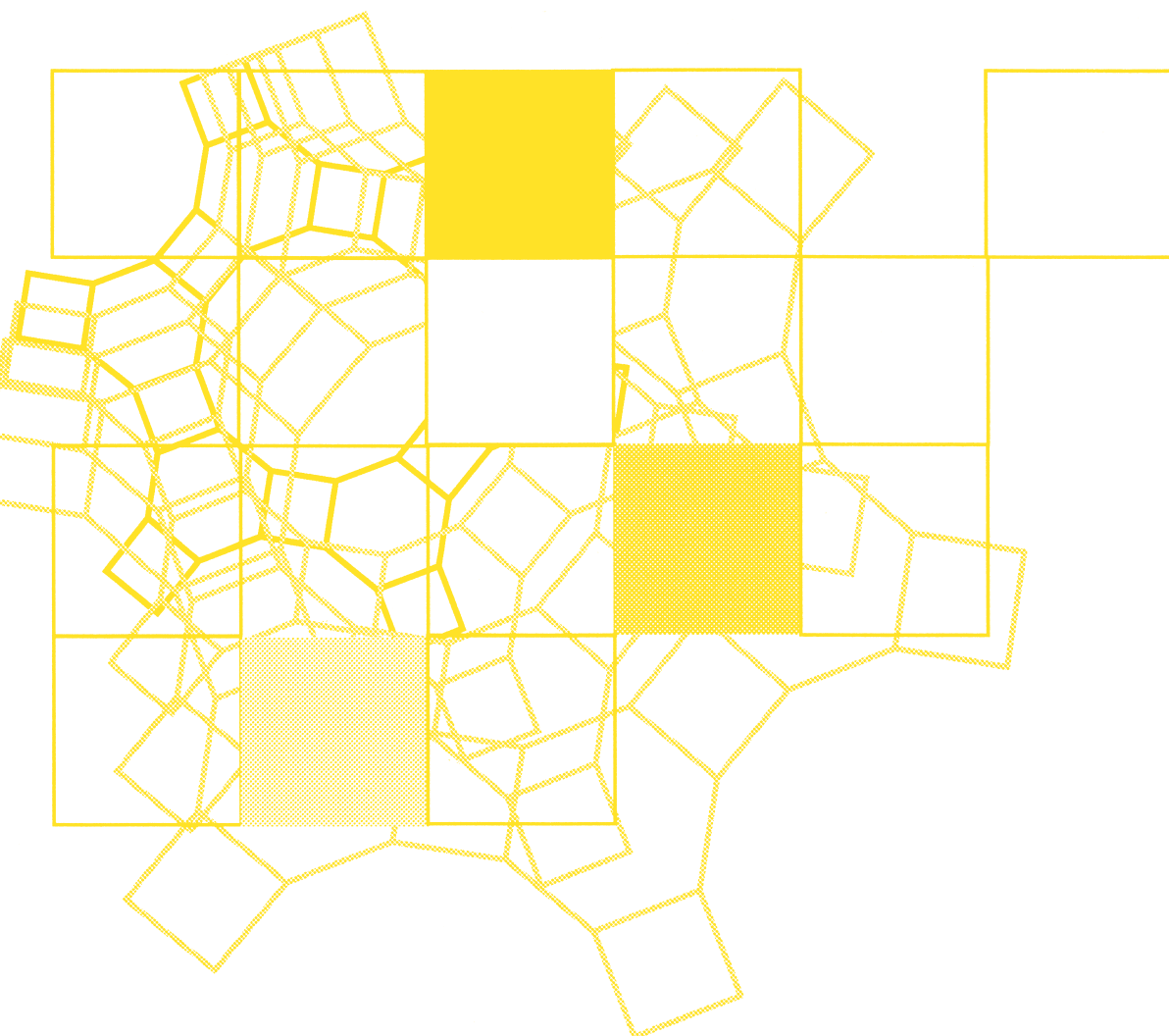


Vol.40
No.4
2023

ゼオライト



日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

目次

- 解 説 超高速グラフェン包接ゼオライト分離
膜の省エネ分離への可能性
..... 金子克美・河又悠真・古瀬あゆみ・
大塚隼人・Radovan Kukobat...153
- 解 説 固体¹³C NMRによるMOF中のCO₂吸着・
拡散ダイナミクスの解析
..... 栗原拓也 ...162

レポート (176) お知らせ (178) 法人会員名簿 (181)

《 解 説 》

超高速グラフェン包接ゼオライト分離膜の
省エネ分離への可能性

金子克美*・河又悠真**・古瀬あゆみ*・大塚隼人*・Radovan Kukobat***

省エネルギーの分離技術には、高圧印加なしで高速な分離膜の開発が求められる。ここでは20 kPa差圧下で従来の分離膜より数十倍以上の高速分離性を持つグラフェン包接ゼオライト(G-ゼオライト)分離膜の作製法と気体分離特性を紹介する。酸化グラフェンコロイドでMFIゼオライト微結晶を塩化アンモニウム存在下で包接後、アルゴン中にて623 Kで処理してG-ゼオライト分離膜材料を得る。G-ゼオライト分離膜材料を925 MPaで圧縮すると、5 mm直径のクラックのない分離膜が得られる。この分離膜ではゼオライト結晶表面にグラフェンが原子間力で密着しているために、ゼオライト結晶面の凹凸構造とグラフェン面間のサブナノスケールのチャンネルで気体を分離できる。この新たな分離機構は分子動力学から支持されている。高速分離性はG-ゼオライト結晶粒子間の100 nm程度の空隙構造が関係している。本分離膜は水素/メタンの分離係数が245で、水素の透過係数は 5.8×10^6 barrers ($1.3 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)であり、従来の分離膜より100倍以上大きい。Robesonプロットでは離れた右斜め位置を占め、極めて優れた分離性能であることを示す。この分離膜は二酸化炭素/窒素、窒素/酸素についても今までにない優れた分離特性を示す。

キーワード：高速分離膜、グラフェン、ゼオライト、酸化グラフェン、分離特性

1. はじめに

省エネルギー技術開発の要求は繰り返し起こってきたが、今回のそれは極めて強い要求であり、世界全体に及ぶものである。2050年のカーボンニュートラルに伴うグリーン戦略(内閣府、令和3年)はその代表例であり、基礎科学においても、様々な分野・観点からの二酸化炭素削減につながる省エネルギー技術関連の研究推進が求められている。材料科学は化学工業をはじめとする多くの産業を支えている。その化学工業における二酸化炭素排出を見てみ

ると、極めて重要なことに気づく。化学工業では純粋物質からの化学合成によって、社会で要請されている材料を製造している。純粋な有機化合物から化学反応で種々の物質を合成する有機合成化学に基礎を置く石油化学工業はその典型である。ゼオライト材料にしても、天然ゼオライトだけでなく、所定の細孔構造や特性を有するゼオライトが水熱合成などにより製造されている。目的とする特性を有するゼオライト合成には高純度のシリカや酸化アルミニウムが必要である。このように、化学工業は高純度原料がなければ成り立たない。しかしながら、高純度原料の製造には多大の熱エネルギーが使われている。気体や液体の高純度化には蒸留法による分離が用いられているために、実に多くのエネルギーが消費され、それに伴い甚大な二酸化炭素が排出されている。USAの場合でみると全工業で消費するエネルギーの約半分が物質の分離に使われている¹⁾。このために、古くから化学工業を支えてきた蒸留法のように多大の熱エネルギーを用いる分離技術を省エネルギーの分離法に変えなければならない。そのためには吸着法あるいは膜分離法が有力とみられてい

受理日：2023年4月1日

*信州大学先鋭領域融合群先鋭材料研究所

〒380-8553 長野市若里4-17-1

E-mail: kkaneko@shinshu-u.ac.jp

**信州大学理学部化学コース

〒390-8621 長野県松本市旭3-1-1

***Department of Chemical Engineering and Technology,

Faculty of Technology, University of Banja Luka

Bulevar vojvode Stepe Stepanovica 73, Banja Luka

78000, Bosnia and Herzegovina

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

る。しかし、吸着法は分離対象によっては蒸留を基本とする分離法よりも多くのエネルギーを必要とする。そのために膜分離法に大きな期待がかかっている。特に、従来の分離速度を遥かに凌駕する革新的な分離膜が開発されると、分離速度向上のための高圧印加のエネルギーを節約できるので望ましい。このために、膜分離技術が抱えている大きな課題の一つが、有効な分離係数を持ちつつ、従来にない高速分離が可能な高速分離膜の創出である。

分離膜は大別すると高分子分離膜と無機分離膜とがある²⁾。ここでは気相分離を考える。高分子分離膜は膜の分子レベルからのデザインによって極めて高い分離係数が創出でき、また薄い膜も比較的作りやすく、省エネルギー分離に有望なことから活発に研究がなされている。しかしながら、簡単な言い方をすると、分離機構が膜への擬溶解によるものなので、原理的に分離速度を大きくすることが困難である。速度を大きくするために対象の気体を加圧すると、高分子膜に耐圧性も求められると同時に、省エネルギー性が失われてしまう。無機分離膜の代表であるゼオライト分離膜は、ゼオライト結晶のナノスケール細孔を利用して気体を分離する³⁾。このためにクラックのないゼオライト微結晶からなる分離膜ができると、安定な分離特性を創出できる。最近ではクラックのないゼオライト分離膜も作製されるようになったが⁴⁾、まだまだクラックのないゼオライト分離膜作製には大きな努力が必要である。また、分離機構がゼオライトのマイクロ細孔によるために、マイクロ細孔より小さな気体分子の分離には必ずしも適さない。

このような状況のなかで、常温でゼオライト微結晶を用いてクラックなしでゼオライト分離膜を作れるとメリットが大きい。また、ゼオライトのマイクロ細孔のみで気体を分離するのではなく、新たな分離用のナノチャンネルを創出できると応用性が広がる。そのためにゼオライト微結晶をグラフェンで包接する新たな方法を検討した。グラフェン-グラフェン表面間には重量当たりで最強のファンデルワールス力が働く。従ってグラフェンで包接されたゼオライト微結晶はいわば自己接着性を持つ粒子とみなせる。実際、グラフェン包接ゼオライト粒子を加圧するとリークのない分離膜を作ることができる。グラフェンがゼオライト結晶を包接している微視的構造

は、理想的にはグラフェンとゼオライト結晶面が原子間力で平衡にある。そのために、主としてゼオライト結晶面固有の凹凸構造とグラフェン間のナノ空間が気体分子の透過チャンネルとなる。ここで用いているグラフェンは酸化グラフェンから作製しているので、気体分子が自由に透過できるサイズのナノ窓⁵⁾がある。従って、グラフェン包接ゼオライト分離膜には、ゼオライト結晶内の細孔とグラフェンとゼオライト結晶表面間のナノチャンネルがあり、それらを気体が透過できる。また、グラフェン包接ゼオライト粒子間には気体が自由に透過できる空隙もあり、分離膜としては従来にない高速透過を可能としている。本稿では新たな分離機構を有するグラフェン包接ゼオライト分離膜⁶⁾について述べる。

2. グラフェン包接ゼオライトの作製法

グラフェンは sp^2 炭素原子からなる六角網目構造に基づく平面構造体であるが、酸化グラフェン(GO)は多量の酸素原子を含み、 sp^3 炭素原子も多く局所的な構造柔軟性もある。そこで、ゼオライト結晶をグラフェンで包接するにはソフトさのあるGOコロイドを用いる⁷⁾。水蒸気の影響が少ないように比較的疎水性のMFIゼオライト(早稲田大学松方研究室調製、サイズ: 300 nm)をGOコロイドと共に塩化アンモニウム共存下にて混合する。アンモニウムイオンと塩化物イオンの添加によって、ゼオライト微結晶とGO間の静電反発が弱められて、GOが自発的にゼオライト結晶を包接する。包接したか否かは均一なGO包接ゼオライト分散系ができるかどうかで判別できる。GO粒子は明るい黄土色であり、ゼオライト微結晶は白色のために、包接処理後の試料を乾燥させると、包接の程度がわかる。つまり、グラフェン包接が良好に進んでいると黄土色の沈殿物となるが、包接が不均一であると白色のゼオライト微結晶が混在する。上記のようにコロイド科学の原理を使うと、簡単かつスケラブルにGOでゼオライト微結晶を包接できることは大きなメリットである。ゼオライト微結晶のGOによる包接条件によって、グラフェン包接ゼオライト分離膜のナノチャンネル状態が変わるので、GOに対する塩化アンモニウム添加量が重要因子である。このGOで包接されたゼオライト粒子分散系を洗浄後に、凍結乾燥する。更に、GOで包接されたゼオライト粒子をア

ルゴン中にて623 Kで加熱すると、GOはrGO(ここではグラフェンと呼ぶ)に変わるので、黒色のグラフェン包接MFIゼオライト(G-MFI)粒子が得られる。このG-MFI粒子のグラフェン面を互いに密着させてリークのない分離膜とするために、920 MPaで圧縮して直径5 mmのペレット状分離膜とする。このようにすると小型の円形のペレット膜を容易に作製できる。直径7 mmのサイズまでの分離膜作製にこの方法を適用できる。最近の大塚らの研究によると⁸⁾、GOは調製直後の真のGO (intrinsic GO) からと時間と共に変化する。 π 電子共役系の指標となるGOの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移のピーク位置が、真のGOの230 nmから、時間経過につれてブルーシフトする。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移のピーク位置対時間のプロットから、真のGO、準安定GO (metastable GO) および過渡的GO (transient GO) と変化することが示されている。分離特性のよいグラフェン包接ゼオライトを得るに

は、この真のGOを用いる必要がある。

図1には上で述べたグラフェン包接ゼオライト作製のフローを示す。このなかで大事なのは、GOコロイドを用いてゼオライト結晶を効率的に包接するプロセスである。ここの包接プロセスを精密に制御できると、ターゲット気体の分離能を向上させることができる。

3. グラフェン包接ゼオライト膜の構造および分離ナノチャネル

実際にグラフェンがゼオライト結晶を包接しているのであろうか。それを端的に示す透過電子顕微鏡像を図2に示す。図2(a)は微細なMFI結晶を7~8層のグラフェンが包接していることを明らかに示している。実際、この電子顕微鏡像によれば一定の曲率で上手にゼオライト結晶を包んでいる。この電子顕微鏡像ではMFIゼオライトの構造は見えない。ゼ

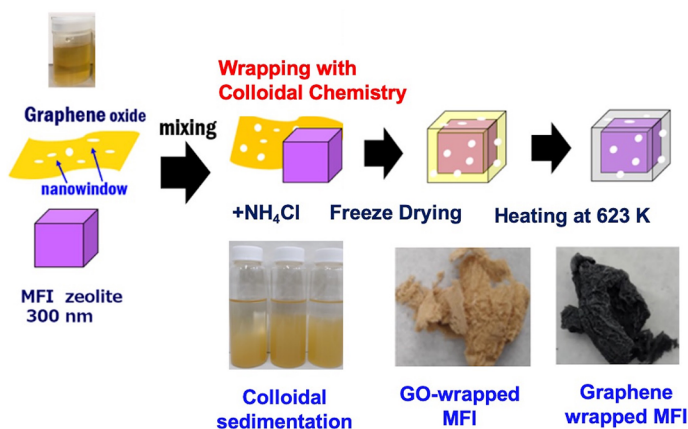


図1. グラフェン包接ゼオライト分離膜材料の作製の概略図.

