benzene (略称: BTB)の分子構造

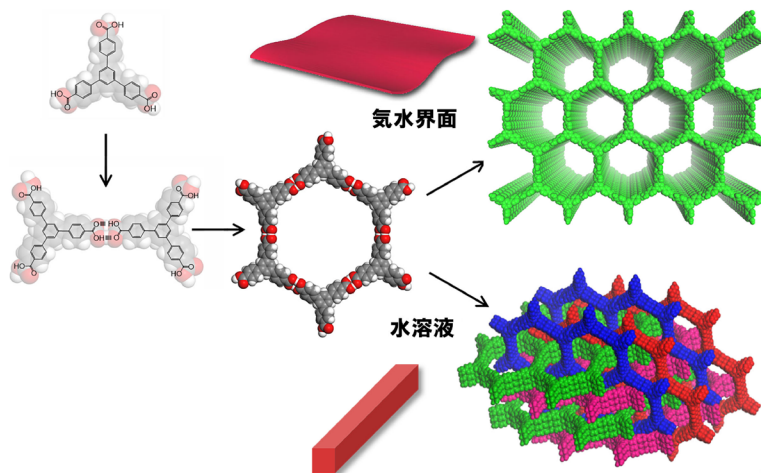


図16. BTB分子を構成要素として得られるバルク結晶の結晶構造(右下)と気水界面で特異的に創製される多孔性HOFナノシート(LIN-AS-1)の結晶構造(右上)

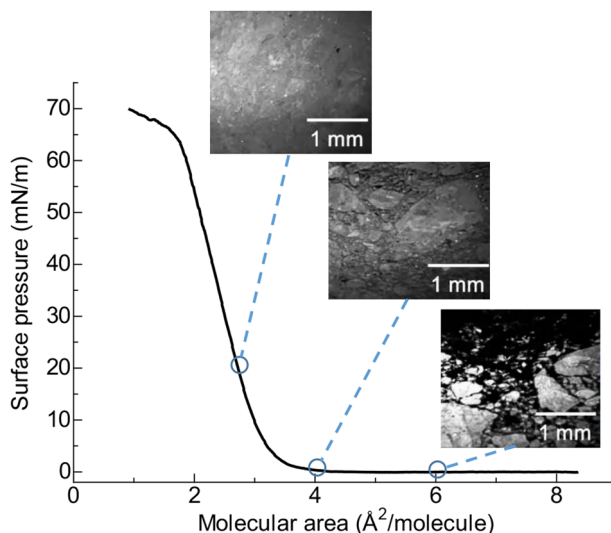


図17. LINAS-1の表面圧(π)–平均分子占有面積(A)等温線とBrewster角顕微鏡像

溶液を散布し、表面圧を測定しながら液面をバリアで圧縮することでBTBナノシート(LINAS-1)を得た。平均分子占有面積(A)に対する表面圧(π)の変化、すなわち π - A 等温線において(図17)、表面圧が急峻に上昇する直線部分を外挿し、横軸と交差する点がナノシート中の平均分子占有面積と見積もることができる。ここで、BTBが連結して図16右上に示すようなハニカム構造を構築し、単分子層であると仮定した場合の平均分子占有面積は約420 \AA^2 である。一方で、 π - A 等温線から見積もられた平均分子占有面積は約3.5 \AA^2 と小さいため、LINAS-1が単層膜ではなく多層膜であるとともに、一部のBTBが下層液中に溶出していることが考えられる。

液面上でLINAS-1が形成する様子をBrewster角顕微鏡により観察した。明るい部分がLINAS-1、暗い部分が液面である。図17中に示すように、表面圧が低い領域ではLINAS-1の形成が確認されたが、液面が完全にLINAS-1で覆われておらず、被覆率が低い。表面圧の上昇に伴い暗い部分の割合が小さくなり、表面圧が20 mN/mにおいては、表面全体がLINAS-1で覆われていることが確認された。

LINAS-1の結晶構造を確認するために、気水界面におけるその場放射光X線回折測定を行った。回折計に組み込まれたトラフを用いた、上述と同様の方法で気水界面を用いてLINAS-1を作製した。図18(a)(b)に各表面圧におけるX線回折パターンを示す。

面内X線回折パターンに関して、表面圧上昇前の0 mN/mの状態において結晶性に由来する鋭い反射ピークが複数観測された(図18(a))。この結果から、BTB同士が純水上で連結し、表面圧縮なしに自発的に結晶性のナノシートが形成されていることが示唆された。図18(c)に示す通り、LINAS-1の面内結晶構造は六角格子($a=b=31.2 \text{ \AA}$)からなることが想定され、この結晶構造に対して、面内X線回折ピークは全て($h k 0$)で指数付けすることができたことから、LINAS-1は完全配向していることが確認された。表面圧の上昇に伴い、回折ピークの数と位置の変化は見られなかったが、ピーク強度がいずれも上昇していることから、表面圧縮に伴い測定領域におけるLINAS-1の物質量が増加していることがわかる。これは、Brewster角顕微鏡により確認された表面圧縮に伴うLINAS-1の被覆率の上昇と一致している。このことより、表面圧縮過程でLINAS-1の高い結晶性は保持された状態で、LINAS-1のナノシートドメインがより密に集まっていることが示唆される。その場X線回折測定により得られた面外X線回折パターンにおいては、表面圧上昇前の0 mN/mの状態において、単一の回折ピークが確認された(図18(b))。回折ピークが得られた角度より算出された面間距離は3.6 \AA であり、 π - π 相互作用距離に一致することから、 π 電子を含み平坦性の高いBTB分子同士が、 π - π 相互作用により液面上で、液面に

