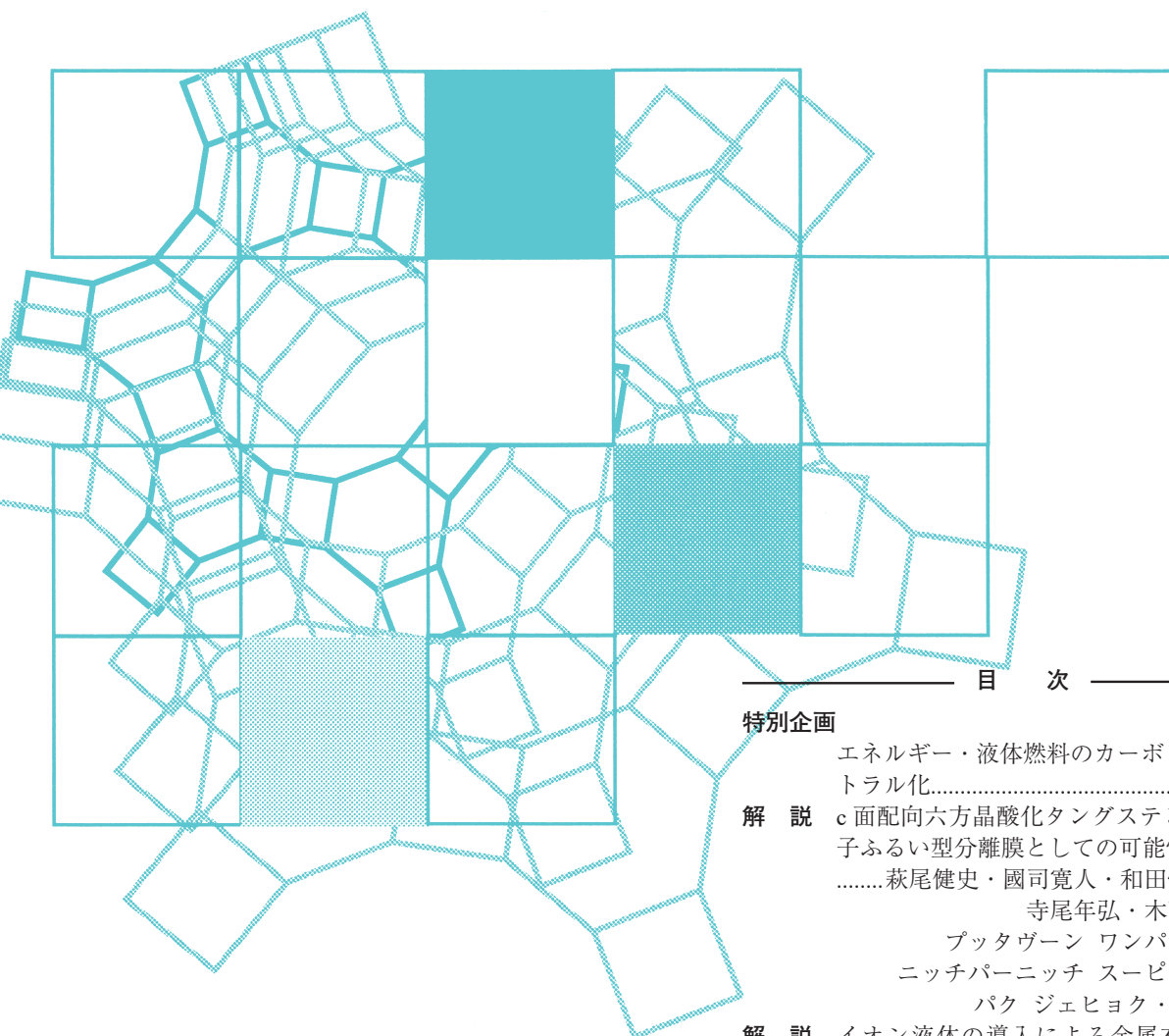


Vol.41
No.1
2024

ゼオライト



目 次

特別企画

エネルギー・液体燃料のカーボンニュートラル化..... 壺岐 英 ...1

解 説 c 面配向六方晶酸化タングステン膜の分子ふるい型分離膜としての可能性
..... 萩尾健史・國司寛人・和田慎太郎・寺尾年弘・木下 空・プッタヴァーン ワンパサート・ニッチバーニッチ スーピンヤー・パク ジェヒョク・市野良一 ...9

解 説 イオン液体の導入による金属有機構造体の物性制御
..... 大平一路・高 相圭・木下健太郎 ...20

ゼオゼオ 中学生が発見したゼオライトのイオン交換能を制御する因子：鳥取大学ジュニアドクター育成塾「めざせ！地球を救う環境博士」の成果
..... 片田直伸・田村隼央 ...29

ゼオゼオ 堆積成ゼオライト成因研究の展開
..... 萩原成騎 ...36

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 特別企画 》

エネルギー・液体燃料のカーボンニュートラル化

壺岐 英

カーボンニュートラルに向けた取り組みが進む中、日本のCO₂排出量の2～3割を占めるとされる輸送部門での低炭素化・脱炭素化は重要な課題である。自動車・トラックなどの分野では電気、水素の普及も進みつつあるが、カーボンニュートラル燃料による脱炭素化の加速が期待される。一方で、航空部門、大型船舶部門のカーボンニュートラルにおいては液体燃料からの置き換えが難しい側面があり、技術開発を含めた取り組みが求められる。主なカーボンニュートラル液体燃料として、石油系燃料に脱炭素措置(カーボンオフセット)を付与した燃料、バイオマス資源から作られるバイオ燃料、一定の要件を満たすCO₂とCO₂フリー水素から作られる合成燃料の3つが挙げられる。ここでは、輸送分野を例に、エネルギー・燃料のカーボンニュートラル化に向けた背景・動向、課題等について述べる。

キーワード：バイオ燃料、合成燃料、SAF

1. はじめに

2020年10月に、当時の菅総理が「2050年にカーボンニュートラルを目指すこと」を宣言するとともに、2021年4月の気候変動サミットにおいて、温室効果ガスを2030年度に2013年度比で46%削減することを目標とすることを発表した。さらに、2020年11月には、岸田総理がCOP26世界リーダーズ・サミットにおけるスピーチで、2050年カーボンニュートラルとともに、2030年度に温室効果ガスを、2013年度比で46%削減することを目指し、さらに50%の高みに向け挑戦を続けていくと表明している。

第6次エネルギー基本計画(2021年10月閣議決定)では、目標の実現に向けたエネルギー政策の道筋が示されているとともに、国際的なルール形成を主導することや、これまで培ってきた脱炭素技術、新たな脱炭素に資するイノベーションにより国際的な競争力を高めるとともに、安定供給の確保やエネルギーコストの低減(3E+S)に向けた取組を進めることが示されている¹⁾。

基本計画では、日本のCO₂排出量の2～3割を占める輸送部門におけるカーボンニュートラル化については、乗用車・トラック・バス分野でのEVやFCVの普及拡大とともに、合成燃料の実用化に向けた取り組みが重要であること、航空分野ではSAF(Sustainable Aviation Fuel)の実用化に向けた取り組みが重要であることが示されている。

厳密にはLCCO₂に(Life Cycle CO₂)による評価が必要となるが、カーボンニュートラル液体燃料として3つの候補が挙げられる。ひとつは、現在利用されているような石油系燃料にCCS(Carbon Capture and Storage)などによる脱炭素措置(カーボンオフセット)を付与した燃料である。もうひとつは、バイオマス資源から作られるバイオ燃料である。バイオマス資源は、動植物に由来する資源であり、このような資源によるエネルギーは再生可能なエネルギーとして位置づけられている。さらに、一定の要件を満たすCO₂とCO₂フリー水素から作られる合成燃料もカーボンニュートラル燃料となりうる。

ここでは、輸送分野のカーボンニュートラル化につながるバイオ燃料や合成燃料に関する動向について概説する。

2. 輸送分野向け液体燃料のカーボンニュートラル化

カーボンニュートラルを達成するための輸送用燃料として、大きくはカーボンニュートラル液体燃料

受理日：2023年12月13日

ENEOS株式会社中央技術研究所技術戦略室

〒100-8162 東京都千代田区大手町1-1-2

E-mail: iki.hideshi@eneos.com

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

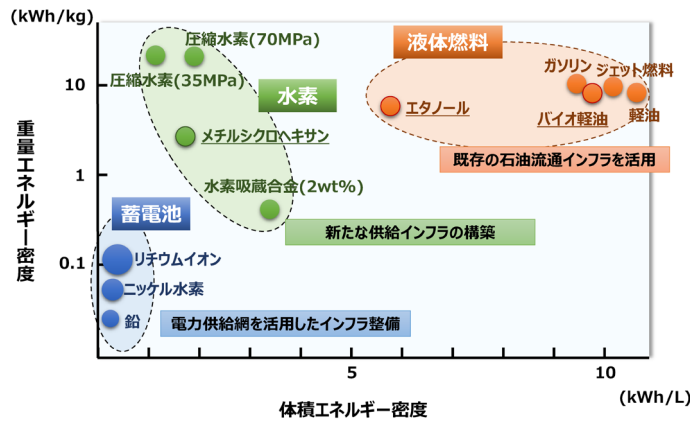


図1. 燃料のエネルギー密度

表1. カーボンニュートラルにおける燃料の転換

種類	駆動	現在		将来
自動車	エンジン	ガソリン 軽油	⇒	ガソリン, 軽油 (バイオ燃料／合成燃料) 電気, 水素
トラック	エンジン	軽油	⇒	軽油 (バイオ燃料／合成燃料) 電気, 水素
航空機	ジェットエンジン	ジェット燃料	⇒	ジェット燃料 水素, 電気
大型船舶	エンジン	重油	⇒	重油 (バイオ燃料, 合成燃料) ガス (LNG, バイオメタン, 合成メタン) 水素／アンモニア
鉄道	モーター／エンジン	電気 軽油	⇒	電気 軽油 (バイオ燃料／合成燃料)

に加えて、水素、電気(蓄電池)などが候補となる。それぞれの物性から見ると、液体燃料は、重量当たりおよび体積当たりのエネルギー密度が高く、容易な取り扱い性と併せて広く普及している燃料となっている(図1)。水素は、高圧ガスあるいは液化ガスの状態やメチルシクロヘキサンのような水素キャリアの状態で貯蔵・利用されるが、液体燃料に次ぐエネルギー密度を示す。水素の普及には、新たな供給インフラの整備が必要であり、官民協力のもとで燃料電池自動車の普及促進に取り組んでいるところである。電気については、EVの導入拡大に向け、車種の拡充、設備コストの低減、充電インフラの整備、充電時間の削減、次世代蓄電池の技術確立に向けて開発や普及のための施策が取り組まれている。

これらの特徴を踏まえて、輸送部門における代替燃料の例を表1に示す。前述のように乗用車・トラック・バス分野については、EVやFCVの普及拡

大とともに、液体燃料による早期のカーボンニュートラル化が期待される。その一方で、航空機や船舶については、水素や電気の利用については今のところ課題が多く、液体燃料からの代替が難しいと考えられる。そこで、次章にて特に航空部門のカーボンニュートラル化について紹介する。

3. 航空分野のカーボンニュートラル化

3.1 航空分野のカーボンニュートラル化に向けた取り組み

前述の通り、航空分野の燃料について、液体燃料から水素や電気の転換は難しい面があり、特に燃料でのカーボンニュートラル化が求められている分野となっている。本分野では、既に国連機関であるICAO (International Civil Aviation Organization) の CORSIA 勧告 (Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation) において、オフセット義務量

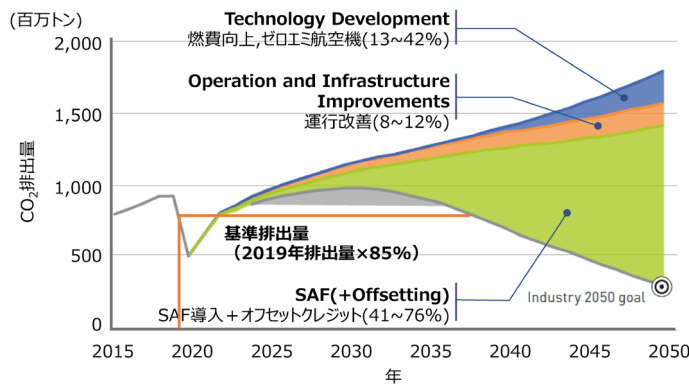


図2. 航空分野のCO₂排出削減目標

設定がなされており、低炭素化・脱炭素化が必須となっている。さらに、2022年10月のICAO総会において、CO₂排出基準量がこれまでの「2019年の排出量」から「2019年排出量の85%」と規制が強化された。

航空分野のCO₂排出削減対策としては、Technology Development (燃費向上、水素などを燃料とするゼロエミ航空機)、Operation and Infrastructure Improvements (運行方法の改善など)、Offset Credit (CCSなどによる脱炭素措置/カーボンクレジット)が挙げられるが、それぞれの効果には限界があり、直接的、即効的に効果のあるSAFに期待が集まっている(図2)²⁾。

ICAOが定めたCORSIA適格燃料はCEF (CORSIA Eligible Fuel) と呼ばれ、①再生可能由来または廃棄物由来原料から作られるSAFと、②CCSなどを活用して低炭素基準を満たす化石由来燃料であるLCAF (Low Carbon Aviation Fuel) がある。ここで、単にCO₂排出量が低ければCEFとして使えるわけではなく、特にSAFとして利用するためには、大きく2つの要件を満たす必要がある³⁾。

1点目は、CO₂排出削減率や原料が、CORSIAが定める基準(CEF (CORSIA適格燃料))に適合していることが必要である。すなわち、CO₂排出削減率が従来の航空燃料の排出量(89 g-CO₂e/MJ)の90%以下であることが求められる。加えて、原料産地の炭素含有量、水、土壌大気保守、廃棄物および化学品、人権および労働者の権利、土地利用の権利、水利用の権利、地域と社会の発展、食料安全保障といった持続可能性基準を、第三者認証のもとで満た

すことが求められる。

2点目は、ASTM (American Society for Testing and Materials) が定める性状規格に適合していることである。石油系原料以外の原料から作られるジェット基材については、それぞれの製造法に応じた性状規格を満たす必要がある。

3.2 SAFの製造技術

現時点で、ASTMで定められている燃料規格は、2023年11月にAnnex 8が加わり、全部で8種類となっている(表2)。また、現在、MTJ (Methanol to Jet) を含む新たな製造方法について審査が進められている⁴⁾。このうち、現時点で商用化されている方法はAnnex 2 (HEFA) であり、また、商用化検討が進行しているのは、Annex 1およびAnnex 5, 6, 7, 8となっている。次に、主な製造技術について概要に触れる。

Annex 1は、原料のガス化・FT (Fischer-Tropsch) 反応により炭化水素を製造する方法である。例えば、Fulcrum BioEnergyは、2022年12月にアメリカネバダ州のプラントにおいて、都市ごみを原料として水蒸気改質で得られる合成ガスからFT反応により燃料製造を開始している⁵⁾。また、FT反応において選択的に欲しい留分を得るための触媒開発も進められている⁶⁾。

Annex 2に該当するHEFA (Hydroprocessed Esters and Fatty Acids) は、脂肪酸や脂肪酸トリグリセリドで構成される油脂類を水素化することによって炭化水素燃料を得る技術であり、現在、SAFの商業生産が行われているのは、このHEFAである。一般に植物油等を構成する脂肪酸は炭素数としてC16, C18

表2. SAFの製造方法と燃料規格

	製造法	原料	混合上限	認証取得
Annex 1	FT合成・水素化 (FT)	都市ごみ・木質バイオマス(ガス化)	50%	2009.6
Annex 2	脂肪酸・エステル水素化処理 (HEFA)	パーム油, 大豆油等 廃獣脂等 微細藻類(油脂)	50%	2011.7
Annex 3	発酵糖水素化処理 (SIP)	糖・糖誘導体(さとうきび, コーン由来, セルロース由来等)	10%	2014.6
Annex 4	非石油由来軽質芳香族のアルキル化 (FT-SKA)	FT由来オレフィン 非石油由来芳香族	50%	2015.11
Annex 5	アルコールからのジェット合成 (ATJ-SPK)	エタノール, イソブタノール	50%	2016.4 2018.6
Annex 6	接触水熱分解(CHJ)	脂肪酸エステル・脂肪酸	50%	2019.12
Annex 7	炭化水素・脂肪酸・エステル水素化処理 (HC-HEFA-SPK)	微細藻類(油脂, 炭化水素)	10%	2020.5
Annex 8	アルコールからのジェット合成 (ATJ-SKA)	混合アルコール	50%	2023.11

公益社団法人石油学会 The Japan Petroleum Institute

が多く、炭素数C11～13からなる炭化水素で構成されるジェット留分とするには、水素化分解によって軽質化する必要がある。また、油脂類を水素化脱酸素して得られるノルマルパラフィンのままでは、低温性能が十分ではなく、異性化が必要となる。このため、一般的なHEFAプロセスは、水素化脱酸素により油脂類をパラフィンに変換する工程と、前工程で得られたパラフィンを分解異性化する工程を組み合わせたものとなっている(図3)。

ATJはアルコールからジェット留分を製造する方法であり、ATJ (Alcohol to Jet) と呼ばれる。このうち、製造されるジェット留分がパラフィン主体のものがAnnex 5にあるATJ-SPK (Synthetic Paraffinic Kerosene)である。発酵で得られるイソブタノールやエタノールを原料として、脱水によって得られるオレフィンを低重合することによってジェット燃料を製造する(図4)。アメリカのLanza Tech社などが実用化を進めている⁷⁾。なお、アルコールの脱水で得られるオレフィンの一部を用いて脱水素環化を行う工程を組み合わせたものがAnnex 8にあるATJ-SKA (Synthetic Kerosene with Aroma)である⁸⁾。

これらのSAF製造技術では、ゼオライトの特徴を生かした開発も進められており、研究開発の進展と実用化に期待したい。

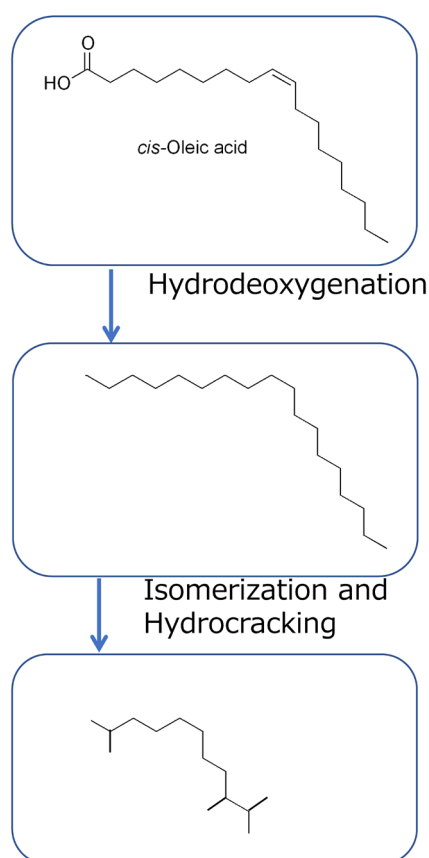


図3. 油脂類からのHEFAによるSAF製造(オレイン酸の例)

3.3 SAF供給の課題

SAF供給における大きな課題の一つとして、原料調達がある。そこには、燃料製造に必要な量を如何に安定的に確保するかという基本的な問題とともに、その原料を可食原料から非可食原料へシフトしていくことが求められているという課題も存在する。特に欧州ではその傾向が強い。

HEFAであれば、油脂原料を食用油ではなく廃食用油や非可食油脂植物の調達といった取組みが進んでいる。しかしながら、欧州においてもバイオディーゼル原料のうち、廃食用油が占める割合は約19%であり、今後さらなる拡大が求められている⁹⁾。

エタノールであれば、現状のトウモロコシやさとうきびからのエタノールに代えて、木質系セルロースなどの非可食原料から製造することになる。また、そのほかの製造法でも未利用資源や廃棄物の原

料化が検討されているが、いずれにせよ1種類の原料・製造法で全ての需要を満たすことは難しく、図5に示すように、製造法を組み合わせることによって安定供給を図る必要がある¹⁰⁾。

4. 合成燃料の実用化に向けた取り組み

2023年3月に、欧州委員会が完全なカーボンニュートラルになることを条件として、合成燃料を使用する内燃機関車の2035年以降の並存を認める案に合意したことは記憶に新しい。これと前後して、国内外で合成燃料に関する取り組みが加速している。

産業排ガスや大気から回収したCO₂と、再生可能エネルギー(再エネ)由来の水素を原料として製造される合成燃料は、燃料利用時のCO₂排出量を製造工程で相殺することができるため、製品ライフサイクル全体においてカーボンニュートラル化に貢献することが可能となる(図6)。さらに、合成燃料は既存の石油製品に非常に近い成分で構成されているため、製油所設備、燃料の流通インフラおよび自動車や航空機等について全て既存のものをそのまま使用できる利点があり、早期の普及が可能と期待されている。

合成燃料の製造における課題は大きく3つ挙げられる。原料となるCO₂の安価で大量な調達、同様に原料となるCO₂フリー水素の安価で大量な調達、そしてこれらの原料から効率よく燃料を製造できる技術の開発である。

CO₂回収については、様々な分離法による技術開発や実用化が進められている。その例を表3に示す¹¹⁾。材料として、ゼオライトのほかにメソポーラ

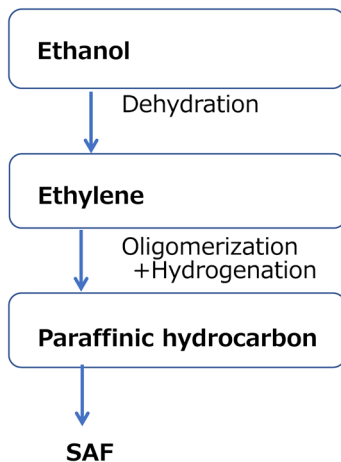


図4. エタノールからのATJによるSAF製造

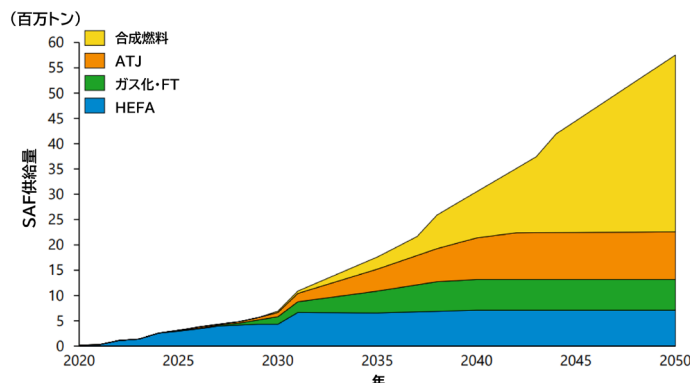


図5. 将来のSAF製造技術予測



図6. 合成燃料の供給スキーム

表3. 主なCO₂回収方法

分離法	材料例	事例
化学吸収	アミン系, Ca/Na/K 炭酸塩系	Carbon Engineering (KOH/Ca (OH) ₂)
化学吸着	アミン担持多孔体	Climeworks, Global Thermostat, RITE/KHI
物理吸着	活性炭, ゼオライト, アルミナなど	JFE スチール (Zeolite-PSA)
膜分離	ゼオライト膜, シリカ膜	三菱ケミカル (CHA ゼオライト膜), 日本ガイシ (DDR ゼオライト膜) など
電気化学	(電気化学的手法によるCO ₂ 回収)	
その他	微生物, コンクリート固定 (炭酸塩化) など	鹿島 (コンクリート), 大成建設 (コンクリート)

