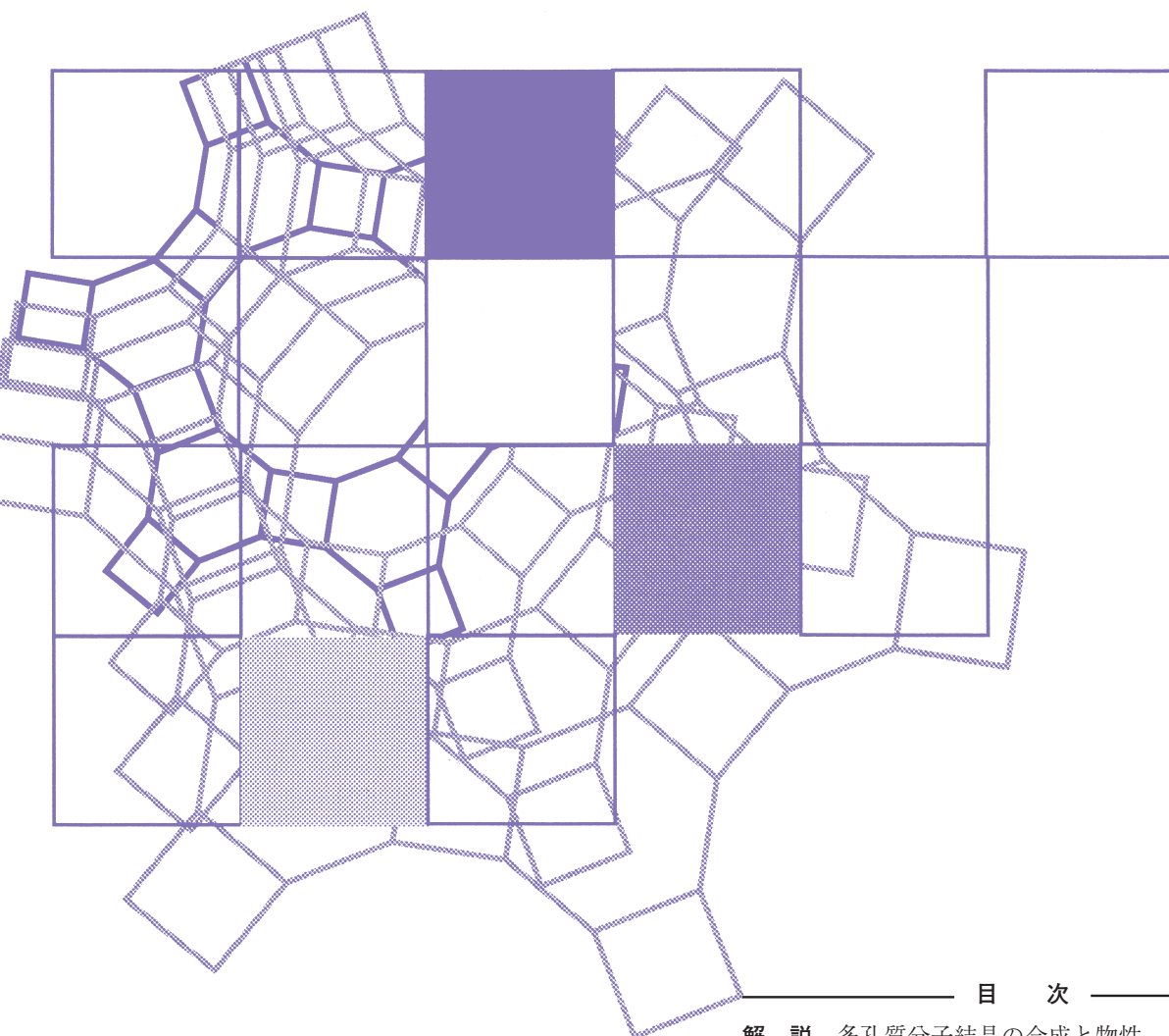


Vol.39
No.4
2022

ゼオライト



目 次

解 説	多孔質分子結晶の合成と物性	
山岸 洋	121
解 説	ペーマイトナノファイバーを構造に 用いた低嵩密度多孔体	
早瀬 元	129
解 説	機械学習を用いた新規 MOF の 合成条件最適化	
北村由羽・脇谷拓真・田中大輔	135
ゼオゼオ	軽石から作製した「ゼオライト軽石」	
小野洋介	144

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 解 説 》

多孔質分子結晶の合成と物性

山岸 洋

微細な孔が空いた有機多孔質結晶材料の開発が盛んに進められている。これらの多孔質結晶材料は一般に分子間を強い結合ネットワークで結びつけることによって構築されるが、ごく最近、弱い結合のみで分子が結びついた分子結晶でも多孔質構造が構築できることが明らかになってきている。これらの多孔質分子結晶はいずれも偶然から見出されているものであり、その分子構造は千差万別である。本解説では、それら多孔質分子結晶を構築するための分子設計戦略について俯瞰的に説明したのちに、筆者らが報告している多孔質分子結晶を二つ紹介する。一つ目の材料は高い熱安定性と自己修復性を兼ね備えた多孔質分子結晶である。結晶構造や熱安定性についての詳細に加えて、孔を開けようとする駆動力についての知見を紹介する。二つ目の材料はハイドロクロミック特性を示す多孔質分子結晶である。湿度に応じて大気中の水分を吸脱着し、それに伴って色が黄色から赤色へと変化する挙動を紹介する。

キーワード：多孔質結晶，分子結晶，速度論的安定性，可逆性，自己修復

1. はじめに

近年、微細な孔が空いた有機結晶材料の開発が盛んに進められている。これらの多孔質結晶材料を実現するための分子設計戦略の本質は、分子間の強い結合ネットワークである。一方で、この戦略は劣悪なプロセス性などいくつかのデメリットを有する。では、強い結合を利用せずに多孔質結晶を合成することはできないのであろうか？ 本解説では、この基礎的な問いに対する答えと、その物性に関する最新の知見を紹介する。

2. 多孔質結晶を構築する分子戦略

一般に、有機分子は空隙が最小となるように固体化する傾向を示す。空隙を小さくすることとはすなわち、分子同士の接触が多くエネルギー的に安定であるということであり、熱力学的に理にかなっている。急速な冷却や沈殿によって生じる固体であれば多少の空隙が生じることもあるが、熱力学的に安定な構造として与えられる結晶性の材料では空隙を最

小化しようとする傾向が極めて強く発現する。実際、有機分子を用いて孔が空いた結晶材料(多孔質結晶)を作成することは、1990年代後半まではほぼ不可能であった。無機材料まで視野を広げると、古くはゼオライトやブルシアンブルーなどの多孔質結晶が中世から知られている。ただし、逆に言えば、無機材料であってもこの2種類しか知られていなかった。多孔質結晶の合成は、本来それほど難易度が高いものだったのである。

有機分子から多孔質結晶を構築することの難しさは、包摂結晶(クラスレート化合物)における知見からよく伺える¹⁾。包摂結晶とは、結晶の大部分を形作るホスト分子の隙間にゲストとなる分子(結晶化溶媒など)が取り込まれた化合物である。包摂結晶は自然界でもよく見られる一般的な材料であり、実際に多くの有機分子が包摂結晶を与えることが古くから知られている。こういった包摂結晶において、「もしゲスト分子を取り除くことができればそこに孔ができるのではないか」というシンプルな戦略が存在するが、残念ながらこの戦略はうまくいかない。真空引きや加熱といった手法で包摂結晶からゲスト分子を取り除くことは可能であるが、その結果残る孔は不安定である。孔の壁を構成する分子が孔の内部へと移動して壁が崩れてしまい、孔が潰れた結晶へと転移してしまう。

受理日：2022年6月25日

筑波大学数理物質系物質工学科

〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1

E-mail: yamagishi.hiroshi.ff@u.tsukuba.ac.jp

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

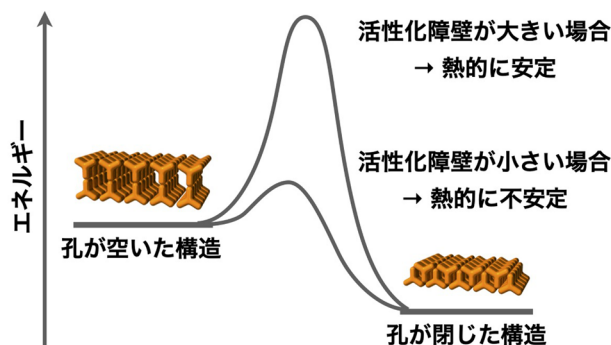


図1. 孔が空いた構造と孔が閉じた構造の転移における活性化障壁のイメージ

このように、有機分子を用いて多孔質結晶を構築することは一般に困難であった。転機が訪れたのは、O. Yaghi 教授および北川進教授らが metal-organic frameworks (MOF) を見出した1990年代後半である²⁾。両教授らは、カルボキシ基などの官能基を複数もつ有機分子と金属イオンとを錯形成させることで、ジャングルジム型の配位高分子の結晶を構築した。合成直後においてこのジャングルジムの隙間には溶媒分子が詰まっている。通常の包摂結晶であればそのような溶媒分子を取り除くと結晶骨格(ジャングルジム)が崩れてしまうが、驚くべきことに両教授らが見出した材料では脱溶媒後も結晶骨格がそのまま保たれて、孔が空いた構造を維持していた。これは、使用した有機分子が極めて剛直であったことと、それらの有機分子と金属イオンとの結合が極めて強固であったためである。室温のエネルギーではこれらの結合を切断することができず、分子は孔の内側へと崩れることがなかった。両教授はその後、多官能性の有機分子と金属イオンからなる多くの配位高分子が同様のジャングルジム型の結晶を与え、それらが脱溶媒に耐えるほど安定であることを見出した。さらにその孔の中に多様なゲスト分子が可逆的に包摂できることを発見し、当該分野の急激な進歩に大きく貢献した。

これらの配位高分子は、室温で安定に取り扱える有機多孔質結晶を合成するための基本的な分子戦略を提供してくれる(図1)。先に述べたように、一般の包摂結晶では脱溶媒とともに結晶骨格が崩壊して密な結晶へと転移してしまう。このとき、脱溶媒で得られるはずであった孔の空いた結晶骨格を仮想的な準安定構造として考えることができる。また、そ

の結晶が転移した密な結晶多形は熱力学的に最も安定な構造であると考えられる。多くの有機結晶材料では、この二つの状態を転移する際の活性化障壁が低いために、室温で容易に結晶構造が変化し、孔が潰れてしまうと考えられる。分子間の引力的な相互作用が弱いため、室温であっても容易に分子が動いてしまうのである。一方で、MOFにおいてはこの活性化障壁が室温のエネルギーよりも十分に大きく、脱溶媒後も孔の空いた構造が保たれている。MOFで用いられている配位結合の結合力は室温のエネルギーよりも十分に大きいため、分子が動けないのである。この視点で見ると、ゼオライトやブルシアンブルーが安定な理由も明らかである。これらの材料ではいずれも強い結合で構成分子・原子同士が結びついており、そのため室温においても孔が潰れない。

このように、多孔質結晶を構築するための戦略は、分子間の強い結合ネットワークとそれに対応した構造転移の活性化障壁で理解することができる。そして、その結合ネットワークはより弱いものへと進化してきた歴史をもつ。20世紀まで利用されてきたゼオライトは、結合強度という点において非常に強固な材料である。結果として、得られる材料は熱的に極めて安定である。一方で、ゼオライトは強い結合をもつが故にプロセス性が極めて悪い。溶液プロセスを利用することはできず、基本的には粉末として扱われている。また、材料としての多様性が極めて乏しい。先に述べたとおり、無機物を見渡しても多孔質結晶を与えるのはゼオライトとブルシアンブルーのみである。一方で、配位結合を利用するMOFではこれらの欠点が克服されている。MOFの

分解は、酸や塩基溶液による溶解など比較的弱いプロセスで進めることができる。この特性は安定性とのトレードオフであるが、ゼオライトなどではそもそもこのトレードオフを調整することすらできなかったことを考慮すると、望ましい特性であると言える。また、MOFでは有機分子や金属イオンの種類に応じた極めて多様な構造と、それらに対応した機能が存在する。これはMOFの優れた性質であり、現在産業界で最も期待されている面である。安定性をさらに落として結晶構造をより柔軟にすると、別の特性が生じ始める。その代表例がflexible MOFである³⁾。Flexible MOFは一般的なMOFと同様の分子戦略で構築されている結晶性材料であるものの、配位結合や有機分子の柔軟性が原因となって活性化障壁が十分に大きくならなかった材料である。そのため、flexible MOFは脱溶媒によって容易に構造が転移し、孔が潰れた結晶へと変化する。この構造転移を利用することで、気体吸着の選択性などを向上できることが知られている。

まとめると、多孔質結晶は分子間の結合を弱くする方向に進化してきたと言える。弱い結合は熱安定性の劣化につながる一方で、プロセス性や構造多様性、構造柔軟性、機能性を増すことができる。近年では利用する化学結合の種類が配位結合以外に拡張されてきており、例えば配位結合と同程度の結合強度をもつイオン結合および水素結合では類似の戦略が適応できることが知られている。では、それ以上に弱い結合、すなわちvan der Waals力ではどうであろうか？ 包摂結晶の例からわかるとおり、van der Waals力はあまりにも弱すぎて、原理的にうまくいかないと思われてきた。ところがごく最近、この常識を破る材料がいくつか見出されてきている。以降では、この「多孔質分子結晶」について、その基礎的な理解と最近の展開を紹介していくとともに、筆

者らが見出した興味深い例についても紹介する。

3. これまで見出されてきた多孔質分子結晶

筆者らが調べた限りにおいて、最も古い多孔質分子結晶はTPP (tris-*o*-phenylenedioxycyclotriphosphazene) である(図2a)。TPPは1960年代にH. R. Allcock教授らによって精力的に探索された材料である⁴⁾。当時は包摂結晶として利用されており、孔の空いた多孔質結晶へと変換することはできなかったが、2005年、P. Sozzani教授らが丁寧な脱溶媒を行うことで多孔質結晶を得ることに成功した⁵⁾。この結晶内部では、TPP分子がごく僅かな接触点で相互作用しながらヘキサゴナルな骨格を構築している。近年では、N. B. McKeown教授らによって複数の多孔質分子結晶材料が報告されている。彼らはケンブリッジ結晶データベースでの検索を通して、既知の分子の一つが多孔質分子結晶を構築することを見出した(図2b)⁶⁾。また自身らが合成した新規フタロシアニン誘導体とフラーレンの共結晶が安定な多孔質分子結晶を構築することを報告している(図2c)⁷⁾。このように、多孔質分子結晶を構築するいくつかの分子が見出されており、筆者らが知る限り2022年時点でその数は10個ほどである。それらはいずれも偶然の産物であり、分子構造は千差万別である。多孔質分子結晶では分子間の結合が弱いために通常は100℃ほどの加熱で孔が崩壊してしまうが、それでも従来の包摂結晶と比べれば非常に安定な多孔質結晶であると言える。