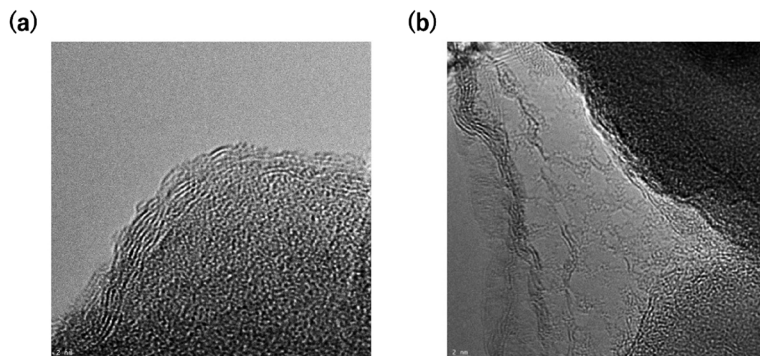


図2. グラフェン包接ゼオライト粒子の透過電子顕微鏡像.

オライト結晶の全面をグラフェンが覆っているためである。この場合のグラフェンはGOを熱還元した構造体なので、欠陥の多いグラフェンである。図2(b)はしばしば観察できる電子顕微鏡像で、極めて薄いグラフェン層が包接ゼオライトからはみ出ている。この余剰のグラフェンの役割は、グラフェン包接ゼオライト粒子同士をつなげる働きがある。このグラフェンにあるナノ窓のサイズは約 7 nm^2 程度の面積を有しているために、水素、窒素、メタン、二酸化炭素などの気体分子はナノ窓を自由に透過できる。このために、グラフェン包接ゼオライト分離膜の分離能は、このナノ窓によるわけではない。図3には小さなナノ窓のモデル図を示す。このナノ窓枠は、XPSによる官能基分析によると、炭素-水素結合、ヒドロキシ基、カルボニル基などから構成されている。ナノ窓は上記の気体分子より大きいので、ナノ窓自身による分離はほとんど起こらない。しかし、

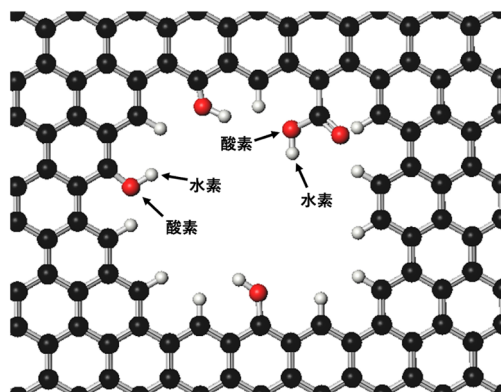


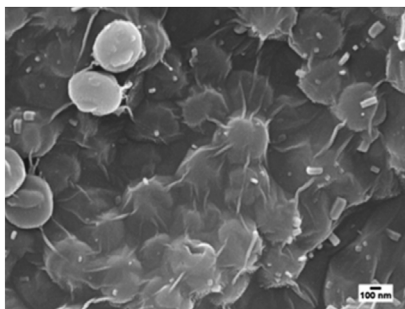
図3. ナノ窓のモデル.

官能基の作る局所電場が 10^9 V/m と大きく⁵⁾、後に触れるが四重極子モーメントを持つ窒素や二酸化炭素は優先吸着されるので、それらの分離には関係する。

図4にはグラフェン包接ゼオライト粒子を917 MPaで圧縮して作製した分離膜のSEM像を示す。ここでは参照のために包接していないゼオライト粒子を同じ圧力で圧縮して得た試料のSEM像も示す。これによるとグラフェン包接ゼオライト粒子の圧縮膜では、図2で見られた余剰のグラフェンがグラフェン包接ゼオライト粒子を互いにリンクして連続構造体を形成していることがわかる。一方、グラフェン包接をしていないゼオライト粒子の場合には、粒子間に明らかに100 nm以上の空隙が多数ある。もともと、グラフェン間の分散相互作用は重量当たりで、物質中で最大であり、いわば自己接着性があると言える。そのために、グラフェンで包接すると、ゼオライト粒子の大きさよりはるかに大きなシームレスな連続体を形成できる。このシームレスな構造体の形成が優れた分離膜には必須の要件である。

このように作製したシームレスなグラフェン包接ゼオライトの成形体がどうして気体分離を生ずるのかを考える必要がある。図5に水素とメタン透過におけるモデル構造を示す。作製したグラフェン包接ゼオライト分離膜では図2に見るように、多層のグラフェンがゼオライト結晶を包接している。しかし、ここでは分離機能を担う構造を明瞭に示すために、グラフェンは1層だけとしてあり、図中では黒丸で表し、ナノ窓は黒丸の欠損部位で表現してある。ここではMFIゼオライトの(100)面の表面構造

(a)



(b)

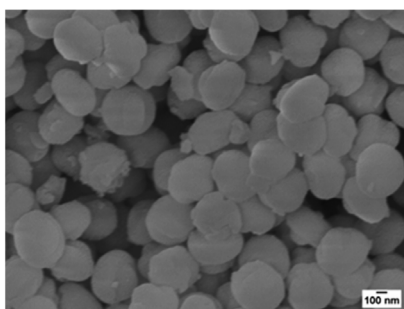


図4. グラフェン包接ゼオライト (a) とゼオライトのみ (b) を加圧圧縮した成形試料のSEM像.

をモデルとして用いている。ゼオライト表面とグラフェン面は理想的には原子間力の平衡位置で接していると想定している。このために、グラフェンとゼオライト面がコンタクトしているサイトは水素でさえ透過できない。しかし、(100)面は当然ながら凹凸のある表面構造を有しており、その表面凹凸構造が気体分子篩性を生ずるナノチャンネルを形成できる。水素とメタン共にナノ窓を透過できるが、ゼオライト結晶の表面構造の窪み構造に到達するには水素が圧倒的に有利である。このようにグラフェン包接ゼオライト分離膜の分離機能は、グラフェンとゼオライト表面構造間のナノ構造チャンネルに由来する。グラフェンが多層の場合でも、分離能はこのグラフェンとゼオライト表面間のナノチャンネルによると思われる。実際に、この界面ナノチャンネルが気体分離機能を示すかを、分子動力学シミュレーション

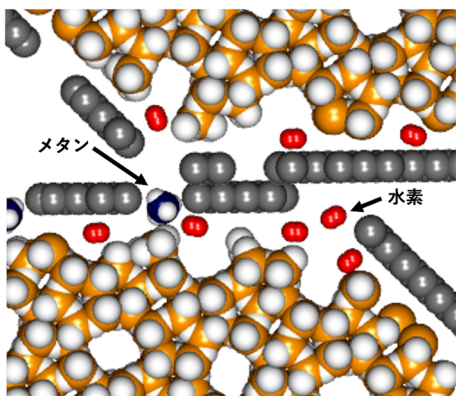


図5. グラフェン包接ゼオライト分離膜の分子透過のマイクロ構造モデル。

により検討している。図6は水素とメタンの透過性が明らかに異なることを示している。この構造モデルでは(100)と(010)面を有するロッド状のMFIゼオライトを、単層グラフェンが原子間力で平衡位置にあるように包接している(図6(a))。単層グラフェンの覆いは左端と右端にナノ窓を有しており、気体は左から右に透過するようにしてある。このようにしてゼオライトの結晶面がどのように分離に関与するかを見ることができる。また、気体がどのような経路で透過するかを知ることができる。図6(b)は水素とメタンの透過経路であり、グラフェンとゼオライト結晶面間のナノチャンネルの透過性を理解できる。水素は上端と下端でも連続的な透過経路が見られ、MFI(001)面とグラフェン間の界面チャンネルが透過経路になっていることがわかる。一方、メタンはその界面チャンネルを透過できない。また、このモデル構造を水素とメタンが透過する時間を計算すると、水素がメタンより迅速に透過している結果を得ている。このように、水素とメタンの分離特性がゼオライト結晶とグラフェン界面空間のナノチャンネルに由来することが、分子動力学シミュレーションから示されている。分子動力学シミュレーションの系を、あえて現実の実験系に大ききスケールで外挿してみると、比較的合理的な結果を与えており、上述の分離機構をグラフェンで包接分離膜に適用できると考えてよい。

分離の機構は上述のように、ゼオライト結晶表面とグラフェン間の界面空間のナノチャンネルである。このモデルは分離機構を説明できるが、後に述べる

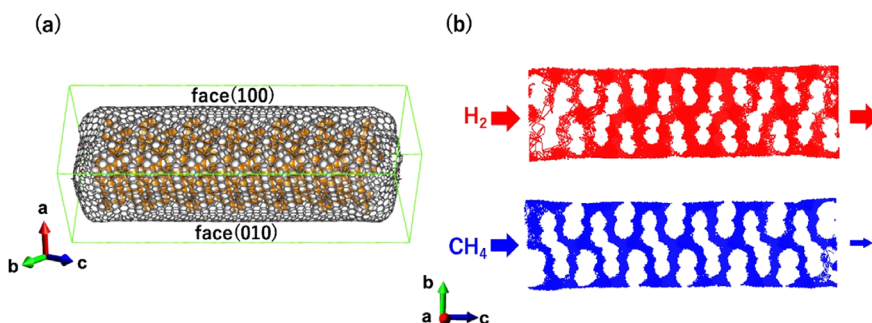


図6. (a) 四角柱状MFIゼオライトを単層グラフェンで包接したモデル分離構造。(100)と(010)のゼオライト結晶面をグラフェンが原子間力の平衡位置で接しているモデルである。左から水素とメタンが注入され、右側にできるよう左と右端にナノ窓がある。(b) グラフェンとMFI(001)面との界面空間における水素とメタンの透過に伴う透過経路。

グラフェン包接分離膜の高速透過性を説明できない。現在のところ300 nmサイズのゼオライトを用いると、リークなしで高い分離係数を維持できる分離膜の厚さは数百 μm でなければならない。それは図7に示すような、グラフェン包接ゼオライト粒子間の接触が面接触というより線接触に近く、線接触部分で分離機能を発揮していると思われる。粒子間を線接触状態でリークをなくすのに数百 μm の厚さが必要である。一方、線接触部分を気体が透過するには短時間で済み、かつ包接ゼオライト粒子間の空隙を気体分子は高速で移動できる。このために透過係数は異常に大きいと考えている。

以上のことから、グラフェン包接ゼオライト分離膜は、新しい分離膜材料を創製する指針を与える。つまり、グラフェンで包接する結晶を変えると表面構造が異なるために分離特性を制御できる可能性である。あるいは同じMFIゼオライトでも結晶の形状が異なると、グラフェンとコンタクトする主表面を変えることができ、分離特性を制御できる。ゼオライトについても数種類のゼオライトについて検討しているが、現在のところMFI型がグラフェン包接分離膜には適性があるようである。また、グラフェン包接ゼオライト分離膜の場合には、ゼオライトの細孔内の気体透過は10%以下と見積もられている。従って、包接される結晶は必ずしも細孔性結晶でなくてもよい。実際に細孔のないアバタイト結晶をグラフェンで包接すると、MFIゼオライトにはおよば

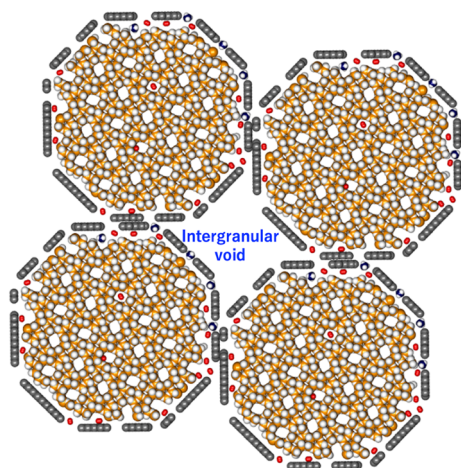


図7. グラフェン包接ゼオライト粒子の線接触と粒子間構造モデル。

ないが、相当に良い分離特性がみられている⁹⁾。

4. 気体分離特性

グラフェン包接分離膜の特長は分離速度が大変大きいところにある。高分子分離膜は極めて大きな分離係数を持つ膜が開発されているが、透過係数が極めて小さいことが多い。そのため大きな分離速度を得るために高压を印加する必要が生じ、ロバスト性を高めなければならず、かつ気体を加圧するエネルギーも必要になり、省エネルギー分離技術とするのに困難を伴う。このために、蒸留のような多大なエネルギーを消費する分離を高分子膜によって省エネルギー化するにはまだまだ課題が多いようである。本解説で紹介しているグラフェン包接ゼオライト分離膜は、従来の高分子分離膜の50倍以上の高速分離を有する。更に今後の検討課題ではあるが、400 μm 程度の現状の分離膜厚さを μm 程度に薄くできれば、速度は更に二桁大きくなり、省エネ分離技術として一層大きな希望が持てる。以下に水素・メタン、二酸化炭素・窒素および窒素・酸素の分離の例を述べる。

4.1 水素とメタンの分離

燃焼時に水蒸気のみを生成する理想的なクリーン燃料である水素は、主として高温で天然ガスと水蒸気と反応させて作られている。生成物の水素中に50%程度の未反応メタンが含まれているために、高効率・省エネルギーで分離する必要がある。現在この分離にはPSA吸着法が使われており、更なる省エネ分離の推進が望まれている。グラフェン包接ゼオライト分離膜は、図8のRobesonプロット¹⁰⁾にみるように、分離係数が245でありながら透過係数が 5.8×10^6 barrers ($1.3 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)と、従来の高分子分離膜の100倍以上の優れた分離性能を示す。Robesonプロット中のデータは水素およびメタンに対する理想分離特性値である。ちなみにRobesonプロット中の文献値も全て理想分離特性値である。このRobesonプロット作製に用いた文献は参考文献6に示されている。一方、MFIゼオライトの分離膜では分離係数が1.4であり、透過係数は包接分離膜のその0.03程度と小さい。このRobesonプロットでわかるようにグラフェン包接ゼオライト分離膜は他の分離膜に比べて際立って優れた分離特性を持っている。特に分離速度を表す透過係数が極め

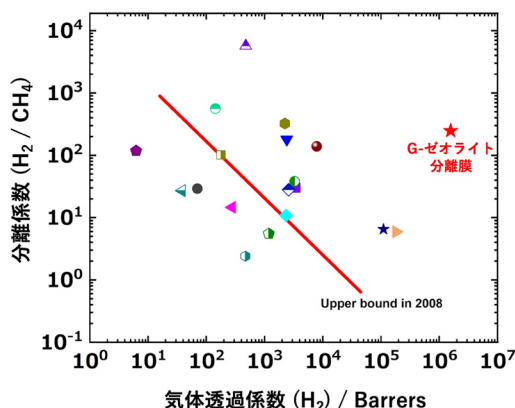


図8. グラフェン包接ゼオライト (G-ゼオライト) 分離膜を含む水素／メタンのRobesonプロット。

て大きいことがわかる。また、混合ガス状態の分離特性でも、分離係数は50まで低下するが、透過係数は僅かに減少するにすぎない。また、混合気体の分離特性は7日後も変化がない。グラフェン包接ゼオライト分離膜の水素とメタンの吸着等温線を測定すると、メタンのほうが水素よりも分離ナノチャネルに吸着できる。このために吸着しているメタンは水素の透過を阻害し、水素の透過係数を小さくする。一方、透過経路中のメタン濃度が増えてメタン圧力を高めたようになるので、メタンの透過には有利になりメタンの透過係数が増加する。このために水素対メタンの分離係数は低下する。このように混合気体の透過性には各気体のナノチャネルへの吸着性も関係してくる。