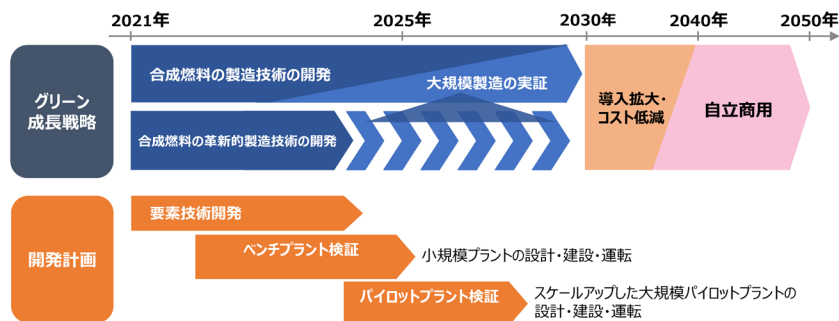


図7. 合成燃料普及ロードマップ

ス、MOF (Metal Organic Frameworks) の適用も検討されている。また、グリーンイノベーション基金事業¹²⁾による技術開発・実証やCO₂分離素材の標準評価共通基盤の確立といった社会実装に向けた取り組みも進められている。

CO₂フリー水素についても、大規模水素サプライチェーンの構築プロジェクトとして、国際水素サプライチェーンの大型化等による水素供給コストの低減と、水素ガスタービン発電技術の確立を通じた、液化水素およびメチルシクロヘキサンを用いた海上輸送設備や水素発電分野の競争力強化への取り組みが進められている¹³⁾。

合成燃料の製造については、国内外で取り組みが加

速している。ENEOSでは、グリーンイノベーション基金事業を活用して、プロセス全体の早期技術確立に向けた技術開発を推進している。現在、1パレル／日規模のベンチプラントの基本設計を終え、詳細設計と建設を開始している(図7)¹⁴⁾。また、2023年5月には、富士スピードウェイ隣接施設にて、トヨタ自動車の協力の下で合成燃料走行デモンストレーションを実施している(図8)。このような普及活動とともにベンチプラント、パイロットプラントによる技術検証を経て技術の確立と実用化を目指している。



図8. 合成燃料走行デモンストレーション

5. さいごに

バイオ燃料や合成燃料による液体燃料のカーボンニュートラル化に関する取り組みについて、その概要を例示した。様々な変換方法により、カーボンニュートラル燃料の製造技術の開発が進められているが、最近のカーボンニュートラルに向けた期待の高まりに合わせて、多くの新技術が提案されてきている。今後の進展に期待するとともに我々も技術開発と実用化に引き続き取り組む。

一方で、従来の石油系燃料の供給と異なる大きな課題は、原料の調達である。バイオマス資源、特に未利用、非可食資源をいかに収集するかは今までにない取組みであり、安定的な確保は極めて困難な命題と言える。社会を巻き込んだ効率的、持続的な収集スキームの構築が必要であるが、新しい取組みやデジタル技術によるシステムの提案もなされつつあ

る。エネルギーの要件である3E+S (Energy Security, Economic Efficiency, Environment, and Safety) を念頭に、時として従来の考えやしがらみにとらわれずにサプライチェーンの構築と技術開発に取り組まなければならない。

参考文献

- 1) https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/
- 2) Air Transport Action Group, Waypoint 2050, second edition (2021).
- 3) International Civil Aviation Organization, CORSIA Eligibility Framework and Requirements for Sustainability Certification Schemes (2022), <https://www.icao.int/environmental-protection/CORSIA/Pages/CORSIA-Eligible-Fuels.aspx>
- 4) <https://www.icao.int/environmental-protection/GFAAF/Pages/Conversion-processes.aspx>
- 5) <https://www.fulcrum-bioenergy.com/>
- 6) J. Li, Y. He, L. Tan, P. Zhang, X. Peng, A. Oruganti, G. Yang, H. Abe, Y. Wang, N. Tsubaki, *Nat. Catal.*, **1**, 787 (2018).
- 7) <https://lanzatech.com/>
- 8) 一般財団法人石油エネルギー技術センター, JPEC レポート, No. 220202 (2022).
- 9) <https://swedishbiofuels.se/technologies>
- 10) SkyNRG, SAF Market Outlook, July 2021
- 11) NEDO, ネガティブエミッション技術について (DACCS/BECCS) (2022). (公財) 地球環境産業技術研究機構 (RITE), 革新的CO₂分離回収技術シンポジウム (2022).
- 12) <https://green-innovation.nedo.go.jp/project/development-co2-separation-recovery/>
- 13) https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/green_innovation/energy_structure/pdf/014_06_00.pdf
- 14) https://www.eneos.co.jp/company/rd/intro/fuel/synthetic_fuel.htm

Carbon Neutralization of Energy and Liquid Fuels

Hideshi Iki

Technology Strategy Office, Central Technical Research Laboratory, ENEOS Corporation

As efforts toward carbon neutrality progress, reducing and decarbonizing the transportation sector, which is said to account for 20% to 30% of Japan's CO₂ emissions, is an important issue. Electricity and hydrogen are becoming increasingly popular in fields such as automobiles and trucks, and decarbonization is expected to accelerate through carbon-neutral fuels. On the other hand, in order to achieve carbon neutrality in the aviation and maritime sectors, it is difficult to replace liquid fuels, and efforts including technological development are required. There are three main carbon-neutral liquid fuels: petroleum-based fuels with decarbonization measures (carbon offsets), biofuels made from biomass resources, and synthetic fuels made from CO₂-free hydrogen and CO₂ that meets certain requirements. Here, we will discuss the background, trends, and challenges toward carbon neutralization of energy and fuel, using initiatives in the transportation field as an example.

Key words: biofuel, synthetic fuel, SAF

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

c面配向六方晶酸化タングステン膜の
分子ふるい型分離膜としての可能性

萩尾健史^{*,**}・國司寛人^{**}・和田慎太郎^{**}・寺尾年弘^{**}・
木下 空^{**}・プッタヴーン ワンパサー^{**,***}・
ニッチパーニッチ スーピンヤー^{**,****}・
パク ジェヒョク^{*}・市野良一^{*,**}

カーボンニュートラルおよび持続可能な社会の実現に向け、エネルギー消費の大きい分離プロセスの省エネルギー化や資源循環に貢献する分離膜は益々注目されている。その中で、膜材料の検討は分離特性を決定づける重要な研究要素の一つである。分子サイズのマイクロ細孔を有する無機結晶（マイクロ多孔無機結晶）は分子ふるいとも呼ばれる有望な分離膜材料である。筆者らは、この分子ふるい型膜材料として新たに六方晶酸化タングステンの可能性を提案してきた。同材料は、結晶のc軸と並行な一軸細孔を有するため、そのc面配向膜は分子ふるい型分離膜として機能すると予想されるが、分離膜材料としては検討されてこなかった。本稿では、筆者らが種々の対策によって緻密なc面配向六方晶酸化タングステン膜の合成に挑戦し、液分離並びにガス分離への適用可否を検討した結果を紹介する。得られた膜は、水／酢酸の混合溶液から水を選択的に分離できることが確認された。また、各種液およびガス分子の透過特性を調査した結果、マイクロ細孔を利用した小分子向けの分子ふるい型分離膜として機能するであろうことを見出した。本発見は膜材料の選択肢拡大に寄与すると期待される。

キーワード：六方晶酸化タングステン、マイクロ多孔無機結晶、膜形成、分離膜、分子分離

1. はじめに

2015年の第21回国連気候変動枠組条約締約国会議（COP21）で定めた2020年以降の温暖化対策の国際枠組みであるパリ協定や、同年の国連サミットで採択された「持続可能な開発のための2030アジェンダ」に記載された国際目標である持続可能な開発目

標（SDGs）など、カーボンニュートラルおよび持続可能な社会の実現は世界共通の課題となっている。日本においても、2020年に2050年カーボンニュートラル宣言が出され、グリーン成長戦略が立案されるなど、カーボンニュートラルおよび持続可能な社会の実現に向けた取り組みが加速している。上記の社会を実現するためには、環境に優しい再生可能なエネルギー源であるクリーンエネルギー創生技術におけるイノベーションが重要である一方で、根本的に必要とする消費エネルギーを削減する既存の機器やプロセスの省エネルギー化技術も必要である¹⁾。

省エネルギー化技術が切望されるエネルギー消費の大きい既存プロセスの一つに、分子レベルでの各種分離プロセスがある。例えば、化学産業では、使用するエネルギーの約40%が分離工程に使われており、そのうち90%以上のエネルギーは蒸留によって使われているとされる²⁾。このため、蒸留を代替できる、または負荷を低減できる分離技術が望まれ

受理日：2023年11月10日

*名古屋大学未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所

〒464-8601 愛知県名古屋市中千種区不老町

E-mail: hagio@mirai.nagoya-u.ac.jp

**名古屋大学工学研究科化学システム工学専攻

〒464-8603 愛知県名古屋市中千種区不老町

***ラオス国立大学自然科学部化学科

01170 ラオス、ビエンチャン

****タイ・シンクロトン光研究所

30000 タイ王国、ナコーンラーチャシーマー

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

ている。また、天然ガスやバイオガス、排気ガス等からの二酸化炭素分離・回収もカーボンニュートラル実現の観点から重要であるが、アミン吸収技術が高コストであるため、より省エネルギーな分離プロセスが望まれている^{1,3)}。このように様々な分野において省エネルギーな分子分離プロセスが求められている。

分子レベルの分離技術の中で、膜分離は、吸収や吸着などと比べて省エネルギーな分離プロセスを実現できるとして注目されている¹⁻⁴⁾。膜分離は、省エネルギーに加え、低い操業コスト、コンパクトな設備、優れた分離特性の発現などの利点があると言われており、水処理、ガス分離、エネルギー変換や貯蔵、バイオリファイニング、食品等の各分野で既存の分離技術の代替事例が報告されている⁵⁾。この膜分離における様々な研究要素の中で、膜材料の検討は分離特性を決定づける重要な研究要素の一つである。膜材料としては、高分子膜に代表される有機膜³⁾、金属やセラミックスに代表される無機膜^{3,6)}、有機シリカ⁷⁾や多孔性配位高分子 (PCP または MOF)⁸⁾ に代表される有機無機ハイブリッド膜などがある。現在主流の膜材料は、早くから逆浸透膜や天然ガス精製用二酸化炭素分離膜として実用化された高分子であり、その高性能化を図る研究が今も活発に行われている⁴⁾。一方で、無機膜は、その耐熱性、耐薬品性、機械的特性の高さから近年注目を集めている。中でも、ゼオライト等に代表される結晶構造中に分子サイズの均一なマイクロ細孔を有する無機結晶 (マイクロ多孔無機結晶) は分子ふるいとも呼ばれ、分子をサイズの違いによって精密に分画できることから、有望な分離膜用の膜材料と考えられている⁵⁾。ゼオライトを膜材料とした分離膜は日本発の技術であり、アルコール系の脱水用途で三井造船株式会社によって初めて事業化され、近年では酒類の脱水濃縮用途でも実用化されている⁹⁾。更に、膜開発を行う企業とプラントエンジニアリング業の企業がタッグを組むことで、天然ガスからの二酸化炭素の除去・回収への適用検討が進められている。例えば、日本ガイシ株式会社と日揮株式会社は協力して原油増進回収へのゼオライト分離膜の適用を検討している¹⁰⁾。このようにマイクロ多孔無機結晶から成る分離膜は既に一部で実用化されており、マイクロ多孔無機結晶が有望な膜材料であるとわかる。しかしながら、分離膜材

料として検討されているマイクロ多孔無機結晶の殆どはゼオライトまたはゼオライト類縁化合物であり、他の例は極めて少ない。新しいマイクロ多孔無機結晶の膜材料候補を見出すことは、膜材料の選択肢を拡大させ、適用可能な用途の拡大や膜構造や分離メカニズム等の理解の深化に寄与すると考えられる。そこで、筆者らは、この分子ふるい型膜材料として新たに六方晶酸化タングステンの可能性を提案してきた¹¹⁻¹³⁾。酸化タングステンは、不働態皮膜として知られるため、高い化学的安定性を (特に酸性域で) 示す¹⁴⁾ ことが期待される上、六方晶構造の酸化タングステンは結晶のc軸と並行な一軸細孔を有するため、そのc面配向膜は分子ふるい型分離膜として機能すると予想される。しかし、分離膜材料として検討した事例は見られなかった。本稿では、筆者らが種々の対策によって緻密なc面配向六方晶酸化タングステン膜の合成に挑戦し、液分離並びにガス分離への適用可否を検討した結果を紹介する。

2. 六方晶酸化タングステンのマイクロ細孔とその分離膜利用に求められる膜構造

2.1 六方晶酸化タングステンのマイクロ細孔

六方晶酸化タングステンはタングステン原子に対して酸素原子が六配位した八面体 (WO_6 octahedron) によって骨格が形成されている三酸化タングステンの結晶多形の一つである。Fig. 1 に示すように立方晶 (Cubic)、正方晶 (Tetragonal)、単斜晶 (Monoclinic)、三斜晶 (Triclinic)、直方晶 (Orthorhombic) などがあり、六方晶 (Hexagonal) も準安定相として存在する¹⁵⁻¹⁸⁾。この準安定相である六方晶酸化タングステンはその結晶構造中に、c軸に平行なトンネル状のマイクロ細孔を有するという特異な構造を成している (Fig. 2)。六方晶酸化タングステンの細孔径は様々な研究者によって推定されてきたが、Sun ら¹⁵⁾ が実施した低圧での二酸化炭素の吸着測定の結果から直径が 0.367 nm の細孔であろうと見積もられ、選択的なイオン伝導やガス吸着などにおいて分子ふるい特性の発現が期待できることが示された。前者は実際に、この細孔内をプロトンが素早く移動でき、優れたエレクトロクロミック特性が発現すると報告されている¹⁸⁾。一方、筆者らはこの細孔を分離膜に利用できる可能性を感じ、六方晶酸化タングステンの膜材料としての可能性を検討し始めた。

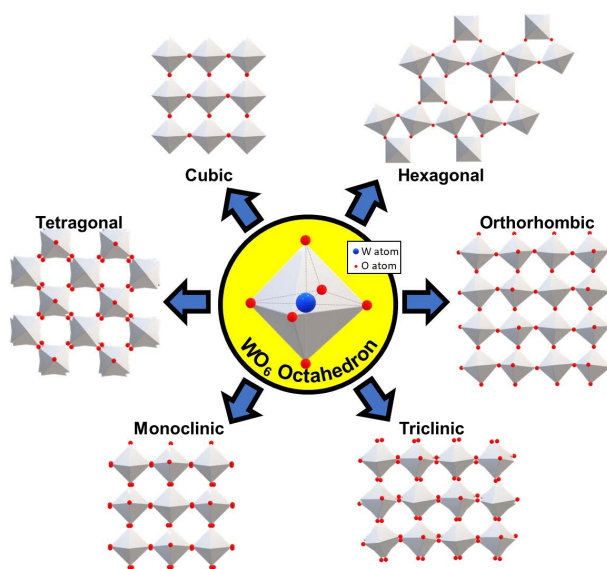


Fig. 1. Structures of tungsten trioxide polymorphs.

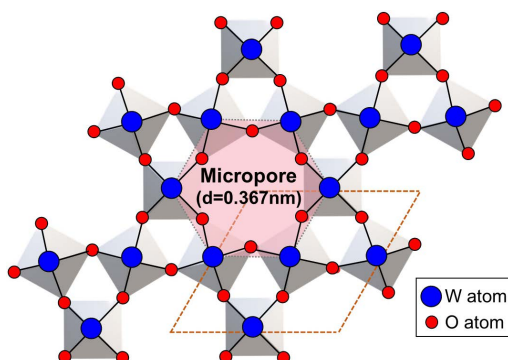


Fig. 2. Structure of micropores in hexagonal tungsten oxide crystals.

2.2 六方晶酸化タングステンを分離膜利用するための膜構造の課題

六方晶酸化タングステンを分離膜用の膜材料として利用するための一つの課題は膜内の結晶配向性制御である。先に述べたように、筆者らが膜材料として検討を始めた六方晶酸化タングステンは c 軸に平行なトンネル状のマイクロ細孔をその結晶構造中に有している。無機結晶材料はそれぞれ固有の結晶構造を有するが、このような異方性（結晶方位によって構造・性質が異なる特性）を示すものを分離膜用の膜材料に適用するためには、細孔を生かすための膜構造制御が必要である。つまり、細孔がしっかりと膜を貫通して分子の通り道ができるように孔の向

きを調整する必要がある。実際に、構造異方性を示す無機結晶を膜材料に用いる場合、分離膜の透過特性や分離特性は結晶配向の制御に大きく影響されることが知られている。例えば、AFI型の骨格を有するゼオライト類縁化合物であるAIPO-5やSAPO-5は c 軸方向に貫通する一次元細孔を有しているが、 c 面の細孔が機能する c 面配向膜を実現することで高い透過特性と分子ふるい特性を発現させることができることが報告されている¹⁹⁻²¹⁾。六方晶酸化タングステンも結晶の c 軸に平行なトンネル状の一次元細孔を有するため、分離膜用の膜材料として応用するためには、細孔の開口部が膜表面に現れ、膜を細孔が貫通するように結晶の配向性を制御させる必要がある。

二つ目の課題は結晶の形態制御である。分離膜として機能する膜を形成するためには分子ふるいとして機能するマイクロ細孔以外の間隙である結晶間隙や欠陥（クラックなど）を限りなく減らす必要がある。しかしながら、六方晶酸化タングステンは c 軸方向に伸展した針状の微結晶を形成しやすいことで知られる^{22,23)}ため、結晶間隙を減らすことは極めて難しく、多結晶体で緻密な膜状を実現することが困難であった。六方晶酸化タングステンを分離膜用の膜材料に適用可能とするためには、多孔質支持体表面で隣り合う結晶間の間隙が埋まり、密着するような結晶成長を起こす必要がある。また、細孔の開

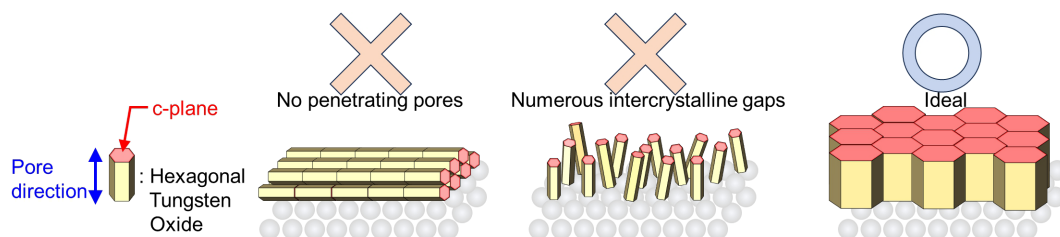


Fig. 3. Issues and ideal structure for hexagonal tungsten oxide membranes.

口部が結晶のc面に存在するため、その結晶成長は配向した状態でc面が発達した結晶形態に成長するものである必要がある。膜構造の課題や理想構造のイメージ図をFig. 3に示す。

以上の課題を念頭に、解決策の検討を進めた結果、筆者らは緻密膜形成に有効と考えられる結晶成長を誘起する六方晶酸化タングステン用の酢酸を含む新たな合成溶液組成を見出した。また、同合成溶液を膜合成に適用することで、まだ欠陥は一部存在するものの、分子ふるい機能を発現するc面配向六方晶酸化タングステン膜の作製に成功した。その概要を以降の章に記す。

3. 六方晶酸化タングステン膜の合成

3.1 酢酸利用によるc面の成長促進

六方晶酸化タングステン膜の合成に先駆けて、まずは粉末合成にてc面を成長し得る条件の予備検討を行った。六方晶酸化タングステンの合成は基本的にタングステン酸ナトリウムを塩酸などの無機酸で酸性化した後、水熱処理を行うのが一般的である²⁴⁻²⁶⁾。また、結晶形態は、硫酸ナトリウムや硫酸カリウムなどを合成溶液に添加することで、針状形態に制御できるとされている^{22, 23)}。そこで、針状化を促進する無機塩を添加せずに、酸性化に用いる無機酸を有機酸に置き換えることで、有機酸によるc面へのキャッピング効果を誘起し、c面を成長させることを考えた。無機酸(塩酸、硫酸)で合成した場合と無機酸の代わりに酢酸で合成した場合の生成物の結晶相と微構造を比較した結果をFig. 4に示す。生成物は、いずれも水25 mLに対して1.15 gのタングステン酸ナトリウム二水和物を溶解した水溶液に、かく拌下で各酸種をpH-2になるまで滴下後、180℃で24時間水熱合成して作製したものであり、結晶相の確認はX線回折(XRD)測定によって、結

晶形態の観察は電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)によって行った。XRDより、いずれの酸種を利用しても六方晶酸化タングステンが得られるが、塩酸や硫酸などの無機酸を使用した場合は、直径が200 nm以下の細い針状形態をとっているのに対して、酢酸を利用することで柱状形態へと変化することが見て取れる。また、XRD測定結果からは、酢酸を用いた場合に、六方晶酸化タングステンのマイクロ細孔があるc面と平行な結晶面(Fig中の $c_{//}$)の回折強度が増大し、c面と垂直な結晶面(Fig中の c_{\perp})が減少していることがわかり、c面が発達していると言える。詳細はまだ調査中だが、他のカルボン酸では酢酸ほどの効果が見られていないことから、これは酢酸特有の現象と考えられる。実際にタングステン酸ナトリウムに対する酢酸の量を増やす、つまり、酢酸/タングステン酸ナトリウム比を大きくするとこの傾向はより顕著になる。このことから、c面への酢酸の吸着が結晶成長に影響していると考えている。今後更に調査していく予定であるため、統報に期待いただきたい。

粉体で六方晶酸化タングステンのc面拡大に目途がついたことから、酢酸を用いた合成溶液を用いて多孔質セラミック支持体上への膜合成に挑戦した。膜合成の流れをFig. 5に示す。詳細は筆者らの論文¹¹⁻¹³⁾を確認いただければと思うが、基本的にはゼオライト膜等で報告されている手順と同様の手順で合成できる。Fig. 6に円板形状の多孔質支持体に六方晶タングステン膜を合成した結果を示す¹¹⁾。酢酸を用いた合成溶液を用いた結果がFig. 6(a)、塩酸を用いた合成溶液の結果がFig. 6(b)である。粉末合成の結果と同様に、いずれの条件でも六方晶酸化タングステンが生成したが、酢酸を用いた合成溶液で成長させた膜の方が太い柱状結晶になっていることが確認された。更に、興味深いことに、XRD測定

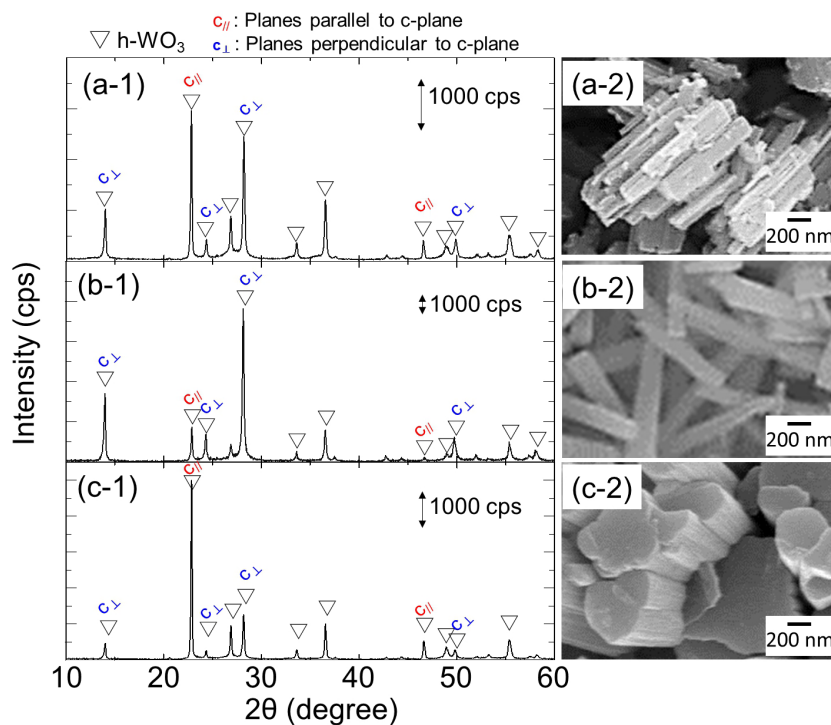


Fig. 4. Crystalline phase (-1) and morphology (-2) of products obtained using different acids: Hydrochloric acid (a), sulfuric acid (b) and acetic acid (c).

