

《 ゼオゼオ 》

ゼオライト膜研究裏話

水上 富士夫

産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門

この欄に何か書くことを頼まれ引き受けはしたのですが、何を書いたらよいか、どうしたらよいか、さっぱりわからないので、安易で誠に申し訳ないのですが、3月31日付けで産業技術総合研究所を退職したこともあり、私のゼオライト膜研究を振り返り、それにまつわる裏話を二つほど書かせていただきたいと思います。

私が、ゼオライト研究に関わるようになったのは、今から20年程前で、40代の中盤に差し掛かる（昭和から平成に移る）頃からでした。当時、勤務していた化学技術研究所（化技研）機能表面化学部内で研究員の配置換えがあり、入所以来ゼオライト研究に従事していた佐野さん（現在、広島大学大学院工学研究科教授）が、私が課長をしていた分子認識材料課所属となったためです。まずは、彼のゼオライト研究プロジェクトの事務的な支援で、間接的に関わるようになりました。その後しばらくして、別の部から清住さんが移ってきて、グループにおけるゼオライト研究の比重も高くなり、これにつれ、私のゼオライトへの関わりも必然的に深く濃くなりました。こんなわけですので、当時、若い二人の部下が私のゼオライトの先生でした。化技研から物質研（物質工学工業技術研究所）に変わったとき（平成5年）に、佐野さんが北陸先端科学技術大学院大学に

転出されました。これにより、グループのゼオライト研究における私の責任も非常に大きくなってしまいましたので、積極的にゼオライト研究に関与し種々テーマを出すようになりました。テーマの案出には、それまでに関わってきたゾル・ゲル法による金属酸化物合成の研究をはじめ、ウェルナー型金属錯体合成、ウィルキンソン型金属錯体触媒反応、有機自動酸化反応、アルキル化、水素化、酸化および水和等の固体触媒反応など種々の分野で働かざるを得なかったことが大いに役立ちました。前置きはこれくらいにして、まずは、本題の裏話に移りたいと思います。

ご承知のように現在、工業的にも学術的にもゼオライト膜に関する研究が盛んに行われています。ご承知の方も多いかと思いますが、実は、ゼオライト膜を世界で初めて実証したのは佐野さんです（下記総説参照：*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **125**, 1 (1999); 表面, **37**, 537 (1999)）。オランダのデルフト工科大のグループではありません。ゼオライト膜実物の合成作製はもちろん、その分離への応用と有効性の証明についても、共に、彼が最初でした。ですから、私たちのグループはゼオライト膜研究の世界の草分けのグループの一つと言えます。でも、私たちのグループではゼオライト膜研究をやろうと決めて、始めたわけではありませんでした。たまたまです。きっかけは微小重力環境下での固体触媒合成でした。昭和の終わりか平成の初めか、確かではありませんが、その頃、オーストラリアで何かの多国間協議があり、それに出席した我が国の当時の通商産業大臣がドイツの大臣と話し合い微小重力環境下での科学技術研究協力を行うことになりました。試験検体を収納するカプセルはドイツのものを使い、ロケット・衛星にはソ連のソユーズを使うことを決めただけで、微

受理日：2010年5月7日

〒305-8565 つくば市東1-1-1 中央第5

産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門

(産総研招聘研究員, 日大客員教授, 宇都宮大客員教授, 川研ファインケミカル 顧問, 船井電機新応用技術研究所 技術顧問)