4.2 二酸化炭素と窒素の分離

全世界におけるカーボンニュートラルの動きのなかで、いかにして二酸化炭素を分離濃縮して有用化するかの研究開発が盛んに行われている。二酸化炭素が含まれる主たる対象は、一つは燃焼排ガス、もう一つは大気そのものである。燃焼排ガス中には大気中の約420 ppm二酸化炭素よりも高濃度の二酸化炭素が含まれているが、硫酸酸化物、窒素酸化物および水蒸気などが共存している。このため硫酸酸化物や窒素酸化物に対する選択性と耐性が必要となる。また、燃焼排ガスや大気からの二酸化炭素の分離を考えると分離膜には必ず水蒸気耐性がなければならない。グラフェン包接ゼオライト分離膜については、大気から、あるいは燃焼排ガスからの二酸化炭素を分離・濃縮するまでの検討をまだ実施してい

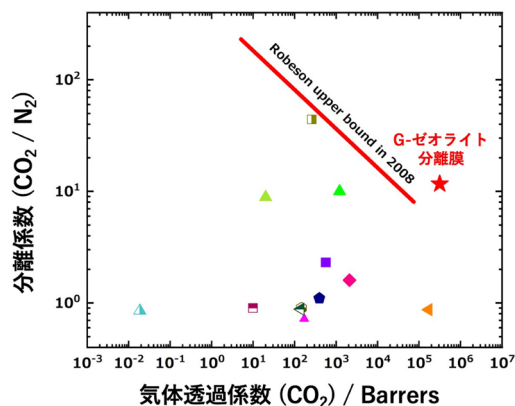


図9. グラフェン包接ゼオライト分離膜を含む二酸化炭素／窒素のRobesonプロット。

ない。しかしながら、理想分離特性は極めて優れている。4.1の場合と同様に、二酸化炭素と窒素に対するRobesonプロットを図9に示す⁶⁾。この場合は理想分離特性値のみの結果を示すが、グラフェン包接ゼオライト分離膜の分離特性値がRobesonプロットの上限線よりも上にある。二酸化炭素／窒素の分離係数が12と高く、透過係数も文献値の15倍以上である。実はここで示しているグラフェン包接ゼオライト分離膜の分離性能は、二酸化炭素分離能を高めるように最適化していない。今後の最適化の検討によって、図9に示されている分離特性をはるかに超えるグラフェン包接分離膜が開発されると期待してよい。

4.3 酸素と窒素の分離

現在、消費エネルギーが大きい深冷分離法と吸着法で高純度酸素が製造され、鉄鋼をはじめとした重要な基幹産業に使われている。しかし、産業で必要とされる酸素はかならずしも高純度である必要はなく、30～50%酸素濃度の富化酸素が望ましい場合も多い。特に、医療用あるいは工業炉の燃焼効率改善などには、富化酸素が望ましい。現状で富化酸素を得ようとする、高純度酸素を希釈しなければならず、高純度酸素よりもコスト高となり、富化酸素を簡便に利用できる状況ではない。一部でPSA吸着法による富化酸素製造装置が市販されているが、更に小型でオンサイト性に優れた装置が望まれている。空気分離が分離膜によってできると、富化酸素製造が低コスト化かつオンサイト化して、医療用から各種産業分野の広い範囲で、富化酸素が使われるようになる。これにより甚大な二酸化炭素排出削減

にも寄与できる。前述のようにグラフェン包接ゼオライト分離膜は透過係数が大きく、省エネルギー技術としての要件を備え、かつハンディタイプから工業用までの富化酸素製造への適性を有する。このような観点から、酸素と窒素分離用のグラフェン包接ゼオライト分離膜の開発を行っている。これまでのところ、従来の分離膜と異なり、グラフェン包接ゼオライト分離膜は窒素選択性であり、透過係数もこれまでの分離膜より二桁以上大きい。図10には窒素／酸素に対するRobesonプロットを示す¹¹⁾。多くの高分子膜は酸素選択性なので、文献値は分離係数が1以下となっている。これまでのところグラフェン包接ゼオライト分離膜の膜サイズが5 mmであると、3～4の窒素／酸素の分離係数が得られている。窒素選択性分離膜は、圧力の高い酸素を作ることができるというメリットがある。ただ、グラフェン包接ゼオライト分離膜の作製法によっては、酸素選択性の発現も可能とみられる知見も得られている。

グラフェン包接ゼオライト分離膜を実際に应用するには、膜の大型化が求められる。上記のRobesonプロットのデータは5 mm直径の円盤状分離膜についての検討結果であり、透過係数が大きくても透過絶対量は極めて小さい。医療用への応用にしても、3 L/minの30%富化酸素供給が必要であり、膜を大きくする必要がある。膜の大型化については、目途がつつつつあるが、膜の強靱化も必要である。

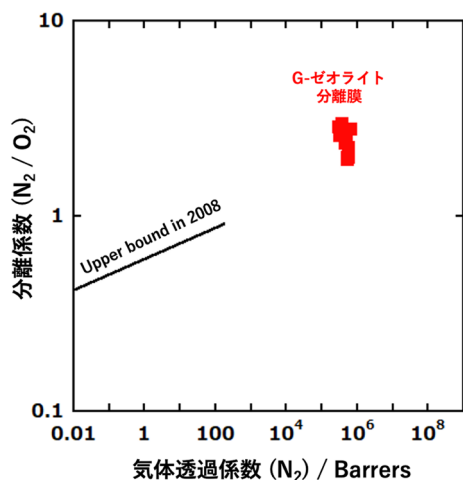


図10. グラフェン包接ゼオライト分離膜を含む窒素／酸素のRobesonプロット。

5. まとめ

分離速度を大きくするための高圧印加のエネルギーを大幅に節減できる、従来の分離膜に比べて50倍以上の高速分離性を有するグラフェン包接ゼオライト分離膜の作製法、分離原理、分離特性について述べた。このグラフェン包接ゼオライト分離膜は、革新的な省エネルギー分離技術として、空気分離、水素分離、二酸化炭素濃縮およびヘルスケアなどへの応用が期待されている。本分離膜の応用性を高めるには、膜の強靱化および大型化などの開発研究が求められる。しかし、この包接分離膜は世にでたばかりであるために、基礎学理上も新たな展開が期待できる。本稿ではゼオライトについてはMFIについての結果を述べてきたが、高い分離係数は包接に用いるグラフェンとゼオライト結晶面の構造によるので、分離対象に応じて最適のゼオライトを設計的に探索すると新たな発展があるであろう。大きな透過係数はグラフェン包接粒子間の空隙構造に依存するので、ゼオライト結晶の表面構造だけでなく、結晶の形状とサイズも重要因子である。また、本稿では、ゼオライト結晶を一つずつグラフェンで包接してグラフェン包接ゼオライト粒子を作成し、それら粒子を加圧成型して分離膜とする方法を示した。しかし、グラフェンとゼオライト表面の界面空間の創製法には他のルートもある。ゼオライトの専門的な視点の注入によって、更に優れた分離特性を有するグラフェン包接ゼオライト分離膜の創出が期待される。

謝辞

ここで紹介した研究は、JST-CREST(超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製)、JST-OPERA(JPMJOP1722)、2021-2022年度「NEDO先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導研究プログラム／革新的ハイブリッド分離膜と酸素富化プロセスの開発」P14004 NEDO、およびタカギ研究助成などの支援によってなされた。また、ここで紹介した水素／メタンおよび二酸化炭素／窒素の気体分離特性結果は早稲田大学酒井求博士と松方正彦教授によるものであり、参考文献6に既に報告されている。

参考文献

- 1) D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature*, **532**, 435 (2016).

- 2) Q. Qian, P. A. Asinger, M. J. Lee, G. Han, K. Mizrahi Rodriguez, S. Lin, F. M. Benedetti, A. X. Wu, W. S. Chi, Z. P. Smith, *Chem. Rev.*, **120**, 8161 (2020).
- 3) M. Sakai, N. Fujimaki, Y. Sasaki, N. Yasuda, M. Seshimo, M. Matsukata, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 24086 (2020).
- 4) K. Varoon, X. Zhang, B. Elyassi, D. D. Brewer, M. Gettel, S. Kumar, J. A. Lee, S. Maheshwari, A. Mittal, C.-Y. Sung, M. Cococcioni, L. F. Francis, A. V. McCormick, K. A. Mkhoyan, M. Tsapatsis, *Science*, **334**, 72 (2011).
- 5) F. Vallejos-Burgos, F.-X. Coudert, K. Kaneko, *Nat. Commun.*, **9**, 1812 (2018).
- 6) R. Kukobat, M. Sakai, H. Tanaka, H. Otsuka, F. Vallejos-Burgos, C. Lastoskie, M. Matsukata, Y. Sasaki, K. Yoshida, T. Hayashi, K. Kaneko, *Sci. Adv.*, **8**, eabl3521 (2022).
- 7) A. M. Dimiev, S. Eigler, *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Milton, QLD, Australia (2017).
- 8) H. Otsuka, K. Urita, N. Honma, Y. Amako, R. Kukobat, J. Ukai, I. Moriguchi, K. Kaneko, *Carbon* 2022, C2022-119 (2022).
- 9) R. Kukobat, M. Sakai, A. Furuse, H. Otsuka, H. Tanaka, T. Hayashi, M. Matsukata, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 3653 (2022).
- 10) L. M. Robeson, *J. Memb. Sci.*, **320**, 390 (2008).
- 11) 大塚隼人, 本間信孝, 鶴飼順三, 金子克美, 化学工学会第88年会, D208 (2023).

Ultra-fast Permeable Graphene-wrapped Zeolite Membranes for Energy-saving Separation

Katsumi Kaneko*, Yuma Kawamata**, Ayumi Furuse*,
Hayato Otsuka* and Radovan Kukobat***

*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University

**Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University

***Department of Chemical Engineering and Technology, Faculty of Technology, University of Banja Luka

This article describes preparation method and gas separation characteristics of innovative graphene-wrapped zeolite (G-zeolite) membranes. The G-zeolite particles are prepared by heating of graphene oxide-wrapped zeolites at 623 K in Ar. The compression of the G-zeolite particles with 920 MPa provides the crack-free membrane of 5 mm in diameter. The interfacial nanochannels between graphene-sheets and zeolite crystal surfaces can induce quite high separation factors. The G-zeolite membrane has intergranular voids of 100 nm in size which lead to the unusually large permeability constant. The G-zeolite membrane shows excellent separation characteristics for hydrogen against methane that the ideal separation factor is 245 and the permeability constant is 5.8×10^6 barrers ($1.3 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). This permeability is more than 100 times larger than those of previously published membranes. The Robeson plot for H₂ against CH₄ clearly shows the superiority of the G-zeolite membrane. The separation mechanism through interfacial nanochannels between the graphene-zeolite surfaces is supported by molecular dynamics study using a graphene-wrapped rod-like MFI zeolite crystal of (100) and (010) crystal faces. Here, the graphene-wrapping the zeolite rod has two nanowindows for entrance and exit for gas. The trajectory analysis from the entrance nanowindow to the exit one shows the marked separation function due to interfacial channels between the graphene and (100) MFI crystal surface. The G-zeolite membrane exhibits the best separation characteristics even for CO₂ against N₂ of the published data. Also the G-zeolite membrane has novel N₂ selective separation property against O₂ (N₂/O₂: 3–4) with unusually large permeability constant being 100 times-larger than the membranes published.

Key words: high permeance membrane, graphene, zeolite, graphene oxide, separation performance

《 解 説 》

固体 ^{13}C NMRによるMOF中の
 CO_2 吸着・拡散ダイナミクスの解析

栗原拓也

近年、MOFをはじめとした多孔性材料を用いた、温室効果ガスである CO_2 の分離・回収の研究が盛んに進められている。 CO_2 吸着材料の実用化においては、より機能性の優れた材料の開発や実際に使用される環境を想定した応用研究に加え、 CO_2 の吸着・拡散が材料中でどのように生じ、それがどうガス分離につながるのかを理解することを通じて、構造設計の指針や適切な使用条件を明らかにすることも重要である。本稿では、分子運動の解析を得意とする分光法である固体NMRを用いた、MOF中における CO_2 の吸着・拡散ダイナミクスの解析について解説する。はじめに、 CO_2 のダイナミクス解析の基礎となる固体 ^{13}C NMR法の理論的背景および分子運動の測定法について、できるだけMOFに限定せず多孔性材料全般に通じるよう説明する。次にそれらを踏まえ、実際にMOF中に吸着した CO_2 の運動状態を解析した例を紹介する。

キーワード：固体 ^{13}C NMR, CO_2 , 金属-有機構造体, 分子運動, 吸着, 拡散

1. 序論

温室効果ガスの一種である CO_2 の排出量削減は、現代社会の大きな課題の一つである。また、近年ではカーボンニュートラルの実現に向けて CO_2 の回収、再利用への関心が高まりつつあり、それに伴い、多孔性材料を用いた CO_2 の分離に関する研究が注目されている。具体的には、ゼオライトや金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework; MOF, もしくは Porous Coordination Polymer; PCP) をはじめとした様々な多孔性材料を対象として、高い CO_2 吸着能を持つ構造の開発が行われ、そのガス吸着特性に応じて圧力スイング法やガス透過法など様々な手法による CO_2 分離への応用が検討されている。

こうした材料開発～応用の研究プロセスにおいては、 CO_2 の吸着状態の解析を通じて、材料が高い（もしくは低い） CO_2 吸着・分離能を示すメカニズムを明らかにし、その結果を材料設計へとフィードバックしたり、その材料を利用すべき環境や条件を把握

したりすることが重要となる。材料中の CO_2 吸着状態を解析する主な手法としては、X線回折法 (X-ray diffraction; XRD) および中性子回折法が挙げられる。これらの手法は吸着した CO_2 も含めた結晶構造を明らかにできるため、材料中の吸着サイトや CO_2 の吸着状態を解析する上で有効である¹⁻⁵⁾。加えて、赤外分光法や計算科学手法などを用いた解析も、時にX線・中性子回折と組み合わせつつ行われている⁶⁻¹⁰⁾。また拡散係数の測定には、中性子準弾性散乱法などが用いられている¹¹⁻¹⁴⁾。そして、 CO_2 の吸着・拡散挙動を調べるにあたっては、分子運動の解析を得意とする固体核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance; NMR) 分光法が強力なツールとなる^{15, 16)}。X線・中性子回折法が静的・平均的な CO_2 の吸着状態を明らかにするのに対し、固体NMRは、動的な吸着状態を詳細に観測できることが大きな特徴である。しかしながら、固体NMRが CO_2 吸着状態の有効な解析手法であることは、あまり一般に認知されていないのが現状であろう。そこで本稿では、固体 ^{13}C NMRによる材料の細孔中に吸着した CO_2 のダイナミクス解析について、その原理と方法について解説するとともに、盛んに研究される多孔性材料の一つであるMOFを対象とした実際の研究例を紹介する。