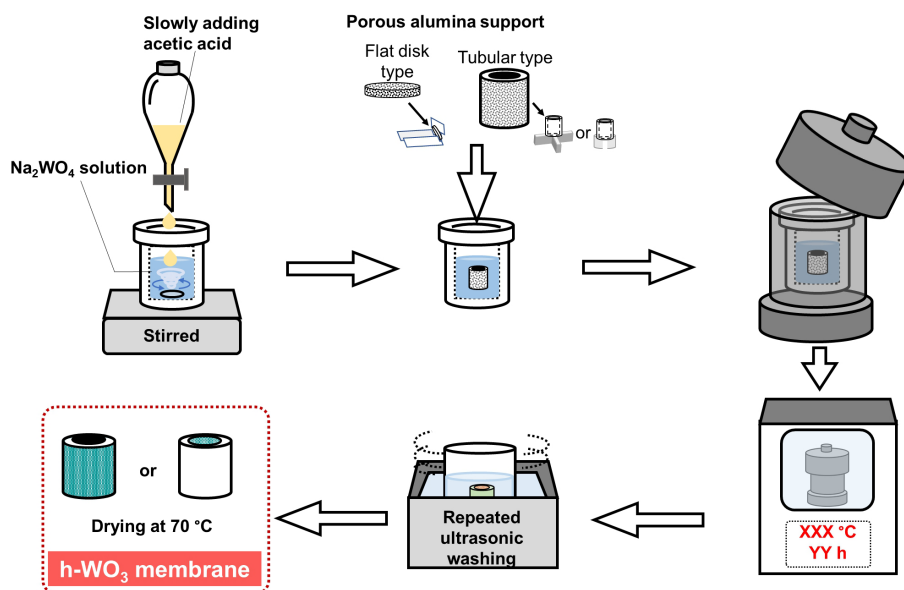


Fig. 5. Synthesis procedure of hexagonal tungsten oxide membrane.

の結果から酢酸を用いた場合は、六方晶酸化タングステンのマイクロ細孔があるc面と平行な結晶面の回折強度がa面含むc面と垂直な結晶面の回折強度に

比べ、大幅に大きくなっており、膜表面がc面に結晶配向していることがわかった。実際に、FE-SEMの観察画像からも柱状結晶が支持体表面に垂直に近

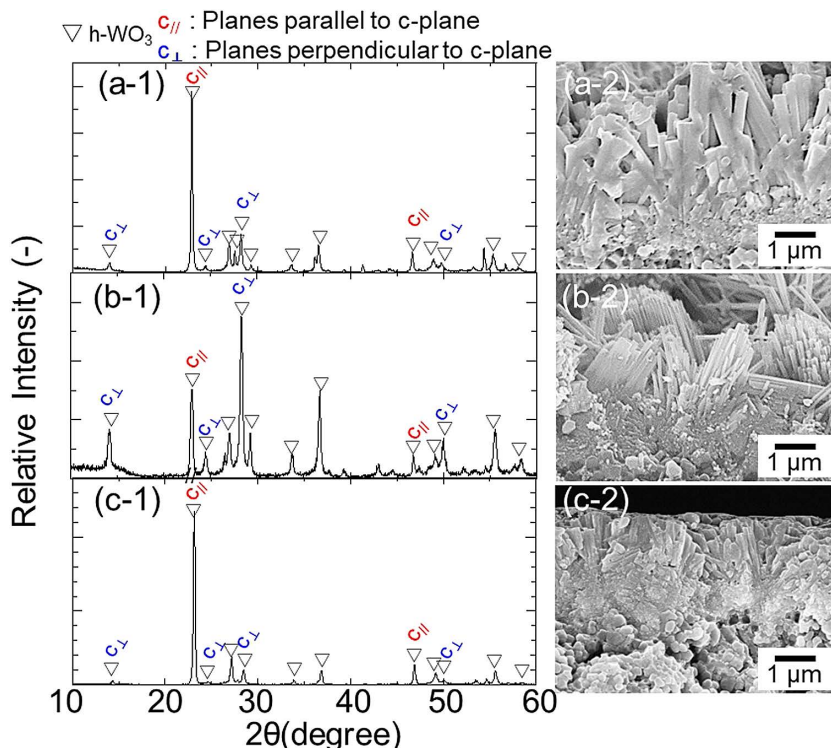


Fig. 6. XRD (-1) and FE-SEM image (-2) of membranes obtained using different conditions: Acetic acid without seeding (a), hydrochloric acid without seeding (b) and acetic acid with seeding (c).

い方向を向いており、六方晶酸化タングステンのマイクロ細孔が膜表面から支持体側へ貫通するような膜構造が実現できていることが確認できた。宮本ら²⁷⁾はPCPの一種であるUiO-66膜合成を行う際、合成溶液における水／酢酸比を制御することで緻密かつ高い(111)面配向を有する膜を合成できることを報告している。本研究でも合成溶液中の酢酸は緻密化と結晶配向制御に対して重要な役割を果たしていると思われるが、まだ完全には現象の解明に至っていない。今後、解明できるよう取り組みたい。また、ゼオライト膜では核となる種結晶を事前に多孔質支持体表面に塗布することによって、膜の緻密化を促進できることが報告されている²⁸⁾。そこで、多孔質支持体表面に成長の核となるものを塗布することを試みた。既存の六方晶酸化タングステン粉末は、その針状等の異方的な形態から、そのまま、あるいは粉砕等の後処理を施したとしても塗布時に種の結晶方位の制御は困難と考えたため、Fig. 3に示した理想的なc面配向構造実現の観点から、適用は困難と予想し、今回はタングステン酸ナトリウム水溶液

に酢酸を急速混合することで得たアモルファス状の酸化タングステンの粉末を種結晶の代わりとした。アモルファス状の酸化タングステンの粉末を塗布した支持体を用いて、酢酸を用いた合成溶液で膜合成した結果をFig. 6(c)に示す。アモルファス状の酸化タングステンの粉末の支持体への事前塗布は、高いc面配向性を有したまま、緻密で均一な膜を得るのに有効とわかった。アモルファス状の酸化タングステンの粉末を塗布することで、支持体表面における六方晶酸化タングステンの核生成が促進され、高密度に結晶が生成することで緻密化しかつ支持体と垂直にc軸が成長する結晶以外の結晶成長が抑制されたことで高いc面配向性が得られたと考えられる。

3.2 合成溶液中のタングステン酸ナトリウム量(濃度)の調整によるc面配向性の向上

3.1節で酢酸を用いた合成溶液を適用することで、六方晶酸化タングステンがある程度緻密でc面に配向した膜が得られることが確認できた。そこで、次に、アモルファス状の酸化タングステンの粉末を塗布した支持体を用いて、膜成長の促進も視野に合成

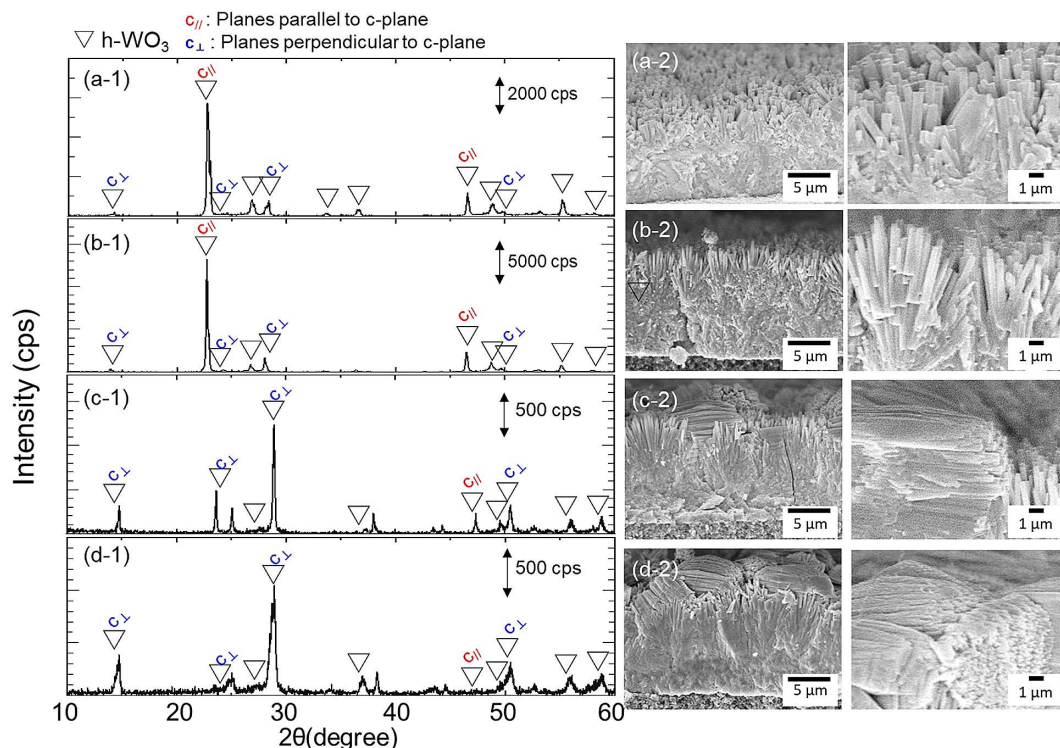


Fig. 7. XRD (-1) and FE-SEM image (-2) of membranes obtained using synthesis solution with different amount of sodium tungstate dihydrate: 1.15 g (a), 1.65 g (b), 1.98 g (c) and 2.30 g (d).

溶液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の添加量(濃度)を変更して合成を行った。ここでは、アモルファス状の酸化タングステンの粉末の塗付方法を少し改良し、円筒型支持体の外側に同粉末を塗布し、膜合成を実施した結果をFig. 7に示す。Fig. 7(a-1)–(d-1)の結果を見ると、合成溶液中のタングステン酸ナトリウム二水和物がある所定量(濃度)以上になると突如として六方晶酸化タングステンのc面とa面の回折強度の強弱が入れ替わり、c面配向からa面配向に切り替わる様子が確認された。六方晶酸化タングステンの代表的なa面である(200)面の回折ピーク($2\theta = 28.2^\circ$)と代表的なc面の(001)面の回折ピーク($2\theta = 22.8^\circ$)の比を確認すると、タングステン酸ナトリウム二水和物が所定量(濃度)以下では、c面の回折ピークが顕著に高く、六方晶酸化タングステンの標準粉末データ(ICDD #01-075-2187)と比べても(200)面に対する(001)面の回折強度比が10倍以上増加した。一方で、所定量(濃度)以上になるとこれが逆転し、標準粉末データと比べて同回折強度比が減少した。Fig. 7(a-2)–(d-2)のFE-SEMによる

断面観察結果を見ると、タングステン酸ナトリウム二水和物が所定量(濃度)を超えた膜では、膜表面に膜面と水平方向に横たわった柱状結晶が多数存在することが観察され、過剰なタングステン酸ナトリウム二水和物が液中での核生成を誘起し、そこから液中で成長した結晶が膜表面に付着して取り込まれたと考えられた。この横たわった柱状結晶は配向部の細孔を塞いでしまうため、膜合成では合成溶液中のタングステン酸ナトリウム量(濃度)にも最適範囲が存在することが確認された。

上記は一部であるが、このように六方晶酸化タングステンのc面を成長させる形態制御や膜中の結晶配向性を向上する各種対策を行い、目的としたc面の成長したc面配向性の高い緻密な六方晶酸化タングステン膜を得ることに成功した^{11–13)}。欠陥の存在を含めた膜の出来栄については後述の透過特性の説明で考察する。

4. c面配向六方晶酸化タングステン分離膜の透過および分離特性

4.1 単成分系における六方晶酸化タングステン膜の分子透過特性

c面配向した六方晶酸化タングステン膜が得られたことから、その分離膜としての可能性を検討するために、まずは単成分での分子透過特性を検討した。水やエタノール、酢酸などの液系分子は円筒形支持体の外側にc面配向六方晶酸化タングステン酸膜を成膜したサンプルの膜表面に液体を供給して透過蒸気を回収するパーバレーション(PV)法によって¹¹⁾、CO₂やN₂などのガス分子は円筒型支持体の内側にc面配向六方晶酸化タングステン酸膜を成膜したサンプルに単成分ガスを所定圧力で供給し、透過ガス流量を測定¹³⁾することで調査した。単成分透過特性の測定結果をFig. 8に示す。液系成分は水の透過係数を1としたときの相対透過係数を、ガス成分はヘリウムの透過係数を1としたときの相対透過係数を示している。液系分子、ガス分子ともに相対的に見ると透過特性はほぼ重なりっており、同様の挙動を示すことが確認できた。Fig. 8からわかるように、細孔径(0.367 nm)より少し小さい分子から透過係数が大幅に減少するカットオフ挙動が見られている。このことから、この新たなc面配向六方晶酸化タングステン膜はマイクロ細孔を利用し

た分子ふるい型の分離膜として機能することが示唆され、水や水素、ヘリウムなどの小型分子の分離に利用できると考えられる。細孔径より少し小さい分子からカットオフが起こっている理由はまだはっきりしていないが、合成中にナトリウムイオンが細孔に入り、狭めている可能性や結晶粒界における細孔のずれが影響している可能性があると考えている。いずれにしても今後、検証して明らかにしていきたいと考えている。また、大きい分子であるアセトンや六フッ化硫黄が一定量透過していることから膜の合成中に結晶間隙が完全には埋まっていないと考えられ、更なる欠陥低減も今後の課題と考えている。

4.2 水/酢酸系における二成分系での分離特性

最後に、c面配向六方晶酸化タングステン膜が二成分共存下でも分子ふるい型の分離膜として機能するかを確認するために、二成分共存系にて分離試験を実施した。ここでは市場が大きい、条件がシビアと言われている酢酸脱水(水/酢酸の二成分系からの脱水)²⁹⁾について試験した結果を紹介する。六方晶酸化タングステンの細孔径(0.367 nm)は水分子(0.265 nm³⁰⁾)と酢酸分子(0.44 nm³¹⁾)の分子径の中間のサイズをしていることに加え、pH<4での高い耐酸性を示す³²⁾ことから、水/酢酸共存系からの脱水に適した特性を有している。Fig. 9にPV法による酢酸脱水の結果を示す¹²⁾。試験条件は、供

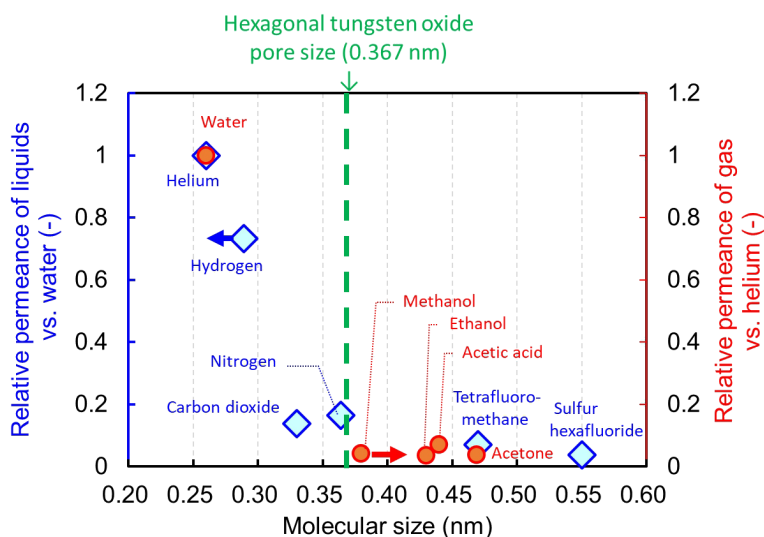


Fig. 8. Relative permeation of single component molecules against hexagonal tungsten oxide membrane using pervaporation and gas permeation methods.

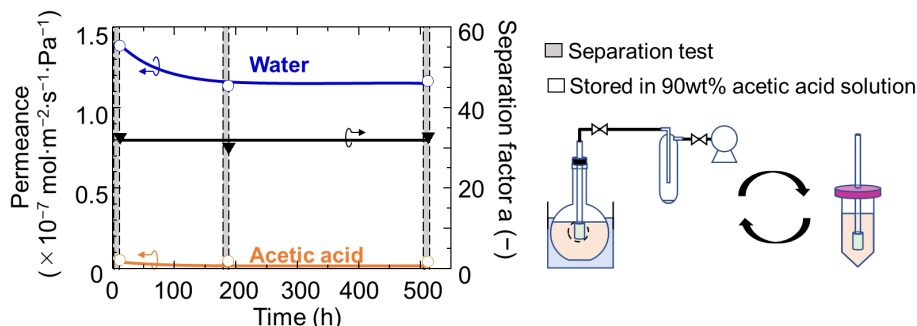


Fig. 9. Water/Acetic acid separation performance of hexagonal tungsten oxide membranes via pervaporation.

給酢酸濃度 90 wt% (水 10 wt%), 温度 80℃, 透過側圧力 300 Pa とした。分離性能は水/酢酸の透過側濃度比を供給側の濃度比で割ることによって求めた。c 面配向六方晶酸化タングステン膜は、分離性能が 30–45 程度とゼオライト膜等²⁹⁾と比べると低めではあるものの、確かに水と酢酸を分離できることが確認できた。また、PV 試験と 90 wt% 酢酸中 (pH < 0) での保管を交互に繰り返したところ、500 時間後も膜の透過特性や分離性能がほぼ変わっていないことから、高い耐酸性を発揮しており、酸化タングステンの材料特性から予想された高い耐酸性が多結晶膜でも得られたことがわかった¹²⁾。この分離が分子ふるいに由来するかを検証する一環として、平板支持体上に成膜した六方晶酸化タングステン膜をバフ研磨で平滑化後に水と酢酸の液滴接触角を測定し、それぞれの c 面配向膜との親和性を調査した。その結果、液滴接触角は水が約 64° (7 サンプルの平均) に対して酢酸が平均で約 15° (4 サンプルの平均) であり、親和性は寧ろ酢酸の方が高いことが確認された。この結果より、c 面配向六方晶酸化タングステン膜が水を選択的に透過するのは、分子ふるい効果であると結論付けた。このことから、c 面配向六方晶酸化タングステン膜は新たな分子ふるい型分離膜となり得ることが示された。

5. おわりに

エネルギー消費の大きい分離プロセスの省エネルギー化や資源循環に貢献する膜分離は、カーボンニュートラルおよび持続可能な社会に貢献する有望な技術である。筆者らは、同技術に用いる分離膜の新たな分子ふるい型膜材料としてマイクロ多孔無機結晶である六方晶酸化タングステンの可能性を提案

し、各種液およびガス分子の透過特性を調査した結果から、小型分子向けの分子ふるい型分離膜として確かに機能するであろうことを見出した。筆者らは、この新規な c 面配向六方晶酸化タングステン分離膜の研究をまだ始めたばかりであり、c 面配向六方晶酸化タングステン分離膜には未解明な面が多く存在している。今後も研究を進め、この膜のポテンシャルを見極めるとともに、研究を通して新たな膜材料の探索に有用な知見を提供し、膜材料の選択肢の拡大およびそれに伴う分離膜の用途拡大に貢献していきたい。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 (JP19K15336, JP22K14529), JST SICORP (JPMJSC18H1) および共晶八田基金の助成・支援を受けたものである。

参考文献

- 1) 武脇隆彦, ゼオライト, **40**, 96 (2023).
- 2) 松方正彦, 化学工学, **80**, 526 (2016).
- 3) 神尾英治, 吉岡朋久, 膜, **42**, 2 (2017).
- 4) 森里 敦, 膜, **42**, 11 (2017).
- 5) I. G. Wenten, K. Khoiruddin, R. R. Mukti, W. Rahmah, Z. Wang, S. Kawi, *React. Chem. Eng.*, **6**, 401 (2021).
- 6) S. M. Jokar, A. Farokhnia, M. Tavakolian, M. Pejman, P. Parvasi, J. Javanmardi, F. Zare, M. Clara Gonçalves, A. Basile, *Int. J. Hydrog. Energy*, **48**, 6451 (2023).
- 7) M. Kubo, R. Mano, M. Kojima, K. Naniwa, Y. Daiko, S. Honda, E. Ionescu, S. Bernard, R. Riedel, Y. Iwamoto, *Membranes*, **10**, 258 (2020).
- 8) Q. Qian, P. A. Asinger, M. J. Lee, G. Han, K. M. Rodriguez, S. Lin, F. M. Benedetti, A. X. Wu, W. S. Chi, Z. P. Smith, *Chem. Rev.*, **120**, 16, 8161 (2020).
- 9) 京谷智裕, 分析化学, **68**, 9 (2019).
- 10) J. Okazaki, H. Hasegawa, N. Chikamatsu, K. Yajima, K. Shimizu, M. Niino, *Sep. Purif. Technol.*, **218**, 200 (2019).