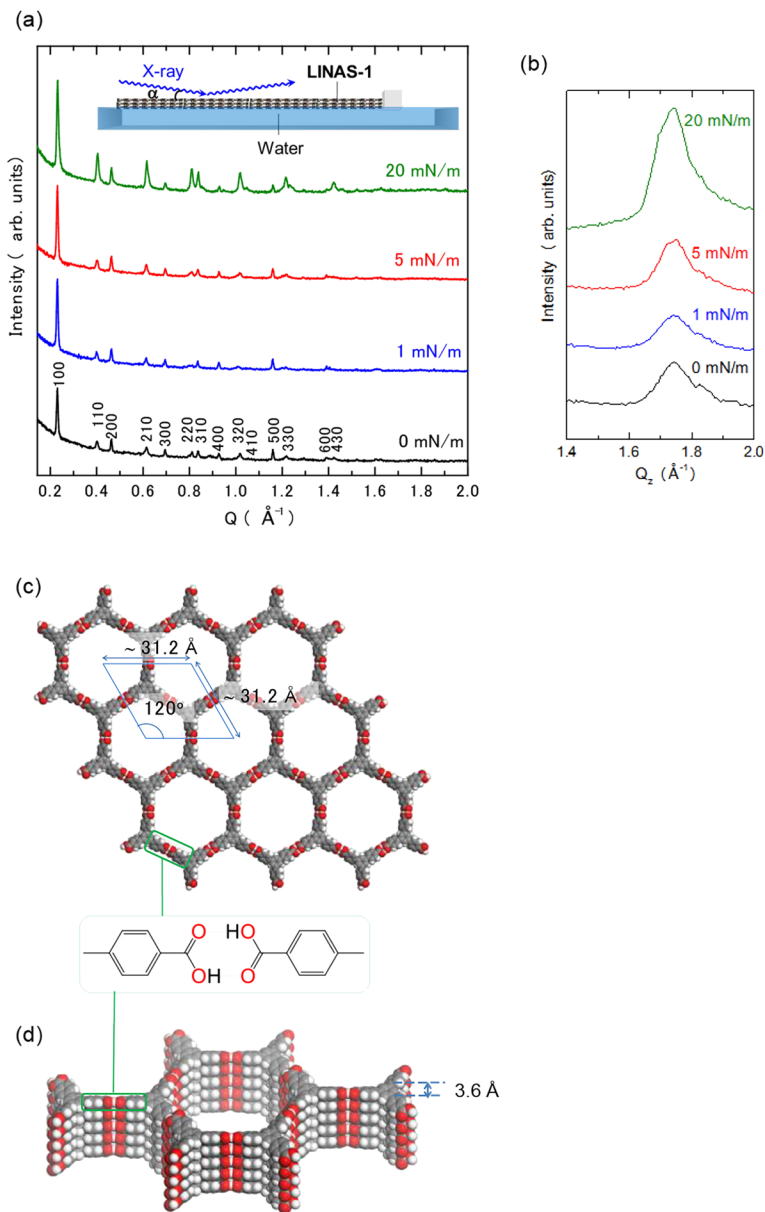


図18. (a) 気水界面その場放射光X線回折測定により得られたLINAS-1の面内X線回折パターンと(b) 面外X線回折パターン(c) LINAS-1の面内結晶構造と(d) 面外積層構造

垂直方向に密に積層した構造を有することが示唆された(図18(d))。表面圧上昇に伴う面外X線回折ピークの変化は、面内X線回折ピーク同様、ピーク位置は変化せず、ピーク強度のみ上昇が見られた(図18(b))。

4.3 固体基板に転写後のHOFナノシート(LINAS-1)の同定と評価

純水上に形成したLINAS-1をシリコン基板に転写し(図19(a))、放射光X線回折測定により結晶構造を同定した。面内および面外X線回折パターンは、液面その場X線回折測定により得られた回折パターンと同じであることから(図19(b)(c))、固体

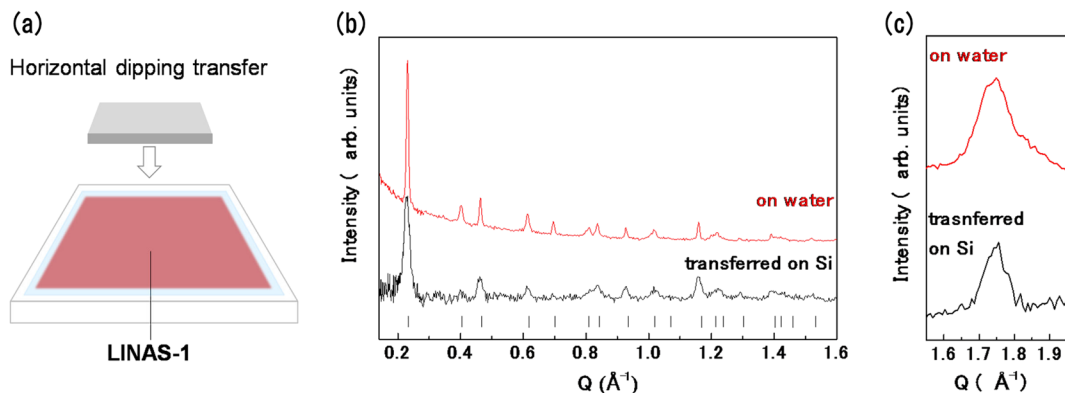


図19. (a) 固体基板表面へのLINAS-1の転写 (b) 気水界面からシリコン基板に転写前後(上: 転写前, 下: 転写後)のLINAS-1の面内X線回折パターンと (c) 面外X線回折パターン

