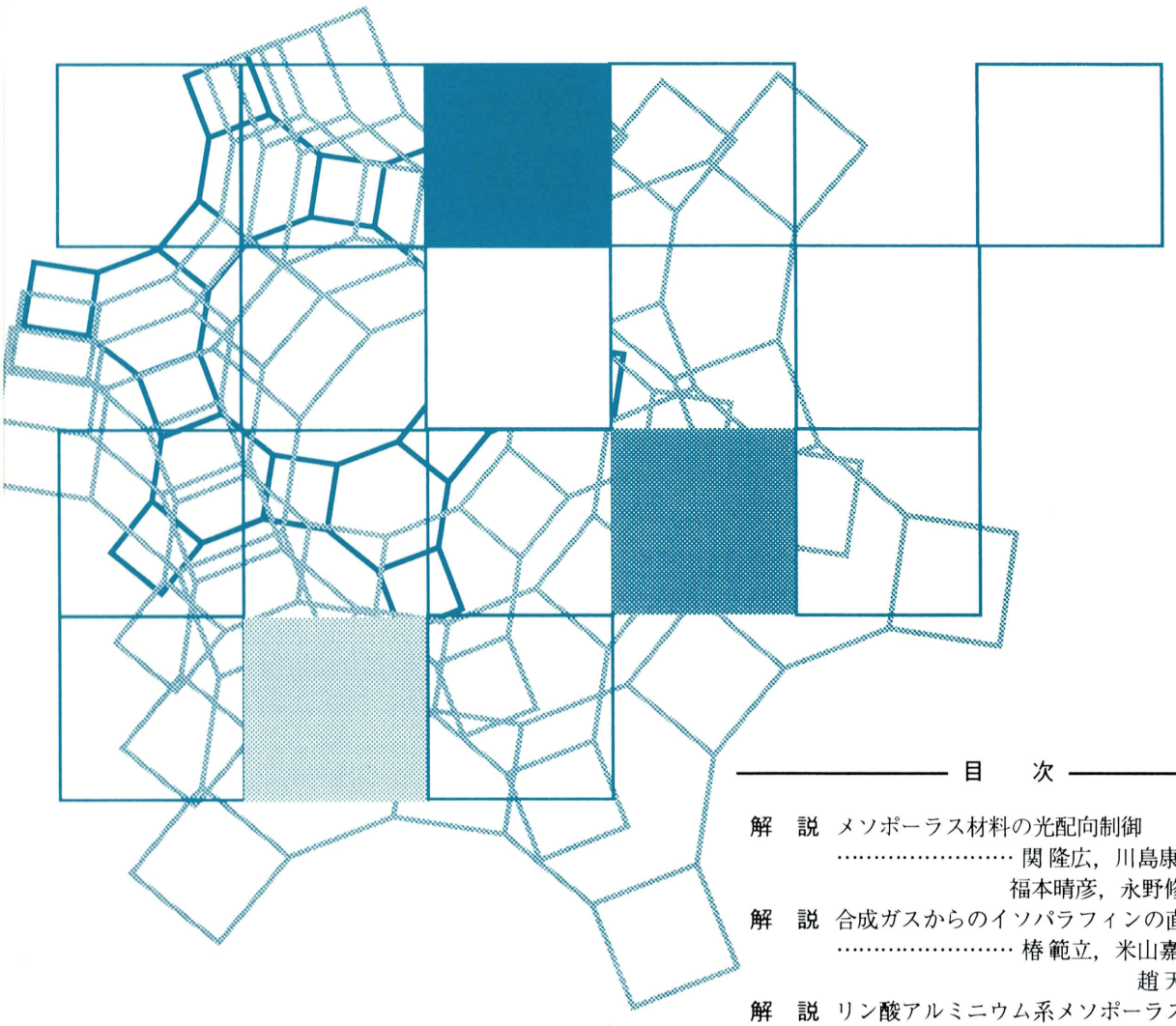
CODEN: ZEOREM
ISSN 0918 - 7774

Vol.21
No.3
2004

# ゼオライト
# ZEOLITE NEWS LETTERS



目　次

解　説　メソポーラス材料の光配向制御
…… 関 隆広，川島康裕，
福本晴彦，永野修作 … 73
解　説　合成ガスからのイソパラフィンの直接合成
…… 椿 範立，米山嘉治，
趙 天生 … 80
解　説　リン酸アルミニウム系メソポーラス物質
…… 木村辰雄 … 86
トピックス　ゼオライト膜による
バイオマスエタノールの分離濃縮：
地球温暖化防止と新エネルギー源の
グローバルな展開
…… 市川伸一，水野豪仁，
池田史郎 … 96