- 11) H. Kunishi, T. Hagio, S. Wada, Y. Kamimoto, R. Ichino, *J. Membr. Sci.*, **620**, 118860 (2021).
 - 12) H. Kunishi, S. Wada, Y. Kamimoto, R. Ichino, Y. Lin, L. Kong, L. Li, T. Hagio, *Membranes*, **11**, 38 (2021).
 - 13) S. Wada, T. Hagio, H. Kunishi, J. H. Park, V. Phouthavong, Y. Yamada, T. Terao, X. Li, S. Nijpanich, R. Ichino, *J. Korean Ceram. Soc.* (2023).
 - 14) K. Ç. Demir, *Ceram. Int.*, **46**, 4358 (2020).
 - 15) W. Sun, M. T. Yeung, A. T. Lech, C. W. Lin, C. Lee, T. Li, X. Duan, J. Zhou, R. B. Kaner, *Nano Lett.*, **15**, 4834 (2015).
 - 16) H. Quan, Y. Gao, W. Wang, *Inorg. Chem. Front.*, **7**, 817 (2020).
 - 17) H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 2175 (2011).
 - 18) K. Ghosh, A. Roy, S. Tripathi, S. Ghule, A. K. Singh, N. Ravishankar, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 7307 (2017).
 - 19) W. Yang, B. Zhang, X. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**, 391 (2009).
 - 20) C. Ji, Y. Tian, Y. Li, Y. S. Lin, *Mesoporous Mesoporous Mater.*, **186**, 80 (2014).
 - 21) L. Geng, H. Dong, X. Liu, B. Zhang, *Molecules*, **23**, 1127 (2018).
 - 22) B. Miao, W. Zeng, S. Hussain, Q. Mei, S. Xu, H. Zhang, Y. Li, T. Li, *Mater. Lett.*, **147**, 12 (2015).
 - 23) K. Huang, Q. Pan, F. Yang, S. Ni, X. Wei, D. He, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 155417 (2008).
 - 24) W. Zeng, B. Miao, T. Li, H. Zhang, S. Hussain, Y. Li, W. Yu, *Thin Solid Films*, **584**, 294 (2015).
 - 25) R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M. A. Albitar, J. Lara-Romero, R. Martínez-Sánchez, *Mater. Charact.*, **60**, 932 (2009).
 - 26) G. S. Zakharova, N. V. Podval'naya, T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, A. M. Murzakaev, A. N. Enyashin, *J. Alloys Compd.*, **938**, 168620 (2023).
 - 27) M. Miyamoto, S. Kohmura, H. Iwatsuka, Y. Oumi, S. Uemiya, *CrystEngComm*, **17**, 3422 (2015).
 - 28) G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Separ. Purif. Technol.*, **32**, 199 (2003).
 - 29) 谷島健二, 萩尾健史, 宮原 誠, 高橋直子, 新野真紀子, 磯村 学, 吉田修一, ゼオライト, **31**, 125 (2014).
 - 30) T. Tsuru, R. Igi, M. Kanezashi, T. Yoshioka, S. Fujisaki, Y. Iwamoto, *AIChE J.*, **57**, 618 (2011).
 - 31) P. Dugkhuntod, T. Imyen, W. Wannapakdee, T. Yutthalekha, S. Salakhum, C. Wattanakit, *RSC Adv.*, **9**, 18087 (2019).
 - 32) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (translated from the French by J. A. Franklin), Pergamon Press, Oxford (1966).
-

Potential of C-plane Aligned Hexagonal Tungsten Oxide Film as a Molecular Sieve-type Separation Membrane

Takeshi Hagio^{*, **}, Hiroto Kunishi^{**}, Shintaro Wada^{**}, Toshihiro Terao^{**},
Sora Kinoshita^{**}, Vanpaseuth Phouthavong^{**, ***, ****}, Supinya Nijpanich^{**, ****},
Jae-Hyeok Park^{*}, Ryoichi Ichino^{*, **}

^{*} Institute of Materials Innovation, Institutes of Innovation for Future Society, Nagoya University

^{**} Department of Chemical Systems Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University

^{***} Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, National University of Laos, Laos

^{****} Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Thailand

Separation membranes are attracting increasing attention because they can contribute to realizing a carbon neutral and sustainable society through energy reduction of energy-consuming separation processes and through recycling of resources. Among numerous research elements on this topic, research on membrane materials is one topic of importance because it determines their separation characteristics. A group of inorganic crystals with molecular-sized micropores (microporous inorganic crystals), also called molecular sieves, are promising separation membrane material candidates. Among them, the authors have proposed hexagonal tungsten oxide as a potential molecular sieve-type membrane material. Because this material possesses uniaxial pores parallel to its crystallographic c-axis, c-plane oriented hexagonal tungsten oxide membrane is expected to function as a molecular sieve type-separation membrane; however, its application as a separation membrane material has not been considered. Here, we introduce our recent attempts on challenging to synthesize dense c-plane oriented hexagonal tungsten oxide film, and the experimental results seeking its possibility to apply as liquid/liquid and/or gas/gas separation membranes. The obtained membrane was confirmed to selectively separate water from a water/acetic acid mixture. Furthermore, results on the permeability of various liquids and gas molecules implied that the membrane functions as a molecular sieve-type separation membrane for small molecules through utilization of its micropores. This discovery is expected to contribute to expanding options for membrane materials.

Key words: hexagonal tungsten oxide, microporous inorganic crystal, membrane formation, separation membrane, molecular separation

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

イオン液体の導入による金属有機構造体の物性制御

大平一路・高 相圭[†]・木下健太郎

金属有機構造体 (MOFs: metal-organic frameworks) は金属イオンと有機配位子により自己組織的に形成され、構造デザイン性の高さ故に多岐にわたる応用が期待されるが、実用例はまだ少ない。この主要因として「吸湿による構造劣化」と「機械的強度の低さ」のため、構造安定性を保証できない点が挙げられる。本研究ではMOFとしてmmサイズの大型 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶を合成し、イオン液体 ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}]$) を充填する前後におけるX線構造解析およびナノインデンテーション法による硬度評価を実施した。その結果、 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶への $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}]$ 導入により、これらの欠点が共に改善されることが明らかになった。

キーワード：金属有機構造体、イオン液体、複合材料、湿度耐性、機械強度

1. はじめに

金属有機構造体 (MOFs: metal-organic frameworks) は金属イオンと有機配位子により自己組織的に形成され、高密度かつ周期的なナノ細孔を内包する多孔材料である。その巨大な比表面積と構造デザイン性の高さ故に、選択的原子・分子フィルタリング^{1,2)}や分子貯蔵^{3,4)}、触媒^{5,6)}など多岐にわたる応用が期待されるが、実用例はまだ少ない。この主要因として(i)吸湿による構造劣化と(ii)機械的強度の低さのため、構造安定性を保証できない点が挙げられる⁷⁻⁹⁾。

一方、我々は多孔体に溶媒を充填することで、溶媒と細孔壁の相互作用による溶媒物性の変調、あるいはそこに新たな機能の発現を実現する「細孔エンジニアリング」を提案している(図1)¹⁰⁾。このコンセプトに基づき、次世代の高密度メモリとして期待される導電性ブリッジメモリ (CBRAM) の電解質として、イオン液体 (IL) を充填したナノ多孔材料を用いることで、低消費電力化など性能の向上を達成している。そこで、筆者らは代表的なMOFである

$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の大型単結晶(mmサイズ)を合成し、新規物性の発現を期待して、そのナノ細孔にILを充填した。驚くべきことに、これにより(i),(ii)の課題が共に著しく改善することが明らかになった¹¹⁾。

2. $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の結晶構造

$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単位格子の結晶構造を図2(a)に示す。 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ は立方晶群に属する結晶多孔体であり、3種類の大きさのナノ細孔空間を形成している。ナノ細孔形状を球と仮定して大きい方から順に細孔1, 2, 3と定義した際、それぞれの細孔直径は14, 10, 6 Åである¹²⁾。また、細孔1周辺の部分構造を図2(b)に示す。 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ は細孔内部へ露出している2価の活性な銅サイト(配位不飽和サイト)を骨格に含んでおり、細孔内部に充填された溶媒イオンは主にこのサイトと相互作用すると考えられる。

3. $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶の合成およびイオン液体の充填3.1 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶の合成

硝酸銅(II)・3水和物(0.45 g), 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(btc; 1,3,5-benzenetricarboxylic acid) (0.25 g), N,N-ジメチルホルムアミド(10 mL), および10%硝酸(20 mL)の混合溶液をバイアル管瓶中にて5日間65℃で加熱保持することで、サブミリメートルサイズの大型 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶(以降、SC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ と定義)を合成した。合成したSC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ は3度のエタノール洗浄を行うことで表面を清浄した後、

受理日：2023年11月27日

東京理科大学先進工学部理工学科

〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

Email: kkinosita@rs.tus.ac.jp

[†]現所属：株式会社村田製作所

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

1日ごとに未使用のジクロロメタンに交換しながら、3日間浸漬した。これにより $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 細孔内に残留する合成溶媒や洗浄溶媒、水分などを低沸点溶媒であるジクロロメタン（沸点 39.6°C ）に置換え、これを真空中にて 190°C で3時間保持することで細孔から残留溶媒を除去した。

3.2 $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ へのイオン液体充填

ILとして $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド)を選択した(図3)。以降、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を単にILと表記する。 $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2 \rightarrow [\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を導入するため、真空中にて $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ を $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ に浸漬し、 100°C で6時間保持した。ここで、加熱の狙いは細孔内に残留する水の蒸発を促し、ILの粘性を下げることで細孔に浸透しやすくすること

にある。浸漬直後、 $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ はIL上に浮いているが、真空加熱開始後、数時間が経過すると細孔へのIL浸透による比重の増加により、ILの底に沈む様子が確認される(図4)。ILから取り出された $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ の表面に付着した余分なILはキムワイプで除去した。ILを充填した $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ (以降、IL- $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ と定義)の光学顕微鏡像を図5に示す。

3.3 IL充填前後におけるXRD評価

図6(a)に $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 粉末試料($\text{P-Cu}_3(\text{btc})_2$)、 $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ 、およびIL- $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ のOut-of-Plane XRD ($2\theta-\omega$)測定の結果を示す。また、同図に $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 粉末試料におけるXRDパターンのシミュレーション結果を示した。ここで、 $\text{P-Cu}_3(\text{btc})_2$ は $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ を乳鉢で擦り潰すことで形成された。 $\text{P-Cu}_3(\text{btc})_2$ のXRDパターンはシミュレーション結果とよい

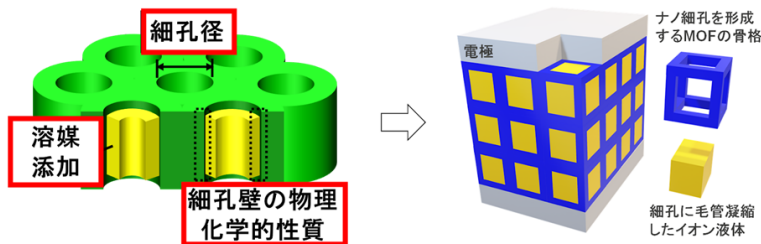


図1. 細孔エンジニアリングのイメージ。

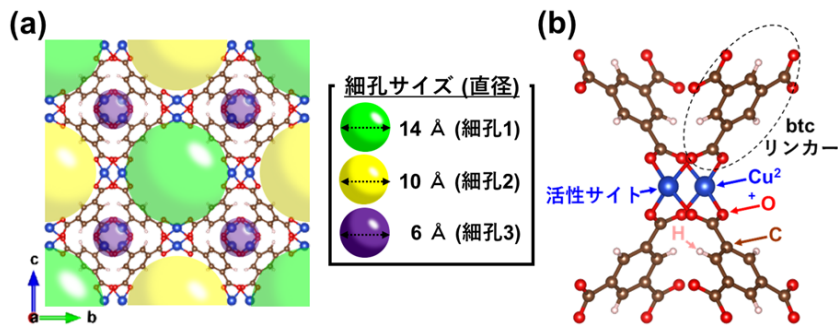


図2. (a) $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の単位格子. (b) $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の銅イオン近傍の部分構造.

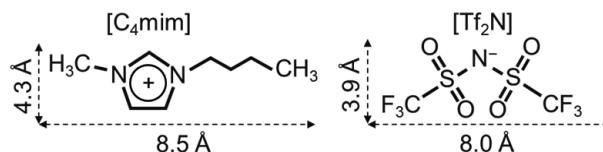


図3. イオン液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の C_4mim カチオン (左) と Tf_2N アニオン (右) の構造式.

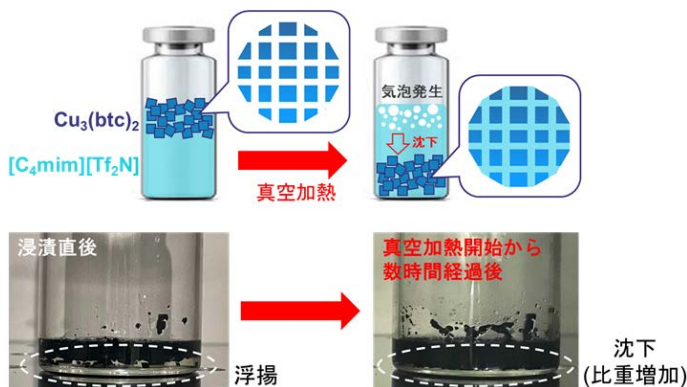


図4. SC-Cu₃(btc)₂へのIL導入プロセス. SC-Cu₃(btc)₂をILに浸漬し、真空中にて加熱することで細孔へのIL導入を促す。

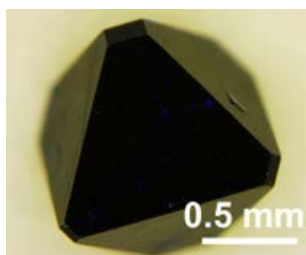


図5. 合成された[C₄mim][Tf₂N]充填大型Cu₃(btc)₂単結晶(IL-SC-Cu₃(btc)₂)。

一致を示し、単相のCu₃(btc)₂が合成されたことがわかる。SC-Cu₃(btc)₂およびIL-SC-Cu₃(btc)₂では(111)起因の回折ピークのみが確認されることから、図5で確認される面積の広い露出面が(111)面であることがわかる。

図6(b)にSC-Cu₃(btc)₂およびIL-SC-Cu₃(btc)₂のIn-Plane XRD ($2\theta_{\chi}-\varphi$)測定の結果を示す。Cu₃(btc)₂の3回対称性を反映し、両試料とも(110)起因の回折ピークのみが確認されることから、〈111〉と〈110〉法線ベクトルが直行している(すなわち、 $[111] \perp [111]$ や $[110] \perp [111]$ が満たされている)ことが示された。以上の結果より、IL導入の有無にかかわらず、合成されたCu₃(btc)₂が面外・面内ともに配向した単結晶試料であることが示された。

4. SC-Cu₃(btc)₂ナノ細孔へのILの浸透機構

MOFナノ細孔への溶媒浸透機構は毛細管現象¹³⁾や濃度勾配による分子拡散¹⁴⁾が提唱されているが、詳細な浸透機構は未解明である。この章では、SC-

Cu₃(btc)₂にIL液滴を滴下した後、ナノ細孔への浸透挙動を動的に評価することで浸透機構の解明を試みた。SC-Cu₃(btc)₂ナノ細孔へのIL動的浸透を評価するための実験方法を図7に示す。SC-Cu₃(btc)₂の(111)面上に0.1 μ LのIL液滴をマイクロピペットで滴下した。ここで、(111)面内にはナノ細孔が単結晶内部まで貫くように形成されているため¹⁵⁾、ナノ細孔を通じたIL浸透が期待される。滴下完了後のSC-Cu₃(btc)₂を即座に小型デシケーターへ封入し、内部を常時真空引きしながらIL液滴の録画を2時間行った。

図8(a)にIL液滴体積の経時変化を観察した結果を示す。IL液滴体積は液滴形状を球の一部と仮定することで、次式により見積もられた。

$$V = \frac{\pi}{6} h (3r^2 + h^2) \quad (1)$$

ここで、 V は液滴体積、 r は液滴とCu₃(btc)₂の接着半径、 h は液滴高さである。図8(a)より、 V は時間に対して線形に減少した。ここで、ILの不揮発性故に、 V の減少は全てCu₃(btc)₂ナノ細孔への浸透に起因すると考えてよい。図8(b)と(c)に r と h の時間依存性をそれぞれ示す。同図より、IL液滴は2時間にわたってIL液滴/(111)面の接着面積を一定に保ちながら(r =一定)、 h のみ減少することで形状を変化させた。

接着面積(πr^2)が時間に依存しないことから、ILは(111)面との接着面を通して円筒状に浸透すると仮定し、浸透距離 z を次式より算出した。

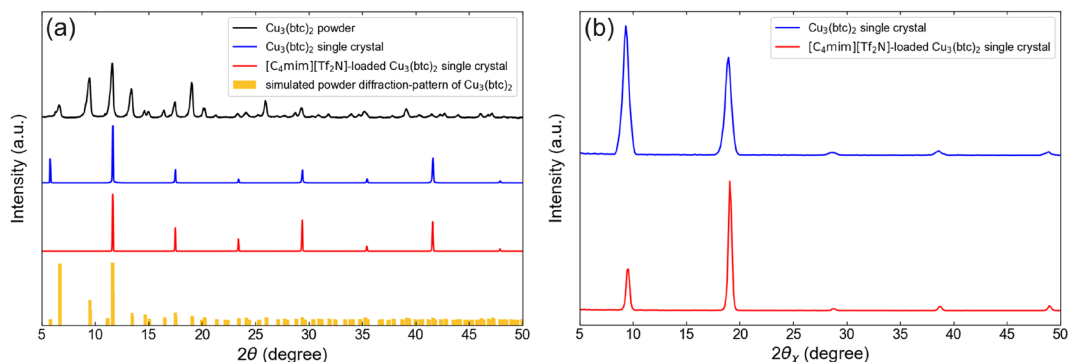


図6. (a) $\text{P-Cu}_3(\text{btc})_2$, $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$, $\text{IL-SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ およびシミュレーションによる Out-of-Plane XRD ($2\theta-\omega$) 測定の結果. (b) $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ および $\text{IL-SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ の In-Plane XRD ($2\theta_x-\phi$) 測定の結果.

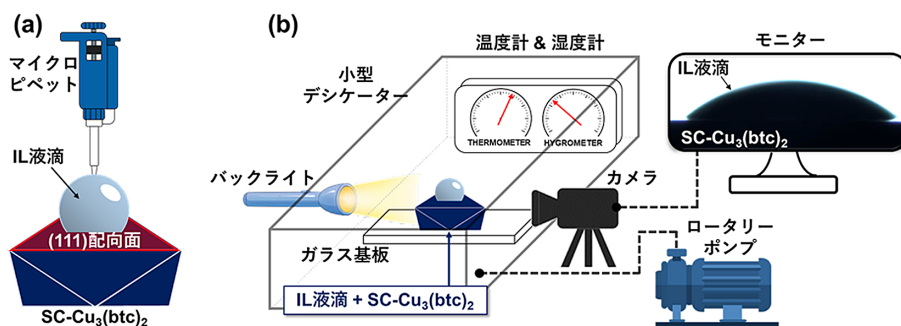


図7. (a) $\text{SC-Cu}_3(\text{btc})_2$ の露出した (111) 面への IL 滴下. (b) IL 液滴浸透の測定系.

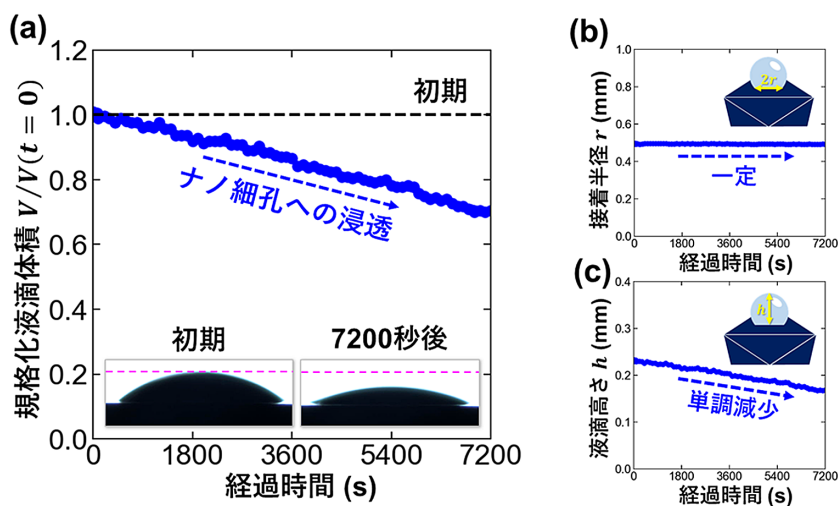


図8. (a) 規格化IL液滴体積 $V/V(t=0)$ の経時変化. 挿入図: IL 滴下初期 ($t=0$) および 7200 s 経過後 ($t=7200$ s) の IL 液滴を側面より撮影した映像. (b) 接着半径 r の経時変化. (c) 液滴高さ h の経時変化.

$$z = \frac{V(0) - V(t)}{\pi r^2} \quad (2)$$

ここで、 $V(t)$ は時刻 t における液滴体積である。 z の時間依存性(z - t 特性)を図9(a)に示す。滴下直後はナノ細孔へILが浸透しない現象が観測された。同様な現象はクラフト紙への水の浸透でも観測されており、濡れ時間(wetting time)と定義されている¹⁶⁾。167秒の濡れ時間の後、ILは $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ナノ細孔に対して $z \propto t$ に従う浸透を示した。ここで、比較のためにクラフト紙上にILを滴下した際の z - t 特性を図9(b)に示す。濡れ時間は $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ への浸透に比べて桁違いに短く、浸透開始後は $z \propto \sqrt{t}$ の関係が確認された。ここで、 $z \propto \sqrt{t}$ に従う浸透はWashburnの法則¹⁷⁾として知られ、クラフト紙へのIL浸透が毛細管現象に起因することを示唆する。一方、

表面拡散による浸透はFickの第2法則¹⁸⁾で記述されるが、その解はやはり $z \propto \sqrt{t}$ なる関係を与えることから、本結果を説明できない。 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ナノ細孔における極端に長い濡れ時間、および $z \propto t$ の背後にある物理の解明が待たれる。

上記の浸透現象を通してSC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ナノ細孔にIL分子が充填される。ILにSC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ を浸漬し一定時間ごとに取り出して質量測定を行うことで見積もられたIL充填率の浸漬時間依存性を図10(a)に示す。浸漬開始時は急速に充填が進むが、6時間を過ぎると充填速度が下がり、充填率60%程度で飽和値に達する。この結果は $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ に内部にIL分子が充填されない領域があることを示唆する。そこで、ILのアニオン・カチオンペア1組が①細孔1のみに充填される場合、②細孔1および2に充填さ

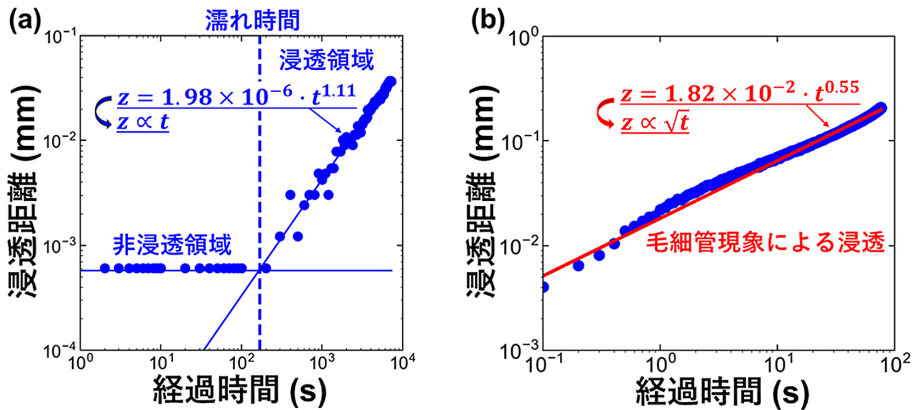


図9. (a) $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ナノ細孔に対するIL浸透距離 z の経時変化。(b) クラフト紙に対するIL浸透距離 z の経時変化。

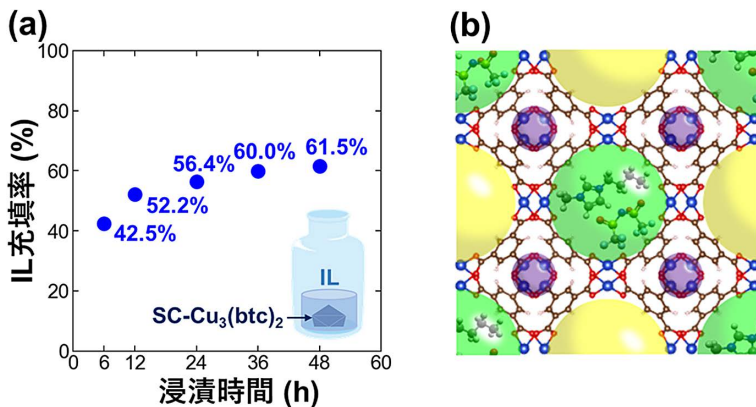


図10. (a) IL充填率の浸漬時間依存性。(b) 細孔1のみにIL分子(アニオン・カチオンペア1組)が充填されるイメージ。

れる場合の2通りの仮定から充填率の理論値を計算した結果、①65.7%, ②89.7%と見積もられた。故に、IL分子は細孔1のみに充填されると考えられる(図10(b))。ここで、細孔3はIL分子よりもサイズが小さいため、ILが侵入しないと仮定した。後に示すXRDやナノインデンテーションの結果はSC-Cu₃(btc)₂をILに6時間浸漬させたIL-SC-Cu₃(btc)₂を用いており、充填率は42.5%と見積もられる。