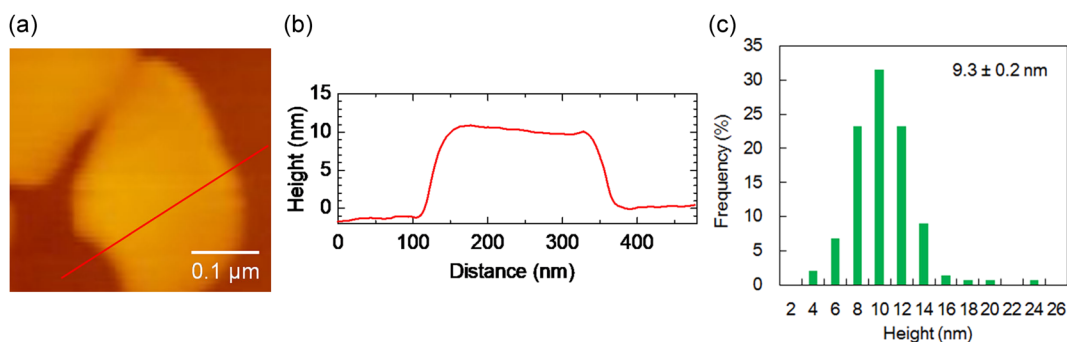


図20. (a) シリコン基板に転写後に観察したLINAS-1のAFM像と (b) 断面像 (c) AFM像の高さ解析から得られたLINAS-1の膜厚統計分布

基板転写後も、高い結晶性と配向性が保持されていることが確認された。

シリコン基板に転写後のLINAS-1の形状と膜厚を走査型分子間力顕微鏡 (AFM) により評価した。図20 (a) (b) に示すように、高さが均一なナノシート形状が観察され、高さの統計解析により膜厚を評価したところ、平均膜厚は $9.3 \pm 0.2 \text{ nm}$ と見積もられた (図20 (c))。X線回折測定結果から、LINAS-1表面に垂直方向の積層構造において、面間距離、すなわち単分子層が約 3.6 \AA であることが示されたことから、平均膜厚は $9.3 \pm 0.2 \text{ nm}$ のLINAS-1は約26分子層の積層により形成されていることがわかった。また、AFM像と統計解析より、LINAS-1のシートサイズは平均 $300 \pm 10 \text{ nm}$ であった。この結果より、LINAS-1はアスペクト比が30以上のナノシートであることが明示された。

さらに、シリコン基板上に転写したLINAS-1の赤

外吸収スペクトル測定を行った結果、図21に示すように、 1700 cm^{-1} 付近にBTBのカルボキシル基に含まれる $\text{C}=\text{O}$ 結合に特徴的な強い振動吸収が観測された。また、カルボン酸の二重水素結合を特徴付ける 3050 cm^{-1} を中心とした幅広いピークと 2550 cm^{-1} 付近の複数のピークが観測された。これらの結果は、X線構造解析から示される水素結合によるフレームワーク形成を支持する。

LINAS-1の安定性および耐熱評価を行った結果、3年以上の大気放置や、 200°C の加熱においても結晶構造は保持されることが確かめられた。

4.4 HOFナノシート (LINAS-1) の細孔評価と分子吸着特性

LINAS-1の細孔評価を行うため、 77 K における窒素 (N_2) ガス吸着測定を行った。吸着測定を行うに際し、気水界面にて作製したLINAS-1のろ過捕集を多数回繰り返して、測定に十分な試料量を得た。図