受理日：2023年7月27日

金沢大学理工研究域物質化学系

〒920-1192 石川県金沢市角間町自然科学5号館

E-mail: kurihara@se.kanazawa-u.ac.jp

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

2. 固体NMRによるCO₂の分子運動の測定・解析法

細孔内におけるCO₂の分子運動は、主に①吸着サイトにおけるローカルな運動、②細孔内の拡散運動、の二つに分けられる。前者は具体的に、吸着サイト上における異方的な回転運動、および吸着サイト間のホッピング運動が存在する。これらの運動にはMOF-CO₂間やCO₂-CO₂間の相互作用、また細孔内の構造が反映され、吸着メカニズムに関する情報を我々に与える。一方、後者の細孔内拡散は吸着サイト間のホッピング運動が長距離にわたって生じたものと解釈することができる。その拡散係数はやはり吸着の強さや細孔径などと強く相関し、ガス透過分離法においては分離能を左右するパラメーターとなる。本章では、こうしたCO₂の運動を固体¹³C NMRによってどのように観測するのかについて説明する。

2.1 固体¹³C NMR測定の基礎

2.1.1 化学シフト相互作用

NMRは、静磁場中において原子核のスピンを観測する分光法である。核スピンは磁場中において、ゼーマン相互作用によってエネルギー状態の縮退が解けて分裂が生じ、その分裂幅に相当するエネルギーを信号として観測する。実際にはゼーマン相互作用以外にも、核スピンの周囲の環境によって大きさが変わる相互作用がいくつか存在し、これらがNMR信号に構造の情報を反映したピーク位置や線形を与える。固体¹³C NMRの場合、信号の位置や線形を主に決めるのは、核スピンの周りの電子が作る磁場との相互作用である化学シフト相互作用である。この化学シフト相互作用は、等方的な成分と異方性を持った成分から構成される。前者は等方化学シフトと呼ばれ、信号の現れる位置を決定する。一方、後者は化学シフト異方性 (Chemical Shift Anisotropy; CSA) と呼ばれ、NMRマグネットの静磁場に対する分子の向きによってその大きさが変化する。溶液NMRの場合は溶媒中のランダムな分子運動で後者が平均化され、前者によってピークの位置のみが与えられる。一方、固体の粉末試料では分子・結晶が磁場に対して様々な方向を向くため、その方向に応じた様々な位置に信号が現れる。結果として、スペクトルにはそれらをすべて合算した広幅な信号が観測され、これは粉末パターンと呼ばれる。

NMRの核スピン相互作用の大きさはテンソル量として表され、相互作用テンソルの主軸座標系においては、3×3の対角行列の対角成分に現れる三つの主値によってその大きさが決定づけられる。化学シフト相互作用では三つの主値 (δ_{XX} , δ_{YY} , δ_{ZZ}) によって、等方化学シフト値 δ_{iso} 、CSAの大きさ δ_{aniso} 、および異方性の軸対称性を表す非対称性パラメーター η が $|\delta_{ZZ} - \delta_{\text{iso}}| \geq |\delta_{XX} - \delta_{\text{iso}}| \geq |\delta_{YY} - \delta_{\text{iso}}|$ の条件の下、次のように定義される。

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\delta_{XX} + \delta_{YY} + \delta_{ZZ}), \quad \delta_{\text{aniso}} = \delta_{ZZ} - \delta_{\text{iso}},$$

$$\eta = \frac{\delta_{YY} - \delta_{XX}}{\delta_{\text{aniso}}} \quad (1)$$

これらはスペクトルにおいて、図1aに示ような特徴的な線形を与える。¹³C核の場合、有機分子では主に結合する原子の種類によって¹³C核を取り巻く電子雲の形状や密度が変化するために、化学シフトテンソルの主値が変化する。例えば水素三つと結合したメチル基と酸素二つと結合したカルボキシ基では、等方化学シフト値およびCSAパラメーターはともに異なる値を示し、その結果スペクトル上において異なるピーク位置および粉末パターンの形状

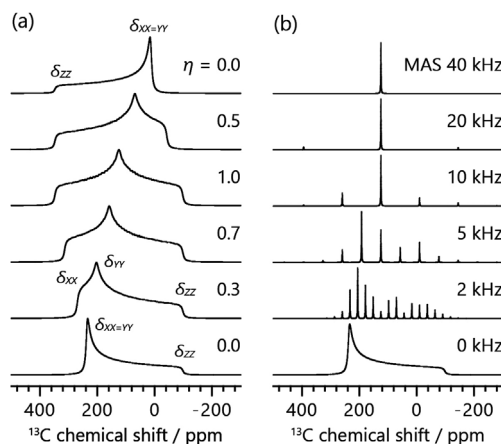


図1. (a) 化学シフト異方性 (CSA) の影響を受けた粉末試料のNMR信号 (粉末パターン). $\delta_{\text{iso}} = 125$ ppm および $|\delta_{\text{aniso}}| = 223$ ppm とし、いくつかの η の値に対しスペクトルを計算した. 化学シフトテンソルの主値 (δ_{XX} , δ_{YY} , δ_{ZZ}) を対応する粉末パターンの角および肩の位置に示している. (b) マジック角回転 (MAS) 下におけるNMRスペクトル. $\delta_{\text{iso}} = 125$ ppm, $\delta_{\text{aniso}} = -223$ ppm, $\eta = 0$ とし、MAS速度を変えながら計算した.

を与える¹⁷⁾。特にピーク位置については、官能基や化学種によってスペクトル上のどの範囲に信号が現れるかが大方決まっており、構造解析を行う上での重要な情報となっている。

補足として、CSAパラメーターには上述のものとは異なる定義もあるため、文献などを参照する際は注意が必要である。また、NMRでは相互作用の大きさが周波数単位で表されるが、化学シフト相互作用の大きさは静磁場の強さに比例して変化する。そのため、数値を磁場強度に依存せずに取り扱えるよう、化学シフト相互作用の大きさは基準物質のピーク位置で決められた共鳴周波数で割って得られるppm単位の相対的な値によって示される。

2.1.2 マジック角回転法

固体粉末試料の広幅な信号に対し、異方性相互作用を平均化し信号を先鋭化する手法としては、試料管を静磁場に対して54.7°傾けた状態で高速回転するマジック角回転法(Magic Angle Spinning; MAS)が用いられる。MAS法は現代の固体高分解能NMRにおける重要なテクニックの一つであり、専用のMAS NMRプローブおよび回転試料管とともに一般に広く使用されている。図1bに示すように、CSAによる信号の線幅より十分に速いMAS速度を用いれば、異方性を消去し、溶液NMRのような等方化学シフトのみによる細い信号を得ることができる。MAS速度の周波数が線幅よりも小さい場合、等方化学シフトによるピークに加え、MAS周波数に応じた位置にスピニングサイドバンドと呼ばれるサブピークが現れ、結果としてスパイク状の信号を得る。このサイドバンド信号の強度比は、静止試料の粉末パターンの線形と同様、CSAの大きさに応じて変化する。したがって、サイドバンドパターンからCSAパラメーターを抽出することが可能である。

2.2 CO₂のローカル運動の測定・解析

2.2.1 化学シフト異方性による線形の解析

CO₂は常温常圧で気体であるため、その¹³C信号は、CSAがランダムな分子運動で平均化された等方化学シフトのみによるシャープなピークとなる。一方、195 K以下における固体状態ではCSAによる粉末パターンが観測され、そのパラメーターは $\delta_{\text{aniso}} = -223$ ppm, $\eta = 0$ と報告されている¹⁸⁾。吸着状態においては、吸着サイトとの相互作用や細孔内の立体障害を受けて分子運動が異方的に制限され、¹³C信

号は気体分子でありながらCSAの影響を受けた粉末パターンとなる。この線形を解析することにより、細孔中のCO₂の動的な吸着状態を明らかにすることができる。CO₂は吸着サイト上において一軸回転運動を行うことが知られ、運動速度を10⁶ Hz以上と仮定したとき、回転軸に対する傾きの角度 θ に応じて見かけのCSAの大きさ δ'_{aniso} が次式のようにスケールされる。

$$\delta'_{\text{aniso}} = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)\delta_{\text{aniso}}^0 \quad (2)$$

δ_{aniso}^0 は先述の固体のCO₂のCSA値である。室温付近およびより高温においては、運動速度は10⁶ Hz以上としてほぼ問題ないであろう。 θ の値に応じた粉末パターンの変化の様子を図2aに例示した。式(2)を用いることで、吸着したCO₂の粉末パターンの線形より得られるCSAの大きさ δ'_{aniso} より、回転運動の傾きの角度 θ を明らかにできる。また2.1.2で述べたように、遅いMAS速度の下で現れるサイドバンドパターンからも δ'_{aniso} 、そして θ を得ることが可能である。 δ'_{aniso} を得るための線形解析は、測定データに対するピークフィッティングにより可能である。これには固体NMRスペクトルの解析に対応した専用のソフトウェアが必要であり、筆者はフリーソフ

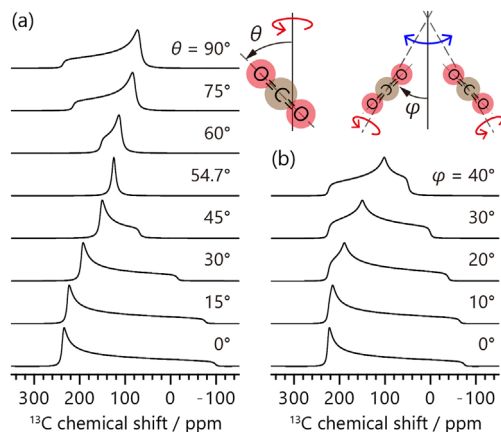


図2. (a) 様々な傾き角 θ にて一軸回転運動を行うCO₂、および(b) 回転軸の向きの変化を伴う $\theta = 15^\circ$ の一軸回転運動を行うCO₂の¹³C CSAによる粉末パターン。 $\delta_{\text{iso}} = 125$ ppm, $\delta_{\text{aniso}} = -223$ ppm, $\eta = 0$ とし、また後者は回転軸の向き ϕ で定義される2つのサイト間のホッピングを想定してスペクトルを計算した。

トである $\text{ssNaKe}^{19)}$ を利用している。もしくは、スペクトルシミュレーションによる解析も可能である。この場合は δ_{aniso} を得るのではなく、 θ の値を変えながらスペクトルを計算し、実験結果を再現する θ を直接探す作業になる。図2aは実際に固体 CO_2 のCSA値(−223 ppm)を用いて様々な θ における回転運動下のスペクトルを計算することで得ている。これもやはり専用のソフトウェアが必要であり、フリーソフトであればMATLAB上で動作するEXPRESS²⁰⁾が使用可能である。

先述の通り、 CO_2 は回転運動に加えて、吸着サイト間をホッピング運動している。このホッピングに伴って結晶構造中における回転運動の軸の向きが変化する場合、回転軸に対する傾き θ に加えて、回転軸の角度変化の影響も粉末パターンに現れる。その結果、信号は非対称性パラメーター $\eta \neq 0$ の粉末パターンのような線形となる。一例を図2bに示した。このような場合、フィッティングで得られる見かけのCSAパラメーターから θ および回転軸の角度変化の大きさを求めることはできず、分子運動を考慮したスペクトルシミュレーションによる解析が必要となる。

なお、本稿では化学シフト相互作用のみによって線形が決まる場合を取り扱うが、吸着サイト付近に常磁性を持つ原子がある場合、その電子スピンと ^{13}C 核との相互作用によっても信号の位置や線形が変化するため、解析が煩雑になる。そのためMOFでは、 Zn^{2+} など反磁性金属イオンからなる構造に対してNMR測定・解析が行われる場合が多い。

2.2.2 等方化学シフト値を用いた解析

細孔表面に物理吸着した CO_2 は、吸着サイトとの静電的相互作用によって ^{13}C 信号の等方化学シフト値に変化が生じ、そのピーク位置は気体状態と比べてわずかに低周波数(低ppm)側にシフトすることが知られている。気体のピーク位置が125 ppm程度である場合、吸着した CO_2 の等方化学シフトによるピークの観測範囲は、おおよそ122–125 ppmである。等方化学シフト値は、静止試料の広幅な粉末パターンを解析するより、MASで先鋭化した信号から直接取得する方が高精度に得られやすい。ピークの位置は吸着サイトとの相互作用の強さにある程度依存すると考えられるが、MOFにおいては両者の関係性を系統的に調べ、ピーク位置から相互作用の

強さを議論した報告例はなく、等方化学シフトの値そのものから吸着状態を評価することは現状難しい。あるいは、量子化学計算による化学シフトの予測と組み合わせることが有効かもしれない。なお、溶液 ^{13}C NMRでは一般に標準物質であるテトラメチルシランの信号をスペクトルの0 ppmと定めるが、固体 ^{13}C NMRではアダマンタンやグリシンなどの2次標準物質を用いて化学シフト値を校正することが多い。どの2次標準物質のどのピークをテトラメチルシランに対して何ppmと設定するかは文献によって少しずつ差があるため、化学シフト値の校正や文献との比較を行う際は注意を要する。また試料中に常磁性原子が存在する場合、先述の常磁性相互作用によって吸着した CO_2 のピークが気体より高周波数側にシフトしうするため、こちらも注意が必要である^{21, 22)}。

細孔中に異なる複数の吸着サイトが存在し、 CO_2 がそれらの間をNMRの信号観測の時間スケール(^{13}C MAS NMRの場合ms程度)より十分速く行き来している場合、ピークはそれぞれの吸着サイトに対応した位置ではなく、それらを平均化した位置に観測される。この平均的なピーク位置は、各吸着サイトへの吸着量の比で重みづけされる。そのため、吸着等温線を参考にいくつかの圧力で測定を行うことで、ピーク位置の圧力依存性より複数ある吸着サイトがどう埋まっていくのかを解析することができる。

2.2.3 スピン-格子緩和時間を用いた解析

試料を静磁場中に入れた直後やNMR信号の観測直後から磁化、つまりNMR信号が熱平衡状態へと向かう過程はスピン-格子緩和と呼ばれる。磁化 M が熱平衡状態 M_0 に向かって回復する様子は、時定数 T_1 を用いて

$$M(t) = M_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right\} \quad (3)$$

と記述される。実験的には主に飽和回復法や反転回復法によって測定され、これらは現代のNMR分光計には標準的に備わっている測定法である。NMRの緩和は核スピン相互作用によって核が感じる局所磁場が分子運動で揺らぐことによって生じ、局所磁場の揺らぎの速度、すなわち運動の速度に応じて緩和時間は変化する。そのため、試料温度を変化させ

分子運動の速度を変えながら緩和時間測定を行い、得られた T_1 の温度依存性を解析することでその運動性を調べることができる。CO₂ の ¹³C 核では化学シフト相互作用が緩和に寄与し、緩和速度 $1/T_1^{\text{CSA}}$ は BPP 式と呼ばれる次の式で表される²³⁾。

$$\frac{1}{T_1^{\text{CSA}}} = C \frac{\tau_c}{1 + \omega_{0c}^2 \tau_c^2} \quad (4)$$

C は CSA の大きさと運動モードに依存した定数、 ω_{0c} は ¹³C 核の共鳴周波数であり使用する NMR 装置の磁場強度による。 τ_c は運動の相関時間、つまり運動速度の逆数であり、大抵アレニウス式 $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ で記述される。式 (4) は温度の逆数に対して図 3 のような曲線となり、実験で得た T_1 に対して C , τ_0 , E_a を変数としてフィッティングを行い解析する。これより、運動の活性化エネルギー E_a と運動速度 $1/\tau_c$ が求められる。詳細は説明しないが、 C から運動モードを解析することも可能である。なお、 T_1 の値は $\omega_{0c}\tau_c \sim 1$ において図 3 の T_1 曲線の特徴づける極小値を取るが、運動の速度や実験条件によっては極小値を観測できないことがある。この場合、式 (4) を解析に使うことは難しいが、運動の速度 $1/\tau_c$ が共鳴周波数 ω_{0c} より十分遅い領域では、 $\omega_{0c}\tau_c \gg 1$ より式 (4) を近似した

$$\frac{1}{T_1^{\text{CSA}}} \sim \frac{C}{\omega_{0c}^2} \tau_c^{-1} \quad (5)$$