5. Cu₃(btc)₂へのIL充填による吸湿劣化の抑制効果

大気中におけるSC-Cu₃(btc)₂およびIL-SC-Cu₃(btc)₂の構造安定性を比較するために、大気暴露直後と大気暴露から一週間経過後のX線逆格子マップ評価を行った。図11(a)–(d)に z 軸をピーク強度、 x 軸をロッキングカーブ測定での ω 角度、 y 軸を 2θ 角度としたX線逆格子マップ測定の結果を示す。最強値を示すCu₃(btc)₂の特徴的な(222)面のピークに着目したところ、SC-Cu₃(btc)₂試料において、時間の経過に伴う ω 方向へのピークの顕著な広がりが確認された(FWHM: 0.16° → 0.75°)。これは構造劣化による結晶方位のモザイク広がりを示している。ま

た、測定試料の光学顕微鏡画像を確認したところ、顕著な色の変化とクラックの発生が確認された。Cu₃(btc)₂はCuの配位不飽和サイトへの水分子の吸着によって、紺色から水色への結晶の色の変化を伴うこと、また構造劣化が引き起こされることが報告されている¹⁹⁾。したがって、X線逆格子マップ測定で確認されたモザイク広がりの原因は、吸湿により引き起こされる構造劣化であると考えられる。同様の測定をIL-SC-Cu₃(btc)₂に対して行った結果、SC-Cu₃(btc)₂と比較してピークが極めてシャープであり、かつ、大気暴露一週間経過後もFWHMは0.12°以下で全く構造劣化が起これないことが示された。ILの導入によって、応用上致命的であったCu₃(btc)₂の水分に対する脆弱性が克服された。

6. Cu₃(btc)₂へのIL充填による機械的強度の向上

5章ではCu₃(btc)₂にILを充填することで湿度耐性が著しく向上することを示した。この結果は細孔に導入されたILのアニオン・カチオンが、水分によるCu₃(btc)₂骨格の崩壊を防ぐことを意味し、ILがMOFの機械的強度にも影響を及ぼしうることを

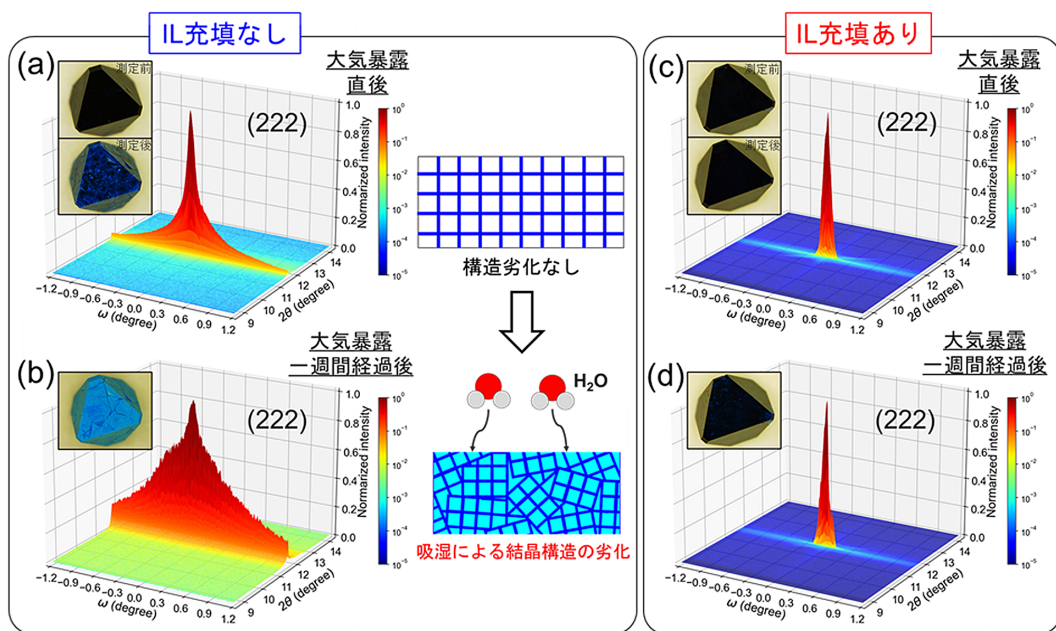


図11. 逆格子マッピング測定の結果：(a) 大気暴露直後のSC-Cu₃(btc)₂。(b) 大気暴露から1週間後のSC-Cu₃(btc)₂。(c) 大気暴露直後のIL-SC-Cu₃(btc)₂。(d) 大気暴露から1週間後のIL-SC-Cu₃(btc)₂。挿入図：測定後の結晶の光学顕微鏡写真((a),(c)については測定開始前の写真も示した)。

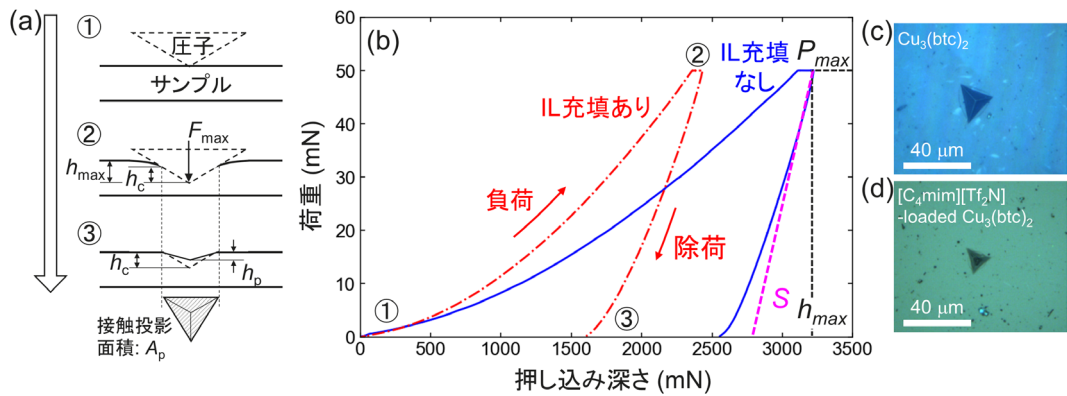


図12. ナノインデンテーション測定. (a) 測定の概略図. (b) p - h 曲線. (c) 圧子押し込み後のSC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$. (d) IL-SC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の表面光学顕微鏡画像.

示唆する。そこで、我々はSC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ とIL-SC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ のナノインデンテーション評価を実施した(図12(a))。三角錐型の形状をしたダイヤモンド製の圧子(Berkovich圧子)をSC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (青)とIL-SC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (赤)の露出した(111)面に押し付けた際の荷重(p)と変位(h)の関係(p - h 曲線)を測定した結果を図12(b)に示す。圧子と試料の接触深さ h_c は最大押し込み深さ h_{max} 最大荷重 P_{max} および(h_{max} , P_{max})における傾き S より次式で与えられる。

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3)$$

ここで、 ε は圧子の形状で決まる因子であり、三角錐型の形状をしたBerkovich圧子では0.75である²⁰⁾。一方、圧子と試料の接触射影面積 A は、

$$A = 24.56 h_c^2 + f(h_c) \quad (4)$$

のように、 h_c の関数で与えられ、試料の硬さ H は

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (5)$$

で定義される。図12(b)ではSC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の p - h 曲線にのみ h_{max} , P_{max} , S を示している。50 mNの同一荷重を掛けたにもかかわらず、IL充填では未充填に比べて h_{max} が小さく、変位が生じ難いことがわかる。上式に基づき算出された H の値は、IL-SC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ とSC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ でそれぞれ0.498 GPaと0.267 GPaであった。すなわち、IL充填は $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の機械的強度を向上させることが示された。この結果は光学顕微鏡観察の結果とも整合する。図12(c)と(d)はそれぞれナノインデンテーション評価後に撮影されたSC-

$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ とIL-SC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の光学顕微鏡表面像であり、圧子が食い込むことで形成された三角形の影が確認できる。IL-SC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ではSC- $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ に比べて影が小さいことから、IL充填により硬度が向上し、圧子の食い込みが浅くなった結果、除荷後の試料変形が小さくなったと考えられる。

7. $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の水分耐性および機械的強度の向上を説明する統一モデル

5および6章にて、(i)吸湿による構造劣化、(ii)機械的強度の低さ、という2つの課題がIL充填により改善されることを示した。本章では、このメカニズムに関して考察する。 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ を含む多くのMOFは負の熱膨張現象(NTE: negative thermal expansion)を示すことが報告されている²¹⁻²³⁾。SchneiderらはTCNQをドーピングした $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ において、導入されたTCNQ(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)が Cu^{2+} 配位不飽和サイト間に新たな結合を付加し、 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の弾性率を向上させることで、NTE挙動が抑制されることを報告した²⁴⁾。本研究においても、 $[\text{TF}_2\text{N}]$ アニオンが隣接する Cu^{2+} 配位不飽和サイトに付加的な結合を形成することで硬度が上昇した可能性が考えられる(図13)。同時に、 $[\text{TF}_2\text{N}]$ アニオンが Cu^{2+} 配位不飽和サイトをキャッピングすることにより、水分子の吸着が妨げられた結果、 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の構造劣化が抑制されたと考えられる。

8. むすび

水分耐性の低さと機械的強度の脆弱性がMOFの

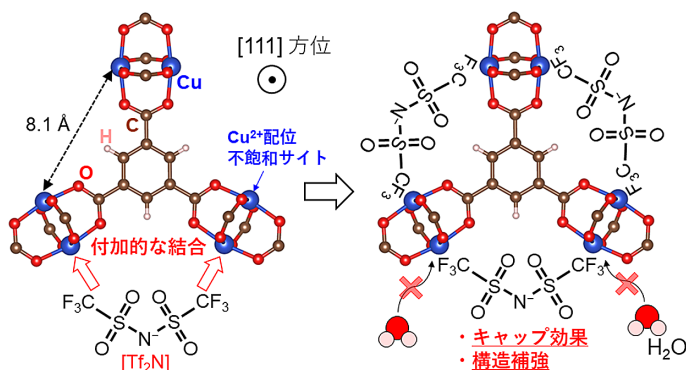


図13. $[\text{Tf}_2\text{N}]$ アニオンが2つの最近接 Cu^{2+} 配位不飽和サイトに付加的な結合を形成するモデル。

デバイス応用を阻む要因であったが、両課題がILの充填により同時に解決される可能性が示された。

謝辞

東京理科大学理学研究科応用物理学専攻修士課程の小出太貴君、荒井朝陽君の実験サポートに感謝します。

参考文献

- 1) M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl, O. Tagermann, S. Ernst, A. Wagener, *Langmuir*, **24**, 8634 (2008).
- 2) J. Bentley, G. S. Foo, M. Rungta, N. Sangar, C. Sievers, D. S. Sholl, S. Nair, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 5043 (2016).
- 3) P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Frode, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.*, **8**, 293 (2006).
- 4) J. Getzschmann, I. Senkovska, D. Wallacher, M. Tovar, D. F. Jimenez, T. Düren, J. M. van Baten, R. Krishna, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, **136**, 50 (2010).
- 5) N. Anbu, A. Dhakshinamoorthy, *Appl. Catal., A*, **544**, 145 (2017).
- 6) L. H. Wee, N. Janssens, S. R. Bajpe, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, *Catal. Today*, **171**, 275 (2011).
- 7) R. Giovine, F. Pourpoint, S. Duval, O. Lafon, J. P. Amoureux, T. Loiseau, C. Volkringer, *Cryst. Growth Des.*, **18**, 6681 (2018).
- 8) Y. Ming, N. Kumar, D. J. Siegel, *ACS Omega*, **2**, 4921 (2017).
- 9) Y. Ming, J. Purewal, J. Yang, C. Xu, R. Soltis, J. Warner, M.

Veenstra, M. Gaab, U. Muller, D. J. Siegel, *Langmuir*, **31**, 4988 (2015).

- 10) 木下健太郎, 応用物理, **85**, 132 (2016).
- 11) S. G. Koh, T. Koide, A. Arai, I. Ohira, K. Kinoshita, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 6736 (2022).
- 12) S. D. Worrall, M. A. Bissett, P. I. Hill, A. P. Rooney, S. J. Haigh, M. P. Attfield, R. A. W. Dryfe, *Electrochim. Acta*, **222**, 361 (2016).
- 13) Y. Yoshida, H. Kitagawa, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 70 (2018).
- 14) T. Titze, A. Lauerer, L. Heinke, C. Chmelik, N. E. R. Zimmermann, F. J. Keil, D. M. Ruthven, J. Kärger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 14580 (2015).
- 15) S. Amirjalayer, M. Tafipolsky, R. Schmid, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 3206 (2014).
- 16) J. A. Bristow, *Sevnsk Paperstid*, **70**, 623 (1967).
- 17) E. W. Washburn, *Phys. Rev.*, **17**, 273 (1921).
- 18) A. Fick, *J. Membr. Sci.*, **100**, 33 (1995).
- 19) M. P. Singh, N. R. Dhumal, H. J. Kim, J. Kiefer, J. A. Anderson, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 17323 (2016).
- 20) W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1992).
- 21) N. Lock, Y. Wu, M. Christensen, L. J. Cameron, V. K. Peterson, A. J. Bridgeman, C. J. Kepert, B. B. Iversen, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 16181 (2010).
- 22) Y. Wu, A. Kobayashi, G. J. Halder, V. K. Peterson, K. W. Chapman, N. Lock, P. D. Southon, C. J. Kepert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8929 (2008).
- 23) M. J. Cliffe, J. A. Hill, C. A. Murray, F. X. Coudert, A. L. Goodwin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 11586 (2015).
- 24) C. Schneider, D. Bodesheim, M. G. Ehrenreich, V. Crocellà, J. Mink, R. A. Fischer, K. T. Butler, G. Kieslich, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 10504 (2019).

Controlling Physical Properties of Metal-organic Frameworks by Filling Ionic Liquids

Ichiro Ohira, Sang-Gyu Koh[†] and Kentaro Kinoshita

Department of Applied Physics, Faculty of Advanced Engineering

[†]Present address: Murata Manufacturing Co., Ltd.

Metal-organic frameworks (MOFs) are self-organized with metal ions and organic ligands, and are expected to have a wide variety of applications due to their high structural designability. However, there are still few practical examples. The main reason is that structural stability cannot be guaranteed due to “structural deterioration due to moisture absorption” and “low mechanical strength.” In this study, we synthesized mm-sized large $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ single crystals, and executed X-ray structural analysis and hardness estimation by nanoindentation method, before and after filling ionic liquid ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}]$). As a result, it was elucidated that both of these drawbacks can be improved by introducing $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}]$.

Key words: metal-organic frameworks, ionic liquids, composite material, moisture resistance, mechanical strength

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《ゼオゼオ》

中学生が発見したゼオライトのイオン交換能を制御する因子： 鳥取大学ジュニアドクター育成塾 「めざせ！地球を救う環境博士」の成果

片田直伸*・田村隼央**

* 鳥取大学工学部附属グリーン・サステナブル・ケミストリー研究センター

** 鳥取大学附属中学校

1. はじめに

本稿では、小中学生向け教育プログラムの一環として、中学生を主役としゼオライトのイオン交換を題材として研究を行い、意外な発見に至り、中学生が学会発表を行った経緯を説明する。研究そのものについては未発表の内容が多いのであまり触れないことを容赦願いたい。また、福島第一原発に関する数値が出てくるが、過去の数値を再引用したものであり、そのまま使ってよいものではないことに注意願いたい。また全体の文責は筆者の内の片田にあ

り、当時中学生であった田村さんの感想文の箇所のみ本人の著によるものである。このために共著者でありながら田村さんに敬称をつけていることにもご理解いただきたい。

鳥取大学では2017～2022年度、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の事業である「ジュニアドクター育成塾」の一環として、環境問題に特化した「めざせ！地球を救う環境博士」プログラムを実施した¹⁾。趣旨は図1のとおりで、高度の科学的知識はもとより、これからの社会で必要とされる他者

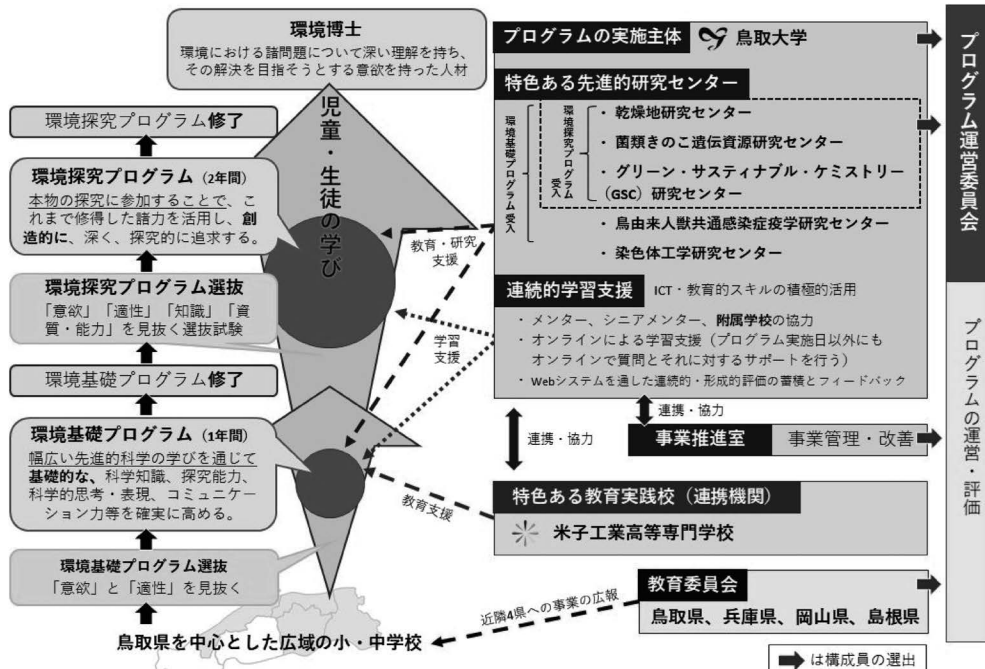


図1. 鳥取大学ジュニアドクター育成塾「めざせ！地球を救う環境博士」の概要。

表1. 2020年度環境基礎プログラムのメニュー

日付	内容
9/20	開講式 グループディスカッション講座 レポートのまとめ方についての講義
10/4	いままでの成果発表会
10/11	身の回りの水環境から環境問題を考える
10/25	自然エネルギーの基礎と利用
11/8	砂漠化する地球を救え モンゴル, 黄砂研究の最前線
11/22	はじめてのキノコ学～「きのこ」という生物を理解する～ 植物や昆虫を食べるきのこ, 育てるきのこ～きのこの驚くべき暮らしとはたらき～
11/29	ゼオライトによるイオン交換
12/20	学習成果発表会・研究成果報告会・サイエンスカンファレンス報告会・閉講式

と協同しながら新しい考えや知識を生み出していくことのできる人材を育成することが目的とされ、環境基礎プログラムと環境探究プログラムが準備された。環境基礎プログラムでは、科学、とりわけ理科の領域に強い意欲と高い能力をもつ小学校5・6年生と中学生を募集して試験で選抜し、鳥取大学および米子工業高等専門学校のキャンパスで、環境に関するさまざまなテーマ(2020年度の例を表1に示す)についての講義・短時間の実験・議論を行った。環境探究プログラムでは、環境基礎プログラムを終えた受講生がテーマを1つ選んで応募し、2年間にわたって研究を行った。お世話をする側は、1つの研究グループが、ある年度に環境基礎プログラムの1テーマとして講義などを行い、その受講生が選んでくれた場合には翌年度から2年間、環境探究プログラムを担当し、多くの研究グループが複数年度にわたってこれらの役割をつぎつぎと分担し、2017～2020年度がそれぞれ初年度となる4年分のジュニアドクターを育成した。到達目標として、環境探究プログラム終了時にはレギュラーな学会発表ができるレベルを目指すこととなった。

鳥取大学工学部附属GSC(グリーン・サステイナブル・ケミストリー)研究センターは本学における環境教育・研究の中核を担う組織としてこのプロジェクトに全面的に参画し、片田らもゼオライトに関するテーマを2020～2022年度に担当した。表1に示すとおり、鳥取大学では乾燥地研究センター・農学部・医学部などに小中学生の興味を引く身近な研究課題を揃えている。一方、社会を裏から支える触

媒やゼオライトを研究している片田グループではテーマ設定に苦勞し、正直に書くとしりふれに、図2のように「ゼオライトによるイオン交換」を設定した。前提として、危険な実験はできないし時間を要する実験もできない。小中学生は原子や分子や化学反応、ましてやイオンについて学んでいない。濃度やモル、さらには「 10^n 」という指数表現を知らない。これらの制約の中で、種々のNa型ゼオライトを硝酸セシウム水溶液に投じ、室温で攪拌後に濾別し、水溶液側に残ったCsをICP-ES(誘導結合プラズマ発光分光)で定量するという実験を計画した。片田グループ側のバックグラウンドとしては、以前からイオン交換による NH_4 型ゼオライトの調製²⁾、H型ゼオライトへのアンモニアの吸着熱と構造の関係³⁾などイオン交換サイトの化学的機能の由来を考え続けてきたこと、直近ではメタンの活性化に資する Co^{2+} のサイト選択的なイオン交換の解析⁴⁾が必要であったことなどが挙げられる。今までの経験から、ICPの温度が太陽表面と同じレベルというと子供たちは喜んでくれることと、原発の問題は関心を惹くであろうことから、小中学生の興味を維持する最適内容を考えてつもりである。ただし他のテーマと比べると難しくて地味なので、きっと2年目からの環境探究プログラムには志願者はいないと予測していた。

2. 環境基礎プログラム

2020年度の前半はコロナ禍のためにチャンスが失われ、秋になってようやく講義と小規模の実験を

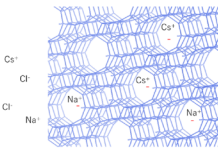
授業名 ゼオライトによるイオン交換	授業担当者 (役職・氏名) 教授・片田直伸	授業の構成 (1コマ) ■講義・実験等 120分+議論 □講義・実験等 90分+議論 □講義・実験等 60分+議論 □その他 (講義・実験等 分+議論)	
開講希望日時	第一希望 11/29	第二希望 11/8	第三希望 11/1
開講希望場所 工学部講義室 (未定) 化学バイオ系科学学生実験室など			
講義の内容と子どもの活動			
<p>ゼオライトという砂のような固体は小さな穴の壁面にマインスの電気を帯びた場所「イオン交換サイト」を持ち、水中に溶けて電気を帯びた粒子 (イオン) のうち、プラスのイオン (カチオン) を交換し (右図)、放射性物質の除去などに使われています。原理を説明した後、ゼオライトを用いて水中のセシウムを除去する実験を行います (放射性のないセシウムを使います、放射性物質は一切扱いません)。ICP-ES (誘導結合プラズマ発光分光) という装置によるセシウム濃度の測定も行います。</p>			
授業の到達目標			
<p>①水中のイオン (電離について理解せず、単に粒子と捉えてもよい) の濃度や量を理解し、例えば問題とする水溶液の量とセシウム濃度から、含まれるセシウムの量を算出できる。</p> <p>②イオン交換の諸条件 (原料水溶液のセシウム濃度、量、ゼオライトの種類、ゼオライト中のイオン交換サイト数、ゼオライト質量) のうち、どれをどうすると水中のセシウム濃度を下げることができるかを提案、説明できる。</p>			
講義内容と関連した「環境」に関わる議論のテーマ			
<p>福島第一原発から排出される汚染水の量は 1 日 200000 リットルで、1 リットルあたりセシウムを 0.00003 g ほど含んでいます。一つの基準では、1 リットルあたりのセシウム量を 0.00000000003 g まで減らすと無害とみなすとされています。ゼオライトによって汚染水の問題は解決できるのでしょうか? セシウムの他にも問題となる物質はありますが、まずはセシウムのことだけを考えることにします。</p>			