これらの材料の機能的な特徴として、高いプロセス性が挙げられる。多孔質分子結晶は多くの有機溶媒に容易に溶解し、溶媒が蒸発することで析出する結晶粉末はそのまま多孔質結晶となる。通常分子結晶と同様に、この溶解・析出プロセスは何度でも繰り返すことができる。また、一部の分子は昇華させることもできる。ただし、いずれの結晶も熱的・

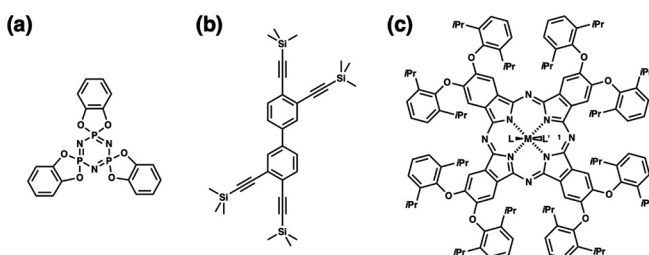


図2. これまでに報告されている多孔質分子結晶を構築する分子の例

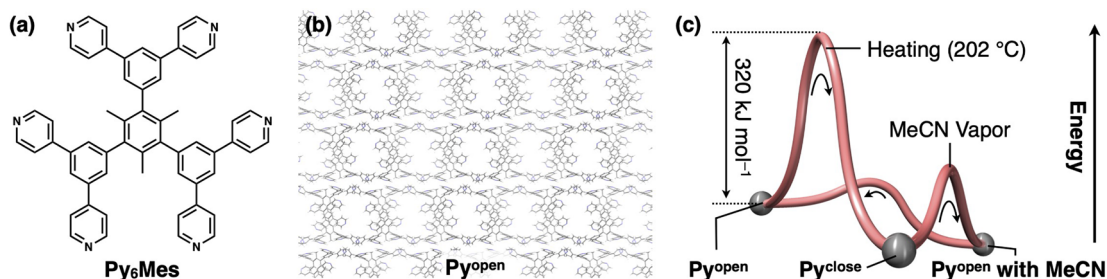


図3. (a) **Py₆Mes**の分子構造, (b) **Py^{open}**の結晶構造, (c) **Py^{open}**の結晶構造相転移におけるエネルギーダイアグラム

化学的な安定性が十分ではなく、実用的な展開は見られなかった。

4. 耐熱性と自己修復性を併せもつ多孔質分子結晶

筆者らは2018年に、高い熱安定性と自己修復性を兼ね備えた多孔質分子結晶を見出した⁸⁾。筆者らは、多孔質結晶とは全く異なる研究目標のもとで三つのピビリジルベンゼンを導入したメシチレン分子、1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris (3,5-dipyrid-4-ylphenyl) benzene (**Py₆Mes**)を新規に合成した(図3a)。この分子は D_{3h} 対称の構造をもち、立体的にかさ高い。研究を進めている途中で**Py₆Mes**をアセトニトリル中で結晶化したところ、偶然にもその結晶が多孔質であることを見出した。この多孔質分子結晶(A molecular crystal of **Py₆Mes** with open pores, **Py^{open}**)には結晶 c 軸方向に1次元の連続した孔が空いている(図3b)。**Py^{open}**内部において、**Py₆Mes**はC-H \cdots NおよびC-H $\cdots\pi$ という弱い相互作用によって凝集していた。合成直後の**Py^{open}**の孔の中には結晶化溶媒分子が含まれているが、それらの溶媒分子と孔壁面との相互作用は弱く、溶媒は室温で容易に脱離する。その結果得られる孔の空いた多孔質結晶**Py^{open}**は極めて安定で、202℃の加熱にも耐える。これは、多孔質分子結晶として驚異的である。

Py^{open}は202℃以上で加熱することで孔が閉じた構造(A molecular crystal of **Py₆Mes** with closed pores, **Py^{close}**)へと転移する。**Py^{close}**は熱力学的に最安定なパッキング構造であり、加熱を止めて室温へと冷却してもその構造は維持される。一方で興味深いことに、**Py^{close}**は自己修復性を有する。**Py^{close}**を室温でアセトニトリルの蒸気に晒したところ、数時間ほどで元の**Py^{open}**へと戻っていった。その結果得られた**Py^{open}**は変わりなく安定であり、脱溶媒によって孔

の中のアセトニトリル分子を取り除いたあともその結晶骨格を維持する。**Py^{close}**の内部へとアセトニトリル分子が貫入していき、孔を穿っているのだと考えられる。分子間の結合力が弱く分子の運動性が比較的大きい、という分子性結晶の特色がよく表れている。なお、このプロセスは溶解・再結晶プロセスとは異なる。有機溶媒の蒸気に粉体を晒すプロセスでは、ときどき溶媒蒸気が凝集して作られる微小な液滴によって溶解・再結晶が起きることがある。この可能性を排除するために、グランドによって作成したアモルファスの**Py₆Mes**粉末にアセトニトリル蒸気を晒す実験を行った。もし溶解・再結晶プロセスが起こっているのであれば、こちらの系においても**Py^{open}**が得られるはずである。しかし、実際に得られたのは全く異なるパッキング構造をもつ結晶であった。このことは、自己修復プロセスがアセトニトリル分子の貫入で起こっていることを示すとともに、自己修復を実現するためには始状態における**Py₆Mes**の分子配置が重要であることを意味する。

一般に、安定性と構造の可逆性はトレードオフの関係にある。この観点からすると、**Py^{open}**の安定性と自己修復性は極めて興味深い。一連の結晶構造変化を熱力学的に解析したところ、**Py^{open}**から**Py^{close}**への構造転移に必要な活性化エネルギーは320 kJ/molと大きく、安定性を十分に説明できる値であった。**Py^{close}**から**Py^{open}**へと自己修復する過程での活性化障壁を測定することは困難であったが、室温において数時間ほどで完了するプロセスであることから、およそ100 kJ/mol以下であると考えられる。すなわち、**Py^{open}**は孔が壊れるプロセスにおいて活性化障壁が大きく、孔が修復するプロセスでは活性化障壁が小さい、という非常に都合のよい特性をもつ材料だと言える(図3c)。なぜ結晶相転移における活性化障

壁が大きく変化するのか、その詳細なメカニズムはまだ明らかになっていないが、今後の多孔質結晶構築において重要な知見が含まれていると期待できる。

5. 多孔質分子結晶の構築を誘起する疎溶媒効果

前述したように、現在知られている多孔質分子結晶はいずれも偶然から見出されたものである。なぜそれらの分子が多孔質結晶を構築するのか、あるいは密なパッキングをとらないのか、という基礎的な問いに対する答えは見つかっていなかった。ごく最近、筆者らは Py_6Mes をモデル材料としてこの基礎的な問いに対する知見を見出した⁹⁾。

Py_6Mes を様々な有機溶媒中で結晶化したところ、 Py_6Mes と同形の多孔質結晶が得られる場合と、孔が空いていない包摂結晶多形が得られる場合があった。これらの結晶多形と結晶化溶媒の相関について様々な物理的・化学的側面について調査したところ、ハンセン溶解度パラメーターによってよく説明できることを見出した。ハンセン溶解度パラメーターとは、高分子の溶解度を半経験的に評価するための三つの値の組である。それぞれの値は、水素結合のエネルギー (δ_H)、双極子相互作用のエネルギー (δ_P)、分散力によるエネルギー (δ_D) を表しており、高分子や溶媒は δ_H , δ_P , δ_D を軸とする三次元の空間 (ハンセン空間) の中における点として表現される。各種高分子、有機溶媒について三つの値が報告されており、ハンセン空間における点の間隔が近い材料の組み合わせほど親和性が高い・溶解度が高いことが知られている。

先程の結晶化に用いた溶媒のハンセンパラメーターを調べたところ、それらのハンセン空間における分布と結晶多形挙動がよい相関を示した。 Py_6Mes と近い位置にある溶媒は孔の空いていない包摂結晶を、 Py_6Mes から離れた位置にある溶媒は孔の空いた多孔質結晶を与えていた。その傾向は絶対的な距離に依存しているわけではなく、特に δ_D 軸方向の位置の離れ具合によく相関していた。つまり、 Py_6Mes が分散力的に親和性の低い溶媒中で多孔質結晶を形成することを意味する。

各種溶媒において得られた結晶多形それぞれの単結晶構造から、より詳細な溶質-溶媒相互作用に関する知見が得られた。孔の空いていない包摂結晶において、結晶内部の溶媒分子はあまり熱振動して

らず、 Py_6Mes と多数の相互作用を形成して強く結びついていた。このとき、 Py_6Mes 同士の相互作用はあまり見られなかった。また、これらの溶媒分子の脱離には大きな熱エネルギー (100℃ ほどの加熱) が必要であった。一方、孔の開いている多孔質結晶では、孔内部に取り込まれている溶媒分子が激しく運動しており、原子の位置を定めることができなかった。このとき、 Py_6Mes 同士は多点で積極的に相互作用していた。

以上の結晶構造およびハンセン空間における知見をまとめると、以下のような描像で多孔質結晶が形成されていると考えられる。

1. Py_6Mes は分散力的に親和性の低い溶媒中では多孔質結晶を構築する。
2. これらの溶媒中において、 Py_6Mes は溶媒分子とほとんど相互作用していない。
3. 代わりに、 Py_6Mes 同士の相互作用を最大化するようにパッキングする。
4. そのパッキング構造はしかし、溶媒分子を含む多孔質構造である。

すなわち、孔の中に溶媒分子を取り込む多孔質結晶構造が、実は疎溶媒的な相互作用の結果で構築されていたのである。一方で、分散力的に Py_6Mes と相互作用できる溶媒分子は結晶パッキングの中に入り込み、孔の空いていない密な構造を与えていた。この知見の一般性を確かめるために Py_6Mes のピリジン環の代わりにベンゼン環を導入した 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris (3,5-diphenylphenyl) benzene (Ph_6Mes) でも結晶多形の探索を行ったところ、同様の疎溶媒効果が確認された。

6. ハイドロクロミック多孔質分子結晶

これまでの多孔質分子結晶に関する研究は主に気体吸着の観点で進められており、それ以外の機能性についてはほとんど開拓が進んでいない。これは、多孔質分子結晶の安定性が依然として低いこと (ごく一部の例外を除き 100℃ ほどの加熱にも耐えられない) が一因であるが、それと同時に分子の誘導体化ができない点も研究を難しくしている。多孔質分子性結晶は構成分子の変化に極めて敏感で、僅かに分子構造が変化した誘導体であっても孔が空いていない結晶を与えることがほとんどである。例えば筆者らは Py_6Mes におけるピリジン環の N 原子の位置

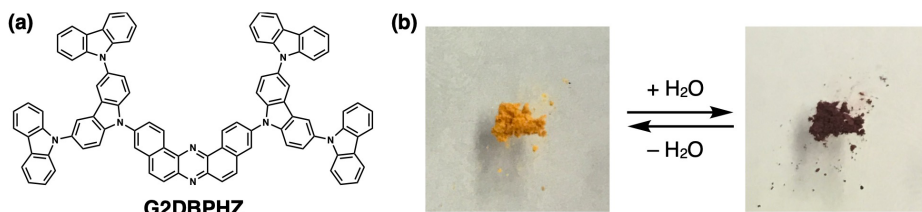


図4. (a) G2DBPHZの分子構造, (b) VPC-1^{red}, VPC-1^{yellow}の外観

を変えた誘導体を合成しているが、その結晶は孔が空いていない包摂結晶であった。このように、多孔質分子結晶は誘導体化が極めて難しいため、所望の機能性を意図的に付与することができず、気体吸着や熱安定性以上の機能をもたせることが極めて困難であった。

このような背景の中、筆者らは偶然からクロミット特性を示す多孔質結晶を新たに見出している¹⁰⁾。電子機能性 dendritic 分子の集合化挙動を探索していたところ、コアにジベンゾフェナジン、側鎖として第2世代カルバゾールデンドロンを有する新規な dendritic 分子 3,11-bis(9'-H-[9,3':6',9''-tercarbazol]-9'-yl)dibenzo[a,j]phenazine (G2DBPHZ) が、多孔質分子結晶 (van der Waals porous molecular crystal, VPC-1) を構築した (図4a)。結晶は繊維質で単結晶構造が得られなかったものの、粉末X線回折および窒素吸着等温線の結果から多孔質分子結晶であることが明らかとなった。

興味深いことに、この多孔質結晶は周囲の湿度によってその色を赤色 (高湿度時) から黄色 (低湿度時) の範囲で変化させる (図4b)。このため、VPC-1 は夏場に赤色、冬場には黄色と、その色を季節によって変化させる。以後、それぞれの結晶を VPC-1^{red}、VPC-1^{yellow} と呼ぶ。この結晶の色変化の詳細なメカニズムを、湿度依存粉末XRD、拡散反射、IR、H₂O吸着によって解析した。まず、VPC-1^{red} と VPC-1^{yellow} の粉末XRDパターンには明確な違いが見られなかった。これは、結晶のパッキング様式に大きな変化がないことを意味する。一方で、いくつかのピーク強度が変化していた。これは、分子の一部の運動性が変化していることを意味する。拡散反射スペクトルでは、湿度に依存したシグモイド状の相転移的な色変化が見られた。25℃におけるしきい値は50%RHほどであった。IRパターンからは、水に由来するバンドの強度がシグモイド状に変化する挙動が見ら

れた。高湿度条件では多くの水を取り込んでおり、低湿度条件ではほとんど水を取り込んでいなかった。H₂Oの吸着等温曲線でも同様のシグモイド状のプロファイルが確認された。以上の結果から、VPC-1 はしきい値以上の湿度で水分子を吸着し、それに伴い色が変化していることが明らかとなった。