逆に運動が共鳴周波数 ω_{0c} より十分速い領域では、 $\omega_{0c}\tau_c \ll 1$ より

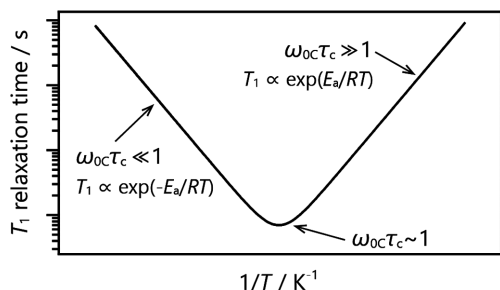


図 3. スピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性の log プロット。曲線の極小値より低温側および高温側は単一の指数関数に近似でき、その傾きは活性化エネルギー E_a に相当する。

$$\frac{1}{T_1^{\text{CSA}}} \sim C \tau_c \quad (6)$$

によって解析を行うことができる。ただしこれらの式によるフィッティングでは、 C と τ_0 はそれらの積としてしか得られず、したがって明らかになるのは E_a のみである。

MOF のように細孔中に水素原子が多く存在する場合、その ¹H 核と CO₂ の ¹³C 核との間に、大きさが核間距離に依存する双極子相互作用が働く。化学シフト相互作用と同様に双極子相互作用も緩和に影響し、その緩和速度 $1/T_1^{\text{dip}}$ は

$$\frac{1}{T_1^{\text{dip}}} = D \left\{ \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{0H} - \omega_{0C})^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_{0C}^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_{0H} + \omega_{0C})^2 \tau_c^2} \right\} \quad (7)$$

と与えられる²³⁾。 D は双極子相互作用の大きさと CO₂ の運動性に依存し、 ω_{0H} は ¹H 核の共鳴周波数である。また CO₂ の ¹³C 核の T_1 は、これら二つの相互作用による緩和速度の和 $(1/T_1^{\text{CSA}}) + (1/T_1^{\text{dip}})$ で与えられる。なお、 T_1 の極小が観測できない場合は、双極子相互作用の寄与の有無にかかわらず、やはり式 (5, 6) の近似式で解析することになる。

2.3 CO₂ の拡散運動の測定・解析

2.3.1 拡散 NMR 法

CO₂ を含む様々なガス分子やイオン、溶液中の分子などの拡散係数が拡散 NMR 法によって測定されている。測定は、NMR マグネットの静磁場に磁場勾配を生じさせて行われる。スペクトルにおける NMR 信号の位置を主に決めるゼーマン相互作用および化学シフト相互作用の大きさは、磁場強度に比例する。そのため、磁場勾配があると試料位置によって磁場強度が変化し、それに応じて信号の位置に違いが生じる。試料中で分子やイオンが動き回る場合、移動距離に応じて信号の位置が変化するので、これを利用することで拡散係数を解析することができる。非常に強力な測定法だが、磁場勾配をかけられる専用の NMR プローブおよび磁場勾配パルスを用いた特殊な測定シーケンスが必要となる。測定・解析法の詳しい説明はここでは割愛するが、詳細を知りたい場合は例えば「竹腰清乃理著：磁気

共鳴-NMR—核スピンの分光学—」の10.6節に測定法についてコンパクトにわかりやすく書かれている。また、筑波大学の早水先生が<https://diffusion-nmr.jp/>にて主にLiイオンの拡散NMR測定に関する詳細な解説を公開されており、こちらも非常に参考になるであろう。ちなみにMOF細孔中におけるCO₂の拡散係数は、細孔の構造に依存するものの、一般的には10⁻⁸–10⁻¹⁰ m²/s程度と拡散NMR法により測定されている^{24–29)}。

2.3.2 交差分極法

交差分極法 (Cross Polarization; CP) は、核スピンの間の双極子相互作用を利用してある核から別の核に磁化を移動し観測する方法である。固体の有機物の¹³C測定においては、周囲に多く存在し測定感度のよい¹H核から磁化を移すことで、¹³C核の信号強度を増幅し、測定効率を大幅に向上できる。そのため、MAS法とともに現代の固体NMRの重要なテクニックの一つとなっている。緩和の項で説明したように、MOF細孔中ではCO₂の¹³C核が周囲の¹H核と双極子相互作用を形成する。しかしながら、双極子相互作用の大きさは核間距離の3乗に反比例し、吸着したCO₂は拡散によって周囲の¹Hと距離が離れて双極子相互作用が弱まってしまう。そのため、基本的にはCP法で信号を検出することはできない。筆者の経験的に、先述の一般的な拡散係数を示すMOF中のCO₂に対しては、室温付近およびそれ以上の温度下ではCP法が効かない。まれに、細孔内部の立体障害や吸着サイトとの強い相互作用などによってCO₂の拡散速度が遅く、CP法でCO₂の¹³C信号を観測できる場合がある^{30–33)}。拡散速度を調べる測定法ではないため、拡散NMRのように拡散係数を求めることはできないが、拡散係数が一般的な値程度かそれより小さいかの判断など、定性的な解析は可能である。

2.4 同位体核種濃縮CO₂ガスの使用

¹³C核の天然存在比は1%程度であり、残りの99%はすべてNMRで観測できない¹²C核である。そのため、特にCO₂の吸着量が少ない圧力条件下や、信号が広幅な静止状態では、信号を観測するためのスペクトルの積算に数時間から場合によっては1日以上を要することが予想される。信号の感度向上のため、費用はかかるが¹³C同位体濃縮したCO₂ガスを利用することが望ましい。なお、¹⁷O同位体濃縮ガ

スを用いれば固体¹⁷O NMRによる測定・解析も可能であり、そのような例も報告されている³⁴⁾。本稿では解説しないが、¹⁷O核は四極子相互作用も持つため、化学シフト相互作用と組み合わせることでより詳細な運動状態の解析が可能となる。

2.5 CO₂雰囲気下測定のための試料管準備

CO₂を吸着した試料の固体NMR測定は、試料管内に試料とCO₂ガスを入れた状態で行われる。一般的な固体NMRの回転試料管は気密性に乏しいため、測定には何らかの工夫が必要となる。気密性を高めた特殊な試料管のキャップも売られており、例えばCO₂を充填したグローブボックス中などで試料管に取り付けることで、試料管内に試料とCO₂を閉じ込めることができる。しかしこの場合、ガスの使用量が多いため同位体濃縮ガスは使用できず、また圧力も大気圧に限られる。そこで本節では、CO₂雰囲気下で測定を行うための試料管準備の方法を紹介する。

2.5.1 ガラス管の使用

CO₂を含む特殊雰囲気下における固体NMR測定で一般的に行われるのが、試料を詰め任意の圧力のガスを充填したガラス管をガスバーナーで焼き切って封じる方法である。MOFにおいては、吸着したCO₂の固体NMR測定のほとんどがこの方法で行われている。ガラス管の封管には慣れが必要だが、静止試料の測定はこれで問題なく行うことができる。ただし、MASを行いたい場合、封管したガラス管が回転試料管に入るため、回転による遠心力でガラス管が破損するリスクや、ガラス管の形状によっては回転が不安定になり試料管が破損するリスクがある。

NMR装置外部でガスボンベに接続した単結晶サファイア製の試料管をNMRプローブ中に設置することで、測定環境下で試料に様々なガス圧を印加するin situ測定を行った例が報告されている^{35, 36)}。このような装置は筆者が知る限り市販されておらず、自作が必要となるが、一つの試料に対して連続的にガス圧を変化できる点は大きなメリットである。先行研究においてはCO₂を大気圧以下～約10気圧、Xeでは20気圧近くまで変化させ、固体¹³Cおよび¹²⁹Xe NMR測定を行っている。ガラス管で同様の装置を作製することで、サファイアと比べて耐圧性は低下するものの、様々なガス圧力下で測定を行う場合には有効に運用できると期待される。ガラス管で

作製した装置で ex situ 測定を行った例も報告されている³⁷⁾。

2.5.2 特殊な回転試料管の作製

市販の回転試料管の規格を基に、Oリングの付いたスクリュー式キャップを備えた高気密性の回転試料管を設計した報告がある³⁸⁾。筆者らはこの報告を参考に、図4に示すような気密性回転試料管を設計・作製し、更に任意の圧力のガス雰囲気下で試料管のキャップを開閉できるガス配管を開発することで、CO₂雰囲気下におけるMOFの¹³C MAS NMR測定を行っている^{33, 39)}。これまでに10気圧程度までは漏れなくCO₂を封入できており、ガラス管と比べてMASによる高感度・高分解能測定が容易である点や、1度試料管に詰めた試料に対し様々なガス圧を印加できる点などから、利便性の高い手法と言える。

3. MOF中のCO₂のダイナミクス解析の実際

MOFは、金属イオンと配位子の配位結合から形成される多次元的な骨格を持った多孔性材料である。用いる金属種と配位子の組み合わせによって多彩な構造が合成でき、また配位子への置換基の導入などによって細孔中に立体障害や新たな吸着サイトを導入可能といった特徴を持つ。こうした構造の設計性の高さから、これまで数万種類のMOFが作製され、その吸着特性が盛んに研究されている。固体NMRはMOFの局所構造やゲスト分子の吸着状態の解析にしばしば用いられてきたが、吸着したCO₂の

ダイナミクスが固体¹³C NMRによって解析されるようになったのはここ10年ほどであり、報告されている文献も筆者が知る限り30報程度とそれほど多くはない。しかしながら、その多くが固体NMRによる解析特有のCO₂の吸着状態の情報を得ることに成功している。以下では、代表的ないくつかの論文について取り上げ、解説する。

3.1 CO₂のローカル運動

固体¹³C NMRによってMOFに吸着したCO₂の運動性を解析する試みは、2012年にU. C. BerkeleyのReimerグループにより初めて行われた⁴⁰⁾。用いられたのはMOF-74と呼ばれるハニカム型構造の1次元細孔を有するMOF (図5a) であり、化学的安定性の高さなどから盛んに研究されている。ReimerらはMOF-74中のCO₂に対し、¹³C CSAによる粉末パターンを解析することで、吸着状態のCO₂が一軸回転運動を行うことを初めて提唱した。回転運動の傾きの角度 θ は $\sim 60\text{--}70^\circ$ 程度の範囲であり、温度が上昇すると θ が小さくなることや、また吸着量によっても θ が変化することを示した(図5b, c)。また、¹³C T₁緩和時間の温度変化の解析より E_a を求め、吸着量増加により E_a が小さくなることからCO₂と吸着サイトの相互作用が弱まっている可能性を指摘した。このように、固体NMRでCO₂の吸着状態を詳細に解析できることを示した重要な研究である。彼らはその1年後、モンテカルロ法による細孔中のCO₂の自由エネルギーの計算より、MOF-74中のCO₂は一軸回転運動でなく揺動運動と吸着サイト間のホッピング

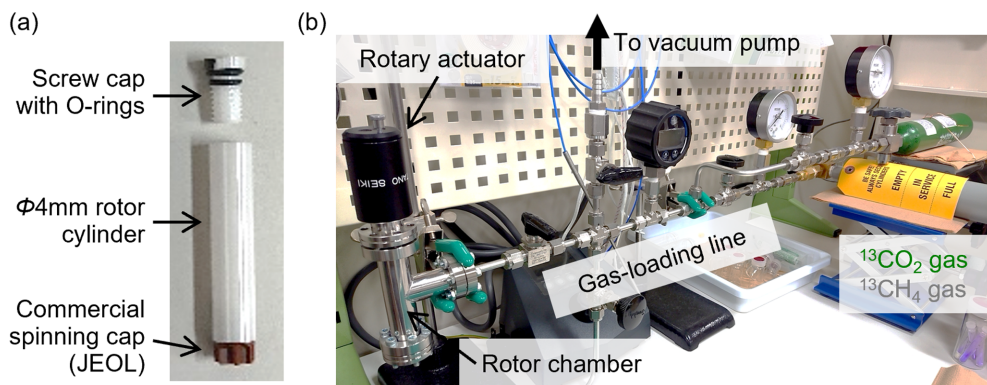


図4. (a) ガス雰囲気下 MAS NMR 測定用のジルコニア製回転試料管。市販の JEOL 4 mm 回転試料管の形状を基に筆者らが設計した。ネジ式の上部キャップに取り付けた O リングによって試料管内に大気圧以上のガスを封じることができる。試料管へのガスの導入は (b) に示す配管を用いて行う。回転導入器を用いることで、任意の圧力のガス雰囲気下にて試料管のふたを開閉できる。

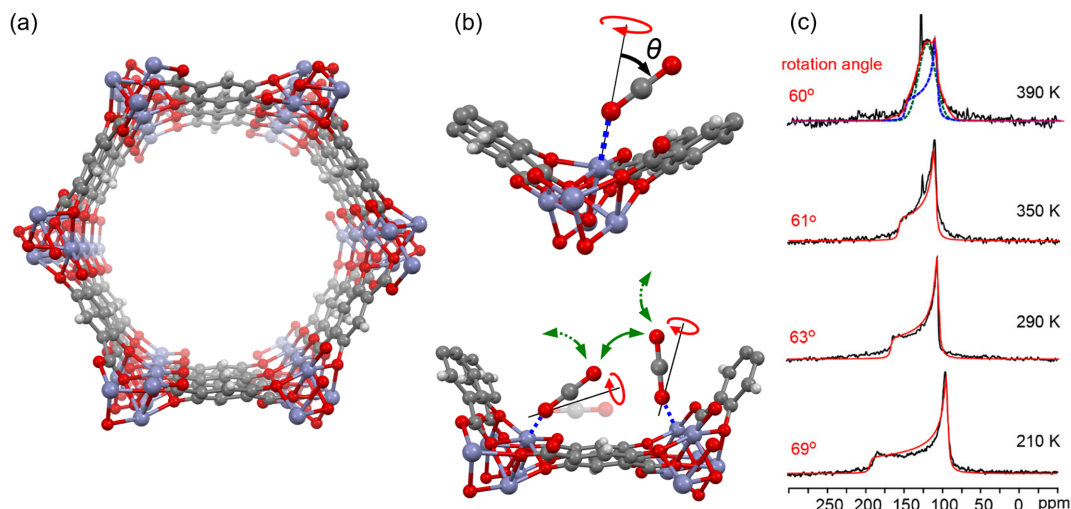


図5. (a) ハニカム型構造を有するMOF-74の結晶構造。六角形の頂点に位置する部位が主な吸着サイトとして知られる。(b) MOF-74に吸着したCO₂の運動モデル。上が一軸回転運動、下が一軸回転と吸着サイト間ホッピングの複合運動。(c) ReimerらによるMOF-74中のCO₂が一軸回転運動を行っているとした場合の¹³C粉末パターンの解析結果⁴⁰⁾。[Adopted with permission from ref 40. Copyright 2012 American Chemical Society.]