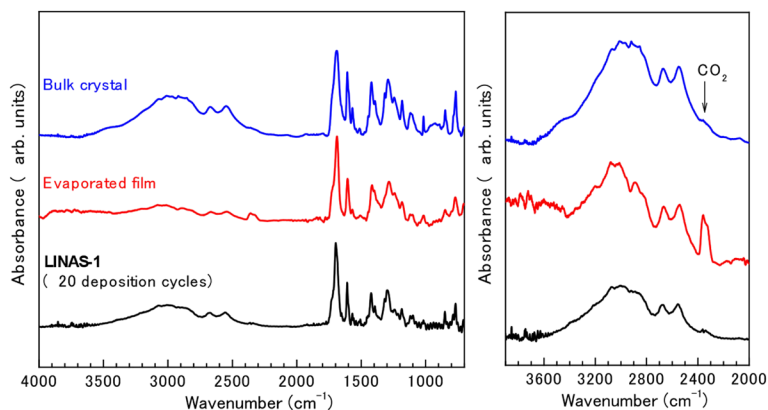


図21. BTBバルク結晶(上), 真空蒸着により得られたBTB薄膜(中), LINAS-1(下)の赤外吸収スペクトル

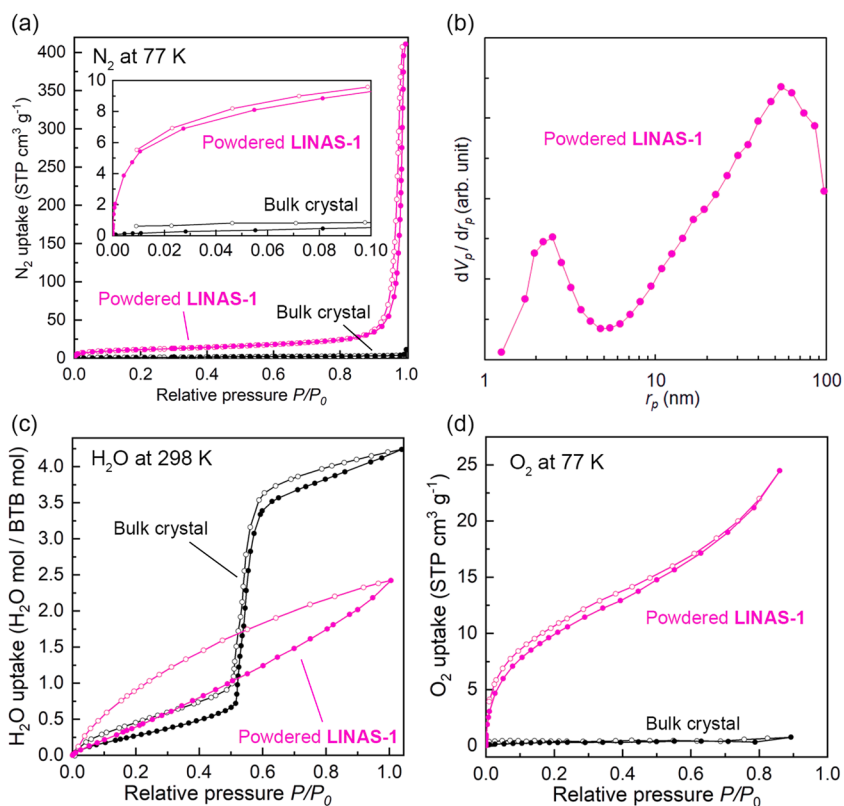


図22. LINAS-1(ピンク)とBTBバルク結晶(黒)の(a)窒素吸着等温線, (b)Barrett-Joyner-Halenda (BJH), (c)水蒸気吸着等温線, (d)酸素吸着等温線

22 (a) に, 窒素ガスの相対圧に対する吸着量の変化, すなわち吸着等温線を示す。

ピンク色のプロットがLINAS-1, 黒色のプロットは参照として測定したBTBバルク結晶の結果である。同じBTB構成要素からなるにも関わらず,

LINAS-1とBTBバルク結晶の吸着等温線は大きく異なっていた。LINAS-1においては, 低相対圧において急峻な吸着量の上昇が見られたことから, ナノ細孔の存在が示唆された。一方で, BTBバルク結晶においては, 対応する吸着量の上昇は見られず,

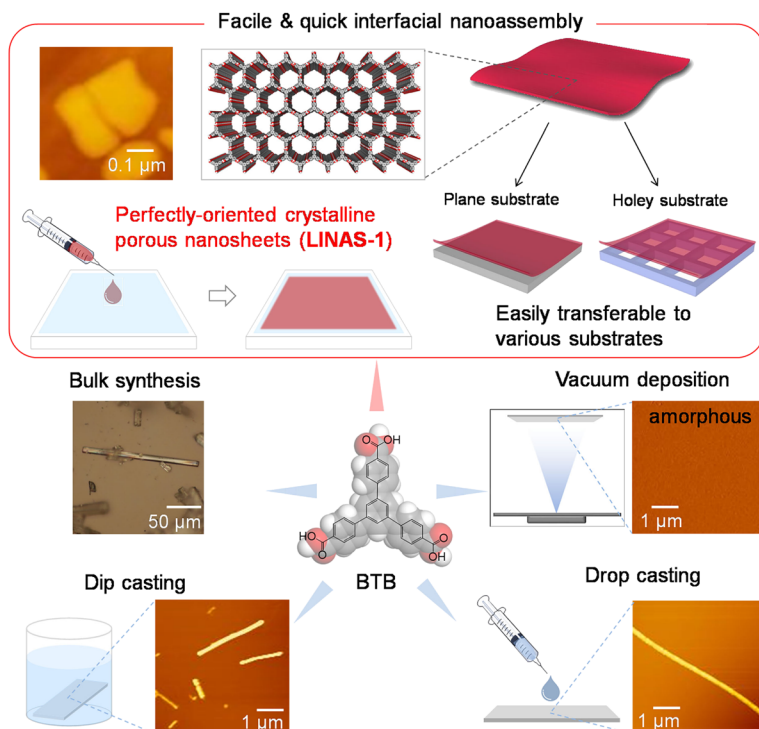


図23. 気水界面合成法により特異的に得られる完全配向多孔性ナノシート LINAS-1 (上) とその他の薄膜作製手法により得られる BTB の形態の比較

ナノ細孔を含まない分子が密にパッキングした結晶構造を有することが示唆され、単結晶X線構造解析から示された結晶構造を支持している。窒素吸着等温線の結果を用いて Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 細孔分布解析を行った結果 (図22 (b)), 2つの細孔分布が見られた。1~3 nm 付近に見られるピークは、図18 (c) に示す結晶構造から想定される約2.7 nmの細孔内径とよく一致し、有効なナノ細孔の存在が確認された。298 Kにおける水蒸気 (H_2O) 吸着測定と77 Kにおける酸素 (O_2) ガス吸着測定の結果を図22 (c) (d) に示す。これらの結果においても、LINAS-1とBTBバルク結晶では大きく結果が異なり、結晶構造の違いが由来していることが示唆される。BTB分子は極性の高いカルボキシル基を3つ含むが、それらカルボキシル基の全てが水素結合を形成し得られたLINAS-1は、水蒸気の特異吸着は示さず、LINAS-1中の細孔は疎水的である点が興味深い。また、LINAS-1においては、低相対圧領域において酸素を特異的に吸着することから、酸素分子の π 電子とLINAS-1の細孔内部に含まれるベンゼン環の π 電子