色の変化は溶バトクロミズムと同様の原理で起こっている。いくつかの質溶媒 (H₂O, MeOH, iPA, hexane) に VPC-1 粉末を浸したところ、各々で程度の異なる色変化が観察された。拡散反射と発光スペクトルによって測定したバンドギャップの大きさは溶媒の誘電率とよい相関を示した。これは、溶バトクロミズムに特徴的な傾向である。すなわち、溶質の周囲の溶媒分子の極性によって溶質分子の光励起状態が安定化され、バンドギャップが狭まる。湿潤な大気下では、孔の中に取り込まれた H₂O 分子によってバンドギャップが狭まり、色が黄色から赤へと変化している。

7. おわりに

ここまで、弱い相互作用によって形作られる多孔質分子結晶の歴史と分子戦略、筆者らが展開してきた研究について紹介してきた。孔という構造に注目したとき、多孔質分子結晶と従来の多孔質材料には明確な違いが見られない一方、結合の弱さという本質的な違いが様々な化学的・物理的な物性に影響を与えており、従来の多孔質材料とは全く異なる物性を示すことがある。ただし、当該分野には依然として多くの課題が残されている。例えば、多孔質構造を得るための分子設計戦略が確立されていない。筆者らを含めていくつかのグループがこの課題に取り組んでいるが、未だに明確な指針の発見には至っていない。今後、計算科学の発展などによって新たな知見がもたらされることを期待している。

本解説では紹介しなかったが、'intrinsic porosity'

と呼ばれる孔をもつ分子結晶材料も大きな注目を集めている¹¹⁾。環状分子の孔がつながることで構築される多孔質分子結晶であり、分子同士の隙間に孔ができる従来の多孔質結晶 (extrinsic porosity) とは区別されている。環状分子を集積すると多孔質結晶が得られることは自明のように思われるが、実はそのような結晶化は長い間困難であった。これまでに報告されているあらゆる環状分子は、結晶化する際にその孔がつながらないようにパッキングするため、多孔質構造が得られなかったのである。A. I. Cooper 教授らは、かご状の構造をもった環状分子を用いることで、この困難を克服することに初めて成功した。このかご状分子は多様な誘導体化が可能であり、いずれにおいても多孔質結晶が得られている。戦略的な分子設計が可能な点で extrinsic な多孔質結晶とは一線を画しており、注目に値する。

以上のように、多孔質分子結晶はまさに今勃興しつつある材料分野であり、今後、さらなる基礎化学的な理解の深化と発展が期待される。弱い相互作用を用いて分子のパッキング様式を制御しようという試みは結晶工学全般に通じる一般性の高い目標であり、孔という構造に囚われない価値をもつと確信している。

謝辞

本稿に記した筆者らの研究成果は、以下の共同研究者らの尽力により実現できたものである。また、科学研究費補助金 (19K15334) の援助によってなされたものであり、ここに感謝する。

共同研究者：相田卓三教授、佐藤弘志博士、松田亮太郎教授、堀彰宏博士、重田育照教授、武田洋平准教授、南方聖司教授、山元公寿教授、アルプレヒト建准教授、M.C.R. Delgado 教授、所裕子教授、大越慎一教授、池本夕佳博士、佐藤寛泰博士

参考文献

- 1) N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.*, **20**, 10588 (2010).
- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 3) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, **1**, 695 (2009).
- 4) H. R. Allcock, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 81 (1978).
- 5) P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1816 (2005).
- 6) K. J. Msayib, D. Book, P. M. Budd, N. Chaukura, K. D. Harris, M. Helliwell, S. Tedds, A. Walton, J. E. Warren, M. Xu, N. B. McKeown, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3273 (2009).
- 7) C. G. Bezzu, L. A. Burt, C. J. McMonagle, S. A. Moggach, B. M. Kariuki, D. R. Allan, M. Warren, N. B. McKeown, *Nat. Mater.*, **18**, 740 (2019).
- 8) H. Yamagishi, H. Sato, A. Hori, Y. Sato, R. Matsuda, K. Kato, T. Aida, *Science*, **361**, 1242 (2018).
- 9) H. Yamagishi, M. Tsunoda, K. Iwai, K. Hengphasatporn, Y. Shigeta, H. Sato, Y. Yamamoto, *Commun. Chem.*, **4**, 122 (2021).
- 10) H. Yamagishi, S. Nakajima, J. Yoo, M. Okazaki, Y. Takeda, S. Minakata, K. Albrecht, K. Yamamoto, I. Badia-Dominguez, M. M. Oliva, M. C. R. Delgado, Y. Ikemoto, H. Sato, K. Imoto, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, Y. Yamamoto, *Commun. Chem.*, **3**, 118 (2020).
- 11) T. Tozawa, J. T. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, **8**, 973 (2009).

Synthesis and Applications of Porous Molecular Crystals

Hiroshi Yamagishi

Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

Research on organic porous crystals has advanced greatly in the last several decades. These porous crystals are typically assembled by making use of a strong intermolecular bonding network. Contrary to this, a handful of discrete molecules is known to assemble into porous molecular crystals, which is held only by weak interactions. All these crystals are found by chance, and their molecular structures are totally different from each other. In this mini-review, a molecular design strategy for synthesizing the porous molecular crystals is introduced, together with two examples reported by the authors. The first porous molecular crystal features high thermal stability and self-healing ability. A fundamental insight into how the porous structure forms is also investigated. Second crystal features hydrochromism, namely, the crystal turns from yellow to red upon adsorption of moisture from the surrounding atmosphere.

Key words: porous crystals, molecular crystals, kinetic stability, reversibility, self-healing

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

ベーマイトナノファイバーを構造に用いた
低嵩密度多孔体

早瀬 元

ベーマイトナノ材料は水熱合成によりさまざまな形態で作製できる。適切な条件下ではアスペクト比が1000を超えるナノファイバーが生成し、その分散液は工業的にも入手可能である。ベーマイトナノファイバーは、さまざまな三次元構造体を作製するための原料として使用することができる。例えば、ベーマイトナノファイバー分散液に塩基またはリン酸を添加することにより、数分以内にゲル化が起こる。このゲルを乾燥させると、超低嵩密度で可視光透過率の高い特徴的な多孔体（エアロゲル）が得られる。この繊維質の多孔体はネックがほとんどない骨格構造をもつため、シリカなどで報告されている粒状骨格のエアロゲルと比べて高い力学強度を示す。ベーマイトナノファイバーをポリマーと複合化することで形成されるマクロ多孔体は、軽量ながらも高いハンドリング性や加工性をもつ。用いるポリマーの種類を変えることで撥液性や耐炎性などの機能も付与できる。本稿ではベーマイトナノファイバーの物性、ゾルーゲル反応により得られるさまざまな多孔体やその応用性について解説する。

キーワード：ベーマイト、ナノファイバー、ゾルーゲル、モノリス型マクロ多孔体、エアロゲル

1. はじめに

セラミックスの中で特にシリカやアルミナは資源量が豊富であることから、そのナノ材料が盛んに研究されてきた。ベーマイトは水酸化アルミニウム組成をもつ化合物であり、さまざまな形態をもつナノ材料としても多数の報告例がある¹⁾。一部のベーマイトナノ材料は工業的な生産方法も検討され、今日では産業的に入手可能である。ベーマイトナノ材料合成のプロセスはさまざまであるが、学術においては水熱合成（ソルボサーマル）法を用いて形態を制御しながら作製する研究が多く行われてきている。カーボンナノチューブの発見やグラフェン研究に関するノーベル賞授与などを経て近年、ナノファイバーやナノシートなど一次元・二次元ナノ材料の研究がますます盛んになってきている。適切な条件下で合成されたベーマイトはナノファイバー形

状をとることが知られており、特にアルコキシドを出発原料とした水熱合成法ではアスペクト比が1000を超える材料も得られている。川研ファインケミカル株式会社が製品化したアルミゾルF1000やF3000は高アスペクト比をもつ（擬）ベーマイトナノファイバーの分散液であり^{2,3)}、筆者はこれまで主にF1000を用いて材料研究を行ってきた。アルミゾルF1000では酢酸水溶液中に直径3–4 nm、平均1 μm を超える長さのナノファイバーが安定分散している。可視光の波長よりはるかに細い繊維であるため、アルミゾルF1000を単純に蒸発乾燥させると透明膜が得られる³⁾。一方、弱塩基を加えながらゆっくり乾燥させるとファイバー同士がバンドル化しながら層状構造を形成するため、銀色の多層反射膜となる⁴⁾。このような光学的特徴はナノ材料だからこそ現われるものである。また、他のセラミックス繊維と同様に、充填材（フィラー）として樹脂に混練することで力学特性や熱特性などの改善に用いることも可能である。

筆者はこれまでゾルーゲル法を用いたモノリス型（塊状）多孔体の研究に取り組んできた。数十nmスケールの骨格構造をもつ低嵩密度のモノリス型多孔体（エアロゲルなど）を新しく作製していく中で、

受理日：2022年8月5日

国立研究開発法人物質・材料研究機構国際ナノアーキ
テクトニクス研究拠点

〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1

Email: gen@aerogel.jp

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

ベーマイトナノファイバーを多孔体骨格を補強するための材料として扱い始めた。あるとき希薄なベーマイトナノファイバースルが簡単にゲル化することがわかり、これをうまく生かすことでさまざまな三次元材料(モノリス型多孔体)が得られる可能性に気付いた。以降、ベーマイトナノファイバー単体のエアロゲルやポリマーと複合化したマクロ多孔体などの作製を報告してきている。本稿では、ベーマイトナノファイバーを原料に用いた各種モノリス型多孔体についてその作製プロセスや材料物性を解説し、将来的展望について紹介する。

2. ベーマイトナノファイバー単体を用いた多孔体(エアロゲル)

アルミゾルF1000やその希釈ゾルにおいて、ベーマイトナノファイバーはpH 3–4程度の酢酸水溶液中で数ヶ月間安定分散しているが、pHが5付近まで上昇するとゲル化を起こす性質がある。純水で希釈したアルミゾルF1000にヘキサメチレンテトラミンを溶解させて加熱すると、発生したアンモニア(アンモニウムイオン)によってゾル全体のpHが均質に上昇し、湿潤ゲルが得られる。湿潤ゲルをアルコールで浸漬洗浄した後、超臨界二酸化炭素乾燥を行うことで、嵩密度が $1\text{--}30\text{ mg cm}^{-3}$ のベーマイトナノファイバーエアロゲルを作製できる(図1)⁵⁾。

「エアロゲル」は主に超臨界乾燥によって得られるナノスケールの構造をもつ低嵩密度多孔体の総称であり、90年以上前からさまざまな組成で作製されている^{6,7)}。その中でも、低嵩密度・透明で優れた断熱性をもつシリカエアロゲル(嵩密度 0.15 g cm^{-3} 程度で熱伝導率 $15\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 以下)がもっともよく研究されてきており、代表的な材料となっている。ベーマイトナノファイバーエアロゲルも高断

熱性をもつと思われるが、熱伝導率はさほど低くない⁸⁾。シリカエアロゲルなどの断熱性は平均数十nm径の細孔構造が気相で起こる熱伝導を大きく抑制することで得られるが⁹⁾、ベーマイトナノファイバーエアロゲルは嵩密度が低すぎるため繊維同士の距離にあたる細孔径が大きく、空気による熱伝導が起こるからである。ベーマイトナノファイバーエアロゲルがシリカエアロゲルよりも優れている点は、低嵩密度でも比較的高い力学強度を示すことにある。シリカエアロゲルは直径10 nm程度のシリカ粒子が数珠状に連なった構造から成るため、骨格には無数のネックが存在する。微細な骨格に力が加わった場合、ネック部分に応力が集中するため簡単に破壊が起こる。一方、ベーマイトナノファイバーエアロゲルの骨格はアスペクト比が高い繊維が絡まった骨格構造をもつため、力が加わっても応力集中が起こりにくい。 10 mg cm^{-3} 程度のエアロゲルで比較した際、シリカエアロゲルでは触るとすぐに崩れ始めてしまうが、ベーマイトナノファイバーエアロゲルは多少ラフに扱うことができる。作製段階においても、低密度のシリカエアロゲル作製ではある程度の技術が必要になる一方で、ベーマイトナノファイバーでは特に難しい操作を必要としない。

ベーマイトナノファイバーエアロゲルは、低嵩密度構造に由来する光学特性にも特徴をもつ。シリカエアロゲルは低屈折率かつ高可視光透過性を示す材料としてこれまでさまざまな研究に用いられてきたが^{10,11)}、ベーマイトナノファイバーエアロゲルではそれよりも優れた光学特性が期待できる。シリカエアロゲルのような可視光波長よりも小さな骨格をもつ透明多孔体内部ではレイリー散乱が起こり、可視光透過率低下につながる事が知られている。レイリー散乱は散乱源の直径が大きいほど強く起こるが、ベーマイトナノファイバーの繊維径はシリカ粒子の直径よりも小さいため、その影響を受けにくい。屈折率は空間における固相の割合、つまり嵩密度が低下するほど小さくなる。ベーマイトナノファイバーエアロゲルでは低嵩密度でも比較的簡単に作製できるため、低屈折率材料を作製する際には有利である。明るくレイリー散乱が目立ちにくい背景の上に置いたベーマイトナノファイバーエアロゲルは、肉眼でほとんど目に見えなくなる。そのような環境下でエアロゲルの上に物体を置くと、その陰も屈折せず真っ直ぐ落ちるため、まる

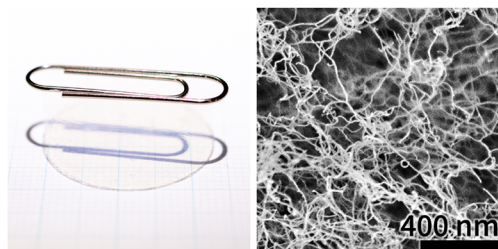


図1. ベーマイトナノファイバーエアロゲルの外観とSEM像(参考文献5より改変)