ング運動を行っている可能性を提案し、そのような2種類の運動の組み合わせでもCSAの粉末パターンを再現しうることを報告している⁴¹⁾。その翌年にはThe University of Western OntarioのHuangらによって固体¹⁷O NMR測定が行われ、¹⁷O核のCSAと四極子相互作用が合わさった線形の解析により、 $\theta \sim 20\text{--}30^\circ$ 程度の一軸回転運動と吸着サイト間のホッピング運動(図5b)が起きていると提案された³⁴⁾。

HuangグループはMOF-74以外にも、様々なMOF中に吸着したCO₂のダイナミクス解析に取り組んでいる。彼らは¹³C CSAによる粉末パターンを利用したローカル運動の解析に加え、¹³C CP測定やXRD、計算科学手法などによる静的な吸着構造の解析も行うことで、CO₂の吸着状態を効果的に解析している。例えば、CdSDBおよびPbSDBと呼ばれるCd²⁺およびPb²⁺からなる構造のMOFに対し、単結晶XRDと固体¹³C NMRを組み合わせた解析を行っている⁴²⁾。CO₂吸着下での単結晶構造解析によってMOF中のCO₂吸着位置を特定し、また¹³C粉末パターンを解析することで、CO₂が吸着サイト上でどのように運動し、また吸着サイト間をどのようにホッピングするのかを明らかにした(図6)。固体NMRは局所的な静的・動的構造の解析を得意とする一方、結晶構造のような全体構造を把握することは難しく、また

XRDは逆の性質を持つため、これら二つの手法を相補的に組み合わせることは非常に有効と言える。 α -Mg formateと呼ばれるMg²⁺とギ酸イオンからなるMOF中のCO₂に対しては、¹³C粉末パターンによる一軸回転運動およびホッピング運動の解析に加え、分子動力学計算によって細孔中のCO₂の位置を解析している⁴³⁾。計算で得られたCO₂の位置の分布はNMRから得られた分子運動の様子とよく一致しており、計算結果の妥当性を実験的に示しつつ、細孔内でのCO₂の動きや吸着部位を可視化することに成功している。

上記の例はすべて静止状態の試料の固体NMR測定により行われているが、MAS法を用いた解析の例も紹介する。UTSA-16と呼ばれるMOFに吸着したCO₂に対し、MASによりCSAが平均化され先鋭化した¹³C信号のピーク位置の温度変化から、温度に応じた吸着部位の変化が解析されている²²⁾。ピーク位置の変化の幅は1 ppm程度であるが、MASを行わない場合はCSAとMOF中の常磁性Co²⁺イオンの影響で粉末パターンは300 ppmに及ぶ線幅を示しており、このような等方化学シフト値の小さな変化が検出できたのはMAS法を用いたためと言える。筆者らは気密性の回転試料管を作製し、先述のMOF-74に対し0.01–1 MPaのCO₂圧力下で¹³C MAS NMR測

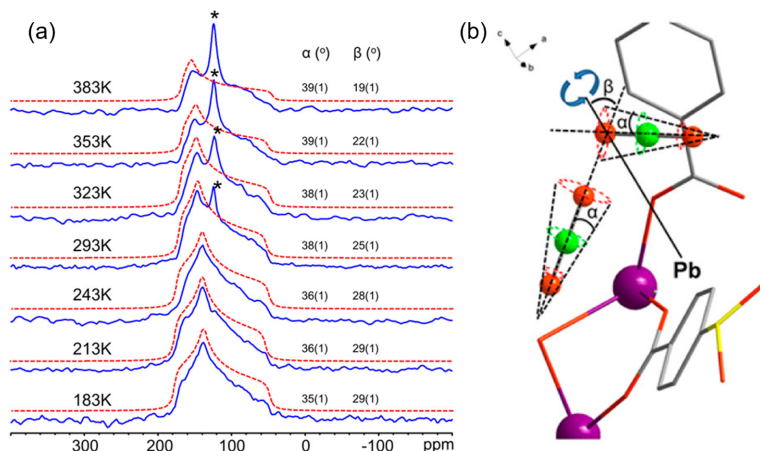


図6. (a) PbSDB中に吸着したCO₂の¹³C粉末パターン(実線)および一軸回転運動と二つの吸着サイト間のホッピング運動を仮定したシミュレーション線形(破線). (b) 単結晶XRDより得られた, 吸着したCO₂を含むPbSDBの局所構造. 固体¹³C NMRより明らかにされたCO₂の運動の様子も示されている. [Adopted with permission from ref 42. Copyright 2016 American Chemical Society.]

定を行った³⁹⁾。MASで先鋭化したCO₂の¹³C信号からは圧力上昇に伴う0.1 ppm程度のピークシフトが観測されている(図7)。MOF-74中においてCO₂はガス圧の上昇に伴い, 低圧時に吸着する第1吸着サイトとは異なる第2吸着サイトにも吸着し, それらサイト間のホッピングによる交換の様子がピークシフトとして現れていると解釈できる⁴⁴⁾。10–20 ppm程度の線幅を示す静止状態の粉末パターンの解析では, 0.1 ppm程度のピークシフトはノイズによる誤差に埋もれてしまう可能性があり, やはり等方化学シフト値の解析におけるMAS法の有効性がうかがえる。

CO₂の一軸回転運動の傾きおよびホッピング運動による角度変化が小さいとき, 粉末パターンは線幅が200–300 ppmに及ぶような非常に広幅な信号を示す。このような場合は静止状態で測定するより, 数kHz程度でMASを行いスピニングサイドバンドによって信号をスパイク上にすることで, 測定感度を大きく向上しつつCSA解析を行える。筆者らは, CID-Meと呼ばれるMOF(図8a)の狭い1次元細孔中に吸着したCO₂に対し, ¹³C MAS NMR測定を行いその運動性を解析した³³⁾。細孔中の吸着部位であるキャピティ部にCO₂が1分子吸着する0.03 MPaから2分子吸着する1 MPaまで圧力を変化させて測定し, サイドバンドパターンに対するフィッティングでCSA値を取得し式(2)によって回転の傾き θ を求め

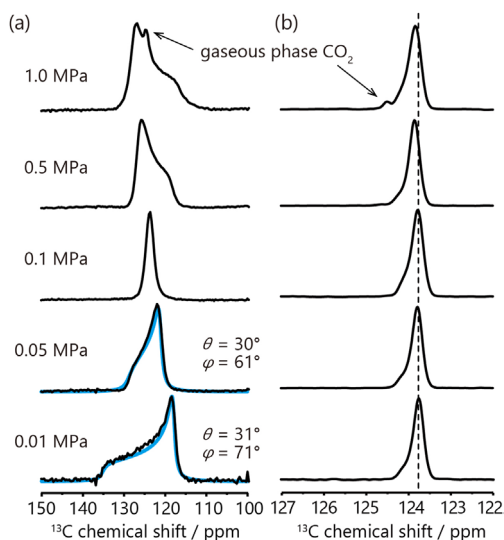


図7. MOF-74中に吸着したCO₂の固体¹³C NMRスペクトル. 測定は0.01–1 MPaの圧力下にて, (a) 静止状態および(b) MAS下の試料に対し行われた. 0.01および0.05 MPaの粉末パターンに対し, 図5bの一軸回転+サイト間ホッピング運動を用いて行った線形シミュレーションの結果も示している。

た(図8b)。その結果, 0.03 MPaでは $\theta=32^\circ$, 1 MPaでは $\theta=24^\circ$ と吸着量の増加に伴う θ の減少が確認された。これは, CO₂が狭い細孔内にて配位子や別のCO₂による立体障害を受け, 運動が制限されている

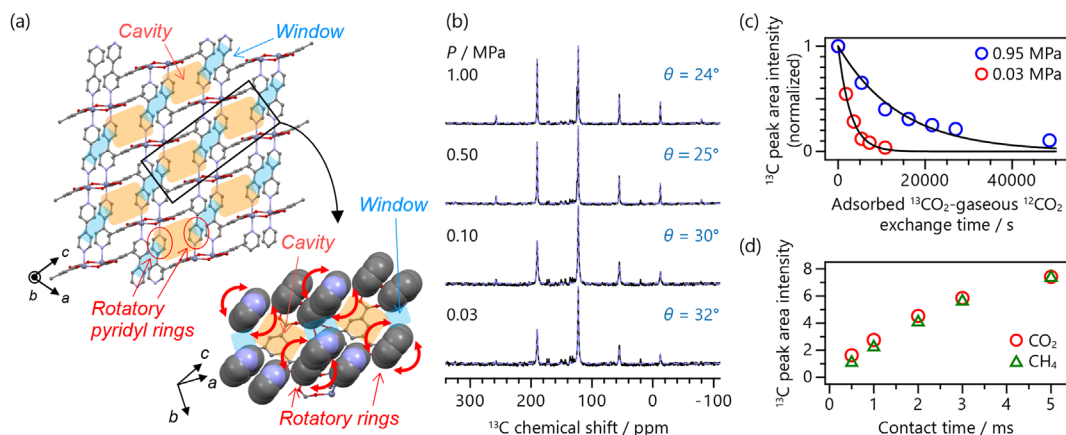


図8. (a) CID-Meの結晶構造および細孔部分を拡大した局所構造. 1次元細孔のキャビティ部およびウィンドウ部をハイライトして示している. (b) CID-Me中に吸着したCO₂の¹³C MAS NMR スペクトル (実線) およびサイドバンドパターンに対するフィッティング結果 (破線). 解析より得られた回転の傾き角 θ も示した. (c) 吸着¹³CO₂-気体¹²CO₂交換実験により得られた, 吸着したCO₂の¹³C信号強度の変化. 0.03および0.95 MPaの圧力下で実験を行い, 指数関数を用いたフィッティング (実線) よりそれぞれの圧力での交換速度を 3.5×10^{-4} および $7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ と得た. (d) CID-Me中に吸着したCO₂ (0.03 MPa) およびCH₄ (0.10 MPa) の¹³C CP信号のコンタクトタイム依存性.

ことを示している。CID-Meは細孔のウィンドウ部 (図8a参照) において配位子の一部が回転運動を有しており, この回転の際に細孔径が2.5 Åから3.4 Å程度まで動的に拡大する特徴を持つ。筆者らは固体²H NMR測定により, 高圧下ではキャビティ部に2分子吸着したCO₂が立体障害となり, 配位子の運動性も制限される様子を観測した。これらの知見を基に, 配位子の運動性の低下による細孔径の拡大の抑制がCO₂の細孔内拡散に影響を及ぼすことを見出しており, その詳細は次節にて紹介する。

3.2 CO₂の細孔内拡散

CO₂の拡散の解析では, 多くの場合拡散NMR法が用いられている。MOF細孔中におけるCO₂に関しては, 前述の通り, 10^{-8} – $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度の拡散係数が拡散NMR測定により観測されている。通常の測定では単一の拡散係数が得られるのみにとどまるが, 中には粉末パターンを利用することで, 細孔構造に依存した拡散速度の異方性を解析した報告もある。2.1節で述べたように, 固体試料は異方性相互作用のため, NMRの静磁場に対する結晶や分子の向きによってピーク位置が変化し, その足し合わせが粉末パターンである。吸着したCO₂の場合も同様に, ホストである結晶の磁場に対する向きとともにCO₂の向きが変わり, CSAにより¹³Cピークの位置が変化する。ここで, 例えば結晶の a 軸方向と bc 軸方向

で細孔径が異なるような異方的な細孔構造の場合, 結晶の向きとともに異方的な細孔の向きも変化するため, CO₂の¹³C粉末パターンは磁場に対する細孔の向きを反映したものとなる。これに対して拡散NMR測定を行い, 磁場勾配による粉末パターンの変化を解析することで, 拡散係数の細孔方向依存性を測定した例がいくつか報告されている^{27–29, 37)}。ここでは一例として, 前述の1次元細孔を持つMOF-74の同形構造体 (図9a) に対する, Reimerらによる測定結果を紹介する^{28, 37)}。実験では1次元細孔方向に長い針状の結晶が使用され, 図9bに示すように, 吸着したCO₂の粉末パターンの低周波数側および高周波数側のエッジが, それぞれ静磁場 B_0 方向に対し結晶が平行および垂直に向く場合と対応する。磁場勾配パルス G_z を B_0 と平行方向に印加しながら¹³C拡散NMR測定を行ったところ, パルス強度の増加に伴い粉末パターンの低周波数側がより速く強度が減衰する様子が観測された。このことは, 1次元細孔方向の拡散の方が, 細孔と垂直方向の拡散よりも速いことを示している。彼らはスペクトルシミュレーションによる解析より, 1次元細孔方向の拡散係数($D_{||}$)を $6.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 細孔と垂直方向(D_{\perp})を $3.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と得ている。1次元細孔にも関わらず細孔と垂直方向にCO₂が拡散できるのは, 欠陥により細孔壁に穴が空いているためとされる。

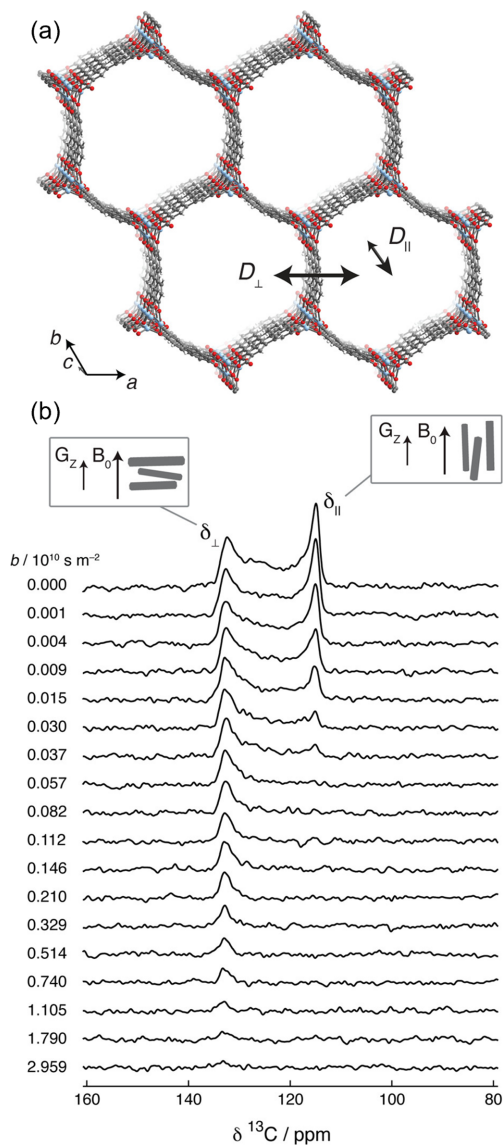


図9. (a) MOF-74の同形構造体である $\text{Zn}_2(\text{dobpdc})$ の結晶構造. 1次元細孔中における CO_2 の拡散の方向に対応して拡散係数 D_{\parallel} および D_{\perp} が図のように定義されている. (b) $\text{Zn}_2(\text{dobpdc})$ 中の CO_2 の ^{13}C 拡散NMRスペクトル. 静磁場 B_0 と平行方向に印加した磁場勾配パルス G_z の強度を上げながら測定された. B_0 に対するMOFの結晶の向きと粉末パターンのエッジとの対応が示されている. [Adopted with permission from ref 28. Copyright 2018 American Chemical Society.]