レポート（100）
お知らせ（106）法人会員名簿（115）

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

1 cm

グメリン沸石（タスマニア産）
（写真提供：国立科学博物館　松原 聰）

（説明はp.115）

《解 説》

# メソポーラス材料の光配向制御

関 隆広*，川島康裕**，福本晴彦*，永野修作*
*名古屋大学大学院工学研究科，**現キヤノン株式会社

界面活性剤の集合体を鋳型として形成されるメソポーラス材料には多くの利用法が提案され，新たな機能材料としての期待が大きく膨らんでいる。もし薄膜中のメソ細孔の配向方向を意のままに制御することができ，配向の微細パターニングが可能となれば，さらなる新規な用途が開発されるであろう。ここでは，当グループで進められているメソポーラスシリカ薄膜の光配向に関する研究を紹介する。直線偏光により高分子膜に構造異方性を与えておき，表面からの転写により，メソ細孔の方位を制御しており，基本的に液晶材料の配向に用いられる原理を適用している。光反応の形式としては，アゾベンゼンの光異性化ないしはケイ皮酸の光二量化を利用することができる。

## 1. はじめに

化学材料の持つ本来の機能や性能を充分に発現させるためには，分子レベルと各階層レベルでの配向を巨視的な領域でそろえることが重要である。高分子材料における延伸などの機械的な配向操作による力学的性能の向上や，また液晶分子の精密な配向制御に基づいた表示素子としての機能発現はその好例といえる。

有機物の集合体を鋳型として縮合反応で作成されるメソポーラス材料は[1-4]，化学反応や重合反応の触媒，物質分離材，光機能素子，電子機能素子等，ナノ空間を利用した種々機能発現への期待が高く，ここ10年で多方面の多くの研究者の関心を集めている。メソポーラス材料においても配向化の重要性は同様で，力学的機能，分離機能や光電子機能の効果的な発現における巨視的領域での配向化は極めて重要であろう。

通常メソポーラスシリカは粉末として得られるが，近年これらを薄膜化する手法も報告されるようになり，薄膜形態での新たな用途の開発が期待されている。しかし現時点ではそのメソポーラスシリカ薄膜の細孔の方向を人為に制御する方法は限られている。例えば，強力な磁場の存在下でメソポーラスシリカ薄膜を作製したり[5]，ラビング処理[6]やLangmuir-Blodgett法[7]で配向させた高分子膜上にメソポーラスシリカ薄膜を作製したりすることで，その細孔の配向方向をそろえることができる。最近ではアルミナの多孔膜にメソ細孔を導入して膜面に垂直方向に配向させたポーラス材料も報告されている[8]。ただ，これらは膜全体を一様に配向させることはできるものの，デバイス作製に必須な微細パターン化は困難であり，今後の応用展開に制限が生じよう。

筆者らは，光で誘起させた高分子膜の分子配向をメソポーラス薄膜の配向へと転写・調製することによって，そのメソ孔の配向方位を制御する手法を開発した。その最適化と応用の可能性を検討している。この研究の背景と現時点で得られている結果等についてまとめる。

## 2. 偏光を用いた液晶の光配向

液晶技術では光配向の操作が良く知られている[9,10]。すなわち，光反応性高分子の薄膜に偏光を照射し，生じた面内異方的な構造変化を利用することで，液晶分子の配向制御が可能となる。有機分子の光吸収は等方的に起こるのではなく，分子形状（電子状態）に依存して異方的に起こる。分子運動が適度に束縛されて，協同的な振る舞いをする分子集合体（高分

〒464-8603 名古屋市千種区不老町
名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻
e-mail: tseki@apchem.nagoya-u.ac.jp