で浮いているかのように見える。

ベーマイトナノファイバーエアロゲルを光学材料として用いる際の欠点は耐候性にある。ナノファイバー表面に水酸基が存在するため、空气中で吸湿すると収縮や可視光透過率の低下が起こる。シリカエアロゲルを含めたセラミックスナノ材料の吸湿性を改善するためにはトリメチルクロロシランなどのシランカップリング剤がよく用いられるが¹²⁾、ベーマイトナノファイバーでは反応中に発生する塩化物イオンで変質する恐れがあった。この問題を解決するため、ゲル化時に塩基ではなく希薄リン酸水溶液を用いる方法を開発した¹³⁾。アルミニウム化合物のコロイドはpH変化やリン酸イオンで沈澱することが知られているが、ベーマイトナノファイバーにおいても同様にゲル化を起こす原因となる。ゲル化に塩基を用いた場合はナノファイバー同士がバンドル構造を作りゆるく凝集しながらゲル化するのに対し、リン酸を用いた場合は最表面の水酸基がリン酸イオンと反応し、やがてファイバー同士を結合させるものと考えられる。リン酸によりフリーの水酸基がなくなるため、水蒸気との反応性を小さくすることができる。実際、リン酸を用いて得られたエアロ

ゲルは湿度100%の空气中に1週間静置してもほとんど変化を起こさなかった。また、ゲル化時にバンドル構造が形成されにくくなるため、可視光透過率にもいくつかの改善が見られた(図2)。

ベーマイトナノファイバーエアロゲルを物理学実験で用いるために、現在さまざまな技術を磨いている。前述の通りこの材料は目視で確認しにくいですが、レーザーシートを用いることで外形や内部の凝集・欠陥構造の有無など検査可能になった(図3)。今のところ産業応用は見出せていないが、新しい科学的発見を生み出す実験材料として期待されている。また、このエアロゲルは1200度以上で加熱すると α アルミナ多孔体に転移する。大きく収縮するもののバルク形状は保つため、イオンドープによりルビーやサファイアなどの多孔体作製も可能である。

3. ベーマイトナノファイバー複合多孔体

ポリマーの力学強度などの物性改善のため各種セラミック繊維はフィラーとして用いられてきている。ベーマイトナノファイバーも同様の目的で利用することが可能だが、数nmしかない直径を生かすことで緻密体のみならずモノリス型多孔体の微細な骨格内部に

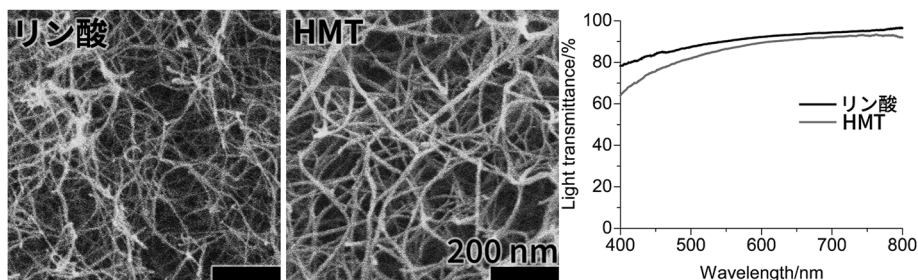


図2. リン酸および塩基(ヘキサメチレンテトラミン, HMTからアンモニアが発生)を用いて作製したエアロゲルのSEM像と10 mm厚における可視光透過率(参考文献13より改変)

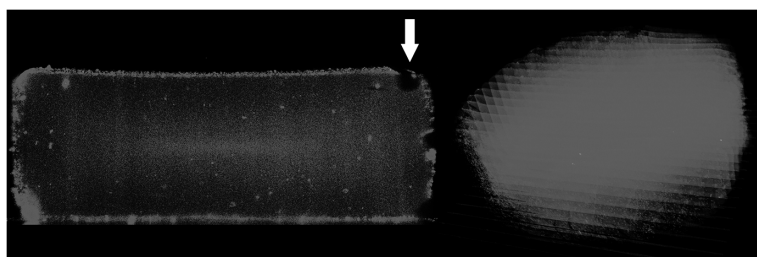


図3. シートレーザーを用いて得られたエアロゲルの断層像と三次元構成像(参考文献13より改変)
気泡の混入などを検知できる(矢印)。

も組み込むことができる。モノリス型多孔体の補強にさまざまなスケールの繊維状材料を加えて力学特性を改善する研究例はこれまでも多数あったが、そのほとんどは繊維状材料が多孔体骨格を外から支えるものであるため¹⁴⁾、ポリマー本来の表面物性が失われるデメリットがあった。ベーマイトナノファイバーを内部に取り込むことができるポリマーは現状2種類しか見つかっていないが、それぞれについて紹介する。

3.1 シルセスキオキサンとの複合体

アルミナとシリカはさまざまな複合化合物を作製することが知られている。ベーマイトナノファイバー表面とシルセスキオキサンも親和性がよく、形成反応が起こりやすい。ベーマイトナノファイバーの酢酸水溶液ゾルに3官能ケイ素アルコキシドのメチルトリメトキシシランをメチルシルセスキオキサン前駆体として加えると、ベーマイトナノファイバー表面で重縮合反応が起こるため、ファイバーを内部に取り込んだモノリス型多孔体が形成される^{8, 15, 16)}。透過型電子顕微鏡 (TEM) で材料切片を観察すると、骨格の中心にナノファイバーが存在することが確認できる (図4)。メチルトリメトキシシランを前駆体として用いた場合はメチル基を官能基にもつ多孔体を得られるが、他の前駆体を用いることでエチル基やビニル基なども導入可能である。

ベーマイトナノファイバーと複合化したメチルシルセスキオキサン多孔体の特徴は、力学強度にある。一般的にゾルゲル法で作製される低嵩密度の多孔体は強度に乏しいが、ナノファイバーと複合化されたこの多孔体はハンドリングが容易である。さらに、CNCフライス盤によりサブミリメートルより小さい構造を切削形成することもできる。この多孔体は300度超の耐熱性と $25 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度の断熱性を示すため、凹凸面への局所断熱などの用途が考

えられる。また、この多孔体表面はメチルシルセスキオキサンの疎水性と多孔構造切断面の凹凸性により必ず高い撥水性をもつため、機能性基板としての応用開発も行っている (図5)¹⁷⁾。例えば溝を掘った基板上に培養液を保持して三次元細胞培養を行うことで数mm大のスフェロイドやオルガノイドを従来よりも短時間に作製できる。この多孔体基板はプロトコルに従えば誰でも再現できるため、オープンなツールとしての活用が期待できる。

3.2 レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂との複合体

レゾルシノールとホルムアルデヒドは共に水溶性であり、酸などの触媒下で混合した希薄水溶液を加熱するとその重合体は水との相分離を起こし、多孔構造を形成することが知られている¹⁸⁻²⁰⁾。この反応液にベーマイトナノファイバーを添加すると、骨格内にベーマイトナノファイバーをもつモノリス型多孔体を得られる (図6)²¹⁾。骨格表面に水酸基をもつ

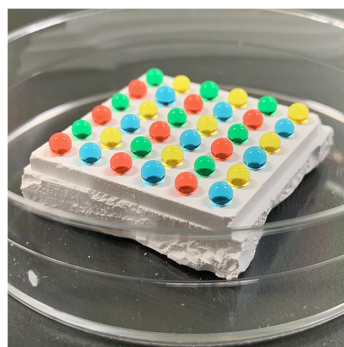


図5. メチルシルセスキオキサン複合多孔体で作製した撥水基板に液滴を並べた様子
培養液を用いることで立体細胞培養に用いられる¹⁷⁾。

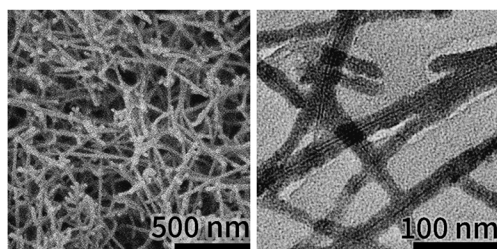


図4. メチルシルセスキオキサン複合多孔体のSEM像とTEM像 (参考文献15より改変)

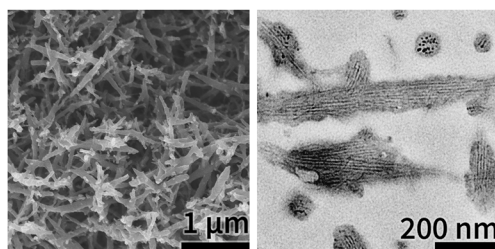


図6. レゾルシノール-ホルムアルデヒド複合多孔体のSEM像とTEM像 (参考文献21より改変)

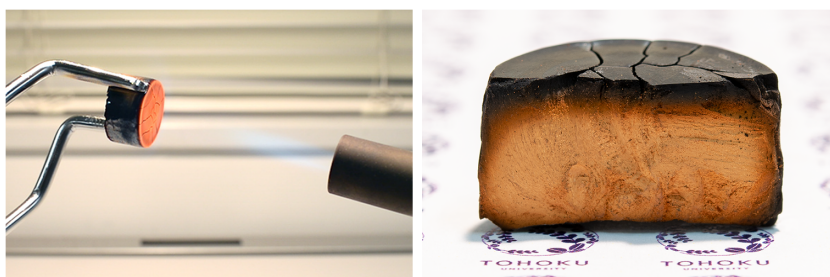


図7. レゾルシノール-ホルムアルデヒド複合多孔体の耐炎性(参考文献21より改変)
炎を当てても表面が炭化するだけで内部は変化しない。

ことからベーマイトナノファイバーは親水性の材料であるが、水よりもポリマーとの親和性が高いため、ナノファイバーが骨格相に分配されたと考えられる。この複合多孔体の構造はポリマーに対するナノファイバー含有率で制御が可能である。熱伝導率は $40 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度であるためシルセスキオキサンを用いた複合多孔体に比べて高めだが、耐炎性を生かした断熱材としての応用が考えられる(図7)。この複合多孔体はナノファイバーの反応性ではなく疎水/親水性を利用しているため、レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂以外の親水的なポリマーでも再現できる可能性がある。

4. おわりに

酢酸水溶液中で長期間安定分散するベーマイトナノファイバーは、数nmしかない直径や高アスペクト比など特徴的な形態に反してかなり扱いやすい材料である。筆者はこれまでに無機・有機を問わずさまざまなナノファイバー・ナノチューブ材料を試験してきたが、その中でもベーマイト組成は特別な存在である。ベーマイトナノファイバー単体から成るエアロゲルは、ナノスケールの低嵩密度骨格構造から生まれる特異な光学・音響特性などを生かすことで、今後は他の科学分野の発展にも貢献していくことだろう。複合化で得られる材料も組み合わせによって特徴的な物性を示すことができるため、現在は産業化も視野に入れたいくつかの新しい材料作製に取り組んでいる。

参考文献

- 1) Y. Mathieu, B. Lebeau, V. Valtchev, *Langmuir*, **23**, 9435 (2007).
- 2) S. Iijima, T. Yumura, Z. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **113**, 11759 (2016).
- 3) N. Nagai, F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14884 (2011).
- 4) T. Kodaira, Y.-H. Suzuki, N. Nagai, G. Matsuda, F. Mizukami, *Adv. Mater.*, **27**, 5901 (2015).
- 5) G. Hayase, K. Nonomura, G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, *Chem. Mater.*, **27**, 3 (2015).
- 6) S. S. Kistler, *Nature*, **127**, 741 (1931).
- 7) M. A. Aegerter, N. Leventis, M. M. Koebel, *Aerogels Handbook*, Springer, New York (2011).
- 8) G. Hayase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 70 (2021).
- 9) M. Koebel, A. Rigacci, P. Achard, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **63**, 315 (2012).
- 10) T. Sumiyoshi, I. Adachi, R. Enomoto, T. Iijima, R. Suda, M. Yokoyama, H. Yokogawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 369 (1998).
- 11) T. M. Tillotson, L. W. Hrubesh, *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 44 (1992).
- 12) H. Yokogawa, M. Yokoyama, *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 23 (1995).
- 13) G. Hayase, K. Yamazaki, T. Kodaira, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, published online.
- 14) K. E. Parmenter, F. Milstein, *J. Non-Cryst. Solids*, **223**, 179 (1998).
- 15) G. Hayase, K. Nonomura, K. Kanamori, A. Maeno, H. Kaji, K. Nakanishi, *Chem. Mater.*, **28**, 3237 (2016).
- 16) G. Hayase, *J. Asian Ceram. Soc.*, **7**, 469 (2019).
- 17) G. Hayase, D. Yoshino, *ACS Appl. Bio Mater.*, **3**, 4747 (2020).
- 18) R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3221 (1989).
- 19) R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulsey, *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 90 (1992).
- 20) S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, *Chem. Mater.*, **19**, 6138 (2007).
- 21) G. Hayase, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 5989 (2018).

Low Bulk Density Porous Monoliths Using Boehmite Nanofibers in Their Structure

Gen Hayase

National Institute for Materials Science

Boehmite nanomaterials can be produced in various forms by hydrothermal synthesis. Under appropriate conditions, nanofibers with aspect ratios exceeding 1000 can be produced, and their dispersions are industrially available. Boehmite nanofibers can be used as a raw material to fabricate various three-dimensional structures. For example, adding a base or phosphoric acid to a boehmite nanofiber dispersion results in gelation within a few minutes. Drying this gel yields a characteristic porous material (aerogel) with ultralow bulk density and high visible light transmittance. This fibrous porous material has a skeletal structure with almost no necks and thus exhibits higher mechanical strength than granular skeletal aerogels reported for silica and other materials. Macroporous materials formed by compositing boehmite nanofibers with polymers have high handling and processing properties despite their light weight. By changing the type of polymer used, functions such as liquid repellency and flame resistance can be added. This paper describes the physical properties of boehmite nanofibers, various porous materials obtained by sol-gel reaction, and their applicability.