筆者らは拡散NMR以外の手法で拡散速度を見積もる試みを行っており、これについても紹介する。3.1節で述べたように、筆者らはCID-Meと呼ばれるMOFの1次元細孔中にて、 CO_2 の吸着に伴い配位子の運動性が低下する様子を観測した。このCID-Meの細孔径は配位子の回転の際に拡大する性質を持ち、したがって高圧下にて回転速度が低下することで細孔径拡大が抑制され、 CO_2 の拡散が遅くなると予想される。これを実証するため、初めにMOFに ^{13}C 同位体濃縮 CO_2 (^{13}C 99%)を吸着させ、その後MOFを通常の CO_2 (^{12}C 99%)下に置くことで細孔内の $^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ を交換し、その速度を ^{13}C MAS NMRでモニターするという実験を行った。細孔内に吸着した CO_2 が細孔外の気体の CO_2 と入れ替わる過程では細孔内の拡散を経ることになるため、交換速度には拡散速度が反映されると期待される。圧力条件を細孔キャビティ部に CO_2 が一つ吸着する0.03 MPaおよび二つ吸着する0.95 MPaと設定し、図4に示したスクリーキャップ式の気密回転試料管および専用に設計した配管を用いることで各圧力下において $^{13}\text{CO}_2$ を吸着したMOFを $^{12}\text{CO}_2$ に晒し、 ^{13}C 信号の経時変化を観測した。その結果、図8cに示すように吸着した $^{13}\text{CO}_2$ の信号強度が $^{12}\text{CO}_2$ との交換で徐々に減衰していく様子が確認された。指数関数によるフィッティングより交換速度は0.03 MPaでは $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、0.95 MPaでは $7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ と得られ、配位子の回転速度が低下する高圧下にて CO_2 の細孔内拡散速度も低下することが示された。なお、実験に用いたMOFの結晶サイズ ($\sim 10\text{--}50 \mu\text{m}$) より拡散係数を概算すると $10^{-13}\text{--}10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、一般的なMOF中の CO_2 の拡散よりもだいぶ遅いことがわかる。これは狭い細孔中における回転する配位子の立体障害の影響であり、このような細孔構造だからこそ配位子の回転速度が CO_2 の拡散に影響を及ぼしたと考えられる。

このCID-Meの研究において、筆者らはCP法を用いた拡散速度の解析も行った。CID-Meに吸着した CO_2 は遅い拡散によりCP法で ^{13}C 信号が観測できる。CPにおける磁化移動の速度は、核間距離に依存した双極子相互作用の大きさによる。そのため、磁化を移すCPパルスの照射時間(コンタクトタイム)に依存してどのように磁化が増幅されるかを調べることで、核間距離の情報が解析できる。研究では CO_2

と比較的分子サイズが近く、また一般にCO₂より吸着が弱いCH₄について、CID-Meに吸着した場合CP法で¹³C信号が観測できることを確認したため、その信号強度のコンタクトタイム依存性を測定し、CO₂との比較を行った。その結果、図8dに示すように両分子ともほぼ同様のコンタクトタイム依存性を示した。CH₄は吸着状態でも分子全体が回転運動をしており⁴⁵⁾、これにより分子内の¹H-¹³C双極子相互作用が平均化されCPに寄与しないため、CO₂同様に配位子の¹Hからの磁化移動で信号が観測されている。したがってこの結果は、CO₂およびCH₄の¹³C核と配位子の¹H核との平均核間距離が同程度、すなわち同じような速度で拡散していることを示している。一般に吸着の弱いCH₄の方が細孔内を拡散しやすいと予想されるが、狭い細孔内では吸着の強さよりも立体障害が拡散速度に効くと考えられる。このような状況下で立体障害となる配位子の回転速度を制御できれば、ガスの拡散速度は分子サイズ選択的にコントロール可能であることを本研究は提案する。

4. まとめと今後の展望

本稿では、固体¹³C NMRによって吸着したCO₂の分子運動がどのように観測されるのか、その理論的背景とMOFを対象とした実際の解析例について解説した。固体NMRでは細孔内におけるCO₂のローカルな運動、具体的には吸着サイト上での回転運動や吸着サイト間のホッピング運動を、運動の角度や速度、活性化エネルギーまで解析可能である。そのため、細孔中にCO₂がどのように取り込まれているのかを詳細に明らかにすることができる。また、細孔内における拡散速度の評価も可能であり、これは特にガス透過分離において分離能を左右する重要なパラメーターとなる。加えて、固体NMRにXRDや計算科学手法による吸着状態の解析を組み合わせることも有効な方法である。こうした解析法はMOFに限らず、ゼオライトなど他の多孔性材料に対しても適用可能であろう。またCO₂以外のガス種に対しても、やはり同じように解析が可能であり、MOFに吸着したH₂やCH₄などを対象とした研究が報告されている¹⁶⁾。ここまで紹介したものはすべて単一のガス種の吸着状態を調べたものだが、一方で実際のガス分離の対象となる混合ガスについ

ては、MOFにおいては筆者が知る限り固体NMRで吸着状態のダイナミクスを調べた例は報告されていない。混合ガス下における吸着状態を調べることで、ガス分離等のメカニズムを分子レベルで解析可能であろう。CO₂を含むガス分子の吸着・分離の研究における固体NMRの利用が盛んになれば、多孔性材料の開発・応用の更なる進展につながると期待される。

謝辞

図2のスペクトルは金沢大学・水野教授の作製したソフトウェアを用いて計算した。図7はガス雰囲気下固体NMRの研究における共同研究者である徳島大学・犬飼准教授にご提供いただいた。また、固体NMRによる複雑な解析の説明が少しでも読みやすくなるよう、日本女子大学・佐藤助教に文章を校正していただいた。本研究の一部は科学研究費助成事業(20K15298, 23K13717)を受けて実施された。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) H. Wu, J. M. Simmons, G. Srinivas, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1946 (2010).
- 2) W. L. Queen, C. M. Brown, D. K. Britt, P. Zajdel, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 24915 (2011).
- 3) S. Xiang, Y. He, Z. Zhang, H. Wu, W. Zhou, R. Krishna, B. Chen, *Nat. Commun.*, **3**, 954 (2012).
- 4) H. Yang, F. Guo, P. Lama, W.-Y. Gao, H. Wu, L. J. Barbour, W. Zhou, J. Zhang, B. Aguila, S. Ma, *ACS Cent. Sci.*, **4**, 1194 (2018).
- 5) H.-M. Wen, C. Liao, L. Li, A. Alsalmeh, Z. Alotman, R. Krishna, H. Wu, W. Zhou, J. Hu, B. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 3128 (2019).
- 6) C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, *Adv. Mater.*, **19**, 2246 (2007).
- 7) N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, T. Loiseau, T. Devic, G. Férey, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 514 (2008).
- 8) W. Yang, A. J. Davies, X. Lin, M. Suyetin, R. Matsuda, A. J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, J. E. Parker, C. C. Tang, M. W. George, P. Hubberstey, S. Kitagawa, H. Sakamoto, E. Bichoutskaia, N. R. Champness, S. Yang, M. Schröder, *Chem. Sci.*, **3**, 2993 (2012).
- 9) H. Tanaka, S. Hiraide, A. Kondo, M. T. Miyahara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11533 (2015).
- 10) I. Skarmoutsos, Y. Belmabkhout, K. Adil, M. Eddaoudi, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 27462 (2017).
- 11) F. Salles, H. Jobic, T. Devic, P. L. Llewellyn, C. Serre, G. Férey, G. Maurin, *ACS Nano*, **4**, 143 (2010).

- 12) D. Saha, Z. Bao, F. Jia, S. Deng, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1820 (2010).
- 13) Q. Yang, H. Jobic, F. Salles, D. Kolokolov, V. Guillermin, C. Serre, G. Maurin, *Chem. Eur. J.*, **17**, 8882 (2011).
- 14) T. M. Tovar, J. Zhao, W. T. Nunn, H. F. Barton, G. W. Peterson, G. N. Parsons, M. D. LeVan, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11449 (2016).
- 15) V. J. Witherspoon, J. Xu, J. A. Reimer, *Chem. Rev.*, **118**, 10033 (2018).
- 16) Y. T. A. Wong, V. Martins, B. E. G. Lucier, Y. Huang, *Chem. Eur. J.*, **25**, 1848 (2019).
- 17) C. Ye, R. Fu, J. Hu, L. Hou, S. Ding, *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 699 (1993).
- 18) A. J. Beeler, A. M. Orendt, D. M. Grant, P. W. Cutts, J. Michl, K. W. Zilm, J. W. Downing, J. C. Facelli, M. S. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7672 (1984).
- 19) S. G. J. van Meerten, W. M. J. Franssen, A. P. M. Kentgens, *J. Magn. Reson.*, **301**, 56 (2019).
- 20) R. L. Vold, G. L. Hoatson, *J. Magn. Reson.*, **198**, 57 (2009).
- 21) F. Gul-E-Noor, M. Mendt, D. Michel, A. Pöppel, H. Krautscheid, J. Haase, M. Bertmer, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 7703 (2013).
- 22) A. Masala, F. Grifasi, C. Atzori, J. G. Vitillo, L. Mino, F. Bonino, M. R. Chierotti, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 12068 (2016).
- 23) P. Dais, A. Spyros, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **27**, 555 (1995).
- 24) K. Díaz, L. Garrido, M. López-González, L. F. del Castillo, E. Riande, *Macromolecules*, **43**, 316 (2010).
- 25) A.-K. Pusch, T. Splith, L. Moschkowitz, S. Karmakar, R. Biniwale, M. Sant, G. B. Suffritti, P. Demontis, J. Cravillon, E. Pantatosaki, F. Stallmach, *Adsorption*, **18**, 359 (2012).
- 26) S. Schlayer, A.-K. Pusch, F. Pielenz, S. Beckert, M. Peksa, C. Horch, L. Moschkowitz, W.-D. Einicke, F. Stallmach, *Materials*, **5**, 617 (2012).
- 27) M. Peksa, J. Lang, F. Stallmach, *Microporous Mesoporous Mater.*, **205**, 11 (2015).
- 28) A. C. Forse, S. A. Altobelli, S. Benders, M. S. Conradi, J. A. Reimer, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 15344 (2018).
- 29) A. C. Forse, K. A. Colwell, M. I. Gonzalez, S. Benders, R. M. Torres-Gavosto, B. Blümich, J. A. Reimer, J. R. Long, *Chem. Mater.*, **32**, 3570 (2020).
- 30) Y. Zhang, B. E. G. Lucier, Y. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 8327 (2016).
- 31) M. Inukai, M. Tamura, S. Horike, M. Higuchi, S. Kitagawa, K. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 8687 (2018).
- 32) B. E. Desveaux, Y. T. A. Wong, B. E. G. Lucier, V. V. Terskikh, P. D. Boyle, S. Jiang, Y. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 17798 (2019).
- 33) T. Kurihara, M. Inukai, M. Mizuno, *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 7023 (2022).
- 34) W. D. Wang, B. E. G. Lucier, V. V. Terskikh, W. Wang, Y. Huang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 3360 (2014).
- 35) H. C. Hoffmann, B. Assfour, F. Epperlein, N. Klein, S. Paasch, I. Senkovska, S. Kaskel, G. Seifert, E. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8681 (2011).
- 36) V. Bon, J. Pallmann, E. Eisbein, H. C. Hoffmann, I. Senkovska, I. Schwedler, A. Schneemann, S. Henke, D. Wallacher, R. A. Fischer, G. Seifert, E. Brunner, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, **216**, 64 (2015).
- 37) A. C. Forse, M. I. Gonzalez, R. L. Siegelman, V. J. Witherspoon, S. Jawahery, R. Mercado, P. J. Milner, J. D. Martell, B. Smit, B. Blümich, J. R. Long, J. A. Reimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 1663 (2018).
- 38) J. Z. Hu, M. Y. Hu, Z. Zhao, S. Xu, A. Vjunov, H. Shi, D. M. Camaioni, C. H. F. Peden, J. A. Lercher, *Chem. Commun.*, **51**, 13458 (2015).
- 39) M. Inukai, T. Kurihara, Y. Noda, W. Jiang, K. Takegoshi, N. Ogiwara, H. Kitagawa, K. Nakamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 14465 (2020).
- 40) X. Kong, E. Scott, W. Ding, J. A. Mason, J. R. Long, J. A. Reimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14341 (2012).
- 41) L.-C. Lin, J. Kim, X. Kong, E. Scott, T. M. McDonald, J. R. Long, J. A. Reimer, B. Smit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 4410 (2013).
- 42) S. Chen, B. E. G. Lucier, P. D. Boyle, Y. Huang, *Chem. Mater.*, **28**, 5829 (2016).
- 43) Y. Lu, B. E. G. Lucier, Y. Zhang, P. Ren, A. Zheng, Y. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 6130 (2017).
- 44) R. M. Marti, J. D. Howe, C. R. Morelock, M. S. Conradi, K. S. Walton, D. S. Sholl, S. E. Hayes, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 25778 (2017).
- 45) Y. Zhang, B. E. G. Lucier, M. Fischer, Z. Gan, P. D. Boyle, B. Desveaux, Y. Huang, *Chem. Eur. J.*, **24**, 7866 (2018).
-

Adsorption and Diffusion Dynamics of CO₂ in Metal–Organic Frameworks Studied by Solid-State ¹³C NMR

Takuya Kurihara

Division of Material Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

The development of porous materials including metal–organic frameworks (MOFs) and zeolites and their application to CO₂ separation and storage are important research topics for the sustainability of our society. Understanding the CO₂ capture and separation mechanism is essential for improving the gas sorption ability, designing new porous structures, and applications. Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is a powerful tool to investigate the adsorption and diffusion dynamics of CO₂ in porous materials. This review focuses on the solid-state ¹³C NMR study of CO₂ adsorbed in MOFs. The Basic theory of solid-state ¹³C NMR and the analysis methods of adsorbed CO₂ dynamics using chemical shift interaction, spin–lattice relaxation, diffusion NMR, etc. are explained. Then, representative solid-state ¹³C NMR studies for adsorption and diffusion dynamics of CO₂ in MOFs are presented.