間の分子間相互作用が寄与していることが考えられる。

5. 気水界面により2次元ナノ材料合成の特異性と優位性

従来の溶液合成においては、溶液中で分子が自由に動き回れるため、分子同士が様々な方向から相互介入し、隙間を埋めるように密に集合した結晶が得られる (図16右下)。一方で、気水界面においては、分子の配向が制御され、平面性の高い分子においては、分子平面は液面と平行になる。そのため、相互介入が抑制され、水素結合により2次元に連結し、規則ナノ細孔を有するナノシートができあがる (図16右上)。

一般的な液相法による薄膜作製法として、ドロップキャスト法、浸漬法が挙げられるが、これらの方法でBTBの薄膜を作製した場合、バルク結晶と同様の柱状結晶が基板表面に析出し、ナノシートは得られなかった (図23)。また、BTBを真空蒸着法により薄膜作製した際には、結晶性の薄膜は得られず、

アモルファス状態であった。このように、気水界面を利用することで、他の合成法では得られない、特異構造を有する2次元物質の創製が期待される。

6. まとめ

本稿では、気水界面における錯形成反応を利用して得られるMOFナノシートに関して、その作製手法、その場測定による形成過程の詳細、反応制御および分子種の変更によるナノシートの大面積化と構造制御に関して紹介した。グラフェンをはじめとし、金属酸化物や金属カルコゲナイトなどのナノシートが盛んに研究されているが、これらのほとんどがバルク結晶を剥離することにより得られている。バルク結晶を剥離する方法において、ナノシートを使用する際には、バルク結晶の作製、剥離、溶液中への分散、基板上への製膜など多くのプロセスが必要であり、大面積にわたり均一な膜として製膜するのは困難である。気水界面においては、均一で穏やかに反応が進行する溶液反応の特徴を活かしながら、生成物の成長方向を2次元に制御することが可能である。この点に着目し、気水界面での錯形成反応を利用することで、我々は世界に先駆けて結晶性MOFナノシートを得ることに成功した。気水界面を用いた手法において、液面への分子溶液の展開という極めてシンプルなプロセスでナノシートを作製することができる上、ナノシートの構造を保持したまま、様々な基板上に転写して用いることが可能である。また、膜厚は転写回数により精密に制御することができる。

7. 今後の展開

MOFナノシートやHOFナノシートは、サイズが定まった規則ナノ細孔を有するという特徴もある。このような多孔性のナノシートは、高い選択性と透過性を兼ね備えた分離膜として理想的であり、分離膜としての評価も進行中である。さらに、リチウム

イオン電池の安定性向上のために、電極活物質-電解質間の界面層として、MOF薄層を適用する研究も進行している¹⁷⁻¹⁹⁾。MOF中のナノ細孔がイオン輸送に有利であり、3次元ネットワーク構造により、層状化合物に見られるへき開などの構造破壊が起き難い。液相逐次成長法を用いて、分子レベルでMOF界面層の膜厚を制御し、電池特性に対するMOF界面層の効果の解明を進めている。

参考文献

- 1) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
- 2) M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada, T. Sasaki, *ACS Nano*, **4**, 5225 (2010).
- 3) S. Acharya, B. Das, U. Thupakula, K. Ariga, D. D. Sarma, J. Israelachvili, Y. Golan, *Nano Lett.*, **13**, 409 (2013).
- 4) G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Springer, Boston (1990).
- 5) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848 (1917).
- 6) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
- 7) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, *Nat. Mater.*, **9**, 565 (2010).
- 8) R. Makiura, H. Kitagawa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3715 (2010).
- 9) R. Makiura, O. Konovalov, *Sci. Rep.*, **3**, 2506 (2013).
- 10) R. Makiura, R. Usui, E. Pohl, K. Prassides, *Chem. Lett.*, **43**, 1161 (2014).
- 11) R. Makiura, K. Tsuchiyama, O. Sakata, *CrystEngComm*, **13**, 5538 (2011).
- 12) R. Makiura, O. Konovalov, *Dalton Trans.*, **42**, 15931 (2013).
- 13) R. Makiura, R. Usui, Y. Sakata, A. Nomoto, A. Ogawa, O. Sakata, A. Fujiwara, *ChemPlusChem*, **79**, 1352 (2014).
- 14) S. Motoyama, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5640 (2011).
- 15) T. Ohata, A. Nomoto, T. Watanabe, I. Hirose, T. Makita, J. Takeya, R. Makiura, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 54570 (2021).
- 16) R. Makiura, K. Tsuchiyama, E. Pohl, K. Prassides, O. Sakata, H. Tajiri, O. Konovalov, *ACS Nano*, **11**, 10875 (2017).
- 17) T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura, H. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 6655 (2013).
- 18) R. Makiura, S. Teragawa, K. Tsuchiyama, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Dalton Trans.*, **44**, 15279 (2015).
- 19) Y. Kishimoto, S. Yubuchi, A. Hayashi, M. Tatsumisago, R. Makiura, *CrystEngComm*, **19**, 4175 (2017).