Key words: boehmite, nanofiber, sol-gel, macroporous monoliths, aerogels

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

機械学習を用いた新規MOFの合成条件最適化

北村由羽・脇谷拓真・田中大輔

一般に、金属-有機構造体(MOF)の節は複核金属クラスターから構成されており、その構造はドット(0D)、ナノワイヤー(1D)、ナノレイヤー(2D)など多岐にわたっている。MOF結晶を無機ナノクラスター集積構造と見做せば、単なる無機構造の凝集では実現困難な高度な自己組織化構造が達成可能であるため、優れた光物性や電子・イオン伝導特性の実現が期待できる。一方で、そのような多核金属が無限に連結された構造を持つMOFの結晶化は困難で、合成条件の最適化を効率化する手法の開発が求められてきた。本解説記事では、新規MOFの合成条件探索に、近年発展著しい機械学習の手法を活用する我々の試みを紹介する。

キーワード：機械学習、金属-有機構造体(MOFs)、配位高分子(CPs)、クラスタリング解析、決定木学習

1. はじめに

金属イオンと架橋配位子から結晶性のフレームワークを形成する配位高分子は、古くから多くの化学者により研究がなされてきた。特に構造中にナノ細孔を有する多孔性配位高分子は金属-有機構造体(MOF)の名前で広く認知され、世界中で活発に研究がなされている。正確には、細孔を持つ配位高分子をMOFと呼ぶが、この記事では広く配位高分子全般を認知度が高いMOFの名称で呼ぶことにした。MOFsは多数の均一な細孔を有する多孔性材料であり、ガス貯蔵や分離、触媒への応用が期待されている。さらに、MOFsは構成成分である架橋配位子の結合方向や金属イオンの幾何構造の組み合わせを設計することで、多種多様な構造構築が可能になることが知られている。金属イオンと架橋配位子の組み合わせを変えることで、多様な新材料を自在に設計可能になる。しかしながら、これまでに報告がない金属と配位子の組み合わせで、全く新規のMOFを合成する実際の研究は、なかなか思うように目的の化合物が合成できない、トラブルの連続と

なることが多々ある。MOFの合成では、様々な分子間相互作用の組み合わせの微妙なバランスで勝手に分子の配列が決まるため、想定外のネットワーク構造が形成されてしまうのである。確かに、MOFの合成研究は近年格段に進み、特に亜鉛やジルコニウムなど一部の金属イオンとカルボン酸架橋配位子の組み合わせでは多くの知見が蓄積され、かなり精度良くフレームワークのトポロジーを予想できるようになってきている。一方で、全く新規のMOFの結晶構造をデザインして、目的とするフレームワークを合成するには、依然として地道な結晶化条件の探索が必要となるのが現状である。MOFの合成条件の探索では、溶媒の種類や溶液の濃度、反応時間や反応温度などの各種パラメータを地道にスクリーニングしていくことは避けられず、研究者の勘と経験だけに基づいた泥臭い作業の積み重ねが必要となる。よほど熟練した専門家でも、全く先行研究例がない金属イオンと配位子の組み合わせでは、合成条件を決める際に勘に頼らざるを得ず、何百という条件検討を行っても、構造決定が可能な結晶性の高いMOFが合成できず、何も知見を得ることができない、という結果に終わってしまうことは珍しくない。合成条件の探索そのものに大きな意義を感じている研究者もいらっしゃると思うが、筆者の主観では新規MOFの合成条件探索は、できることなら避けて通りたい、つらく苦しい試行錯誤の連続と感

受理日：2022年8月31日

関西学院大学理学部化学科

〒669-1330 兵庫県三田市学園上ヶ原1番

E-mail: dtanaka@kwansei.ac.jp

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

じる。実際に、これまで毎年増加を続けてきた新規MOFの結晶構造の報告数が、とうとう近年減少に転じてしまったのだが、これは最近の研究者が新しい新規MOFの合成条件探索を忌避して、既に存在している優れた特性を持つMOFの構造の一部をチューニングして物性を制御するような研究にシフトしているのではないかと筆者は感じている¹⁾。このあたりの分野の雰囲気については、筆者の最近の解説記事でも言及している²⁾。

一方で、新規MOFの合成は、本当にやりつくされてしまったかという点、全くそんなことはないと思われ、筆者は考えている。一般に、合成が難しいと考えられている金属イオンや配位子の組み合わせでは、まだまだ未開拓の新物質群が眠っており、今後の合成研究が望まれる。本解説記事では、近年発展の著しい機械学習の手法を活用して、新規MOFの合成条件最適化の苦痛を少しでも削減し、効率化するための筆者らの試みを紹介する。

2. 単離が困難な新規ランタノイドMOFの合成条件最適化に関する研究

2.1 ランタノイドMOFsについて

MOFsの中でも特に、ランタノイド金属(Ln)を中心に有するLn-MOFsは発光特性や磁性、伝導性などの特性を同時に発現するマルチファンクショナル材料として幅広く研究されている³⁾。ランタノイド金属はソルボサーマル合成条件下で巨大なクラスターを形成することが報告されている。MOFsの骨格内に、このような巨大クラスターや高次元の無限構造が取り込まれることで、相乗効果により複数または新規の特性が生じると期待されている。しかし、ランタノイドクラスターの形成は反応条件の影響を受けやすいため、ランタノイドクラスターを持つMOFsの合理的な設計と合成は課題が多い。さらに、ランタノイド金属の柔軟な配位特性により、Ln-MOFsは多くの結晶構造が異なる結晶多形が生じることが知られている。例えば、筆者らが行った最近の文献調査では、最もシンプルなテレフタル酸を配位子に用いた場合でも、およそ90種類もの結晶構造の報告があり、37種類の結晶多形が存在することが分かっている。しかしながら、結晶多形を選択的に合成する指針は確立されていない。それゆえ、Ln-MOFsはしばしば合成の再現性が低い、あ

るいは単離が困難であるという問題を抱えている。この課題を克服するためには、反応結果に影響を与える要因を評価するための簡便で直感的な手段の開発が求められる。

2.2 研究目的

近年、機械学習を活用した様々な研究が行われているが、完全に新しい材料の探索への応用は限定されており、新規MOFsの合成探索のためのツールとして機械学習を導入した研究は未だ存在しなかった。スクリーニング合成実験による新規MOFsの探索において、失敗実験で得られる化合物は一般的に複雑な混合物として得られることがほとんどである。そのため、複雑な混合物の主生成物は何であるのか機械学習によって自動的に分析するための手法が求められる。我々の研究では、機械学習の手法を活用し合成の再現性が低く、単離が困難である新規Ln-MOFの合成条件最適化を行うことを目的とした。合成結果の解釈には、クラスタリング解析と決定木学習の2種類の機械学習を採用した。図1に示すフロープロセスに従って、合成条件の最適化を目指した⁴⁾。決定木学習は、合成条件の可視化に使われている手法であるが、今回の研究では、新規MOFの合成条件探索に応用して、その有用性を検証した^{5,6)}。

2.3 スクリーニング合成

解析を行う上で必要となる実験データを収集するために、様々な合成パラメータを変化させてスクリーニング合成を行った。合成には金属ソースとし

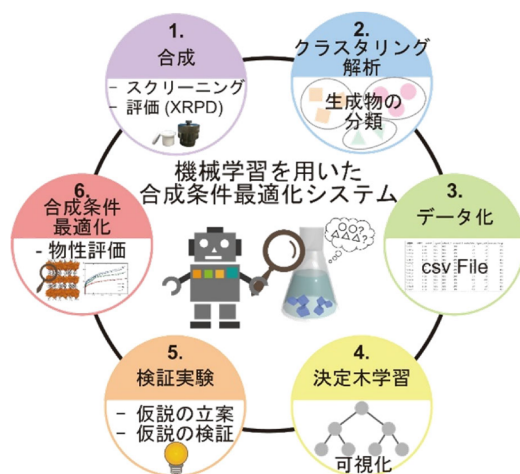


図1. 本研究の流れ

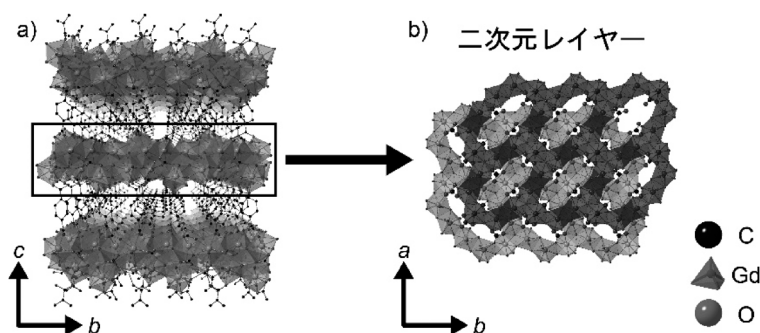


図2. KGF-3の結晶構造 (a) a軸から見た3次元構造, (b) 二次元レイヤー

て硝酸ランタノイド塩、配位子としてテレフタル酸 (BDC) を $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 混合溶媒下ソルボサーマル法を用いて反応を行った。異なる金属イオンの硝酸ランタノイド塩 ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$)、金属溶液や配位子溶液の濃度、反応温度や反応時間、冷却時間や反応容器の種類などの様々な実験パラメータを変化させて合計108種類の合成条件検討を行った。すべての合成条件において固体粉末を得ることができたので、X線粉末回折測定 (XRPD) による生成物の評価を行った。その結果いくつかの条件で新規相由来のピークが観測された。この新規相は単結晶X線構造解析により構造決定に成功し、ランタノイドと酸素からなる層状構造をテレフタル酸が架橋するビラードレイヤー構造であることが明らかとなった (図2)。しかし、この新規相 (KGF-3) は、同一条件で合成を行った場合でも合成の再現性が低く、しばしば既知相が不純物として含まれてしまうため、単離することは困難であった。そのため、108種類の条件検討では、KGF-3の純相を再現性良く得ることができなかった。そこで、合成条件を最適化するために、反応における支配因子を機械学習により抽出することを試みた。

2.4 クラスタリング解析

MOFの新規合成を試みた合成条件探索実験では、生成物は単一相で得られることよりも、複数の相が混在した混合相として得られることが多い。そのため、XRPDパターンの情報を基に合成が成功しているのか失敗しているのかを人間が判断を行い、どの生成物のグループに属するのか分類あるいは決定することは恣意的になってしまう可能性が高い。また、大量のXRPDパターンを人間が分類を行うと、

膨大な時間を必要とする。そこで、クラスタリング解析を用いXRPDパターンの自動分類を行うことで人間の恣意性の排除を試みた。まず、クラスタリング解析による自動分類を行い、最後に人間の目によって分類の妥当性の確認を行った。その結果、非常に高い分類の精度を示した。解析の結果、KGF-3が得られる新規相 (クラスター①)、4種類の既知相 (クラスター②, ③, ④, ⑤)、1種類の未知相 (クラスター⑥) に分類することに成功した (図3)。さらに興味深いことに、既知相の一つであるクラスター⑤は出発原料として硝酸塩を用いたにも関わらず構造内に炭酸イオンを有していることが明らかになった。このことから、炭酸イオンは反応の過程で空気中の二酸化炭素を捕捉する、あるいは配位子の分解により生じる可能性を示唆している。

2.5 決定木学習による合成の支配的な因子の抽出

KGF-3の合成の再現性の低さの要因を調査するために、解釈性の高い機械学習の一種である、決定木学習を用い実験結果の可視化を行った。解析を行うために、まず、実験データとクラスタリング解析の結果を紐づけたテキストファイルの作成を行った。目的変数は、クラスタリング解析により分類された各クラスターの番号、説明変数は種々の実験パラメータ (金属溶液・配位子溶液の濃度、金属ソースの種類、反応時間、反応温度、反応容器の種類など) を用い決定木学習を行った。図4に示した決定木が解析結果として得られ、KGF-3が得られやすい合成条件は次の通りであると読み取ることができた：①配位子溶液は18–22 mM、②冷却時間は12時間以上、③A社の硝酸塩が良い。このように、決定木学習により実験データを可視化することで、合成

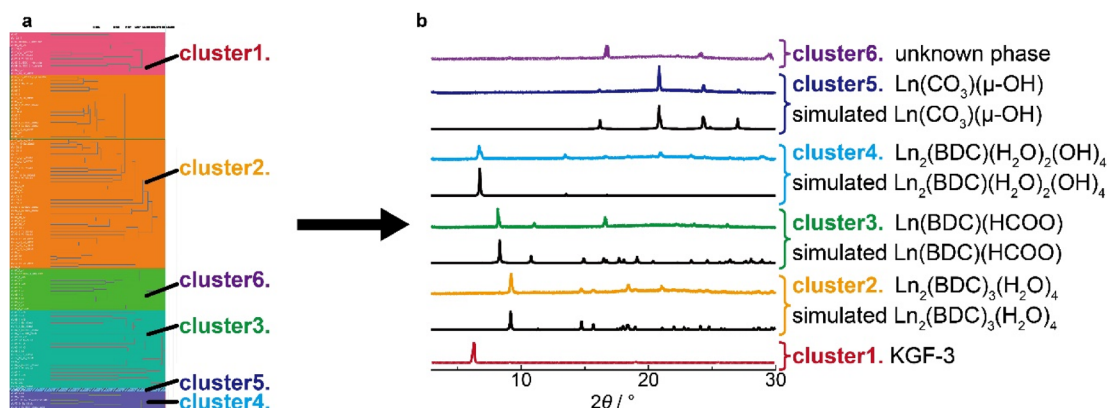


図3. クラスタリング解析の結果 (a) 解析ソフトにより出力されたデンドログラム, (b) 各クラスターの代表的な XRPD パターン. カラー画像は電子版をご参照ください.

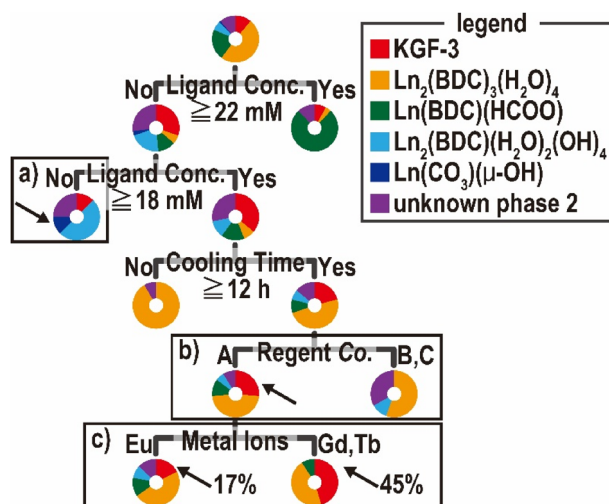


図4. 決定木学習の結果. カラー画像は電子版をご参照ください.