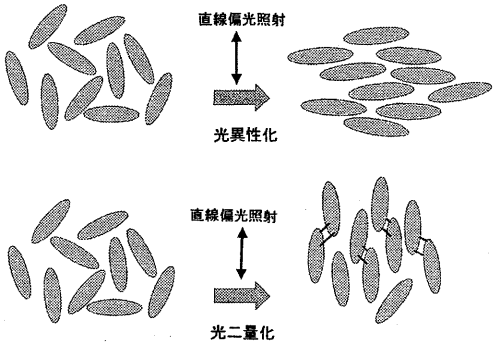



図1 偏光照射による分子配向異方性誘起の模式図

子液晶膜やLB膜）に偏光を照射すると，偏光の電気ベクトルから逃げるように，偏波面に垂直方向に分子の再配向が起こる。光配向操作はこの原理を利用している（図1）。光による非接触操作では，ラビング処理で発生する諸問題を解決できるとともに，パターン化が容易であるという大きな技術的利点を活かすことができる。光反応性表面としてアゾベンゼンに代表されるフォトクロミック単分子膜を利用すれば，可逆的な光配向制御も可能である（コマンドサーフェス）[9,11]。光二量化が進行するケイ皮酸をもつ高分子薄膜へ偏光照射を施すことで液晶の光配向膜を作成することもできる[12,13]。

## 3. アゾベンゼン単分子膜を用いたメソポーラス薄膜の光配向

アゾベンゼンの単分子膜の異性化を利用して，偏光照射で誘起される異方性を直接メソポーラス薄膜へと転写しようとすると，水系のゾルーゲル反応溶液に接するために疎水的なアゾベンゼン部位は会合・凝集し，光配向情報が容易に失われてしまう。そこで，一旦，高分子膜（ポリシラン膜）の配向へと転写，固定化し，その上にメソポーラス薄膜を調製する二段転写の方法で光配向が可能であることがわかった。まずポリシラン膜の光配向に触れ，メソポーラスシリカ薄膜の調製について述べる。

### 3.1 ポリシラン主鎖の光配向

基板上にアゾベンゼン側鎖をもつポリビニルアルコール（6Az10-PVA）の単分子膜をLB法を用いて作成し，上述した原理で非偏光の356 nm光照射したのち，436 nmの偏光の可視光を照射しAz単分子膜

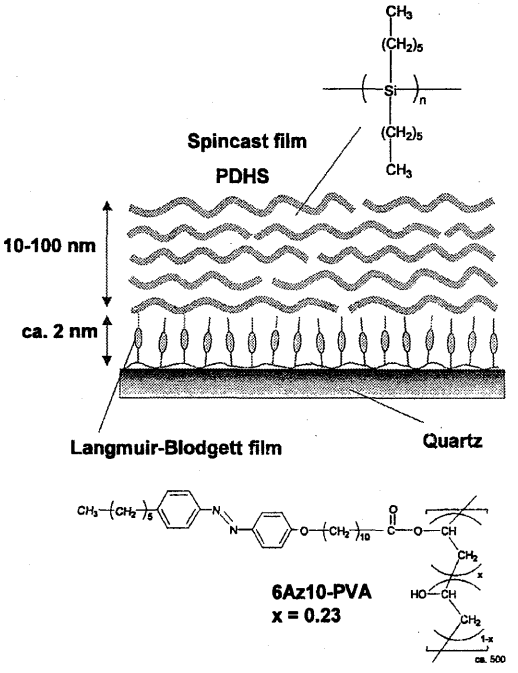



図2 アゾベンゼン単分子膜によるポリシランの光配向制御系の構造模式図

に面内の構造異方性を誘起しておき，その上にポリジ-*n*-ヘキシルシラン（PDHS）膜をスピンキャストにて調製する（図2に模式図を示す）。PDHS主鎖は結晶化に伴い偏光の偏波面の垂直方向に配向することもわかった[14-16]。すなわち，PDHS主鎖の配向は単分子膜中のトランスAzの長軸方向と一致した。アニール→冷却を行うと主鎖配向の秩序性はさらに向上した。偏光吸収の吸光度から求められる秩序パラメータSは0.6程度までに至り，大きな配向秩序性を付与できる。ここで$S=(A_{//}-A_{\perp})/(A_{//}+2A_{\perp})$であり，$A_{//}$と$A_{\perp}$はそれぞれ照射した偏光の方向に対して平行および垂直方向の吸光度である。（図3）

予想されるように，表面光配向現象はPDHSの分子量，フィルムの膜厚，アニーリング操作，照射光量，Az単分子膜の平面充填密度等に大きく依存する。膜厚に関していえば，30 nm以下の薄膜状態，いわゆる超薄膜といわれる膜厚領域になると光応答表面の情報を良好に拾うことが判明している[16]。