Metal-organic Framework and Hydrogen-bonded Organic Framework Nanosheets Assembled at Air/Water Interfaces — Synthesis, Characterizations and Applications

Rie Makiura

Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University

Sheet-like nanomaterials with thicknesses ranging from a few nanometers to a dozen nanometers are called nanosheets. Since they are the ultimate thin functional materials, they contribute to miniaturize various devices/products and resource conservation. Many nanosheets reported so far are produced by exfoliating macro-scale materials. This requires many processes such as synthesis of macro-scale crystals under high temperature and high pressure, exfoliation, preparation of dispersion solutions for exfoliated materials (nanosheets), and film formation of exfoliated nanosheets. In addition, the exfoliation process requires chemical or physical stimulations such as sonication under existence of solvents or grinding which causes degradation and re-agglomeration of the nanosheets. We have developed a simple method by utilizing air/water interfaces for creating molecular nanosheets. The major process is dropping a solution containing organic molecules, which are the building blocks of nanosheets, onto a water surface at room temperature. With the air/water interfacial synthesis, we have succeeded in creating nanosheets of crystalline and porous coordination polymers (MOFs: metal-organic frameworks) and hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs: hydrogen-bonded organic frameworks). Organic molecules spread at the air/liquid interface connect each other in a two-dimensional direction and align regularly, resulting in formation of crystalline nanosheets with uniform nanopores. These nanosheets are stable without aggregation at the air/water interface and can be transferred to various substrates depending on the required application while retaining their porous structure. Such nanosheets with regularly arranged molecules and nanopores of uniform shape and size can be used diverse applications including high-performance separation membranes, thin film solar cells, molecular sensors and electrodes of batteries. In this article, detailed synthetic procedures of MOF and HOF nanosheets using the air/water interface are explained together with their characterization methods and potential applications.

Key words: metal-organic framework (MOF), hydrogen-bond, air/water interfaces, nanosheet, langmuir-blodgett films

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2022年7月24～29日	9 th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9)	TOCAT9 Conference Committee	福岡・福岡市
9月6～7日	第29回ゼオライト夏の学校	日本ゼオライト学会	オンライン開催
9月7～8日	第65回粘土科学討論会	日本粘土学会	島根・松江市
9月9～10日	第11回サマーセミナー2022	日本化学会「低次元系光機能材料研究会」	島根・松江市
10月12～14日	International Symposium on Porous Materials 2022	International Symposium on Porous Materials 2022 実行委員会, 東京工業大学ナノ空間触媒研究ユニット	ハイブリッド開催, 東京・目黒区
11月4～7日	8th International Conference of Ion Exchange (ICIE2022)	日本イオン交換学会	東京・千代田区
11月10～11日	第35回日本吸着学会研究発表会	日本吸着学会	長野・長野市
12月1～2日	第38回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	徳島・徳島市
12月9日	第32回規則性多孔体セミナー	一般社団法人触媒学会規則性多孔体研究会	広島・東広島市
12月16日	第6回ゼオライトセミナー	日本ゼオライト学会	ハイブリッド開催, 鳥取・鳥取市
2024年7月21～25日	ZMPC2024	ZMPC2024 Conference Committee	大阪・大阪市

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

第29回ゼオライト夏の学校

毎年恒例となっているゼオライト夏の学校も29回を数えるに至りました。コロナ禍の影響を受け、昨年度同様にオンラインにより開催いたします。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手研究者を主な対象として、研究の一線でご活躍の講師の方々に、多孔体の合成、構造解析などの基礎から応用技術を含めたトピックスまで、わかりやすく解説頂きます。皆様のふるってのご参加をお待ちしています。

主 催：一般社団法人日本ゼオライト学会

協 賛：一般社団法人触媒学会，公益社団法人石油学会，公益社団法人日本セラミックス協会，公益社団法人日本化学会 (予定)

会 期：2022年9月6日(火) 9:00～9月7日(水) 12:00

会 場：オンライン

プログラム：(敬称略)

【1日目】

9:00-9:10 開会の辞

9:10-10:30 【1時間目】「ゼオライト合成の基礎」 脇原 徹(東大)

10:30-10:40 休憩

10:40-12:00 【2時間目】「金属有機構造体の合成と応用」 田中俊輔(関西大)

12:00-13:00 休憩

13:00-14:00 【ポスターセッション1(奇数番号)】

14:00-14:10 休憩

14:10-15:30 【3時間目】「MOF・ゼオライト類縁物質の粉末X線結晶構造解析」
前田和之(東京農工大)

15:30-15:40 休憩

15:40-17:00 【4時間目】「ガス吸着を用いたナノ多孔体の細孔構造評価」 遠藤 明(産総研)

17:00-18:00 【ポスターセッション2(偶数番号)】

18:30-20:00 自由ディスカッション

【2日目】

9:00-10:20 【5時間目】「ゼオライト触媒の科学と応用」 小倉 賢(東大)

10:20-10:30 休憩

10:30-11:50 【6時間目】「ゼオライトの吸着用途分野への応用」 黒崎文雄(ユニオン昭和)

11:50-12:00 ポスター賞表彰式，閉会の辞

ポスター発表：20件程度 なおポスター発表内容は部外秘とし，予稿集などの印刷物も作らないクローズドな催しとします。

申 込 締 切：2022年9月1日(木)

参 加 費：日本ゼオライト学会の一般会員および法人会員企業の社員(不課税)：3,000円

日本ゼオライト学会のシニア会員，名誉会員：無料(要：事前参加登録)

協賛学協会の会員(税込)：3,300円

学生(学会の所属によらず)：無料(要：事前参加登録)

上記以外の方(税込)：5,500円

申 込 方 法：2022年7月1日(金)から，以下のサイトにて申し込みをお願いいたします。後ほど，詳細な参加方法をご連絡します。

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

世 話 人：近江靖則(岐阜大) TEL: 058-293-3335, e-mail: oumi@gifu-u.ac.jp

第38回ゼオライト研究発表会

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

日時 2022年12月1日(木)～12月2日(金)