図2. 初年度 (環境基礎プログラム) の受講者募集に際して公表したシラバス。

行うことができた。受講者は小5～中2の15名で、講義のコンテンツは原子、イオン、放射性Cs核種、ゼオライト、イオン交換などの説明を前半1時間で行うものである。桁数の多い数字にもゼロを全部書き、完全にオリジナルなテキスト (図3) をつくって臨んだ。ついでゼオライト2試料を用いるCs交換実験を行った。その後にICPの部屋に移動して装置の見学だけ行い、昼休憩の間に補助の大学院生がICP測定を行い、休憩後に報告した。室温で少しゼオライトを加えて攪拌するだけでCsが減ることは実感されたと思われる。ついで休憩後に1時間ほど15人を3グループに分けてグループ内でディベートをしてもらい、「ゼオライトによって汚染水の問題は解決できるのか?」に答を出してもらった。3グループの答は「yes」「no」「条件による」に分かれ、グループ間でさらに熱い議論が行われた。事後アンケートではこのゼオライトのテーマは好評で、翌年からの環境探究プログラムにも本稿の筆者の1人である田村さんを含む志願者が2名現れた。アンケー

トからは、ゼオライトそのものが強い興味を惹いたわけではなく、ディベートの出題が見解の分かれる内容で、また実験で求めた値との関連が強く、議論を楽しんだ印象が強かったことが窺えた。

3. 環境探索プログラムの展開

翌年度には、学会発表ができるレベルの研究を目指して環境探索プログラムをスタートした。志願者2名の中学生の書いた研究計画書を基に行うことになっており、大学院生2名をメンターに、種々のゼオライトを用いてNaからCsへのイオン交換を行い、ゼオライトの組成や構造などとの相関を見出そうとした。しかしながら2021年度はコロナ禍の影響に直撃され、受講者に大学を訪問させることがほとんどできなかった。しかたがないので6～7月にはe-learningシステムManabaやZoomを使ってビデオ講義や双方向のディスカッションを何度か行った。わずかに夏休み中に来学してもらい、複数のゼオライト試料で初期Cs濃度の異なる状態からイオ

注意	
本文はこのサイズの文字で書いてあります。あらかじめ、本文を読んでおいてください。わからないことがあっても気にしないで、わかるところを読んでおいてください。	
単位、数字や計算法の書き方は、小学校の算数を基準として書いてあります。括弧書きでもっと進んだ数学を基準とする書き方でも記していますが、意味がわからなくても心配ありません。	
補足説明や発展的な内容が、脚注としてページの下にこのサイズの文字で書いてあります。もっと勉強したい人は読んでください。	
文章は「～です」「～しましょう」ではなく、大学や、その後の自然科学の研究で使う文献と同じように、「～である」「～せよ」という調子で書いてあります。だんだんと慣れてゆきましょう。	
目次	
1. ことばの説明	1
(1) 原子	1
(2) イオン	2
(3) 放射性Cs核種	3
2. 背景	4
(1) 原発事故汚染水	4
(2) ゼオライト	5
(3) イオン交換	8
(4) 汚染水処理	9
3. 目的	10
4. 実験	11
(1) イオン交換実験	11
(2) 誘導結合プラズマ発光分光(ICP-ES)実験	14
5. 結果	16
6. 考察	18
7. 議論	19
1. ことばの説明	
(1) 原子	
ものは 原子 からできている。原子の中では、原子核の周囲を電子が回っている。原子核は陽子と中性子からできている。陽子は+ (プラス)の電気(電荷)を帯び、電子は- (マイナス)の電気を帯びている ¹⁾ 。中性子には電荷がない。外力が働かなければ、原子では陽子と電子の数が等しく、電荷の合計はゼロである ²⁾ 。陽子の数が原子番号である。	
化学的性質 ³⁾ は概ね陽子の数によって決まるので、陽子の数が同じ原子は「一つの元素」であると言える(図1)。元素を原子番号順に並べたものが周期表(図2)である。元素には「元素記号」と「元素名」がつけられている。本日登場する元素の原子番号、元素名、元素記号を表1にまとめる。	

図3. 初年度(環境基礎プログラム)のテキストの書き出し。

ン交換をしてもらったところ、離散的で解析に困るような結果を得た。また、古典的な研究により、マイクロ細孔(空洞)とイオンのフィッティングによる形状選択性⁵⁾などは知られており、これを超える新しい知見を得ることが目標であるところ、そのような知見は得られなかった。しかしながら、受講者の意欲は極めて高いものであった。

2022年度は環境探究プログラムの2年目に当たるが、形式的には再度募集を行うこととなっており、前年度の受講者が再び立派な志願書を書いて応募してくれた。そこで反省点をよく話し合い、Na大過剰での測定によってLangmuir型のプロットを行ってイオン交換容量と平衡定数を求め定量的に考察をすること、1980年代以後によく用いられるようになったゼオライトを中心に、知られていない法則があるかどうかを調べることにした。Na大過剰でのCs除去というのは、福島第一原発の事故対応のような条件でもあり、イオン交換サイトの性質が均一

でない場合に、実用的に重要な部分の性質を調べることとなる、という意味も有する。受講者は2名とも高校受験の年に達していたにも関わらず、熱心に取り組んでくれた。ただし受験の結果が出るまでは少々心配であった。データの解析には片田がつくったExcelのファイルを使うようにし、数学的なテクニックはともかく、どんな数字を入ると答(イオン交換容量と平衡定数)がどうなるかは体験してもらった。メンターである大学院生の的確なリードもあり、信頼できる結果が得られた。

さて、得られた(1)式の化学反応の平衡定数は、用いたゼオライトの骨格の種類で示すとFAU<LTA<MFI<YFI<MORの序列であった。この序列は、同じ種類の骨格を持つ酸型ゼオライトのBrønsted酸強度(Brønsted酸点のアンモニア吸着熱=脱離エンタルピー)の序列^{3,6,7)}と同じである。さらには、室温での平衡定数の対数とアンモニア吸着熱の間に直線関係がある。マイクロ細孔径などとは直接の相関は

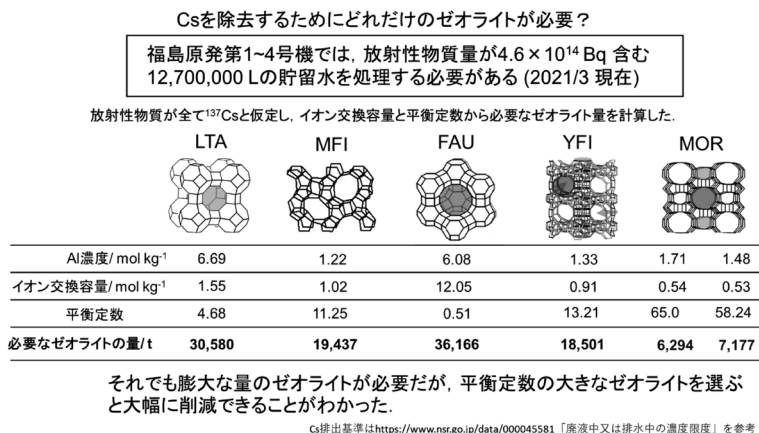


図4. 成果発表会で用いたスライドの1枚。日本化学会第103春季年会でのポスターにも同じ内容の図表を用いた。

無い。予想を超えた新しい発見であった。



ただしX-ZeoliteのXはゼオライトのイオン交換サイト上のカチオンを指す。

このようにして求めたイオン交換容量と平衡定数から、実用条件での性能を計算することができ、福島第一原発で、ある時点で公表された排水量とCs濃度から処理に必要なゼオライト量を算出すると図4のようになり、ゼオライト種によって大きく異なり、平衡定数の大きなゼオライトを用いると少量で処理できることがわかる。学内で開かれた成果発表会では、中学生の2人はこのことを強調していた。

4. 学会発表

主力となって取り組んでくれた田村さんの中学校卒業式の直後(3月中なので身分はまだ中学生である)、日本化学会第103春季年会(東京理科大学野田キャンパス)で田村さん本人がポスター発表することとなった。準備に取りかかってから、予稿やポスターの案を要求すると、専門的な情報に乏しいとは言え、ほぼ即日で答が返ってきて、極めて強い意欲が感じられ、大学院生だったとしても素晴らしいレベルである。また日本化学会事務局によると、中学生の発表はおそらく初めてとのことである。そのようなやりとりの後、3月の末に田村さんはご家族とともに飛行機で会場を訪れ、ポスター発表を行った⁸⁾。中学生の発表はちょっとした話題となり、菅会長もポスターを来訪された(図5)。



図5. 日本化学会第103春季年会(2023年3月23日、東京理科大学野田キャンパス)での発表ポスター前にて、左から日本化学会会長菅裕明先生(東京大)、田村隼央さん(鳥取大附属中)、田村さんの母さん。

ここから、田村さん本人の感想をそのまま記載する。

日本化学会に出席してみて

僕が日本化学会に出席させてもらい、終わって思ったことが、「あの時間はこれから経験することのどれよりもはるかに素晴らしい時間になった」ということです。まず、僕は約2時間という時間の中で僕たちが作ったポスターを見に来られた方々の質問や発表のアドバイスを糧に1回ずつ成長することができたからです。次に、僕が中学生という身分でありながら出席させてもらえたことです。自分の世界を広げやすいこの時期に、僕は自分の世界を広げ

ることができたからです。僕はあの約2時間緊張しててそれつが回らなかったりもしましたがとても有意義な時を過ごすことができました。

ジュニアドクター育成塾のプログラムの中で行っていた実験で発見をして、出席させてもらったのですが、僕がジュニアドクター育成塾を知ったのは中学1年の時に理科の先生が配られたチラシで知りました。家族と相談して前向きな言葉をもらったので自分で応募しました。最初の試験は緊張していたのかあまり覚えていません。1年目はいろんなテーマを回って「こういうことができるんだ」とか「こんな問題があるんだ」と思いました。この時からゼオライトに興味を持っていました。2年目にゼオライトを選択しましたがその時は親に反対されました。でも、僕がするときはサポートしてくれました。コロナ禍だったのでWebで講義を聞いたり、相談をしたり、大学に行って実験をしました。大変だった時もあったけど本当にもっともったいなかったです。片田教授に様々な講義をしていただきましたが、難しいことも多かったのですがそのたびに理解しようと努力しました。発表会を毎年しましたが、自分のしたことをいうことは嫌いではないので前向きに取り組みました。「学会に出てみませんか？」と言われたときは面白そうだとその時思いました。準備は教授が僕の受験を優先してくださったので両立できました。このことを親に報告したら前向きなことを言ってくれました。学会ではポスターを貼った直後から人が来られたので他の発表はあまり見られませんでした。いろんな大学の先生方からいろんな質問を受けましたがそのたびに1歩ずつ成長できていると感じました。次にこういう機会があったら今回のことを活かして今回よりも良い発表にしたいです。

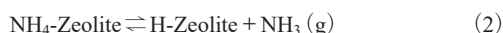
5. おわりに

参加した中学生にとっては、一言で言うところ「わからないけど面白い」であったと推測される。平衡や酸性質の理解は十分でなかったと思われるが、実験、解析、発表の全てにわたって極めて強い意欲が示され、感想からも障害を乗り越えて成長を遂げたことが感じられる。自然科学に興味を持つ若者が育ってくれたことは嬉しい限りである。

JST事業の一環としての「めざせ！地球を救う環境博士」プロジェクトは2022年度限りで終了し、

「キャンパスで「環境」を学ぼう！」プロジェクト⁹⁾に引き継がれた。引き続き、いろいろな仕掛けを試みるつもりである。

さて、前述のように室温での(1)の平衡定数の対数とアンモニア吸着熱の間に直線関係があった。平衡定数の対数は反応の標準ギブズエネルギーと比例し、一方反応のエンタルピーと内部エネルギー変化はほぼ直線関係にあるはずなので、(1)式の標準ギブズエネルギーと(2)式のエネルギーの間に直線関係があることになり、エネルギー対エネルギーが直線関係にあるので合理的である。



片田らはH型ゼオライトのBrønsted酸点を構成するAl-OH-Si部位が両端から圧縮されると酸強度が増し、これがゼオライトの種々の化学的特性を発現させることを主張している³⁾。したがって、見出された相関はイオン交換能の制御因子を示していると考えられる。ここから先の考察はゼオライト研究発表会^{10,11)}をはじめとする学会などで発表する予定(本稿の掲載時点では発表済みであるはず)である。

謝辞

本稿で紹介した研究は以下の人々によって行われた(以下、所属は当時のもの)。当時中学生の田村隼央さん、本田凛々さん(以上、鳥取大学附属中学校)、当時大学院生の川谷優也さん、森脇 優さん、松原仁志さん、福井萌麗さん(以上、鳥取大学工学部附属GSC研究センター)。また松倉 実先生(東京大)からご助言をいただいた。本研究の一部はJST次世代人材育成事業の支援を受け鳥取大学ジュニアドクター育成塾環境探究プログラムとして行われた。

参考文献

- 1) <https://junior-doctor.fuzoku.tottori-u.ac.jp/>
- 2) N. Katada, T. Takeguchi, T. Suzuki, T. Fukushima, K. Inagaki, S. Tokunaga, H. Shimada, K. Sato, Y. Oumi, T. Sano, K. Segawa, K. Nakai, H. Shoji, P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Masuda, K. Domen, E. Yoda, J. N. Kondo, T. Okuhara, Y. Kageyama, M. Niwa, M. Ogura, M. Matsukata, E. Kikuchi, N. Okazaki, M. Takahashi, A. Tada, S. Tawada, Y. Kubota, Y. Sugi, Y. Higashio, M. Kamada, Y. Kioka, K. Yamamoto, T. Shouji, Y. Arima, Y. Okamoto, H. Matsumoto, *Appl. Catal., A: Gen.*, **283**, 63 (2005).

- 3) N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, M. Niwa, *J. Phys. Chem., C*, **113**, 19208 (2009).
- 4) H. Matsubara, K. Yamamoto, E. Tsuji, K. Okumura, K. Nakamura, S. Suganuma, N. Katada, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **310**, 110649 (2020).
- 5) D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, Wiley, p. 529 (1974).
- 6) N. Katada, *Mol. Catal.*, **458**, 116 (2018).
- 7) N. Katada, K. Yamamoto, M. Fukui, K. Asanuma, S. Inagaki, K. Nakajima, S. Suganuma, E. Tsuji, A. Palcic, V. Valtchev, P. St. Petkov, K. Simeonova, G. N. Vayssilov, Y. Kubota, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **330**, 111592 (2022).
- 8) 田村隼央, 本多凛々, 川谷優也, 森脇 優, 片田直伸, 日本化学会第103春季年会, P1-2vn-10 (2023).
- 9) <https://sites.google.com/tottori-u.ac.jp/learning-extension>
- 10) 川谷優也, 森脇 優, 田村隼央, 片田直伸, 第36回日本イオン交換研究発表会, O1-10 (2023).
- 11) 川谷優也, 森脇 優, 田村隼央, 片田直伸, 第39回ゼオライト研究発表会, C7 (2023).

《ゼオゼオ》

堆積成ゼオライト成因研究の展開

萩原成騎

東京大学大学院理学系地球惑星科学専攻

1. はじめに

堆積岩中のゼオライト研究の進歩は、それぞれの時代に開発された分析技術の発達に依存する部分が多い。これに対して、野外調査に基づいた地質学的研究は伝統的手法が重要な研究分野である。本解説では、1960年代初頭に始まった続成作用(堆積物が温度、圧力の増加によって“石”になる作用)によって形成されるゼオライトの研究について研究史を振り返るとともに、残された問題について議論する。

2. 堆積成ゼオライトの起源物質としての火山ガラス

“堆積物中のゼオライトは、酸性火山ガラスが間隙水と反応して形成される。”

酸性火山ガラスは、続成環境では著しく不安定で間隙水との反応性が高い。酸性火山ガラスとは、化学分野での酸アルカリを示すのではなく、シリ

カ(SiO_2)含有量が約66%より多い火山ガラスのことをいう。酸性火山ガラスとは、シリカに富んだ火山ガラスであり、外見は白っぽい火山灰である。そもそも、火山ガラスとはどんな物なのか。火山ガラスとは、火山の噴火時に空气中に放出されたマグマが結晶化することなく非晶質のまま固まった物をいう。マグマは水蒸気などの揮発性成分を含むことから、噴火時に発泡する。噴火口から空气中にビールの泡のように発泡したマグマは、空气中で急冷され結晶化することなく非晶質の火山ガラスとして固結する。さらに、噴火の力によってばらばらになり、火山灰として長距離を運ばれ、ガラス質凝灰岩として堆積する。空气中で固結した火山ガラスは、発泡した気泡の壁の構造を残して固結しているため、bubble wallという構造名で呼ばれる(図1)。実際のガラス質凝灰岩の顕微鏡写真を図2に示した。我々の仲間では、この構造を“三味線のバチ構造”と呼ぶこともある。発泡が著しい場合には、割れた電球

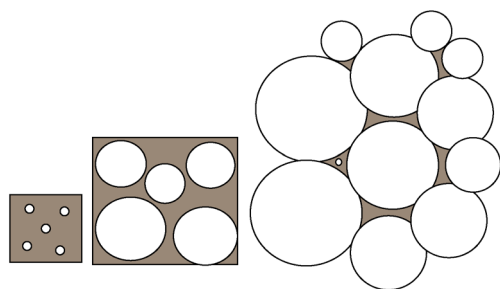


図1. 酸性マグマの噴火による火山ガラスの形成を模式的に示す。マグマ溜りから上昇したマグマ中に、減圧によって発泡が生じる(左)。マグマの上昇によってさらに発泡は進む(中央)。火口から空气中への放出時には、膨らんだ気泡の縁でマグマは急冷され、火山ガラスとなる。ここで火山ガラスは、気泡の縁の構造(bubble wall)を受け継いでいる(右)。噴出した火山ガラスが降り積もって、ガラス質凝灰岩となる。

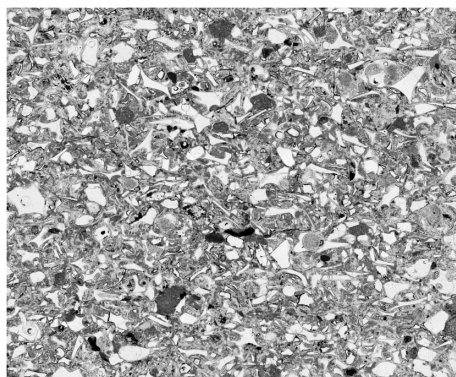


図2. 男鹿半島船川層中のガラス質凝灰岩薄片の顕微鏡写真。未変質の火山ガラス片が散在している。左右1 mm。岩石薄片とは、種々の観察を行うために岩石を厚さ30 μm に削ったものである。

のガラスのように見えることがある。また、噴火時に未固結で発泡している状態で引き延ばされた場合には、繊維状の組織が形成される。繊維状の組織は気泡を含むため比重が水よりも軽く水に浮くことから、浮石（もしくは軽石）と呼ばれる。浮石はガラス質のため、壊れやすく脆い。

3. 火山ガラスからゼオライトの生成

火山ガラスが間隙水と反応して形成される鉱物は、ゼオライトと粘土鉱物である。

“火山ガラス+間隙水 → ゼオライト or 粘土鉱物”

どのような条件の違いで、ある時はゼオライトになり、またはある時は粘土鉱物になるのか。この問題は、堆積岩中のゼオライト研究開始直後に提起された問題であり、1960年代初頭に議論されたが、現在もお明確な答えが得られていない。秋田県横手町の含沸石玻璃状凝灰岩の変質¹⁾、群馬県碓氷峠産のベントナイト中のゼオライト²⁾などの研究が行われた。石川県菩提産モンモリロナイトとゼオライトの研究³⁾では、粘土化作用とゼオライト化作用の差異は、“将来明らかにせられるであろう”とした。これらの研究の後に、粘土化作用とゼオライト化作用の差異を明確にした研究は少ない。火山ガラスが間隙水との反応による生成物が、ゼオライトとなるか粘土鉱物となるのは、どのような条件の差異が起因しているのか、この問題は古くからの未解決の課題である。

4. ゼオライト反応系列

堆積岩中のゼオライトは、火山ガラスを出発物質として、以下の反応系列を形成している。

“火山ガラス → 斜ブチロル沸石、モルデン沸石 → 方沸石、輝沸石 → カリ長石”

これらの反応は、(1)埋没続成作用では、埋没深度の増加に伴う温度上昇、(2)アルカリ塩湖では、湖周辺部から中心へ向かって形成された塩濃度、アルカリ度の勾配によって進行する。

続成作用において、火山ガラス（岩石名ではガラス質凝灰岩）のゼオライト化によって、地層が硬化

する（凝灰岩が硬くなる）。地質調査時に、ある地点で凝灰岩が突然硬くなる場所に出会うことがある。そこが未変質火山ガラスとゼオライト（斜ブチロル沸石）帯の境界であることが多い。このような地層の硬軟境界は、車窓から観察できることがある。たとえば、奥羽本線もしくは国道7号線、大館から能代に向かって、“きみまち阪トンネル”直前で左手に見える七座山がそれで、米代川の浸食から立ちあがっている姿が印象的である。地質学の“初学者”は、このような未変質火山ガラスを含む柔らかい地層とゼオライト化した硬い地層を別の地層として間違っ判断し、硬質軟質境界を地層境界として記載することがある。その結果「とんでもない地質図」を作ってくる。残念ながら、地質学者、地質技術者にゼオライト化によって地層が硬化する現象に関する知識が不足している。

5. 堆積岩中のゼオライトの研究の始まり

我が国の堆積岩中のゼオライトの研究に衝撃的な影響を与えたのが、Coombs^{4,5)}によるNew Zealand南島におけるゼオライト続成分帯の研究であり、New Zealand南島の三疊紀の砂岩から、Ca型ゼオライトの続成分帯を明らかにした。我が国では堆積成ゼオライトは、ジュラ紀以降の酸性から中性の凝灰岩から、Caのみならず、NaおよびK型のゼオライトが産出することが異なる。

Coombsが続成分帯を見出した調査地域を見てやろうと、何度かNew Zealandを訪れた。調査地域には緑豊かな牧場が広がり、羊が戯れていた。どこにも露頭（地層や岩石が露出しておる場所）が見当たらない。どうやって地質調査を行い、分析試料採取をしたのか、続成分帯を認定したのか、大きな謎であった。羊飼いの老人に周辺に露頭がないか尋ねたところ、その昔、オタゴ大学の先生がたくさん学生を引き連れてやってきて、牧場のあちこちに穴を掘っていた、という情報を得た。なるほど、Coombs先生の研究は、牧場を人海戦術で掘りまくって試料を採取した結果なのかと納得した。これに対して、我が国で最初の続成作用によるゼオライト生成の研究は、北海道渡島福島地域の研究⁶⁾を挙げることができる。この研究は、Coombsの研究から強い影響を受けており、続成作用におけるゼオライト反応系列の生成を閉鎖系で議論しているのが特徴である。も

もちろん、堆積岩中では間隙水および間隙水に溶解した成分は自由に動くので、開放系である。

6. 試錐試料を用いた堆積成ゼオライトの研究

1980年代半ば以降の我が国のゼオライト続成作用の研究は、石油探査など種々の試掘調査によって得られた試料を用いることができたため、地表風化の影響のない試料を用いた研究が行われた。さらに良いことに掘削時の検層データ(温度)を利用できたため、ゼオライトの分布と合わせて、続成分帯(I帯からIV帯)の温度依存性(相転移温度の決定)が確立された。