の成否を支配する因子を一目で理解することが可能になった。さらに、決定木から以下の三つの情報を抽出することができた。一つ目は、配位子溶液の濃度が18 mM未満の場合（データを詳細に確認すると2 mMと極低濃度の条件）、生成物の構造中には炭酸塩が架橋配位したクラスター⑤が形成されることが分かった。二つ目は、出発原料である硝酸塩の試薬会社の種類がKGF-3の合成成否に大きな影響を及ぼすこと。三つ目は、KGF-3の合成成功確率に金属イオンの種類の違いが影響を与えることが示唆された。これらの得られた情報を基に、KGF-3の合成の再現性を最大化する合成条件を決定するために、抽出した支配的な要因について次のような検証を

行った。

2.6 仮説の検証実験

2.6.1. 試薬会社の違いが合成結果に及ぼす影響の評価 (図4-b)

決定木の結果から、出発原料である硝酸ランタノイド塩はA社から購入した試薬がKGF-3の合成には優れていることが示唆された。このことから、試薬会社の違いとして評価が容易な試薬の純度に注目したところ、A社では比較的高純度を保証していることが明らかとなった。試薬の純度の影響を調査するために、最も純度の高いD社の $\text{Tb}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を別途購入し、使用したところ、A社の $\text{Tb}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した場合と比較してKGF-3の合成成功

率が20%から95%まで向上した。このことから、今後のすべての実験においてD社から購入した硝酸ランタノイド塩を用いてKGF-3の合成を行うことにした。

2.6.2. 炭酸イオンの影響 (図4-a)

決定木の結果から、低濃度条件下では炭酸イオンが構造内に取り込まれることが明らかになった(クラスター⑤)。そこで、炭酸イオンがKGF-3合成に与える影響を調査するために、炭酸ナトリウムを添加してKGF-3の合成を行った。ランタノイド金属としてGdとTbを用いた場合、炭酸イオンを添加して合成を行うことで、不純物の生成(クラスター②)が抑制されたのに対し、Euでは炭酸添加に関わらずKGF-3の合成に失敗した。これらの結果から、炭酸イオンが与える影響はランタノイド金属イオンの種類と相関があることが示唆された。

2.6.3. 金属イオンの種類の影響 (図4-c)

決定木の結果と炭酸イオンの添加に対する金属の応答性の結果から、金属イオンの種類の違いがKGF-3の合成成否に強く影響を与えることが示唆された。そこで、最適化された合成条件下で、種々のランタノイド金属イオン(Ln=La-Lu, Pmを除く)を用いKGF-3の合成を行った。XRPDおよび元素分析の結果、Dy(イオン半径 $r=1.03 \text{ \AA}$)とHo(イオン半径 $r=1.02 \text{ \AA}$)を用いた場合のみKGF-3の単離に成功した(図5)。このことから、KGF-3の選択的合成にはイオン半径が重要かつ支配的な要因であり、最適イオン半径が $1.02\text{--}1.03 \text{ \AA}$ であることが示唆された。

2.7 まとめ

機械学習を活用することで、Ln-MOFの合成条件探索において、新規化合物であるKGF-3の合成の

成否を支配する因子を抽出することに成功した。検証実験の結果も、決定木で支配因子となるパラメータが重要であることを裏付けていた。また、このようにして合成したKGF-3は、プロトン伝導特性などの機能の発現も確認できている⁴⁾。本研究で開発した機械学習を活用する手法は、新規MOFの合成条件最適化を行う上で、有用であるということを実証することができた。

3. 機械学習を活用した新規含硫黄半導体MOFの合成条件最適化

3.1 含硫黄 MOF のポテンシャルと課題

一般に、MOFの多くはバンドの分散が小さい絶縁体であり、分子設計によって配位高分子に電気伝導性を付与する試みが近年数多くなされている。DincăはMOFの構造中で電気伝導を担う経路を、through-bond, extended conjugation, through-space の3種類に分類することを提案している⁷⁾。この中でも、through-bondによる電導経路の形成は大きなバンドの分散が期待できるが、現時点では報告数が最も少ない。Through-bond型の電導経路の設計戦略として、配位元素に硫黄を使うことで結晶構造中に金属-硫黄の無限ネットワークを形成する手法が挙げられる⁸⁾。例えば筆者らは鉛-硫黄ネットワークを持つ配位高分子の水分解水素発生光触媒特性を報告している⁹⁾。一方、硫黄系配位子は金属と共有結合的に強い結合を形成するため、含硫黄配位高分子の結晶性は低くなる傾向があり、合成が一般的には困難である。筆者らは、ランタノイドMOFの合成で確立した機械学習の手法を活用して、新規半導体MOFの合成条件探索の効率化を行った¹⁰⁾。特に、

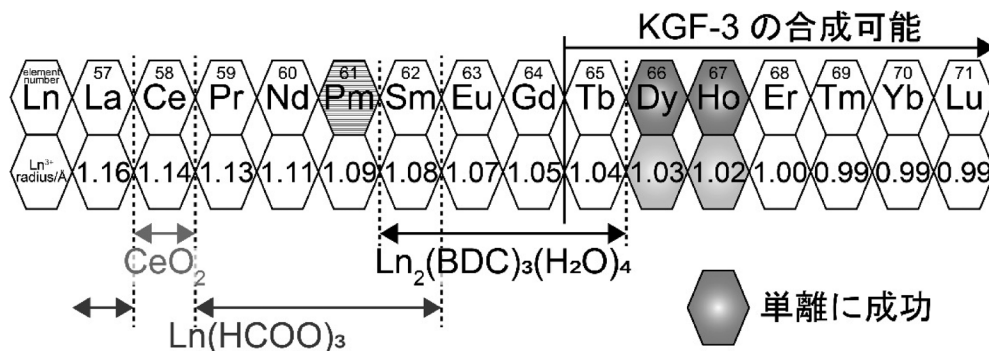


図5. イオン半径の違いが生成物に影響の評価

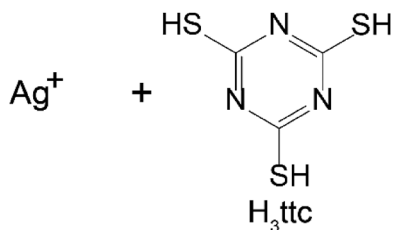


図6. 本研究で結晶化を目指した配位子と金属の組み合わせ

決定木学習の結果から、結晶多形の選択的な合成で重要となるパラメータを効率的に決定することに成功したので、詳細を以下で示す。

3.2 スクリーニング合成と機械学習による解析

本研究では、銀イオンとトリチオシアヌル酸 (trithiocyanuric acid: H_3ttc) が銀イオンと形成する新規 MOF の合成を目指した実験を行った (図6)。まず、硝酸銀と H_3ttc を各種溶媒に溶かし、様々な温度、混合比、濃度や反応容器でソルボサーマル合成を行い、114の合成条件を試した。反応後、すべての条件において沈殿が得られたが、単結晶 X 線構造解析に必要なサイズの単結晶は得られなかったため、すべての沈殿物について XRPD 測定を行い、それぞれの実験条件に固有の XRPD パターンを得た。得られた 114 個の XRPD パターンは、結晶性が低いもの、単層の Ag_2S のシミュレーションパターンと一致するもの、新規の結晶相と思われるものや新規相と Ag_2S の混合相など様々であった。これら 114 個の XRPD パターンをクラスタリング解析により分類したところ、未知の結晶相二つ、低結晶性相、 Ag_2S 、帰属できない不純物相の合計 5 種類に分類することに成功した。ここまでの実験では、2 種類の未知の結晶相が合成できていることが明らかとなったため、今後の実験ではそれら未知相の構造決定を目的に実験をすることとなった。

ここまでの実験結果から、未知相を合成するための合成条件を明らかにするために、クラスタリングの結果である 5 種類の結晶相を目的変数とし、合成条件を説明変数として決定木学習を行った。その結果、決定木から 120°C 以上で優先的に Ag_2S が生成することが明らかとなった。複数の実験パラメータを変化させてスクリーニング実験を行っていたため、温度が最も重要な因子であることは、実験結果を我々が確認しただけでは気がつくことはできず、決

定木学習による解析で初めて気づきを得ることができた。 Ag_2S が発生するときの他の条件を確認すると、ほとんどの条件において溶媒に水を使用していた。これらの結果は配位子の H_3ttc が高温で加水分解を起こし、硫化水素が発生していることを示唆している。実際に、 H_3ttc は芳香族求核置換反応により加水分解して硫化水素が発生することが報告されており、本反応では銀イオンの存在によりさらに加水分解反応が促進されたと考えられる。これは、決定木学習が加水分解の重要性を研究者に指摘してくれた結果であるということが出来る。また未知の結晶相二つは溶媒として水を使用している方が生成しやすいことが決定木から明らかとなった。

3.3 追加合成の結果の解析結果

上述の実験結果を参考に未知相 1, 2 を選択的に合成するため 212 条件の追加実験を行った。MOF の合成において、結晶性を向上させるためにモジュレーターと呼ばれる単座配位子を添加する手法がある。前述の 114 条件の合成では一部の実験で酢酸を添加したが、追加実験ではさらに、アミン類やカルボン酸など合計 7 種類のモジュレーターを用いて単結晶の合成を試みた。これらの実験でも、単結晶を得ることはできなかったが、 $114 + 212 = 326$ 条件の結果をクラスタリング解析と決定木学習により解析して、実験結果の可視化を行った。

作成した決定木 (図7) から、使用溶媒が支配的な因子となって最初に分岐しており、溶媒として水を使用しないと低結晶性相が優先的に生成することが明らかとなった。また水を使用した場合、加熱温度が 90°C 以上だと優先的に Ag_2S が生成しやすいということも確認された。114 条件の決定木では 120°C 以上で加水分解反応が促進されることを示唆していたが、学習データが増えることで、分岐する条件の精度が上がったものであると考えられる。また未知相 1, 2 はモジュレーターを添加していない場合、もしくは酢酸か安息香酸を添加している場合に優先的に生成しやすく、かつ未知相 2 は酢酸もしくは安息香酸を 500 mM 以上添加した場合生成しやすいことが判明した。それに加えて未知相 1 は、ピリジン、エチレンジアミン、ジエチルアミンおよびトリエチルアミンを添加した場合でも配位子としてトリチオシアヌル酸を用いていれば生成していることも示された。この結果は、反応溶液中のプロトン濃度が未

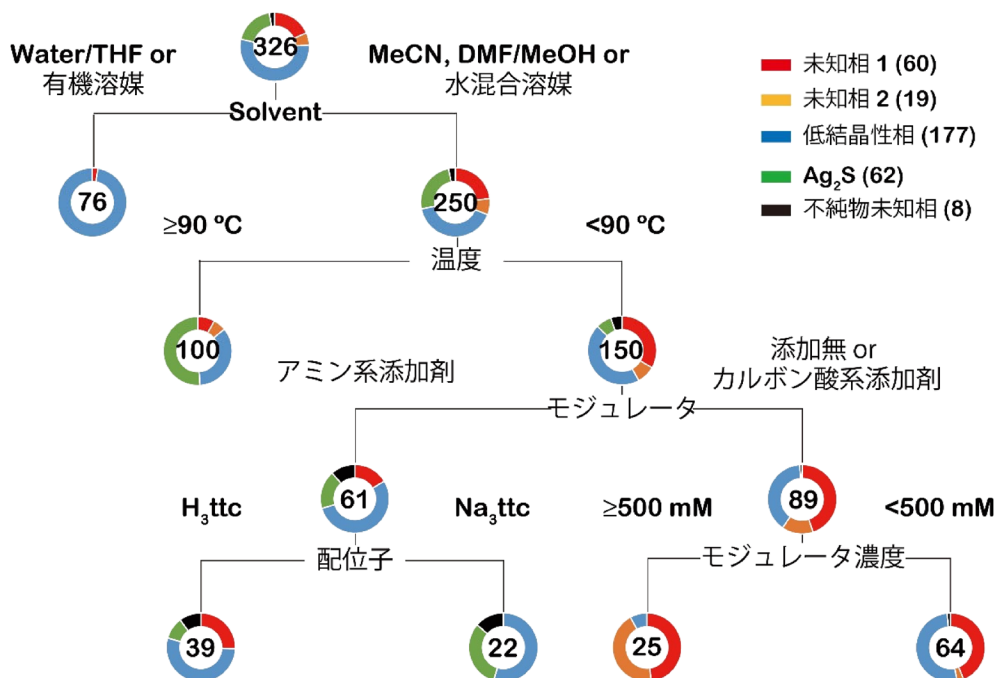


図7. 326条件の合成実験を決定木により解析した結果. 赤色の未知相1とオレンジ色の未知相2が合成される条件の探索を行ったところ、プロトン濃度の重要性が示唆された. カラー画像は電子版をご参照ください.

知相や低結晶性相の選択的合成において重要な因子であることを強く示唆している。

以上をまとめると各相が生成しやすい合成条件は以下になる。Ag₂Sは水存在下かつ90℃以上、低結晶性相は水非存在下もしくは塩基性条件、未知相1は水存在下かつ弱塩基性から弱酸性条件、未知相2は水存在下かつ酸性条件で生成しやすい。決定木解析により、未知相1,2を選択的に作り分けるには温度、溶媒に加えてプロトン濃度が重要な因子であることが情報として抽出することができた。

3.4 決定木学習の結果の検証

その後、ハロゲン化銀を反応原料として用いると単結晶が得られることが明らかとなり、結晶構造解析の結果、未知相の結晶構造を決定することに成功した。

未知相1の結晶は、[Ag₂Httc]_nの組成式で表される新規のMOFであることが明らかとなった。以後、この結晶をKGF-6と呼ぶ。KGF-6は構造中のトリチオシアヌル酸のトリアジン環の一つの窒素がプロトン化され電荷のつり合いを保っている。プロトンが一つだけ構造中に残っているという結晶構造は、決定木から明らかとなった、少量のプロトンが溶液中

に存在している弱塩基性から弱酸性の条件で生成しやすいという合成条件と良い整合性を示していた。一方、未知構造2の結晶は[AgH₂ttc]_nで表される組成式を有しており、構造中のトリチオシアヌル酸はトリアジン環の二つの窒素がプロトン化され、電荷のつり合いを保っていた。これは未知相2が酸性条件で生成しやすいという決定木の結果と高い整合性を示している。

一方で、ヨウ化銀、トリチオシアヌル酸と4,4'-ビピリジンと水とアセトニトリルの混合溶媒中で水熱合成を行うと単結晶が得られ、単結晶X線構造解析により組成式[Ag₃ttc]_nで表される、構造中にプロトンが存在しない新規のMOF, KGF-8であることが確認された。この構造から得られるXRPDのシミュレーションパターンは低結晶性相に分類されるいくつかの試料が示していたXRPDパターンのブロードピークと良く一致していた。低結晶性相は塩基性や水非存在下などの低プロトン濃度条件で生成しやすく、KGF-8は326条件中では低結晶性相として発現していた生成物に含まれた板物質であり、極端にプロトンの濃度が低い条件下でしか生成しないMOFであることは、構造中にプロトンを含まないという