E-mail: f-mizukami@aist.go.jp

小重力環境下での科学技術研究協力の内容には一切言及なしの約束でした。そして、この約束を持ち込まれた通商産業省では、先ず論じられたことは、どんな研究をやるかではなく、どこかの予算を使って約束を果たすかでした。役人と研究者の考えることは、研究開発という面では同じでも考える内容はかなり違います。どうも、特別会計の石油関連予算（石油特会）に余裕がありそうだ、石油特会を使うのであれば、石油精製をはじめとする、いわゆる石油業界が喜ぶ研究テーマでなければならない、それは固体触媒であり、中でも特に石油精製に必須のゼオライトであろう、ゼオライト研究者は我が省傘下の研究所にいるのか、いるのならその者に微小重力環境下でのゼオライト合成をドイツとの協力協定のテーマとしてやらせようということで、当時の化技研機能表面化学部長の高谷さんを通して佐野さんに白羽の矢が立ち、私たちのグループがそのテーマに関わることになりました。その当時、私は微小重力環境がゼオライト合成に効くわけがないと言っていましたし、佐野さん自身もそう思っていたのですが、本省の怖い親分達の言うことには逆らえませんので、微小重力環境下でのゼオライト合成を心ならずもやらざるを得なくなりました。微小重力いわゆる無重力環境下でのゼオライト合成となりますと、合成溶液をカプセルに詰め、それを搭載したロケットを打ち上げ、回収して終わるわけですが、打ち上げまでの待ち時間中、無重力に至る前の打ち上げ中、回収中に、合成反応が進行しては、当然、駄目なわけですが、その合成反応が無重力環境下に入ってから始まり、回収前の無重力環境下での飛行中に終わってしまっていると言う確証が必要となります。このために、地上においても種々の比較検証実験を行いました。この地上での比較検証実験で、希薄で透明なゼオライト合成溶液を用いると、反応容器であるオートクレーブの内張りテフロン表面（内壁）に、非常にもろいものでしたが、プレート状のゼオライト多結晶膜ができやすいことを認めました。これが発端となって、強固な支持体を用いる等、膜強度を高める研究を行い、分離膜へと展開することになったわけですが。ちなみに、無重力環境下でのゼオライト合成の結果はどうであったかと言いますと、予想通り効果はありませんでした。当然ですが、フランスからも、同じく、効果なしの報告が雑誌に発

表されました。世界中で、同じように、無駄なことをやっていたものです。しかも、悪いことに、私たちの場合は、あろうことか、仕上げの実験となるはずの最後のカプセルの打ち上げが失敗して、ロケットがアフリカのジャングルに墜落するというおまけまで付いてしまいました。莫大な費用を使っていたので（一試験検体当たりの打ち上げ費用は約1500万円で、ゼオライト合成用には二検体、固体触媒の調製・合成用に数検体が割り当てられていました）、このプロジェクトに関わった本省の方々は大変だったらしいのですが、間もなく、私たちのゼオライト膜研究が国内外の学会で反響を呼び、それで大いに救われたようです。彼らは、後日、評判のゼオライト膜研究は無重力環境下でのあのプロジェクトがあったからこそ（すなわち、当該プロジェクトがゼオライト膜を生んだ）、と言えなかったら、どうなっていただろう、背筋が寒くなる空恐ろしい事態だったと言っていましたから。

当時は、仕分け事業・作業のない、比較的悠長なそんな時代でしたから、私たちも工業的な研究をしていても、ガツガツせず商売気もほとんどありませんでした。したがって、初めてやったと言うことが担保されれば、それでよいと言うことで、論文中心で、特許はまあ一応出しておくか、当たれば儲けものと言う程度でした。そのため、ゼオライト膜も特許は出すには出しましたが、もっとも膜形成が容易なMFI型ゼオライト膜が主体で、それも疎水性のシリカ膜でアルコールの選択透過を示したに過ぎませんでした。アルミの入ったゼオライト膜を用いれば、逆に、水が先に出てくると言うことを話し合っているながら、当たり前だし当然だと言うことで、実験もしませんでしたし、特許請求範囲を広げて書くようなこともしませんでした。今思い出しますと、惜しかったな、失敗したかなとは思わないではないのですが、商売気があまりなかったのが、致し方なかったのだと思います。似たケースはこの他にも何回かありましたし、このようなことは私たちに限らず公的機関の研究者には多いのではないかと思います。

次の裏話をしたいと思います。これは16、17年前のことだと思います。誰しも、多結晶体のプロセッシングに関われば、結晶を揃え配向させたいと考えるでしょう。私たちもそう思いました。ゼオライト膜を構成する微結晶の大きさを揃え配向させるこ