Key words: solid-state ¹³C NMR, carbon dioxide, metal–organic frameworks, molecular motion, adsorption, diffusion

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 レポート 》

2023年度ゼオライトフォーラム参加報告

大阪ガス株式会社 イノベーション本部 エネルギー技術研究所
次世代SOFC開発プロジェクトチーム 國松 美里

2023年6月9日に2023年度ゼオライトフォーラム「カーボンニュートラルへ向けた動向と技術開発」が開催されました。今年度のゼオライトフォーラムは数年ぶりにオンラインではなく、三菱ケミカル株式会社 Science & Innovation Centerにて現地開催されました。現在、弊社では脱炭素社会の実現に向けた様々な取り組みを進めており、今回のテーマを興味深く拝聴いたしました。ゼオライトフォーラムは今回が初参加でしたが、簡単にその内容についてご報告いたします。

このフォーラムでは、地球環境産業技術研究機構(RITE)の秋元圭吾先生、金沢大学の兄玉昭雄先生、株式会社IHIの鎌田博之様にご講演いただきました。

はじめに秋元圭吾先生から「カーボンニュートラル実現に向けた対策技術の展望」という題目でご講演いただきました。この講演では、カーボンニュートラルに関する制度や目標、世界的な取り組みの現状とその対策技術の全体像についてご説明いただきました。現段階で既に活用されている技術に加えて、将来有望視されている技術開発についてもご紹介いただき、今後の展望について理解を深めることができました。

続いて兄玉昭雄先生から、「廃熱駆動型温度スイング吸着の高度化によるカーボンニュートラル実現への貢献」という題目でご講演いただきました。この講演では工場からの排ガスなど、二酸化炭素排出源から二酸化炭素を回収する技術についてご紹介いただき、ゼオライトを用いた二酸化炭素吸着プロセスの検討における技術課題や開発状況についてご説明いただきました。脱炭素社会の実現に向けて二酸化炭素の分離回収技術開発は重要と考えており、廃熱を用いている点も含めて脱炭素技術に対する学びを深めることができました。

最後に鎌田博之様から「IHIにおけるCO₂の燃料および化学原料化への取り組み」という題目で、株式会社IHIの脱炭素社会の実現に向けたメタネーション等の取り組みをご紹介いただきました。弊社もメタネーションに関する検討を進めており、メタネーションに関する技術課題について学びを深めることができました。

これらのご講演を聴講することで、カーボンニュートラルに関する技術開発動向や技術課題について幅広く情報を収集できました。また、ご講演の後に三菱ケミカル株式会社 Science & Innovation



兄玉先生によるご講演の様子



懇親会の様子

Center内を見学させていただき、ゼオライト膜のデモ装置を拝見いたしました。加えて懇親会においては、ゼオライトの研究・技術開発に携わる諸先生方や企業の方々と楽しくお話しでき、貴重なお話をお

伺いすることができました。このような非常に有意義なフォーラムを開催いただき、誠にありがとうございました。ご尽力いただきました関係者の皆様に深く感謝いたします。

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2023年10月19～20日	連合年会2023(第36回日本イオン交換研究発表会・第42回溶媒抽出討論会)	日本イオン交換学会, 日本溶媒抽出学会	新潟・長岡市
11月16～17日	第42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
11月20～22日	「日本膜学会第45年会」・「膜シンポジウム2023」合同大会	日本膜学会	東京・新宿区
11月23～24日	International Symposium on Porous Materials 2023	International Symposium on Porous Materials 2023実行委員会, 東京工業大学ナノ空間触媒研究ユニット	東京・目黒区
11月30日～12月1日	第39回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	東京・江戸川区
12月7～8日	第36回日本吸着学会研究発表会	日本吸着学会	石川・金沢市
2024年2月2日	第7回ゼオライトセミナー	日本ゼオライト学会	宮城・仙台市
7月7～12日	12 th International Mesoporous Materials Symposium (IMMS-12)	The Centre National de la Recherche Scientifique, the University of Montpellier, and the International Mesoporous Materials Association	France, Montpellier
7月19～20日	Pre-symposium of ZMPC2024 & ISPM2024	ISPM2024実行委員会	神奈川・鎌倉
7月21～25日	ZMPC2024		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。

International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2024

July 21–July 25, 2024

Osaka, Japan

Venue: Knowledge Capital Congrès Convention Center,

<http://www.zmpc.org/index.html>

Organized by

Chair: Prof. Norikazu Nishiyama (Osaka University)

Vice-Chair: Prof. Shunsuke Tanaka (Kansai University)

Secretary: Prof. Yasunori Oumi (Gifu University)

Treasurer: Prof. Manabu Miyamoto (Gifu University)

Scientific Program: Prof. Satoshi Inagaki (Yokohama National University), Dr. Tomonori Kawabata (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), Miki Sugita (Mitsubishi Chemical Co.)

Correspondence:

Secretary: Prof. Yasunori Oumi (Gifu University)

Email: sec@zmpc.org

Important Dates

Call for Abstract: October 1, 2023

Deadline for Abstract Submission: December 15, 2023

Notification of Abstract Acceptance: February 15, 2024

Deadline for Early Registration: May 7, 2024

Deadline for Late Registration: June 7, 2024

Deadline for Recent Research Reports: June 7, 2024

Invitation and Scope

ZMPC2024 will take place during July 21–25, 2024 at Knowledge Capital Congrès Convention Center, Osaka, Japan. The symposium aims at promoting the fundamental and applied studies on microporous, mesoporous, and layered materials. The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations. The major topics of the symposium will be:

- | | | |
|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1. Mineralogy and Crystallography | 2. Synthesis | 3. Post-synthetic Treatment |
| 4. Characterization | 5. Ion Exchange | 6. Catalysis |
| 7. Adsorption and Diffusion | 8. Membranes and Films | 9. Computational Chemistry |
| 10. Layered Materials | 11. New Porous Materials | 12. Novel Applications |
| 13. Industrial Application. | | |

All authors (oral and poster sessions) are requested to submit an extended abstract (2 pages of A4 size) with a short summary via this website until December 15, 2023. Use the template of the extended abstract on the web. The abstract must be in English. Upload the extended abstract in pdf file on the submission site. The extended abstract includes a short summary, tables, figures, and references. The title of paper, the name (s) and affiliation (s) of author (s), the contact address (e-mail address and fax number) of the corresponding author, and a short summary should be put at the first part of the abstract. The authors must select the field in which the paper is to be accommodated, and the authors' preference (oral or poster) on the website. Selection of the papers and the mode of presentation will be made by the Organizing Committee based on the extended abstracts. Notice of the acceptance and mode of presentation will be sent to the corresponding author by February 15, 2024. Time for each oral presentation will be 15 min including the discussion. The speaker can use a PC projector provided by the venue. Time and board size for the poster presentation will be noticed after the acceptance.

Program

The scientific program of ZMPC2024 will consist of plenary and keynote lectures, and oral, poster and RRR (Recent Research Reports, poster) presentations. Special, plenary and keynote lecturers are listed below.

Special Lectures

- Prof. Valentin Valtchev (École nationale supérieure d'ingénieurs de Caen)
 Prof. Wilhelm Schwieger (Friedrich-Alexander-Universität)

Plenary Lectures

- Prof. Suk Bong Hong (Pohang University of Science and Technology)
 Prof. Emiel J. M. Hensen (Eindhoven University of Technology)
 Prof. Masahiko Matsukata (Waseda University)
 Prof. Tatsuya Okubo (The University of Tokyo)
 Prof. Jeffrey D. Rimer (University of Houston)
 Prof. Georges Shimizu (University of Calgary)
 Prof. Qiang Xu (Southern University of Science and Technology)
 Prof. Tina M. Nenoff (National Technology and Engineering Solutions of Sandia)

Keynote Lectures

- Prof. Peng Wu (East China Normal University)
 Prof. Minkee Choi (Korea Advanced Institute of Science and Technology)
 Prof. Christian Serre (Ecole Normale Supérieure)
 Prof. Shuhei Furukawa (Kyoto University)
 Prof. Michiel Dusselier (Katholieke Universiteit Leuven)
 Prof. Alexander KATZ (University of California, Berkeley)
 Prof. Kevin C.-W. Wu (National Taiwan University)
 Prof. Fernando Rey Garcia (Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas)
 Prof. Stefan Kaskel (Technische Universität Dresden and Fraunhofer IWS, Dresden)
 Prof. Naonobu Katada (Tottori University)
 Prof. Sankar Nair (Georgia Institute of Technology)
 Prof. Jorge Gascon (King Abdullah University of Science and Technology)
 Prof. Rajamani Gounder (Purdue University)
 Prof. Yuriy Román-Leshkov (Massachusetts Institute of Technology)
 Prof. Mika Lindén (Universität Ulm)
 Prof. Michele L. Sarazen (Princeton University)
 Dr. Ana Palčić (Ruđer Bošković Institute)

Venue & Access

The scientific activities of ZMPC2024 will be held at Knowledge Capital Congrès Convention Center (<https://www.congre-cc.jp/en/>). It is located in the center of Osaka, the second largest city in Japan. Osaka has the geographical advantage of location in the center of Japan, allowing easy access from all parts of the country. Tokyo is only 2 hours and 30 minutes away by the super-express trains Shinkansen. The historic capital of Kyoto, the modern port city of Kobe, and the ancient capital of Nara with its numerous World Heritage sites are all accessible within 40 minutes by train. Congrès Convention Center is directly connected to and within walking distance from the large station complex that comprises Osaka and Umeda stations. There are many first-class and reasonable hotels in this area.

Pre-symposium of ZMPC2024

July 19–July 20, 2024
 Kanagawa-Kamakura, Japan
 Venue: KKR Kamakura Wakamiya
<http://www.nc.iir.titech.ac.jp/2024/>

Correspondence:

Prof. Toshiyuki Yokoi (Tokyo Institute of Technology)
 Prof. Toru Wakihara (The University of Tokyo)

Post-symposium of ZMPC2024

July 25–July 27, 2024
 Kyoto-Yamashina, Japan
 Venue: Kyoto Yamashina Hotel Sanraku

Correspondence:

Prof. Kohsuke Mori (Osaka University)
 Prof. Yasutaka Kuwahara (Osaka University)
 Prof. Nao Tsunoji (Hiroshima University)

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2023年10月現在, 五十音順)

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

編集委員会からのお知らせ

学会誌「ゼオライト」のオープンアクセス化について、お知らせいたします。日本ゼオライト学会では、学会誌「ゼオライト」を年に4回発行しており、これまではウェブ上で公開される本誌は会員限定でした。しかし、今年度から、最近の2年間分を除き、会員外の方々にも公開を始めました。このオープンアクセス化により、「ゼオライト」は、研究開発の成果や関連技術を学会内で発信し共有することに加えて、会員外の研究者や関連研究領域へ向けて積極的に情報発信するという、新たな役割を果たしてまいります。

表紙裏写真の説明

火山ガラス中に成長した斜ブチロル沸石(Clinoptilolite)
秋田県にかほ市金浦町楯山層(ガラス質凝灰岩)

東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 荻原成騎

岩石標本は厚さ30 μ mの薄片を作成して、鉱物の同定、構造組織観察を行います。堆積岩中のゼオライトは、サイズが小さく、複屈折が小さいために1960年代の顕微鏡では観察が難しい鉱物でした。近年の顕微鏡性能の向上によって、堆積岩中の微小なゼオライトの観察／写真撮影が可能になりました。今回紹介する斜ブチロル沸石(Clinoptilolite)は、続成作用(埋没に伴う温度上昇と圧密)によって、火山ガラスが斜ブチロル沸石へと変化したものです。斜ブチロル沸石は、火山ガラス中に微小な柱状結晶として成長しています。凝灰岩は、火山ガラスがゼオライト化することによって空隙が生じ、石油の貯留岩となることが知られています。

編集後記

新型コロナウイルス感染症の蔓延で、学会の活動もオンラインで開催されていました。昨年度後半からオンラインでの活動も再開され、今年度はゼオライト夏の学校も対面で開催され、ようやく学会活動も通常に戻りつつあります。また、前号の編集後記に指摘されていましたが、カーボンニュートラルへの実現、カーボンネガティブへの挑戦が様々なところで盛んにおこなわれています。それらの分野でのゼオライト、金属有機構造体 (MOF)/多孔性配位高分子 (PCP) などの規則性多孔体の適用も検討されており、本誌でもゼオライトに限らず、様々な規則性多孔体を解説記事、ゼオゼオなどに取り上げています。

ところで、Webに掲載されている本誌は今まで会員限定として公開しておりましたが、今年度より最新2年間分以外、会員外の方にも公開を始めました。会員のみならずには、ゼオライトなどの規則性多孔体について興味がある会員外の方に、解説記事公開のご紹介と入会のご勧誘をお願いできれば幸いです。

(Y. O.)

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*)

小笠原正剛 (秋田大)

Masataka Ogasawara (*Akita University, Akita*)

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 (レゾナックユニバーサル)

Fumio Kurosaki (*Resonac Universal Corp., 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*)

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*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

吉岡真人 (東ソー)

Masato Yoshioka (*TOSOH Corp., Shunan*)

渡邊宣史 (住友化学)

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

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 40, No. 4 令和5年10月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

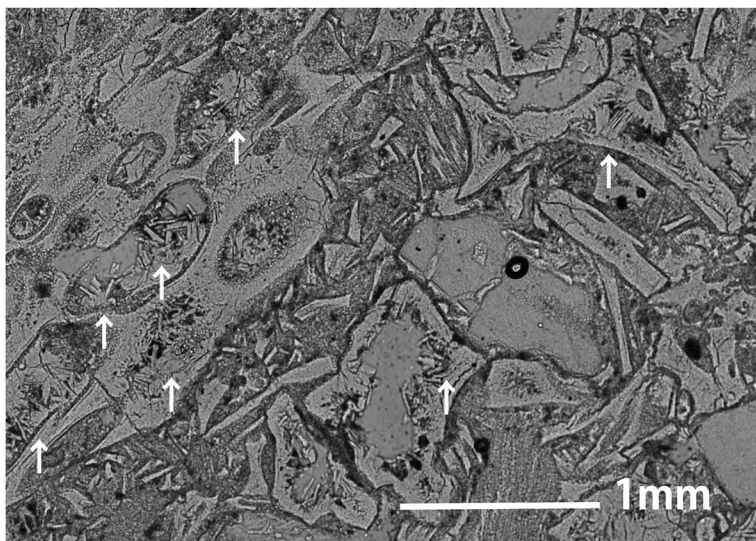
〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

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

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

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

印 刷 株式会社 国際文献社



火山ガラス中に成長した斜ブチロル沸石（Clinoptilolite；斜ブチロル沸石）
秋田県にかほ市金浦町楯山層（ガラス質凝灰岩）
偏光顕微鏡（オープンニコル）にて撮影
（写真提供：東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 萩原成騎）

新世代BELSORPのフラグシップモデルがここに完成

～最高性能を最高品質で～

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX X

新製品

比表面積：0.01m²/g (N₂/Ar)、0.0005m²/g (Kr)

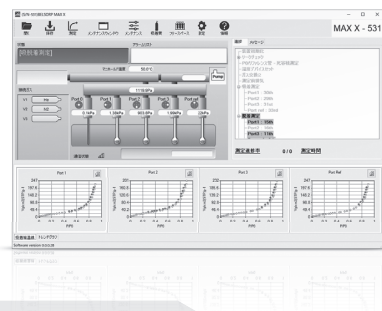
細孔分布：直径0.35～500nm

各種ガス／蒸気吸着評価

- BET比表面積・ミクロ孔からの細孔分布を最大4検体評価
- 低温～高温、低压～高压等、広範囲な条件下でガス・蒸気吸着測定
- 測定条件を自動最適化、設定点を的確に短時間で測定可能なガス導入量最適化機能 (GDO)
- 少量の試料で世界最高水準の高精度測定 (フリースペース連続測定法 (AFSTM™))
- 吸着質：N₂、Ar、Kr、NH₃、H₂O、CO₂、H₂、CO、O₂、CH₄等、その他非腐食性ガスおよび蒸気

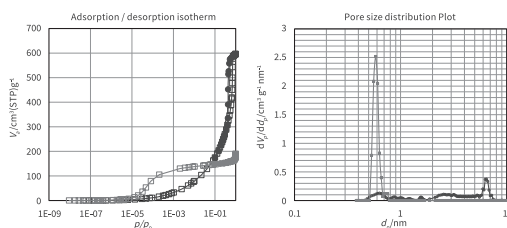


ソフトウェア

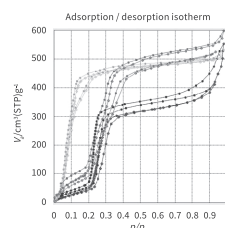


測定例

Ⅰ 極低圧Ar (87.3K) 吸着等温線およびGCMCによる細孔径分布
SBA-16 (●), MS-5A (○)



Ⅱ MOFの水蒸気吸着等温線 (298K/293K)
フマル酸アルミニウム (●), UIO-66 (○), MIL-160 (○)



アプリケーション



触媒



電池



カーボン



製薬



化粧品



セメント



トナー



顔料



セラミックス



電子部品

MicrotracMRB
粉体評価一覧

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、高压吸着量評価、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、水銀ポロシメトリ

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