### 3.2 メソポーラスシリカ薄膜の光配向と構造評価

多くの試行錯誤の結果，上記の要領で得た光配向

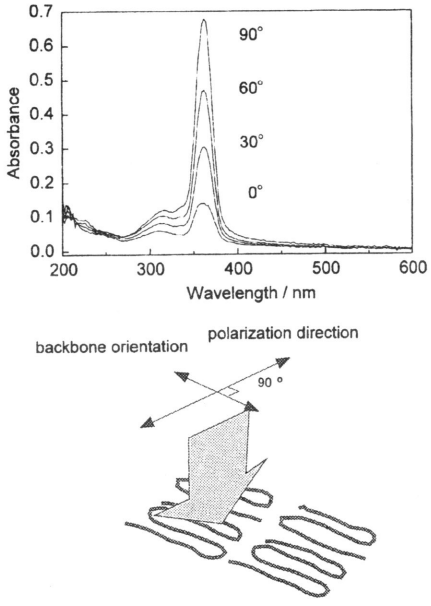



図3　図2の系で達成できるポリシラン主鎖の光配向。ポリシラン膜の偏光吸収スペクトル（上）と配向模式図。主鎖は偏光軸に対して90°に配向する

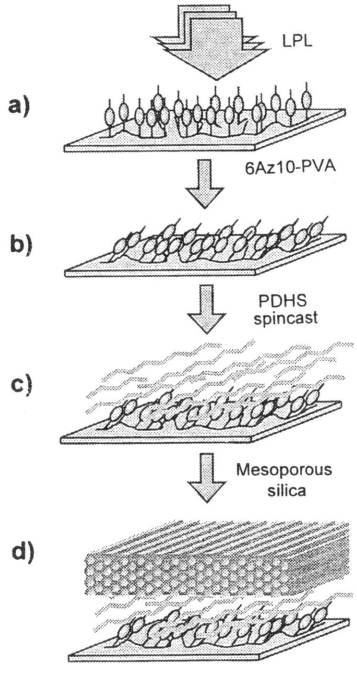



図4　アゾベンゼン単分子LB膜作成 (a)→偏光照射 (b)→ポリシランによる配向固定化 (c) を経た二段転写によるメソポーラスシリカ薄膜作成のプロセス模式図

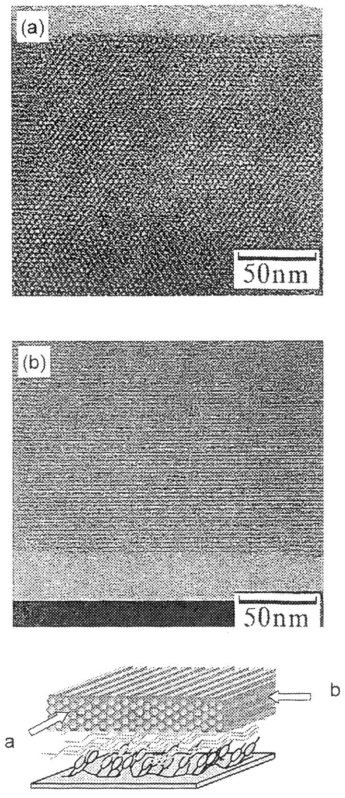
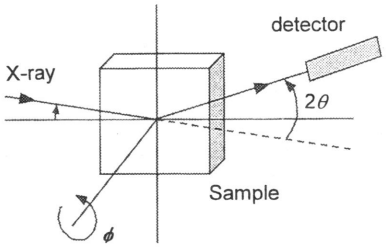



図5　シリコンウエハ上に作成された光配向メソポーラス薄膜の透過型電子顕微鏡写真下の模式図のa，bそれぞれの方向から観測したもの

ポリシラン膜の表面に，界面活性剤を含むテトラエトキシシラン溶液に浸し，析出・堆積させる手法で[17]，方向の揃った細孔を持つメソポーラスシリカ薄膜を合成できることがわかった[18,19]。(図4)