とができれば、分離性能や触媒性能の著しい向上ばかりか、新たに透明性も期待できオプトエレクトロニクスへの道が拓けると考えられるからです。配向膜を作る常套手段は平滑な基板面の利用で、一般には、基板上に生成するものと格子定数の似た結晶膜が使われますが、私たちは液面を利用することにしました。当時、科技厅で永山プロジェクトが進行しており、そこでは水銀面を使って高分子微粒子のほぼ無欠陥の二次元結晶を作ることに成功していたからです。これを知って以来、清住さんに盛んに水銀面上でのゼオライト合成をお願いしたのですが、なかなか試してくれませんでした。MFI等のゼオライト合成には、結晶化調整剤として有機アミンを使うのが常套であり、これがゼオライトの合成反応中に、水銀と反応して、ひょっとしたらあの水俣病の元凶の有機水銀を生ずるのでは、と懸念したためのようなのです。水銀はアルカリ性条件下では、安定だからと何度も説明・説得し、圧力をかけるので（正にパワハラというところでしょう）、しょうがない一度だけやってやるかと言うことで、シリカライト合成を試してくれたのですが、反応後のオートクレーブを開いてびっくりしました。何も無いと、彼は叫んだのですが、よく見ると透明のゼオライト膜が水銀面に浮かんでいました。水銀に接していた面は、ピカピカツヤツヤで水を弾き、オールシリカのMFIは疎水性を正にビジュアルに証明していました。清住さんといえば喜色満面、以後は、私はそこまで丁寧に精製しなくても、と言ったのですが、彼は水銀を蒸留精製までして、ゼオライト膜合成を繰り返す有様で、著しく躊躇し腫れ物に触るようにしていたのをまるで忘れてしまったかのような働き振りでした。

この透明な自立ゼオライト膜ではMFI結晶は、通常のように典型的な六角棺状をしていましたが、よく見られるインターグロスなどが無く形がきれいで、大きさがそろっており、それまでにテフロン基板上で得られたMFI結晶の形状すなわち大きさが大小さまざま不揃いで多くのインターグロスがあるものとは、比べ物にならないくらいに見事でした。その上、c軸配向とくに水銀面に接していた面は完全にc軸配向で、直鎖状分子と分岐鎖状分子とを見事なまでに篩い分けする正に分子篩膜でした。これは非常に面白い、と言うことで、ネイチャーに投稿したところ、一人のレフリーは即OKでしたが、もう一人の

レフリーには、どうしてそうなるのか結晶成長のメカニズムが明確に示されていないとの理由で却下されました。この透明ゼオライト膜は、誰しも美しくて面白いと思うらしく、ヨーロッパで何度となく講演・紹介しましたが、その度に、ネイチャーに載ったはずなのになぜ投稿しなかったのかとよく聞かれました。外国の友人たちが言うには、一度ぐらい返ってきたからといって、簡単にアッサリ諦めず、もう少しあの手この手で粘ってみるべきだったとのことでした。なぜきれいな多結晶膜が得られるのかよくわかりませんが、多分、水銀面が液面であることから、液面特有の表面張力波がゼオライト核生成・結晶成長に大きく関わった結果ではないかと想像しています。テフロンなどの固体基板ですと、結晶成長の元となる核が固体基板表面ならびに合成液中の両方で発生し、液中の核は重力で基板表面にすぐ落下着床し、成長すると考えますと、核の発生時の時間差によって、大小さまざまな結晶ができるため、膜構成結晶も不揃いとなるのではないかと考えられます。これに対して、水銀面は液面ですのでわずかに揺らぎ表面張力波を発生しています。この表面張力波で液中でのゼオライトの核発生が促進されると同時に、生じた核は表面張力波のために直ぐには水銀面に着床できず、水銀面より少し浮かんだところで、成長・溶解を繰り返しながら、ある一定の大きさになったところで、言い換えれば、ゼオライト粒子が水銀面の発生する表面張力波に打ち勝つ重力を持つ大きさに育ったところで、水銀面に着床し、着床した粒子が、溶液中の新たな核発生に優先して成長すると同時に、水銀面の揺らぎで密に詰められるために、緻密できれいなゼオライト膜ができるのではないかと考えましたが、これを証明することは当時の私たちのグループでは不可能でした。そこで、ネイチャーを諦め別の雑誌に再投稿したわけです。水銀面上でのゼオライト膜生成・成長は、今もこの考えでほぼ当たっているのではないかと考えていますが、証明となると、今でも相変わらず至難でしょう。