火山ガラス(I帯) → 斜プチロル沸石、モルデン沸石(II帯) → 方沸石、輝沸石(III帯) → カリ長石(IV帯)

火山砕屑物中の珪質火山ガラスは、埋没が進行すると地温勾配に応じた温度を被る。火山ガラスは、地温の上昇によって間隙水と反応し斜プチロル沸石を形成する。さらに温度が上昇すると、斜プチロル沸石は間隙水と反応して方沸石または輝沸石を形成する。さらに地温の上昇によって方沸石は溶解しカリ長石を形成する。このように、続成作用によって形成されたゼオライトは、経験した最大温度に応じたゼオライト分帯を生じている。ゼオライト分帯の温度依存性は、現在も続成作用が進行中であると判断される試錐10本を選び、XRD分析(粉末X線回折分析)と検層データを合わせて、各ゼオライト帯の境界温度を決定した⁷⁾。図3は各試錐におけるIからIV帯の境界と境界温度をプロットしたものである。各ゼオライト帯の境界温度は、I/II帯境界44℃、II/III帯境界84℃、III/IV帯境界123℃が求められた⁸⁾。このようなゼオライト続成帯によって決定される温度は、石油探査に有益な地質温度計となっている。すなわち、XRD分析などで解析されたゼオライト帯境界から最大熱履歴を推定することができる。石油探査において根源岩の熱履歴は重要な情報である。

6.1 続成作用における火山ガラスから斜プチロル沸石の生成

斜プチロル沸石の組成は多様性に富む。Na型、K型まれにCa型も存在する。Si/Al比は、4.0以上で変化に富む。火山ガラスと間隙水との反応によって形

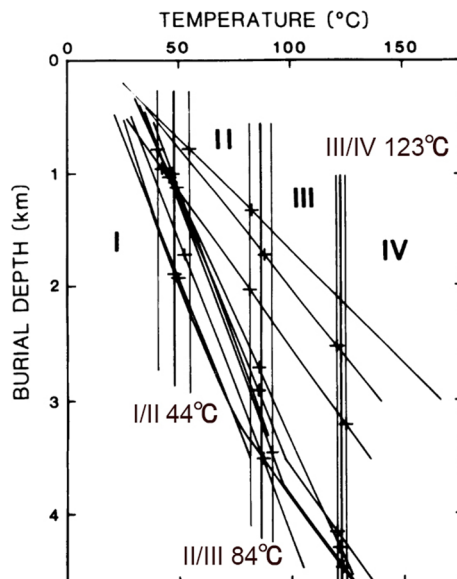


図3. 現在も続成作用が進行中と考えらえる基礎試錐10本から、ゼオライト帯の境界と検層温度をプロットした。ゼオライト帯境界が、有効な地質温度計となっている。飯島(1986)⁷⁾の図2にIijima(2001)⁸⁾を元に加筆修正。

成された斜プチロル沸石の組成の多様性は、火山ガラス、間隙水、どちらの組成に依存するのであろうか。斜プチロル沸石生成反応に関与した火山ガラス、特に間隙水の組成を知ることは難しい。斜プチロル沸石と火山ガラスが共存する試料、火山ガラスから斜プチロル沸石への反応の途中である試料を基礎試錐「相馬沖」I/II帯境界から見出した⁹⁾。斜プチロル沸石は、火山ガラスを変質交代し(入れ替わり)、気泡中に自形結晶が成長し充填している。同一の火山ガラス片(glass shards)中に、未変質火山ガラスと斜プチロル沸石は共存しない。斜プチロル沸石は、深度の増加に伴って徐々に成長するのではなく、火山ガラスが不安定な温度に達して、一気に成長したことを示している⁹⁾。この試料からは、火山ガラスと斜プチロル沸石の組成に関係性は見出せなかった。変質交代とは、鉱物や火山ガラスが間隙水と反応することによって、鉱物組成や化学組成を変化させる現象をいい、ゼオライト生成反応ではこの変化によって鉱物組成が入れ替わる。

6.2 続成作用における斜プチロル沸石から輝沸石、方沸石の相変化

火山ガラスから変質交代した斜プチロル沸石は、

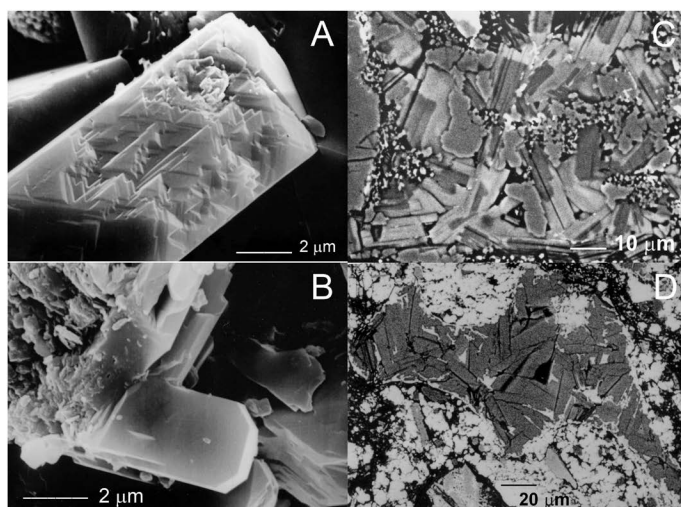


図4. 基礎試錐「気仙沼沖」から見出された斜プチロル沸石と輝沸石の走査型電子顕微鏡写真. Aゼオライト分帯II/III境界直上に見られた結晶面上に“etchpit(食像)”を持つNa-K斜プチロル沸石. 溶解が始まっている. 破断面のSEM像. B溶解しているNa-K斜プチロル沸石の近傍で成長しているCa斜プチロル沸石. 破断面のSEM像. C Ca斜プチロル沸石をコアに持つ輝沸石. 研磨薄片の組成像. D方解石セメントに囲まれたNa-K斜プチロル沸石. 研磨薄片の組成像.

埋没が進み地温が上昇することによって溶解し、方沸石もしくは輝沸石に変化する。ここで、方沸石と輝沸石は共存しない。方沸石が形成される条件と輝沸石が形成される条件の違いは、相変化が生じる深度における間隙水組成が重要である。基礎試錐「気仙沼沖」では、火山ガラスからNa-K型斜プチロル沸石が形成されている。Na-K型斜プチロル沸石は一旦形成すると安定で、埋没が進み転位温度に達すると溶解が始まる。溶解が進むNa-K型斜プチロル沸石の近傍で、Ca型斜プチロル沸石が沈殿する。この後、Na-K型斜プチロル沸石は全て溶解し、Ca型斜プチロル沸石を核として輝沸石が成長する¹⁰⁾。図4AにNa-K型斜プチロル沸石結晶表面の溶解構造(etch pit)を示した。この構造は、結晶表面にて溶解が始まったことを示している。図4Bに溶解しているNa-K型斜プチロル沸石近傍で成長を始めた相対的に小さなCa型斜プチロル沸石結晶を示した。図4Cに、輝沸石の研磨薄片の反射電子組成像を示した。短冊状の輝沸石は、(010)面の劈開が顕著であり、短冊状結晶の割れ目のように見える。短冊状結晶は壘帯構造を示し、内側の暗い部分がCa型斜プチロル沸石、外側の明るい部分が輝沸石である¹⁰⁾。

これに対して、浅所では方解石が周囲をセメントしている斜プチロル沸石が見出された。方解石沈殿時には、高Caイオン濃度の間隙水と接していたことが推定される。ここでは、高Caイオン濃度の間隙水と接してもCa型に置換されることなくNa-K型のままである(図4D)。

斜プチロル沸石から方沸石の相変化が基礎試錐「豊頃」において観察された¹¹⁾。浅所ではNa-K型斜プチロル沸石、相転移温度付近ではNa-K型斜プチロル沸石とNa型斜プチロル沸石、もしくはNa型斜プチロル沸石と方沸石が共存している。Na-K型斜プチロル沸石とNa型斜プチロル沸石は外形からは判別できず、走査型電子顕微鏡を用いた反射電子組成像の比較によって認定できる(図5A)。Na-K型斜プチロル沸石の溶解およびNa型斜プチロル沸石の再沈殿の形跡は認められない。これに対して、Na型斜プチロル沸石と方沸石が共存する深度では、Na型斜プチロル沸石はホッパー状結晶として観察される(図5B)。Na型斜プチロル沸石のホッパー結晶は、溶解を被った結晶に特徴的な外形であり、溶解しているNa型斜プチロル沸石の近傍で方沸石が成長している。方沸石は多面体結晶として産出し、火山ガラスを完全に充填することなく、この深度

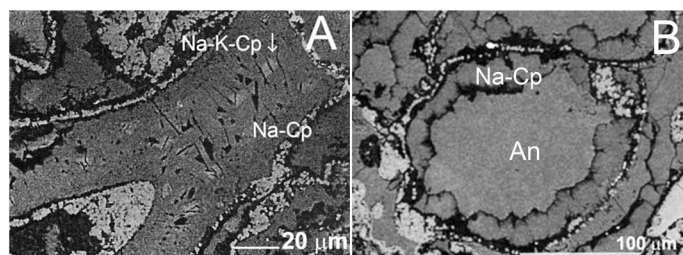


図5. 基礎試錐「豊頃」から見出された斜プチロル沸石と方沸石の走査型電子顕微鏡写真。Aゼオライト分帯II/III境界直上に見られるNa-斜プチロル沸石(ガラス片壁際の暗灰色)とNa-K-斜プチロル沸石(ガラス片中央の明灰色)。研磨薄片の組成像。Bゼオライト分帯II/III境界直下に見られる成長しつつある方沸石。ガラス片の中央部の結晶面を持つ方沸石とホッパー状Na-斜プチロル沸石。研磨薄片の組成像。

における方沸石は成長の途中である。Na-K型斜プチロル沸石から方沸石への変相は、相転移温度近傍においてNa-K型斜プチロル沸石からNa型斜プチロル沸石へ陽イオン交換反応によって変化した後に、Na型斜プチロル沸石は溶解し、方沸石が沈殿する¹¹⁾。

7. 堆積岩中のゼオライト化学組成の分析

堆積岩中のゼオライトの化学組成分析を行うことができるようになったのは、EPMA(電子プローブマイクロアナライザー)技術の発達による。EPMAによる微小領域の化学分析は、試料に電子ビームを照射し結晶表面から発生する特性X線を選出して分析を行う分析である。この技術によって、鉱物学、岩石学をはじめとする地球科学は大きく発展した。ただし、ゼオライトのEPMA分析においては、ゼオライトの鉱物学的特徴から、次のような問題点が生じる。ゼオライトは結晶構造が変化しないで水の一部もしくは全部を失うことができることから、EPMA分析時に真空の鏡筒内で脱水が生じ、最悪真空が破られる。前処理として真空デシケーター内で十分に乾燥させる必要がある。脱水の程度により分析値のトータルが変化するので、分析値の評価が難しい。さらに問題なのが、ゼオライトは、EPMA分析に用いる電子ビームに対して打たれ弱いことであり、電子ビームによってダメージを被る。初期のWDX(波長分散型X線分析)では、強い電子ビームを使うためゼオライト結晶が壊されて穴が開く。ダメージを被ったゼオライトの分析値にはNaが不足する。そこで、EPMA分析で得られたNa値の補正が行われた¹²⁾。

ゼオライトは、 TO_4 四面体の Si^{4+} の一部が Al^{3+} で置換されているため負の電荷が生じており、電荷の不足を補うためにAlと同電荷の陽イオンが存在している。すなわち、 $\text{Al} = \text{Na} + \text{K} + 2(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr})$ の関係が存在する。この式を変形して $\text{Na} = \text{Al} - (\text{Na} + \text{K} + 2(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr}))$ とし、この関係からNa値の補正を行う必要があった。ゼオライトには、理論的に、 $(\text{Si} + \text{Al})/\text{O} = 1/2$ の関係がある。生のEPMA分析値を用いるよりも補正したNa値を用いた方が理論値に近づく¹²⁾。

これに対して、分析精度はWDX(波長分散型)に及ばないが、WDXの百分の一程度の電流で分析が可能なEDX(エネルギー分散型)X線分析が実用化され、ゼオライト分析に用いられるようになった。最新のEDXでは、電子ビームによってゼオライト表面に生じるダメージは小さく、Naの減衰もほとんど見られない。

8. 偏光顕微鏡性能の向上

我が国における初期の堆積岩中のゼオライト研究を困難にしたのは、ゼオライトの結晶粒径が小さいことが原因であった。1990年代以前に生産された光学顕微鏡(偏光顕微鏡)では分解能が低く視野が狭いため、光学顕微鏡を用いての堆積岩中のゼオライトの記載が、ほとんど行われなかった。具体的には、板状の斜プチロル沸石で $20\mu\text{m}$ を超えるサイズの産出は、まれで通常は $10\mu\text{m}$ 以下である。針状のモルデン沸石は $20\mu\text{m}$ 以下の針状であり、火山ガラスの気泡に密集している場合を除いて鏡下での認定はほとんど不可能であった。さらに方沸石は、凝灰岩中では自形性が悪い、すなわち結晶面を持たない

等軸晶系の鉱物であるため、火山ガラスとの区別が難しく、熟練が必要であった。このように、光学顕微鏡を用いた火山ガラスと方沸石の区別は困難であった。このため、堆積岩中のゼオライトの認定は、XRDに依存していた。XRDではゼオライト鉱物の有無しか判断できず産状が観察できないため、検出したゼオライトが碎屑性(再堆積)なのか、現地性であるかの区別がつかない。

これに対して、1990年以降の光学顕微鏡の発達によって状況はかなり改善された。解像度の向上と、ゴースト、収差の発生が抑えられた顕微鏡によって、微小なゼオライトの認定、構造や組織の観察が可能になった。初めて高性能の顕微鏡を使用した時の驚きを今でも記憶している、“教科書に書いてある通りだ！(教科書に書いてある通りに見える！)”。

9. 近年の研究と今後の課題

堆積成ゼオライトの近年の研究と今後の課題は、埋没続成作用とアルカリ間隙水の組み合わせによるゼオライト形成についての研究である。

太平洋岸の二本の基礎試錐から、これまでに推定された続成作用における転移温度と比べ、著しく低い地温で相転移が検出された。基礎試錐「常磐沖」では、I/II境界21℃、II/III境界37℃、および基礎試錐「相馬沖」では、I/II境界34℃、II/III境界51℃が報告された¹³⁾。ここで観測された低温の相転移は、地質時代に現在の地温よりも高い地温、ゼオライト相転移温度に相当する地温に達していた可能性が考えられる。考えられる地温が高かった原因は、(1)埋没深度が大きかった可能性；現存する地層の上位に削剥された地層があり、削剥以前には埋没深度が大きく、地温が高かった。(2)古地温が現在と比較して大きかった可能性；地温勾配が高かった時期があり、その時に現在の深度で相転移が生じた、の二点である。地層の熱履歴を知ることは、石油探査で重要な要因である。基礎試錐では、石油探査における重要な熱履歴の指標であるビトリナイト反射率(Ro)のデータが得られている。ビトリナイト反射率(Ro)とは、ある種の植物片もしくは石炭片の反射率であり、地温を時間で積分した値を示す標準的な指標である。ビトリナイト反射率の評価においては、石油発生帯にあたるRo=0.5が注目される。Ro

=0.5は、基礎試錐「常磐沖」では67℃、基礎試錐「相馬沖」では73℃の深度で分析測定された。地温67～73℃は、一般的なRo=0.5の形成温度である。すなわち、Ro測定値からは、両試錐ともに過去に地温が高かった痕跡は見られず、現在の温度が最大熱履歴、もしくはそれに近い温度と考えることができる。

基礎試錐「常磐沖」と「相馬沖」で観察されたゼオライト分帯の形成は、過去の高温で説明することはできない。二つの基礎試錐のIII帯(方沸石～輝沸石帯)を構成する岩石に共通する顕微鏡観察事項として、阿武隈花崗岩を起源とする長石質砂岩から構成される。長石質砂石は、Na側のオリゴクレス～アンデシン組成の斜長石が卓越し、カリ長石は極端に少なく、炭酸塩セメントは溶解を被っている。炭酸塩鉱物が溶解して形成された空隙には、カリ長石、濁沸石、石英が自生鉱物として沈殿している。埋没続成作用におけるカリ長石の沈殿は、123℃であり、基礎試錐「常磐沖」の37～68℃、「相馬沖」51～81℃の地層には、通常の続成作用では沈殿しない。このような低温のゼオライト化、カリ長石化は、アルカリ塩湖堆積物と同様に、アルカリ間隙水の影響である可能性が指摘された⁸⁾。すなわち、基礎試錐「常磐沖」と「相馬沖」に見られるゼオライト帯は、続成作用とアルカリ変質の混合作用で形成されたゼオライトであるという考え方である。この地域でのアルカリ溶液の原因として、長石質砂岩が有機酸と反応することによって間隙水中に Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 H_2SiO_4 、 Al^{3+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} が溶け出す。この間隙水からカリ長石、濁沸石、石英、カオリナイトが沈殿することによって K^+ 、 Ca^{2+} 、 H_4SiO_4 が取り去られ、間隙水には Na^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} が濃集しアルカリ性に変化する。このアルカリ溶液が、埋没続成作用でゼオライトを形成中の地層中でゼオライト形成反応に関与することによって、低温での斜プチロル沸石、方沸石の形成に関与した⁸⁾。残念ながら、このようなゼオライト形成メカニズムは、裏受けるデータが乏しい。

続成環境にアルカリ間隙水が存在する例として、メタンハイドレート形成時に生じる高塩濃度間隙水の作用が挙げられる。メタンハイドレートは、天然で最も普通に産する構造Iの場合には、構造式は $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ で表現され、メタンハイドレート形

成時にガス1分子あたりの5.75個の水分子を環境から奪っていく。その結果、メタンハイドレートの周囲に高塩濃度間隙水が形成される。メタンハイドレート形成に関する本格的な研究は2000年以降であり、ハイドレート形成に伴う高塩濃度環境形成についての新しい知見である。筆者は、メタンハイドレート探査目的で行われた調査航海に乗船し、表層ハイドレート層準の火山ガラスを採取し研究を行ってきた。残念ながら、ハイドレート近傍からゼオライトを発見するに至っていない。

これに対して、メタンハイドレート溶解時には、溶解したメタンなどの炭化水素に富んだ湧水が海底から湧出する。冷湧水に含有されるメタンはメタン酸化古細菌によって酸化を被り炭酸イオンを形成され、海水もしくは間隙水中のCaイオンと反応して炭酸カルシウムを沈殿している。冷湧水起源の炭酸塩の特徴は、メタン起源の軽い炭素同位体組成を受け継いでおり、炭酸塩炭素同位体組成から冷湧水を起源とする石灰岩(方解石)が認定される¹⁴⁾。著しく軽い炭酸塩炭素同位体組成を持つ方解石脈とその周囲のゼオライト化した凝灰岩が、房総半島の南端に分布する白浜層から見出された。ここでは、通常の続成作用では見られない種類と産状のゼオライトで構成される¹⁵⁾。

(1) エリオン沸石凝灰岩：野島崎東側では、ガラス質凝灰岩が風化に強いので地層から浮き上がっている。風化に耐えている部分は、組成がシリカに富み、エリオン沸石(erionite)によってセメントされている。これが風化に強い理由である。我が国のエリオン沸石の報告は、晶洞鉱物としての記載がほとんどであり、大規模にエリオン沸石化したガラス質凝灰岩は、日本では最初の記載となる。

(2) 輝沸石とネコ石(nekoite)の共存：上記ガラス質凝灰岩層最下部と上位に分布する変質を被った浮石層と浮石層を切る方解石脈中には、粗粒の輝沸石とネコ石が形成されている。脈中の輝沸石は、鏡下におおて光学異常(異常消光)が認められた。光学異常を示した輝沸石は、化学分析においてカチオンが著しく不足し、450℃/8時間でX線的に完全に消滅する。ネコ石は、スカルンや石灰岩の風化鉱物であり、続成作用で形成された例はない。

(3) 方沸石ノジュール：野島崎灯台下に分布する礫岩は、直径数cmから60cmに及ぶ泥岩の偽礫を含

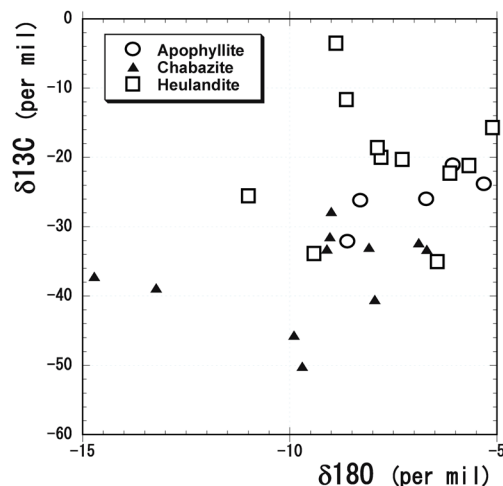


図6. 房総半島南端白浜層中の方解石脈の炭酸塩炭素同位体組成と共存するゼオライト種。メタン冷湧水起源の炭酸塩岩の認定には、 $\delta^{13}\text{C} < -30$ per milが用いられる。

む。偽礫とは、未固結の泥質堆積物の上を砂などが流れ下った時に、泥が剥がされて砂などの中に取り込まれた泥岩のことで、あたかも礫に偽装しているかのように見えることから、偽礫と呼ばれる岩石である。野島崎灯台下礫岩中の偽礫は、方沸石によってセメントされており、この偽礫は、方沸石ノジュールのように見える。方沸石のみでセメントされている場合と、方沸石と方解石でセメントされている場合がある。

図6に房総半島南端白浜層中に見られる方解石脈の炭酸塩炭素同位体組成を、共存する沸石種ごとにプロットした。炭酸塩炭素同位体について、菱沸石(chabazite)を含む方解石脈が低い値を示し、多くは -30 per mil以下である。これに対して、輝沸石を含む方解石脈は、相対的に高い値を示した。炭素同位体は幅広い組成を示し、菱沸石を含む方解石脈は -30 per milを下回る。ここで、冷湧水炭酸塩認定の基準として $\delta^{13}\text{C} < -30$ per milがあり、炭酸塩炭素同位体組成から方解石脈は冷湧水の特徴を持つ。また、輝沸石の陽イオン組成は、続成作用で形成された輝沸石は一般的なCa型であるのに対し、方解石脈中の輝沸石はNa型であり、高アルカリ環境からの沈殿の特徴を示している。

房総半島南端に分布するゼオライト群は、通常とは異なる鉱物組み合わせ、組成、産状および共存す

る方解石脈の炭素同位体組成から、これらのゼオライト形成にはメタン冷湧水が関与した可能性が高い¹⁵⁾。

10. まとめ

堆積岩中のゼオライトの研究は、1960年代のXRDを主な手段として行われた研究から始まり、EPMAなどの分析機器、種々の顕微鏡の発達に伴って発展した。さらに、石油探査を目的とした基礎試験の実施によって得られた未変質試料が研究に用いられた。2000年以降にメタン冷湧水が地質学的新知見として周知された以後、冷湧水に伴うゼオライトの発達、さらに冷湧水環境下の続成作用のゼオライト形成の研究は、今後の重要な課題である。

11. おわりに

私の幼少期には、木下亀城先生の鉱石図鑑、益寿之助先生の岩石図鑑を就寝前に熟読していた。これら図鑑からは、色々な知識を得た。ゼオライトの項目に、“方沸石玄武岩”という記載があり、マグマから初成的にゼオライトが結晶する(マグマから直接沈殿する)と勘違いした。後に鉱物学を学んで、考えていたような初成的ゼオライトは存在しないことを教えられたが、初生的なゼオライトへの憧れは変わらない。初生的に近い産状として、マグマ分化の残留溶液から沈殿したゼオライトが知られている。山形県五十川の玄武岩晶洞中の方沸石¹⁶⁾や岐阜県中津川市蛭川田原のペグマタイト晶洞中の菱沸石¹⁷⁾などが、その例である。また、この図鑑には、

マンガン沸石が紹介されていた。現在ではイネス鉱(inesite)という鉱物名が用いられるが、“マンガン沸石”という鉱物名が思い浮かぶ。幼少期の刷り込みは、一生ものとなった。

私は、野外における地質調査を堆積岩中のゼオライト生成研究の基盤として行ってきた。種々の思い込みと勘違いによる失敗から、多くの教訓を得た。「とんでもない地質図」を作ったのは、若き日の私でした。

参考文献

- 1) 須藤俊男, 地質学雑誌, **56**, 13 (1950).
- 2) 木崎喜雄, 粘土科学の進歩 (2), p. 136, 技報堂 (1960).
- 3) 林 久人, 須藤俊男, 松岡正近, 粘土科学の進歩 (2), p. 157, 技報堂 (1960).
- 4) D. S. Coombs, *Royal Soc. New Zealand Trans.*, **82**, 65 (1954).
- 5) D. S. Coombs, A. J. Ellis, W. S. Fyfe, A. M. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**, 53 (1959).
- 6) 吉村尚久, 地質学雑誌, **67**, 578 (1961).
- 7) 飯島 東, 粘土科学, **26**, 90 (1986).
- 8) A. Iijima, *Rev. Mineral. Geochem.*, **45**, 347 (2001).
- 9) S. Ogihara, *Clays Clay Miner.*, **48**, 106 (2000).
- 10) S. Ogihara, A. Iijima, In: *Zeolite, Facts, Figures, Future (Studies in Surface Science and Catalysis Volume 49 Part A)*, P. A. Jacobs, R.A. van Santen (eds), p. 491, Elsevier, Amsterdam (1989).
- 11) S. Ogihara, *Miner. Deposita*, **31**, 548 (1996).
- 12) 荻原成騎, 粘土科学, **31**, 97 (1991).
- 13) A. Iijima, S. Ogihara, In: *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use*, D. W. Ming, F. A. Mumpton (eds), p. 115, Brockport, New York (1995).
- 14) 荻原成騎, 化石, **78**, 40 (2005).
- 15) 荻原成騎, 地球惑星連合学会, S-CG73-P04 (2017).
- 16) 荻原成騎, ゼオライト, **38**, 表紙裏写真 (2021).
- 17) 荻原成騎, ゼオライト, **39**, 表紙裏写真 (2022).