結晶構造の結果と良い整合性を示している。

このように、結晶構造解析の結果から、決定木から明らかとなった合成条件の支配因子が、構造の組成と良い対応関係を示すことが明らかとなった。この結果は、クラスタリング解析と決定木学習を組み合わせた我々の解析手法の有用性を実証したものであると考えている。

3.5 まとめ

銀と ttc からなる新規の MOF を 3 種類合成することに成功した。決定木学習を行うことで、これら 3 種類の MOF を選択的に合成する際に重要となるパラメータがプロトン濃度であることが明らかとなった。合成した新規 MOF のうち、KGF-6 は高い光伝導度特性を示すことも明らかとなっており、本研究で用いた機械学習の手法は結晶多形の選択的な合成を行う上で有用であることを実証した¹⁰⁾。

4. おわりに

本解説記事では新規 MOF の合成条件探索を分類の問題として取り扱い、これまで目の目を見なかった失敗実験から有用な情報を抽出するためのツールとして機械学習を活用した研究を紹介した。一方で、今後機械学習を合成実験の条件探索で活用するには、多くの課題が存在する。例えば、機械学習は一般に内挿を得意とするが、新規 MOF の合成条件探索では、これまでとは異なる全く新しい合成条件を試す必要があるため、本質的に外挿を伴うという。この問題を克服するために、筆者らは解釈性の高い手法で解析を行い、研究者の判断をサポートするツールとして機械学習を活用したが、外挿を行うための優れた手法の開発が今後も期待される。また、新規 MOF の合成を数値化することができないため、合成条件探索の問題を回帰の問題として取り扱うことが難しい点も、課題となる。新規 MOF の合成条件探索は何の数値を最大化しているのか、というのは興味深い問題ではあるが、現時点でこの問

題の直接的な答えが存在しない。今後、多くの研究者がこの分野に参入して、多様な方法論が提案されることを期待したい。

謝辞

本研究は科学技術振興機構 (JST) さきがけ (理論・実験・計算科学とデータ化学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤構築) と科学研究費補助金基盤研究 B の支援を受けて行われました。また、これらの研究成果は、多くの共同研究者のご協力により得られたものであります。この場をかりてここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) R. Freund, S. Canossa, S. M. Cohen, W. Yan, H. Deng, V. Guillermin, M. Eddaoudi, D. G. Madden, D. Fairen-Jimenez, H. Lyu, L. K. Macreadie, Z. Ji, Y. Zhang, B. Wang, F. Haase, C. Wöll, O. Zaremba, J. Andreo, S. Wuttke, C. S. Diercks, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **60**, 23946 (2021).
- 2) 田中大輔, 高分子, **71**, 395 (2022)
- 3) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2014).
- 4) Y. Kitamura, E. Terado, Z. Zhang, H. Yoshikawa, T. Inose, H. Uji-i, M. Tanimizu, A. Inokuchi, Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, **27**, 16347 (2021).
- 5) P. Raccuglia, K. C. Elbert, P. D. F. Adler, C. Falk, M. B. Wenny, A. Mollo, M. Zeller, S. A. Friedler, J. Schrier, A. J. Norquist, *Nature*, **533**, 73 (2016).
- 6) K. Muraoka, Y. Sada, D. Miyazaki, W. Chaikittisilp, T. Okubo, *Nat. Commun.*, **10**, 4459 (2019).
- 7) L. S. Xie, G. Skorupskii, M. Dincă, *Chem. Rev.*, **120**, 8536 (2020).
- 8) Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.*, **50**, 523 (2021).
- 9) Y. Kamakura, P. Chinapang, S. Masaoka, A. Saeiki, K. Ogasawara, S. R. Nishitani, H. Yoshikawa, T. Katayama, N. Tamai, K. Sugimoto, D. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 27 (2020).
- 10) T. Wakiya, Y. Kamakura, H. Shibahara, K. Ogasawara, A. Saeiki, R. Nishikubo, A. Inokuchi, H. Yoshikawa, D. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 23217 (2021).

Machine-Learning-Assisted Synthesis of Novel MOFs

Yu Kitamura, Takuma Wakiya and Daisuke Tanaka

Department of Chemistry, School of Science, Kwansei Gakuin University

Metal–Organic Frameworks (MOFs) exhibit promising functionalities by utilizing the framework structures. Because MOFs can form many crystal polymorphisms, it is difficult to predict synthesis condition to realize desired structures. Mechanism of crystallization process of MOFs is not fully understood, and time consuming exploration has been required to optimize the synthesis conditions. Here, we focused on machine learning techniques, i.e. cluster analysis and decision tree analysis, to improve the accuracy of the prediction for the synthesis conditions. In this work, we explored the synthesis conditions of MOFs with polynuclear metal nodes using high throughput screening systems and machine learning technique.

Key words: machine learning, metal–organic frameworks (MOFs), coordination polymers (CPs), cluster analysis, decision tree analysis

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《ゼオゼオ》

軽石から作製した「ゼオライト軽石」

小野洋介

地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所

1. はじめに

日本は、100以上の活火山を有する、世界有数の火山大国である。令和3年には小笠原諸島南方に位置する海底火山・福徳岡ノ場の噴火に伴い軽石が大量発生し、漁業や観光業に影響を及ぼす“漂着軽石”がニュースで報じられた。そのタイミングで、鹿児島県工業技術センターとの共同研究成果¹⁾を「火山噴出物シラスを有効利用!! 軽石状のゼオライト複合体を開発しました—KISTECと鹿児島県工業技術センターの交流事業の成果—」とのタイトルでプレスリリースしたところ、漂着軽石の利活用に向けた技術として各種メディアに取り上げられ話題となった。今回、執筆の機会をいただけたのも、これがきっかけだと思う。そこで、プレスリリース時点の研究成果である鹿児島県産シラスから「ゼオライト軽石」を作製する技術と、この技術を漂着軽石に水平展開した結果を、裏話を交えながら紹介する。

2. シラス軽石から作製したゼオライト軽石

鹿児島県には、霧島火山脈と呼ばれる霧島山、桜島、開聞岳、薩摩硫黄島、口永良部島、中之島、諏訪之瀬島の11の活火山が連なっており、県本土面積の約半分がシラス台地と呼ばれる火山灰土壌で覆われている²⁾。シラスの埋蔵量は概算で750億m³とも言われており、半世紀以上前からシラスの有効利用に向けた研究開発がなされてきた³⁾。シラスはシリカ-アルミナ成分を多く含むため、水熱合成法によりシラスからゼオライトを生成させ高機能化する研究も報告されている⁴⁾。一般的な水熱合成法⁵⁾と同様に、通常は反応しやすくゼオライト化しやすい粉末状のシラスが原料として用いられるが、本研究では、軽石状のシラス(以降、シラス軽石と呼ぶ)に注目し、これを原料に用いた。本研究の「ゼオライト軽石」は、いわゆる In situ crystallization法⁶⁻⁸⁾を

ベースとして着想し、シンプルな製造プロセスを意識して軽石とアルカリ水溶液のみを用いて作製した。すなわち、シラス軽石のマクロ孔構造を部分的に残したまま軽石表面にゼオライトを生成させることにより、軽石の形態とゼオライトの機能を併せ持つ複合体を作製した。当初のコンセプトでは、軽石の浮水性とゼオライトの吸着機能を併せ持つ“水に浮くゼオライト複合体”を作製するイメージを描いた。水槽から網ですくって簡単に交換できるような水処理材や、汚泥と混ぜた後に比重差で分離できる水処理材等として、今までにない使い方ができると考えたため、水に浮く特徴を重視した。水面は太陽光がよく当たるため、光触媒との組み合わせも面白いと思っている。コンセプトはほぼ固まっていたが、その一方、コンセプト通りのゼオライト軽石を得るには困難を伴うと予想していた。なぜなら、軽石の孔構造を残すには水熱処理中に軽石に溶けてもらっては困るが、ゼオライト化するには軽石を溶かしたい。すなわち、2つの相反する意図を両立する必要がある、かなり狭い範囲の実験条件を模索しなければならぬだろうと覚悟していた。しかし、良い意味で予想は裏切られ、温度70~100℃、水酸化ナトリウム水溶液濃度1~4 mol/Lという広い範囲でゼオライト軽石を得ることができた。実験後に気づいたことではあるが、軽石はマグマが急冷されて作られるため、ガラス質成分と結晶質成分の両者を含んでいる。この天然由来の不均質さが、部分的な残存・溶解につながり、前記両立を容易にしたと考えている。

ゼオライト軽石の作製条件の範囲が広いこともあり、図1に示す電子顕微鏡像のように、ミクロンサイズに十分に成長したゼオライト粒子の生成も確認できた。また、ゼオライトは、反応残の軽石を支持体として、これと一体となる構造を形成しているこ

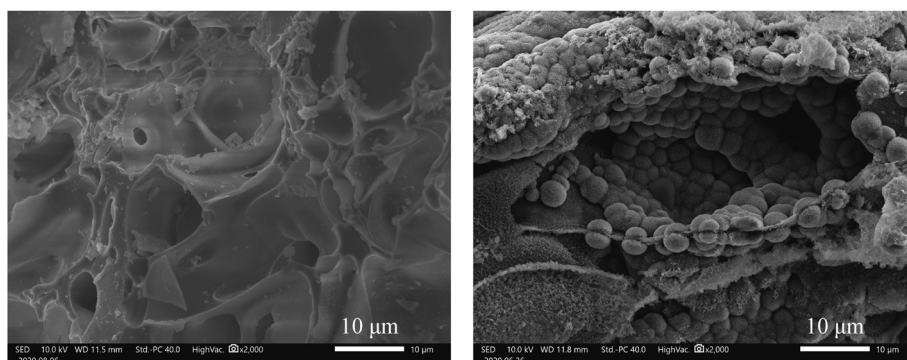


図1. (左) シラス軽石, (右) 4 mol/L 100°C 条件で作製した試料の走査型電子顕微鏡像. シラス軽石の表面が平坦であるのに対し, 水熱処理後の試料では軽石の反応残を支持体として表面に粒子が生成し, 一体構造を形成している様子がわかる.

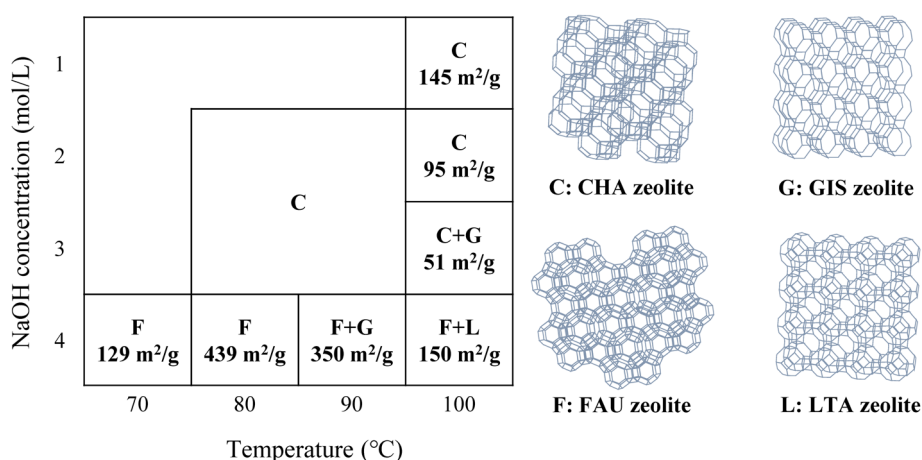


図2. 水熱処理温度と水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変えて作製した試料に含まれるゼオライト結晶相とBET比表面積. アルファベットが, 生成したゼオライトの種類を示す. 1~3 mol/L 条件ではCHA型ゼオライトが, 4 mol/L 条件ではFAU型ゼオライトが生成したことがわかる. シラス軽石の比表面積が $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し, 水熱処理後の試料ではその数十~数百倍の高比表面積を有することもわかる.

とがわかった。一体構造のメリットとして, 例えばゼオライトを多孔体に担持させて得られるような複合体とは異なり, 物理的な外力が生じる用途においても表面のゼオライトが脱落しない点が挙げられる。図2に示すように, 水熱処理後に生成したゼオライトの種類は, 水酸化ナトリウム水溶液の濃度に強く依存した。1~3 mol/L の水溶液で処理した試料ではCHA型ゼオライトに帰属されるピークが確認され, 3 mol/L 100°C 条件ではGIS型ゼオライトに帰属されるピークも見られた。より高濃度の4 mol/L で処理した場合は, FAU型ゼオライトに帰属されるピークがメインとなり, 90°C 条件ではGIS型ゼオ

ライトのピーク, 100°C 条件ではLTA型ゼオライトのピークも確認された。これらゼオライトの骨格構造を図2に示したが, 詳細については国際ゼオライト学会のデータベース⁹⁾を参照願いたい。N₂-BET法により測定した比表面積を, 図2中に併せて示す。原料に用いたシラス軽石の比表面積は $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であったため, 水熱反応後に数十~数百倍の比表面積に向上したと言える。複合体でありながら $439 \text{ m}^2/\text{g}$ という, 粉末状のゼオライトと比べても遜色のない高い比表面積を示す試料も得られた。正直, 比表面積に関しても良い意味で当初の予想が外れた。図1に示した電子顕微鏡像のように, 軽石表面に隙間な