光で配向した細孔を透過型電子顕微鏡（TEM）で視覚的に捉えることができた[19]。ハニカム状の細孔構造と，その直角方向からみたシリンダー構造が捉えられている（図5)。このチャネル構造は数百ナノメートルから数マイクロメートルにわたってその構造と配向が維持されている。2枚のTEM写真より，作製したメソポーラスシリカ薄膜全体にわたって細孔の配向制御が実現されていることが明白である。この写真にはシリコン基板上のポリシラン膜と，それと接して長距離配向秩序が実現されているメソ細孔構造が捉えられている。写真では捉えにくいが，シリコン基板とポリシラン膜の間には僅か2 nm厚のアゾベンゼン単分子膜が存在する。この潜像とも言



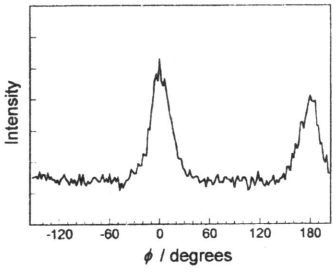




図6 面内XRD測定。メソ組織体の一軸配向が確認される

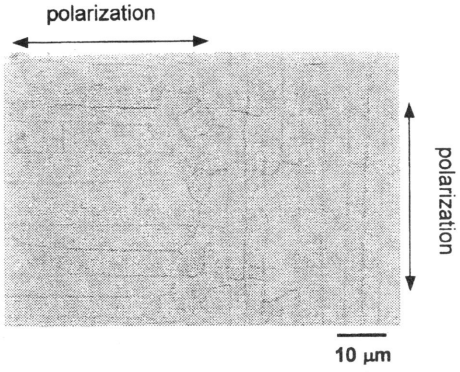



図7 ひとつのメソポーラスシリカ薄膜に2種の偏光を用いて，面内で配向を作り分けた際の光学顕微鏡像

える2 nm程度の光応答性超薄膜が数百nmの膜厚におよぶシリカ膜全体の配向制御の担い手である。

X線回折測定（XRD）の評価からも3 nm程度の細孔が形成されていること，さらに面内に回転させて得たX線測定結果から，その規則配列した細孔が膜面に平行な二次元ヘキサゴナル状態で一軸にそろっていることが確認される（図6）。

### 3.3 配向パターニング

照射偏光の方向を回転させると，細孔の配向も変化させることができる。その実証例を図7の光学顕微鏡写真に示す。写真の右側と左側で互いに90°ずらした偏光を照射しておき，上記の要領でメソポーラスシリカ薄膜を形成させたときの膜を示している。直線的なクラックが生じる方向が右側と左側で90°ずれていることが分かる。直線的なクラックの方向はメソ細孔の方向と関連しており，この写真はひとつの薄膜中で異なる方向のメソ細孔を作り分けられることを示している。フォトマスクを用いた微細なパターン光照射で，マイクロオーダースケールでの細孔の配向制御が可能となると期待される。

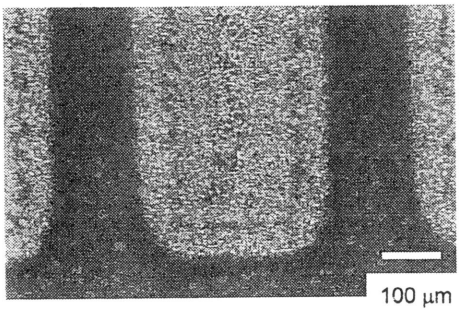



図8 ポリシランの光分解を利用したパターン化。暗く見える部分が偏光照射にて一軸配向している部分

ポリシランの光分解性を利用して一軸配向した部分と非配向部分を作り分ける微細パターニングも可能である[18]。図8はそのようにして得たメソポーラスシリカ薄膜で，配向が制御されていない部分は光の散乱が大きいために明るく，配向が揃っている部分は散乱が少ないので，暗く見える。

## 4. 光架橋型液晶性高分子薄膜による光配向制御

前節で述べたアゾベンゼン単分子膜/ポリシラン複合膜を用いた場合，実験条件にかなりの制約が生じる。たとえば，ポリシラン膜に光異性化の配向情報を転写固定化できるものの，40℃以上の温度では配向は失われてしまい，ゾルーゲル法によってロッド状ミセルの鋳型をかたどったシロキサン架橋を形成させるのに数日間を要する。また，二段転写というやや煩雑な方法も，プロセスの利便性の観点から不利である。ごく最近，光架橋性の高分子液晶薄膜へ偏光照射と加熱処理を施した後に配向メソポーラスシリカ膜を調製する手法を開発したので，この節ではこの手法に関して触れる。