《 レポート 》

第30回ゼオライト夏の学校参加報告

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 伊東 周昌

第30回ゼオライト夏の学校が2023年9月4日から5日まで、山梨県南都留郡山中湖村の東京大学山中寮内藤セミナーハウスにて開催されました。7名の講師を含む61名が参加し、ゼオライトの基礎から最先端の研究事例や実証例まで幅広い内容の講演が行われました。初日、世話人東京大学の伊與木健太先生による開校の挨拶より始まりました。1時間目は、引き続き伊與木健太先生より「ゼオライト合成の基礎」についてご講演いただきました。ゼオライトの合成手順や、結晶化の過程についてお話をいただきました。有機構造規定剤の利用やそのメカニズム、さらには近年注目される研究内容にまで多岐にわたる内容をわかりやすく説明いただきました。2時間目は、関西大学の田中俊輔先生より「金属有機構造体の合成と応用」というタイトルにてご講演いただきました。ゼオライトと比較して構造柔軟性に優れるMOFの性質や用途展開についてお話いただきました。ゼオライトと比較されることの多いMOFですが、MOFならではの性質を利用した分離技術等にてご紹介いただき、田中俊輔先生の挑戦的なテーマについては、その難しさと面白さを感じられる非常に興味深いお話でした。続く3時間目では、

東京農工大学の前田和之先生より「MOF・ゼオライト類縁物質の粉末X線結晶構造解析」についてご講演いただきました。粉末X線回折(PXRD)・粉末X線結晶構造解析に関するいくつかの事例をもとに、構造解析の原理や注意すべき点について説明いただきました。若い研究者のこれからの研究活動に活きる実践的な内容を講演いただきました。4時間目は、産業技術総合研究所の遠藤 明先生より「ガス吸着を用いたナノ多孔体の細孔構造評価」というタイトルにてご講演いただきました。吸着等温線の歴史から、吸着現象を利用した表面積や細孔容積測定の方法の原理までお話いただきました。さらには、測定・解析における落とし穴についても説明いただきました。解析は測定した人間が責任もって行う必要がある中で、前提とすべき重要な知見を得ることができました。初日の夕食後にはポスターセッションが開かれ、21件の発表がありました。2時間を超える熱い討論が行われ、学生間でも積極的に聴講・質問・議論が繰り返されました。ポスター賞(高石哲男記念賞)は伊東周昌(東京大学, 中山研究室)、樋口雄斗さん(関西大学, 分離システム工学研究室)が受賞しました。日本ゼオライト学会の会長である



集合写真

武脇隆彦先生より賞状が授与されました。

2日目、5時間目は東京大学の小倉賢先生より「ゼオライト触媒の科学と応用」というタイトルにてご講演いただきました。参加者の前で実演しながら、ゼオライトの構造に由来し変化する機能についてお話いただきました。ゼオライトの基本的な知識に加え、目に見える形でそれらを実感できる臨場感あるご講演でした。続く6時間目では、Z-ケミカルの綱島秀紀先生より「ゼオライトの工業応用一般」、中村超硬の山本真也先生から「ナノゼオライトの工業的利用の現状」についてそれぞれご講演いただきました。工業的に価値のあるゼオライトをいかに応用し、製品化までこぎつけるのかといった、研究活動だけではあまり聞くことのできないお話を聞かせていただきました。先生方からも質問・意見が飛び交い活発な議論が繰り広げられました。企業の方々よりゼオライトの実証例を熱くお話いただくことで、学生の研究へのモチベーションがより一層高まったと思います。ポスター表彰式、修了式、記念撮影が行われ、最後にはバーベキュー昼食をいただきました。本学校に参加し、ゼオライトの合成・キャラクター化・応用例・実証例に関する幅広い知

見を、講演や懇親会を通じて得ることができました。また、クローズドな会ということで、日ごろ質問しにくいことも気兼ねなく聞くことができ、かつフランクな交流を通して皆様と親睦を深めることができました。講演いただいた講師の先生方、伊與木先生・中村先生を始めとする運営に携わっていただいた方々、参加された皆様との交流を通して、非常に有意義な経験を行うことができました。本当にありがとうございました。



昼食のBBQ

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
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 Mesos- tructured Materials Symposium (IMMS-12)	The Centre National de la Recher- che Scientifique, the University of Montpellier, and the International Mesosstructured Materials Asso- ciation	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。

第39回ゼオライト研究発表会

プログラム

第一日目 11月30日(木)

午前の部		
A会場	B会場	C会場
(9:30～)	(9:30～)	(9:30～)
A1 GaPO ₄ -LTA合成におけるフッ素イオン、水の機能 (産総研 ^A ・防衛大応化 ^B) ○小平哲也 ^A ・池田拓史 ^A ・阪東恭子 ^A ・西宏二 ^B	B1 バイオエタノールを原料としたBTX製造技術の開発 (日揮ホールディングス ^A ・横浜国大 ^B) ○高橋純平 ^A ・本田一規 ^A ・稲垣裕史 ^B ・窪田好浩 ^B	C1 酸化反応を利用したMF膜による有機水溶液処理の効率化 (芝浦工大院) ○松岡正秀 ^A ・倉田陽生 ^A ・栗林雄太 ^A ・I. S. Caralim ^A ・野村幹弘
A2 ヘテロ原子含有GAM-3のための新しい合成スキーム (成大理工 ^A ・産総研 ^B) ○野村実里 ^A ・今井慧人 ^A ・池田拓史 ^B ・小村賢一 ^A	B2 MEI型ゼオライトの合成条件がベンゼンの直接メチル化における触媒性能に及ぼす影響 (東大院工 ^A ・鳥取大工 ^B) ○福山亮 ^A ・胡培棟 ^A ・伊與木健太 ^A ・片田直伸 ^B ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	C2 MOR膜透過における共存塩の影響 (芝浦工大院) ○栗林雄太 ^A ・倉田陽生 ^A ・松岡正秀 ^A ・I. S. Caralim ^A ・野村幹弘
A3 アルミニウム系産業廃棄物をA源としたシリコアルミリン酸塩の合成およびその触媒特性 (徳島大院理工) ○宮城乃菜 ^A ・霜田直宏 ^A ・杉山茂	B3 リン修飾ペーダー型ゼオライトの炭化水素浄化材としての評価 (秋田大院理工) ○松本出海 ^A ・小笠原正剛 ^A ・齊藤寛治 ^A ・加藤純雄	C3 Pt-Zeolite複合膜を用いた水中溶解有機物の分解 (山口大院創成) ○熊切 泉 ^A ・偶本倫徳
休憩(10分)		
(10:40～)	(10:40～)	(10:40～)
A4 CON型ゼオライトの結晶化挙動に関する速度論的検討 (東工大 ^A ・三菱ケミカル ^B) ○澤田真人 ^A ・小野塚博暁 ^B ・堤内出 ^B ・野村淳子 ^A ・横井俊之 ^A	B4 YFI型ゼオライトへのシリカの化学蒸着による形状選択性の発現 (鳥取大GSC ^A ・北大触媒研 ^B) ○加藤凌太 ^A ・松尾茉莉実 ^A ・森脇徹 ^A ・菅沼孝史 ^B ・辻悦司 ^A ・片田直伸 ^A	C4 昇温脱着法によるCs-CHA型ゼオライトの水素同位体分離能の評価 (富山大水素研セ) ○濱島遥加 ^A ・田口明
A5 CHA型ゼオライト合成における非晶質前駆体へのエージング処理の影響 (東大院工 ^A ・JASRI ^B ・島相大 ^C ・東大生研 ^D ・東ソー ^E) ○岡田幸恵 ^A ・佐田侑樹 ^A ・R. Sinarcas ^A ・宮城尚子 ^A ・山田大貴 ^B ・尾原幸治 ^C ・築地豊 ^D ・吉岡真人 ^E ・石川智也 ^E ・榎木佑介 ^E ・佐野庸治 ^A ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B5 カルベニウムイオン安定化能力の高さを反映したYNU-5ゼオライトの固体触媒触媒特性 (横浜国大院理工 ^A ・横浜国大理工 ^B) ○西村京輔 ^A ・伊藤都 ^A ・稲垣裕史 ^B ・窪田好浩 ^B	C5 H型Betaゼオライトを用いたプロピレンの吸脱着挙動 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B ・早大ナノライフ) ○谷口潤 ^A ・久米紘平 ^A ・長尾麻里 ^A ・酒井求 ^A ・松方正彦 ^{A, B, C}
A6 Zn含有ゼオライトの合成における合成条件の影響 (北九州市大国際環境工) ○今井裕之 ^A ・池祐樹 ^A ・野口琉 ^A ・大嶋章裕 ^A ・高野晴希	B6 大細孔ゼオライトのポスト処理による酸性質制御 (東工大) ○豊田大翔 ^A ・野村淳子 ^A ・横井俊之	C6 Pd/Betaの低温イソオクタン吸脱着挙動に対するSi/Al比の影響 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B ・早大ナノライフ) ○久米紘平 ^A ・長尾麻里 ^A ・谷口潤 ^A ・酒井求 ^A ・松方正彦 ^{A, B, C}
A7 OSDAフリーCHA型ゼオライトのCNへの適用検討 (日揮触媒化成) ○山口陽子 ^A ・鶴田俊二 ^A ・児玉貴志	B7 Enhanced Catalytic Performance of High Si/Al Ratio ZSM-5 Zeolites via Controlled Pentaerythritol Modification for Unique AI Distributions (東工大物質理工 ^A ・東工大科技創研 ^B) ○L. Zhao ^A ・P.-P. Xiao ^A ・Y. Lu ^A ・T. Yokoi ^{A, B}	C7 ゼオライトの酸強度とNa-Csイオン交換特性の相関 (鳥取大GSC ^A ・鳥取大附属中 ^B) 川谷優也 ^A ・森脇徹 ^A ・田村草央 ^B ・片田直伸 ^A

	A会場
(16:20～)	
特別講演1	メンボークラス物質：発見の経緯から応用まで
	(豊田中研) 稲垣伸二
	休憩(10分)
(17:30～)	
特別講演2	ゼオライト・メソ多孔体担持金属の触媒特性とフードロス削減への応用
	(北大触媒研) 福岡 淳
(18:30～)	懇親会

第二日目 12月1日(金)

午前の部		
A会場	B会場	C会場
(9:20～)	(9:20～)	(9:20～)
A16 親戚由来シリカを原料とするポン・ベン・ダリア形状MFI型シリカ イトの合成 (エヌ・イー ケムキャット) 宮治孝行・○高木由紀夫	B16 メタンドライフオキシミゲル反応における炭素析出抑制に向けた Cr-Ni担持脱アルミニウムBetaゼオライト触媒の開発 (大阪大 ^A ・岐阜大 ^B) ○田村和也 ^A ・三宅浩史 ^A ・内田幸明 ^A ・ 宮本孝 ^B ・西山憲和 ^A	C16 PREFERに対する欠陥修復処理の効果 (東大院工 ^A ・JSTさきがけ ^B) ○伊藤由晃 ^A ・脇原徹 ^A ・大久保達也 ^A ・伊與木健太 ^A ・ 堀富昌 ^A ・松野敬成 ^A ・B・下嶋敦 ^A ・B
A17 アモルファスシリカを原料としたAEI型ゼオライトの量産化合成 検討 (三菱ケミカル) ○韓喬・嶋壽・村上洙太・小池正和・武田一樹・ 武脇隆彦	B17 CO ₂ からのメタノール選択合成を指向したSilicalite-1内包Cu- ZnO触媒の開発 (東工大 ^A ・京都大 ^B ・東大 ^C ・富山大 ^D ・道総研 ^E) ○栗野興紀 ^A ・ 唐文録 ^A ・G. Buyandelger ^A ・木村健太郎 ^A ・藤岡大裕 ^B ・ R. Simancas ^C ・保田修平 ^D ・松本剛 ^E ・脇原徹 ^C ・横井俊之 ^A ・ 多湖輝興 ^A	C17 層状ケイ酸表面SiOH基へのSn修飾による配位不飽和Snサイトの 構築 (早大理工 ^A ・早大材研 ^B) ○岩上健 ^A ・片山穂南 ^A ・正野拓也 ^A ・ 堀富昌 ^A ・松野敬成 ^A ・B・下嶋敦 ^A ・B
A18 ゼオライト水熱転換過程における印加圧力の影響 (東大院工) ○勝山雅斗・R. Simancas・竹本晶紀・大久保達也・ 脇原徹	B18 PdAg合金ナノ粒子とアミノポリマーを内包した中空シリカ触媒に よるCO ₂ からのギ酸合成 (大阪大院工) ○櫻井幹宏・桑原泰隆・山下弘巳	C18 層状チタン酸塩の組成と光触媒活性の相関 (秋田大院理工 ^A ・早大材研 ^B ・秋田大理工 ^C) ○齊藤寛治 ^A ・B・重見和紀 ^C ・小笠原正剛 ^A ・加藤純雄 ^A
A19 新規OSDA[H ₂ TEBOP]を用いたAFX-CHAインターグロースゼ オライトの合成 (エヌ・イー ケムキャット ^A ・東工大 ^B) ○宮治孝行 ^A ・今仲庸介 ^A ・高木由紀夫 ^A ・澤田真人 ^B ・H. Gies ^B ・ 横井俊之 ^B	B19 Sitinakite型シリコチタネート担持Au触媒によるCOの低温酸化 (横浜大院理工 ^A ・横浜大院工 ^B) ○村岡美優 ^A ・窪田好浩 ^B ・稲垣恰史 ^B	C19 層表面電荷密度を制御した層状チタン酸塩のイオン交換特性 (秋田大院理工 ^A ・早大材研 ^B ・VISTEC ^C) ○永山智基 ^A ・ 齊藤寛治 ^A ・B・小笠原正剛 ^A ・加藤純雄 ^A ・小川誠 ^C
休憩(10分)		
(10:50～)	(10:50～)	(10:50～)
A20 ナノ多孔質酸化鉄内での鉄含有メソポーラスゼオライトの合成 (早大先進理工 ^A ・早大材研 ^B) ○岡大智 ^A ・高岡規平 ^A ・松野敬成 ^A ・B・下嶋敦 ^A ・B	B20 Co内包コアシェル型silicalite-1触媒を用いたプロパンの脱水素 反応 (大阪大院基礎工) ○久保田祥平・三宅浩史・内田幸明・西山憲和	C20 OSDA-free条件で合成したMSE型ゼオライトへのTi導入とフエ ノールの酸化触媒性能 (横浜大院理工 ^A ・横浜大院工 ^B) ○中村海生 ^A ・大久保保 ^A ・稲垣恰史 ^B ・窪田好浩 ^B
A21総 メソポーラス結晶性シリカおよびメソポーラスゼオライトの合成 (早大先進理工 ^A ・早大材研 ^B) ○松野敬成 ^A ・B・和田宏明 ^A ・黒田一幸 ^A ・下嶋敦 ^A ・B	B21 金属担持シリカゲルのゼオライト転換によるMFIゼオライト内包 金属微粒子触媒の調製と脱水素反応への適応 (東工大物質理工) ○淺海礼智・吉田賢一・後藤秀和・ 木村健太郎・多湖輝興	C21 [Ti]-YNU-Sの酸化触媒性能に対する階層化やシリル化の効果 (横浜大院理工 ^A ・横浜大院工 ^B) ○張聖翔 ^A ・稲垣恰史 ^B ・窪田好浩 ^B
A22総 アモルファスアルミニウムシリケートナノシートを前駆体とするゼオラ イトナノシート合成 (大阪大院基礎工) 佐々木弘毅・○内田幸明・西山憲和	B22 固相転換法によるMFIゼオライト内包Pt微粒子触媒の開発とナ プサ低温接触分解 (東工大物質理工) ○遠藤海咲・中谷のどか・木村健太郎・多湖輝興	C22 Hydrophobicity Manipulation of Titanium-silicalite-1 with Enhanced Catalytic Performance via Liquid-mediated Defect- healing Treatment (東大院工 ^A ・東工大 ^B) ○B. Li ^A ・K. Iyoki ^A ・P. Techasarin ^B ・ S. Elangovan ^A ・R. Simancas ^A ・T. Okubo ^A ・T. Yokoi ^B ・ T. Wakihara ^A
	B23 種々の鉄錯体をゼオライトに内包した触媒の錯形成挙動および ベンゼン酸化特性 (愛媛大院理工) ○呉田翔哉・田内雄大・山口修平・八尋秀典	C23 高分解能 X 線吸収・発光分光測定によるチタノシリケートゼオ ライト中のTi状態の解析 (JASRI ^A ・東大院工 ^B) ○山田大貴 ^A ・吉岡達史 ^B ・ B. Li ^B ・伊奈絵智 ^A ・河村直己 ^A ・脇原徹 ^B

午後の部	
A会場	
(13:10～)	
A23	「カーボンニュートラル」セッション
	経済的なゼオライト合成のための指標の提案とCHAゼオライト合成系への適用 (広島大)○津野地直・大坪克将・定金正洋
A24	ライフサイクル思考からみたゼオライト系蓄熱システムの材料選択の検討 (東大未来ビバ、東大理工)○藤井祥万 ^{ハロ} ・菊池康紀 ^{ハロ}
A25	ゼオライト高充填Mixed Matrix MembraneによるCO ₂ 分離 (三菱ケミカル)○杉田美樹・森屋早紀・武岡隆彦
A26	CO ₂ 回収FSAシステムに用いる新規ゼオライト吸着材の開発 (三菱ケミカル)○引間脩・南紀子・大西良治
休題(10分)	
(14:40～)	
①	カーボンニュートラル特別企画「Carbon dioxide Capture/Direct Air Captureに挑むゼオライト・多孔体」
	自立性を有するナノ膜を用いたCO ₂ 回収とその展望 (九州大)○(NER)藤川茂紀
	PCP/MOFを利用したCO ₂ 分離 (日本製鉄)上代 洋
	カーボンニュートラル達成に向けた二酸化炭素分離回収・有効利用技術開発の動向とRITEの取り組み (RITE)余語克則
休題(10分)	
(16:20～)	
④	パネルディスカッション

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2024年1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 |

編集後記

これまで、さまざまな学会や委員会等のお世話をしてきましたが、コロナ禍の期間中は試行錯誤の連続でした。対面、オンライン、ハイブリッド、それぞれについてメリット・デメリットがあり、また人によって考え方も異なるため、すべての方が満足するようなベストの解はないようですが、開催形態の選択肢が増えたことは間違いありません。特に地方や海外の方にとっては非常に便利になったようです。しかし、従来の対面形式に戻りたいと懐古する声も次第に聞かれるようになりました。いずれにしてもこの数年間は今後の学会等の在り方を考えるうえで、良い機会になったのではないのでしょうか。

(K. 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. 41, No. 1 令和 6 年 1 月 31 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

新世代BELSORPのフラグシップモデルに 新たなラインナップ

BET比表面積・細孔分布からガス・蒸気分離性能評価まで！

BELSORP MAX Xiは、各種機能性材料の比表面積・細孔分布評価・各種ガス・蒸気の吸着量・吸着速度まで評価が可能です。
このたび、高温蒸気吸着量測定・高圧ガス吸着量測定仕様が新たにラインナップされました。

高温蒸気吸着量測定仕様

NEW

BELSORP MAX X-HT

●BELSORP MAX Xの機能に、吸着温度80℃（吸着質による）までのガス・蒸気（水蒸気・VOC）吸着評価が可能
アプリケーション：セメント・コンクリート・建材・デシカント空調・低温排熱利用・電池

高圧ガス吸着量測定仕様

NEW

BELSORP MAX X-HP

●BELSORP MAX Xの機能に、低温（LN₂）から高温までの高圧ガス（最大約900kPaまで）吸着量評価が可能
アプリケーション：CCS・CCU・エネルギー貯蔵（CH₄/MCH/H₂）・空気分離など

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX X

- 測定範囲：比表面積；0.01m²/g以上（N₂）、0.0005m²/g以上（Kr）
細孔分布；0.35～500nm（直径）
- 極低圧領域から高相対圧まで最大4検体（高精度測定時：3検体）同時測定
- 測定時間を大幅短縮（バルブアクティブ制御・GDO）
- 低サンプル量での高精度測定が可能なフリースペース連続測定法（AFSM™）を採用
- Heガスフリーな高精度測定を実現（AFSM™2）
- BELSORPシリーズ共通制御ソフトウェアBELControlを採用
- 解析ソフトウェアBELMaster Ver. 7により、BET比表面積・細孔分布だけでなく、吸着速度評価が可能



		NEW	NEW	
		BELSORP MAX X-HT	BELSORP MAX X-HP	BELSORP MAX X
圧力計	1MPa	—	1台	—
	133kPa	6台	5台	6台
	1.33kPa	4台	3台	最大4台
	13.3Pa	—	2台	最大3台
空気恒温槽		80℃	50℃	50℃
測定範囲	N ₂ @77K	P/P ₀ =10 ⁻⁶ ～0.997	P/P ₀ =10 ⁻⁸ ～0.997	P/P ₀ =10 ⁻⁸ ～0.997
	高圧吸着	—	～900kPa	—
	H ₂ O	P/P ₀ ＝～0.95@70℃	P/P ₀ ＝～0.95@40℃	P/P ₀ ＝～0.95@40℃