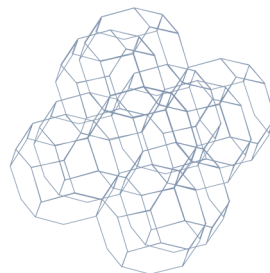
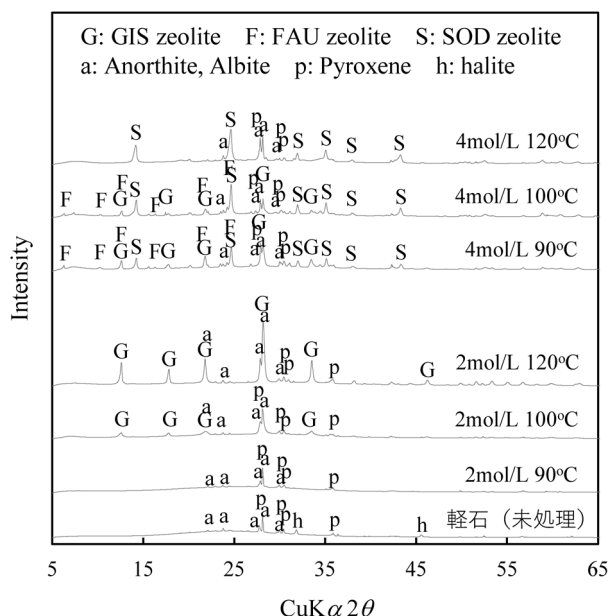
くゼオライトが生成したことや、支持体としての軽石の厚みが想定以上に薄かったことが、高い比表面積につながったと考えられる。浮水性をメインとして注目した軽石が、薄層からなる多孔構造を有しながら一定の機械的強度を持つ理想的な支持体として、高比表面積ゼオライト複合体の実現に寄与してくれたとも言える。ゼオライト軽石の吸着能は、イオンクロマトグラフィーにより、アンモニウムイオンを対象として評価した。シラス軽石の吸着能が実質ゼロと見なせる結果であった(測定誤差により-1%となった)のに対し、作製したゼオライト軽石のアンモニウムイオン除去率は29~48%となり、市販のゼオライト粉末よりも高い値を示した。水面に漂わせて使用する状況を想定して、攪拌無しとした実験条件が、軽石状の試料に有利に働いたと考えている。なお、これら実験結果の詳細については、Microporous and Mesoporous Materials 誌¹⁾を参照いただきたい。

共同研究機関である鹿児島県工業技術センターにおいて、常圧で加熱した場合にも、水熱処理の場合と類似した微構造の試料が得られることを確認した。粉末X線回折により結晶相を調査した結果、これら常圧処理試料についても1~3 mol/L 条件で

CHA型ゼオライトが、4 mol/L 条件でFAU型ゼオライトがメインの結晶相となり、水熱処理試料の実験結果と一致した。すなわち、加熱時の密閉は必須ではなく、水酸化ナトリウム水溶液中100℃程度で加熱するだけで、ゼオライト軽石が得られることが示された。作製方法の自由度が高いことは、実用化の障壁を下げると期待している。

3. 漂着軽石への水平展開

冒頭でも述べた通り、昨年に大量発生した漂着軽石の利活用技術として、シラス軽石を用いた研究成果をテレビや新聞等の各種メディアに取り上げていただいた。取材初期はまだ漂着軽石を入手していなかったが、視聴者の関心事は漂着軽石であるため、当然、「シラス軽石のゼオライト化技術を漂着軽石に適用できるか」という質問をいただいた。実際の放送に使われたか覚えていないが、「工夫すれば漂着軽石もゼオライト化できる」という内容の回答をした。漂着軽石の黒みを帯びている外観から重金属の高い含有率を推測しながらも、ゼオライト合成に関連する先人たちの膨大な研究データをもとにすれば、漂着軽石のゼオライト化は難しくないと考えた。ゼオライト合成の経験のある方々には、このこ



S: SOD zeolite

図3. 与論島に漂着した軽石から作製した試料のX線回折パターン. GIS型, FAU型, SOD型ゼオライトに帰属されるピークが見られる.

とに多かれ少なかれ同意していただけたと思う。その後、共同研究機関である鹿児島県工業技術センターから漂着軽石をシェアしてもらい、実験に着手した。取材対応に追われる中で、正直、漂着軽石そのものについては分析や調査を十分にしないままゼオライト化を試みた。

漂着軽石を水熱処理して得た試料のX線回折パターンを図3に示す。シラス軽石と比較すると、ゼオライトの結晶化に高温処理が必要となる傾向が見られた。シラス軽石も漂着軽石も天然物ゆえに不明な部分が多く反応系が複雑であるため、最適な合成条件や生成したゼオライト相の違いに関しては今も調査・考察中である。水熱処理後の試料の外観を図4に示すように、軽石の形態を保っており、本研究のオリジナリティであるゼオライト軽石を無事に得ることができた。また、図5に示す電子顕微鏡像から、シラス軽石を原料に用いた場合と同様に、軽

石表面を覆う緻密なゼオライト生成や、軽石とゼオライトの一体構造の形成を確認することができた。自信はありつつも、正直、ホッとした瞬間だった。漂着軽石のゼオライト化成功については、NHKニュース7でも放送していただいた。思わぬきっかけで、シラス軽石だけでなく漂着軽石を対象とした実験をすることになったが、そのおかげでゼオライト軽石の作製技術が複数種の軽石に適用可能なことを実証することができた。

4. おわりに

“水に浮くゼオライト複合体”をイメージしながら開始した研究であったが、幸運が重なり、漂着軽石の話題とともに多くのマスメディアに取り上げていただいた。日頃から研究成果の広報に苦戦する中、ゼオライト軽石が世間に広く認知されたことは、この技術を実用化する大きなチャンスと捉えている。軽石の形態とゼオライトの機能を併せ持つゼオライト軽石は、新材料としての可能性を秘めており、私どもが思いついていない活用の場面が数多く存在するはずである。潜在的なニーズを掘り起こしながら、社会に役立てるよう実用化につなげていきたい。

謝辞

共同研究の実施に加え、漂着軽石の入手や取材対応において、鹿児島県工業技術センターシラス研究開発室の袖山研一室長、樋口貴久氏、鹿児島県庁産業立地課の増永卓朗氏に多大なるご協力を賜りました。ここに感謝の意を表します。



図4. 漂着軽石から作製した試料の外観写真。

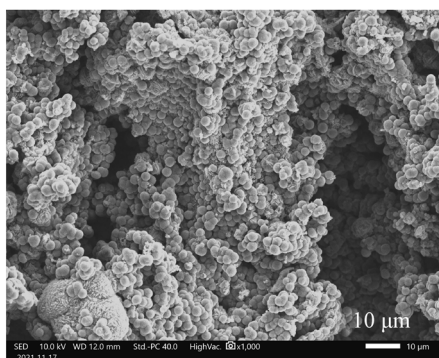
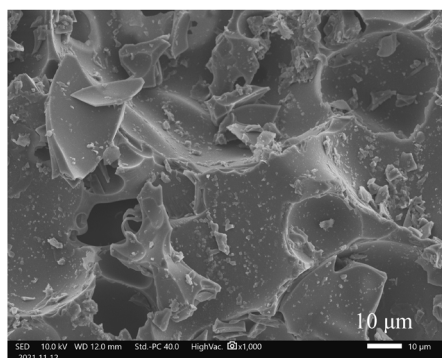


図5. (左) 漂着軽石、(右) 4 mol/L 90℃条件で作製した試料の走査型電子顕微鏡像。漂着軽石から作製した試料が、シラス軽石から作製した試料と同様の微構造を有することがわかる。

参考文献

- 1) Y. Ono, T. Masunaga, K. Sodeyama, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **328**, 111500 (2021).
- 2) 袖山研一, かごしまシラス産業おこし企業ガイドブック, 70 (2011).
- 3) 鹿児島県工業技術センター, シラス関連刊行物, <https://www.kagoshima-it.go.jp/kit2021/library-index/shirasu/>.
- 4) A. Yoshida, K. Inoue, *Zeolites*, **6**, 467 (1986).
- 5) C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103**, 663 (2003).
- 6) T. Qian, J. Li, *Adv. Powder Technol.*, **26**, 98 (2015).
- 7) G. Zhu, Y. Li, H. Zhou, J. Liu, W. Yang, *Mater. Lett.*, **62**, 4357 (2008).
- 8) K. Okada, Y. Kameshima, C. D. Madhusoodana, R. N. Das, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **5**, 479 (2004).
- 9) International Zeolite Association, Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-online.org/databases/>.

《 レポート 》

2022年度ゼオライトフォーラム参加報告

早稲田大学大学院先進理工学研究科先進理工学専攻
一貫制博士課程3年 疋野 拓也

2022年度ゼオライトフォーラムが6月7日にZoomを用いてオンライン開催されました。本年度は「多孔質材料の新たな可能性」と題して、ゼオライトやPCP/MOFに関する最先端の研究や実用化に向けた動向について、三井金属鉱業株式会社の遠藤慶徳様、京都大学／株式会社Atomisの樋口雅一先生、大阪公立大学の高橋雅英先生にご講演いただきました。

はじめに、三井金属鉱業株式会社の遠藤様から「高耐熱・高機能ゼオライトを利用した排ガス浄化触媒の開発」という演題でご講演いただきました。本講演では、はじめに排ガス浄化触媒を取り巻く環境や排ガス規制に関する世界全体の潮流を説明いただき、その後、三井金属鉱業株式会社にて開発された高耐熱性・高機能性HCトラップ触媒についてご紹介いただきました。社会の要求に対してどのように技術開発を行っていくのか、そのプロセスを学ぶと同時に、ゼオライトが排ガス浄化触媒の分野において大きな発展の余地があることを実感しました。

続いて京都大学／株式会社Atomisの樋口先生から「多孔性配位高分子(PCP/MOF)の商業化最新動向2022.6~PCP/MOF材料の基礎研究から社会活用へ~」という演題でご講演いただきました。PCP/MOF材料の基礎から商業化の例、またスタートアップ企業に関して、さらに最新のアプリケーションについてご説明いただきました。PCP/MOFは生み出されてから約30年が経過しますが、すでにビ

ジネスフェーズの段階に移っていることを強く実感しました。アプリケーションの1つとして紹介されていた次世代スマート高圧ガス容器「CubiTan(キュービタン)」は既存のガスボンベよりも軽く安全になるということで、これから幅広く利用されていくことが期待されます。

最後に、大阪公立大学の高橋先生から「金属有機構造体薄膜の配向制御と機能化」という演題でご講演いただきました。PCP/MOFを金属水酸化物表面から成長させて配向薄膜として得る手法や、得られた薄膜のユニークな応用について解説いただきました。また、赤外分光法を用いて迅速かつ簡便にPCP/MOF薄膜中の有機基の配向に関する情報を得る手法についても解説いただき、X線回折法では判別しがたい架橋配位子の向きについても判別可能であるということで、非常に興味深い分析手法であると感じました。

2022年度のゼオライトフォーラムでは、多孔質材料の新たな可能性として、様々な多孔質材料について基礎からビジネス、最先端の研究まで幅広く学ぶことができた大変貴重な機会となりました。本年度は新型コロナウイルス感染対策の観点から、昨年度に続き懇親会なしのオンライン開催となりましたが、来年度には対面で参加できることを楽しみにしております。最後になりますが、本フォーラム開催に向けて、ご尽力いただきました関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2022年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9～10日	膜シンポジウム 2022	日本膜学会	兵庫・神戸市
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
11月17～18日	第41回無機高分子研究討論会	高分子学会無機高分子研究会	東京・新宿区
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5日	鳥取大学工学部附属GSC 研究センター創立10周年記念シンポジウム	鳥取大学工学部附属グリーン・サステイナブル・ケミストリー研究センター	鳥取・鳥取市
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。

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2022年10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

ステラ沸石(stellerite)の球晶, 長崎県平戸市木ヶ津町白戸鼻産

東京大学理学系地球惑星科学専攻 荻原成騎

長崎県平戸島の安山岩を切るゼオライト脈中にステラ沸石が成長した晶洞。平戸島では, ステラ沸石(stellerite), バレル沸石(barrerite), トムソン沸石(thomsonite), 菱沸石(chabazite), スコレス沸石(scolecite)などが産出される。晶洞といっても形は球状ではなく, 紙風船を揉み潰したような不定形である。

ステラ沸石, 束沸石, バレル沸石は, 外形が似ているため混同しやすい。最終的な鑑定には, X線分析が必要となる。肉眼鑑定が難しいことがゼオライト鉱物の人気原因の一つ, 奥の深さである。

編集後記

これまで長らくゼオライト研究と編集委員活動に関わらせていただきました。コロナ禍もまだ落ち着く見通しがたっておらず、また円安や海外での戦争など、世の中が不安定な状況ではございますが、それでもこれまでに学会誌へご投稿いただいた皆様のご研究の成果を拝読しますと、ゼオライトをはじめ、様々な多孔質材料に関する新しい知見は読者へ大きな活力を与えてくださるものと強く感じております。リモート生活が当たり前になった現在ですが、それでもできる範囲で今後も産学官が時には切磋琢磨し、時には協奏することで皆様がベストを尽くし、国内の多孔質材料研究の更なる発展に繋がることを願っております。微力ではございますが、引き続き本雑誌の編集委員として、様々な多孔質材料の新しい知見を皆様に共有できるように尽力する所存でございます。

(Y. K.)

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. 4 令和4年10月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

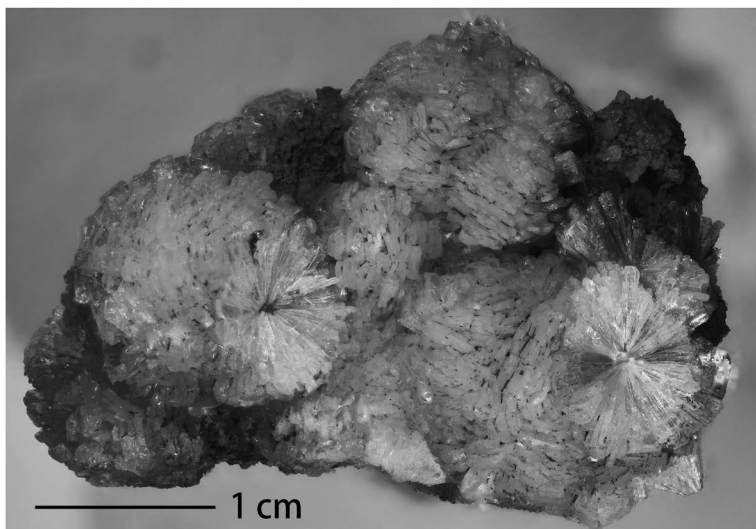
〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

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



平戸島のステラ沸石の球晶
(写真提供：東京大学理学系地球惑星科学専攻 萩原成騎)

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; $0.01\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{N}_2)$ 、 $0.0005\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{Kr})$ 細孔分布; $0.35 \sim 500\text{nm}$ (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 CO_2 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 $\sim 1100^\circ\text{C}$ (オプション $120 \sim 1100^\circ\text{C}$)
- 使用可能ガス: H_2 、 O_2 、 N_2 、 NO 、 NH_3 等



◎Think Sync

“粒子径分布・形状” 測定装置

SYNC

- 測定範囲: $0.02 \sim 2000\mu\text{m}$
- 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: $0.8 \sim 6500\text{nm}/\pm 200\text{mV}$
- 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