水銀以外の液面の利用は、当然考えましたし、行いました。水より、比重が大きく沸点が高ければ、そしてゼオライト合成液の強アルカリ性下でも安定であれば、原理的には水銀の代わりに使えるはずですから。しかし、これら三つの条件を満たすものは、化学便覧をはじめ色々調べたのですが見つかりま

せんでした。比重と沸点は満たすということで、フッ化炭化水素やウッド合金などを試してみたのですが、やはり予想通り、フッ化炭化水素はアルカリでフッ素がはずれ分解しましたし、ウッド合金もアルカリで溶解・腐食が起こる上、ゼオライト骨格中にウッド合金を構成する成分が入るなどして、きれいなゼオライト膜は得られませんでした。ビギナーズラックと言うか、往々にして、最初にやった実験が最もよいと言うことはよくある事で、この場合もわかりでした。水銀を使うとなると、どうしても腰が引けますが、あえて使うとすれば、揃った種結晶作りにはよいのかな、と考えております。しかし、最近、種結晶作りも進歩していますので、たとえよくても水銀面を使う必要もないでしょう。多分、今と比べて安全面が緩かった16, 17年も前だったから興味本位で、こんな実験ができたのかもしれない。

ところで、話は戻りますが、佐野さんが私たちのグループに入ることになったとき、私はシメタと思いました。理由は二つありました。一つは、実は、彼の入所以来自分のグループに引き入れようと狙っていたからです。上からの指示で、何の摩擦・抵抗もなしに来てくれるわけですから、当然、大歓迎です。もう一つは、ゾル・ゲル法では有機分子を鋳型に容易にミクロ孔を作ることはできるのですが、成型などで直ぐ潰れるので、性能面では結晶性のものには絶対に勝てないと感じていましたし、また、C1ブームが去り所内のゼオライト研究が下降中であったことも非常に気になっていたからです。言い換えれば、所内にゼオライト研究を看板にそれを強力に推し進めるグループがあってしかるべきだと思始めているからです。それに、ゼオライト合成も金属

アルコキシドからの酸化物合成も、共にゾル・ゲル法で、発生が古いか新しいかだけの違いと認識していましたので、佐野さんの合流以来、彼のゼオライト合成と私のゾル・ゲル法を何とか結び付けたい、絶対に結びつくはずだとの強い思いがありました。彼はと言えば、当時はいつも、グループに入れてもらったのにゾル・ゲル研究に注力しなくて申し訳ない、と言っていました…。この結び付けようとの思いが、佐野さんが大学に転出したしばらく後に、ようやく実りました。固相ゼオライト合成並びにそれによるバインダレスのゼオライトディスク膜作製や、カネマイト等層状シリケートのゼオライトへの変換などです。これらについては、上述のようなゼオライト膜でないうに、紙面の都合もありますので、詳細は割愛させていただきますが、このような思い・背景があったからこそ、その後の、前田さん(東京農工大学准教授)の日本で最初となった新規のマイクロポーラス結晶無機有機複合ゼオライト(AlMepO)の合成、さらには池田さんらによる層状シリケートPLSからの耐熱性のきわめて高い新規ゼオライトCDO合成が生まれたのだと思います。

最後に一言述べさせていただきますと、多分、今のように事業仕分けに代表される評価・効率主義がはびこるような時代では、選択と集中と言えれば聞こえはよいですが、余裕もなくリスクも侵さなくなりますので、上述のような研究はやりづらい、少なくとも私たちのグループでは困難であったと思います。よそ見する余裕をもち、面白いことに貪欲に邁進できることが新規構造のゼオライト合成に、またゼオライトからなる新材料設計に必要なのではないのでしょうか。若い方々に大いに期待いたします。