会場 あわぎんホール(徳島県郷土文化会館)

(〒770-0835 徳島県徳島市藍場町2丁目14番地，TEL: 088-622-8121)

URL : <https://kyoubun.or.jp/>

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

講演の種類: 1) 特別講演(討論を含めて60分)

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

3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分)

特別講演と依頼講演のご案内

特別講演 村松 淳司 先生(東北大学)

講演題目

「よく定義された結晶性メタロシリケート合成と放射光計測による構造解明に向けて」

特別講演 松倉 実 先生(東京大学(元ユニオン昭和株式会社))

講演題目

「ゼオライトと共に歩んだ30年

—暮らしの中へのゼオライトの適用，福島汚染水への取り組み—」

依頼講演 山田 岳 先生(ジョンソン・マッセイ・ジャパン合同会社)

講演題目

「自動車排ガス規制の歴史と触媒技術」(仮)

発表使用機器: 液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意ください。

講演申込: 総合研究発表および一般研究発表を募集いたします。総合研究発表および一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限ります(発表申込時入会申請中でも可。ただし，発表時には，年会費納入を含めて入会申込手続きが完了していること)。2022年7月1日(金)よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また，若手優秀講演賞(学生部門，および一般部門)を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で30歳以下(2023年3月31日時点)の学生ではない会員の発表を対象としますので，エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

講演申込締切: 2022年9月9日(金)

予稿原稿締切: 2022年11月4日(金)(9月上旬からHP上で予稿フォーマットを公開予定)

予稿送付先: zeolite@nda.ac.jp

登 録 費：本研究会の発表および参加には、参加登録が必要です。オンライン登録および決済（クレジットカード、コンビニ・ATM（ペイジー）・オンライン決済）を行います。2022年10月17日（月）以降、下記URLから参加登録と参加費の支払いを行ってください。会員資格および登録手続きを行われた期間により参加費が異なります（下表）。なお、研究発表会当日の参加登録はございませんのでご注意ください。

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

	事前第1期	事前第2期
申込期間	2022年10月17日（月） ～2022年11月17日（木） 24時まで	2022年11月18日（金） ～2022年11月30日（水） 12時まで
会員資格		
日本ゼオライト学会会員（個人会員）（不課税）		
一般会員	5,000円	6,000円
シニア会員・学生	2,000円	3,000円
法人会員会社社員	5,000円	6,000円
他学会の個人会員等（税込）		
本学会の協賛学会の個人会員	5,500円	6,600円
本学会の協賛学会の学生会員	2,200円	3,300円
会員外（税込）		
非会員	11,000円	13,200円

講演予稿集について：研究発表会の予稿集は「ゼオライト研究発表会講演予稿集」として参加登録者限定で、学会会場受付にて配布いたします。（2022年12月1日発行予定）

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

懇 親 会：2022年12月1日（木）講演終了後、会場・参加費等は調整中（新型コロナウイルス感染症の感染状況により、中止もあり）。

新型コロナウイルス感染症に関わる対応：現地開催を前提として研究発表会の開催準備を進めておりますが、状況によりオンライン開催となることがあります。研究発表会の開催に関する最新の情報はホームページに随時掲載いたしますので、適宜ご覧いただきますようお願い申し上げます。

問い合わせ先：加藤雅裕（徳島大学）

E-mail: kato@tokushima-u.ac.jp, TEL&FAX: 088-656-7429

第6回ゼオライトセミナー／GSCセミナー

(最新情報は<http://katalab.org/6ZeoliteSeminar/>から)

共 催：一般社団法人日本ゼオライト学会，鳥取大学工学部附属GSC研究センター
 協 賛：調整中
 日 時：2022年12月16日(金) 13:00～18:00
 形 式：ハイブリッド(現地およびオンライン)

※新型コロナウイルス感染症の流行状況などによっては，現地会場を設けず，オンラインのみになる可能性もあります。

現地開催場所：〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101 鳥取大学工学部講堂(工学部K棟2F)
 鳥取空港からタクシー5分または徒歩20分，JR山陰本線鳥取大学前駅から徒歩5分

プログラム：

13:00～14:10	ゼオライトを用いたオレフィン合成：反応空間と生成物分布との関連性	茂木堯彦(東京大学)
14:15～15:25	オンデマンドなゼオライト合成のための研究開発	津野地直(広島大学)
15:35～16:45	ゼオメタルの化学	織田晃(名古屋大学)
16:50～18:00	赤外分光法を用いたゼオライトの触媒特性評価	大須賀遼太(東北大学)

参加登録費：

学生(会員・非会員とも)，日本ゼオライト学会名誉会員，シニア会員，鳥取大学教職員	無料
日本ゼオライト学会一般会員，法人会員の社員	3,000円(不課税)
協賛学協会の会員	税込3,300円
上記以外	税込5,500円

オンラインでの参加登録締切：2022年12月12日(月)

参加登録はhttps://jza-online.org/events/registration_seminar/から。

現地では当日参加も可能です。

問い合わせ先：片田直伸(鳥取大学工学部附属GSC研究センター) katada@tottori-u.ac.jp

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2022年7月現在, 五十音順)

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1 旭化成(株) | 18 千代田化工建設(株) |
| 2 (株)アントンパール・ジャパン | 19 東ソー(株) |
| 3 出光興産(株) | 20 (株)豊田中央研究所 |
| 4 宇部興産(株) | 21 株式会社中村超硬 |
| 5 エア・ウォーター(株) | 22 日揮グローバル(株) |
| 6 エヌ・イー ケムキャット(株) | 23 日揮触媒化成(株) |
| 7 ENEOS(株)中央技術研究所 | 24 日揮ユニバーサル(株) |
| 8 (株)キャタラー | 25 日本ガイシ(株) |
| 9 クラリアント触媒(株) | 26 日本ケッチェン(株) |
| 10 コスモ石油(株)中央研究所 | 27 富士化学(株) |
| 11 (株)シナネンゼオミック | 28 マイクロトラック・ベル(株) |
| 12 (株)島津製作所 | 29 水澤化学工業(株) |
| 13 新東北化学工業(株) | 30 三井化学(株) |
| 14 住友化学(株) | 31 三井金属鉱業(株) |
| 15 セイケムジャパン合同会社 | 32 三菱ケミカル(株) |
| 16 太陽化学(株) | 33 ユニオン昭和(株) |
| 17 太陽日酸(株) | |

表紙裏写真の説明

ペグマタイト晶洞中に産する菱沸石
岐阜県中津川市蛭川田原 (荻原研収蔵標本)

東京大学理学系地球惑星科学専攻 荻原成騎

ペグマタイトとは、火成岩中に見られる大きな結晶からなる部分のことで、マグマがゆっくり冷えて結晶が大きく成長して形成しました。鬼御影と呼ばれることもあります。ペグマタイトの中心部には、晶洞（空洞）が生じることがあります。蛭川ペグマタイトの晶洞では、カリ長石や黒水晶上に、菱沸石（chabazite）の微小結晶が成長しています。この菱沸石は、一般的な美しいゼオライト結晶ではなく、おかかフリカケの如きです。なお、透明な八面体結晶（下写真中央右下）は蛍石です。

蛭川ペグマタイトに見られる菱沸石の起源については、マグマに由来した初生的起源なのか、ペグマタイト形成後の二次変質によるものかは、研究例が少なく分かっていません。

編集後記

本誌編集委員会に参加させていただいてから、早いもので9年が経過しました。編集委員の一員として、十分な貢献はできているとは思いませんが、引き続き多くの方々にゼオライト、多孔体に興味をもってもらえる誌面となるよう、微力ながら努めてまいります。

新型コロナウイルスへの感染対策から本誌編集委員会がオンラインで開催されるようになり、2年ほどが経ちます。本編集委員会をはじめとする種々の会議や学会、セミナーなどがオンラインで開催されることで、遠方からの参加者にとっては移動時間も交通費もかからず、また資料を手もとで確認できるなど、効率のよいことが多いと感じています。他方、以前の対面でできていたような議論や意見交換ができないことにもどかしさを感じています。最近は新型コロナの感染状況もだいぶ落ち着いてきたように感じています。早く以前のような日常が戻ってくることを願っております。

(S. T.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

多湖輝興 (東工大)

Editor-in-Chief

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

幹事

田中俊輔 (関西大)

Managing Editor

Shunsuke Tanaka (*Kansai University, Suita*)

稲垣怜史 (横浜国大)

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

黒崎文雄 (ユニオン昭和)

Fumio Kurosaki (*UNION SHOWA K. K., Yokkaichi*)

嶋 寿 (三菱ケミカル)

Hisashi Shima (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

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

檜木祐介 (東ソー)

Yusuke Naraki (*TOSOH Corp., Shunan*)

野田憲一 (日本ガイシ)

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

深澤 峻 (出光興産)

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

望月 大 (東京電機大)

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

渡邊宣史 (住友化学)

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

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 39, No. 3 令和4年7月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

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

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

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

印 刷 株式会社 国際文献社



pegmatite晶洞中に産する菱沸石（HPはカラー掲載）
（カリ長石と黒水晶上に成長したおかかフリカケの如き菱沸石の微小結晶）
岐阜県中津川市蛭川田原
（写真提供：東京大学理学系地球惑星科学専攻 荻原成騎）

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 高温蒸気吸着: MAXII-HV、高圧ガス吸着: MAXII-HPリリース

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX II

- 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
- 「ガス導入量最適化機能 (Gas Dosing Optimization)」を新搭載。過去の測定データを用いて測定条件を自動で最適化
- 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 ~ (N₂)、0.0005m²/g ~ (Kr) 細孔分布; 0.35~500nm (直径)



固体触媒のキャラクタリゼーションに！

触媒分析装置

BELCAT II

- 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CO₂単成分・多成分破過曲線評価 (CCU/CCSU)、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~1100℃ (オプション120~1100℃)
- 使用可能ガス: H₂、O₂、N₂、NO、NH₃等



◎Think Sync

“粒子径分布・形状” 測定装置

SYNC

- 測定範囲: 0.02~2000μm
- 高精度な粒子径分布と画像解析による形状評価を、1台の装置で実現
- 様々な業界でスタンダード評価装置となっている3本レーザシステムの粒子径分布測定
- 円相当径、楕円相当径 (短径・長径)、フェレー径 (短径・長径)、円形度、アスペクト比、凹凸度など30以上の形状評価が可能
- 凝集体の確認、評価など粒子径分布測定結果を裏付ける画像解析による形状評価



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・測定装置

NANOTRAC WAVE II シリーズ

- 測定範囲: 0.8~6500nm/±200mV
- 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



評価項目 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、スラリー分散性 (ゼータ電位 / 流動電位)、比表面積 / 細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、触媒評価 (反応、TPD / TPR / TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、真密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析、水銀ガロシメトリ

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL: 06-6655-0360 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-6655-0362

東京営業所
TEL: 03-6457-6707

名古屋営業所
TEL: 052-228-0792

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