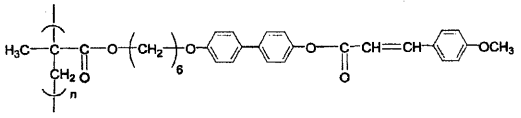


図9　光二量化部位を側鎖末端にもつ液晶高分子

### 4.1　光架橋型液晶高分子薄膜

液体と固体の中間相である液晶は，低分子物質の場合，規則的な液晶分子同士の配列構造を保ちながら流動性を示す。液晶ディスプレイのようなデバイスでは流動性のため液晶物質はセルに封入する必要がある。これに対し，側鎖型高分子液晶と呼ばれるものは液晶低分子と同様に様々な電子光学的な応答性を示す一方で，低分子物質系と異なりセルを必要とせずに単一フィルムにおいて液晶基同士が自己組織化し，ガラス転移温度（$T_g$）以下での自己メモリ性（液晶配列の固定化）が発現することができる。低分子液晶と比較すると一般に電子光学的な応答速度が遅い高分子液晶のフィルムは液晶ディスプレイの表示デバイスへの応用より，むしろ自己メモリ性を利用したメモリ媒体や光学機能性フィルムへの用途が検討されている。ここでも強い配向のメモリ性を活用している。

本研究で用いている光架橋性高分子液晶（PPLCと略す）は川月ら（兵庫県立大）[20,21]により開発されたもので，主鎖からアルキレンスペーサーとビフェニル液晶メソゲンを介して光二量化を起すケイ皮酸エステル基を末端にもつ側鎖を有する（図9）。このPPLCは約100～300℃の範囲でネマチック相を示す。まず，スピンキャストにより，約70 nmのPPLC薄膜を作製する。この段階では，フィルム内のビフェニル液晶基の配向はランダムである（図10a）。これに313 nmの直線偏光を0.4 J cm$^{-2}$程度照射すると，偏波面方向に吸収軸を持つケイ皮酸エステル基のみが方位選択的に光架橋化反応（[2＋2] 光環化）が起こり，これに直結している液晶メソゲンが偏波面方向に固定化される（図10b）。続いて，高分子の液晶温度（150℃）で加熱処理をすると，液晶の自己組織化が起き，未反応の液晶メソゲンが光架橋した液晶基に沿って協同的に配列する。この結果，液晶基の配向パラメーターは0.7にも達する（図10c）。加熱処理後のフィルムを室温に冷却しても，その配向性は保持される。更に，偏光，非偏光どちらでも

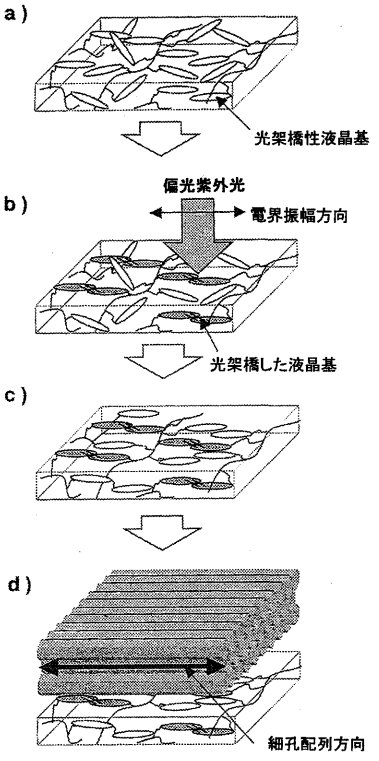



図10 未処理のPPLC薄膜 (a)→この薄膜への偏光照射 (b)→熱処理 (c)→配向膜上でのメソポーラスシリカ薄膜の作成 (d)

良いが（液晶配向保持には偏光の方がより良い），さらにフィルムに紫外光を照射することでこの液晶配向は強固に固定化され，次の段階でのゾルーゲル反応条件に曝しても膜の配向性は失われない。

### 4.2　メソポーラスシリカ薄膜の配向挙動

上記の偏光照射および熱処理を施したPPLCフィルム上にメソポーラスシリカ薄膜を析出法[17]にて作成した（図10d）。光架橋することで加熱によるシロキサン架橋の形成がより促進され，より安定したメソポーラスシリカが形成される。透明性も大きく向上する大きな利点もある。XRD測定からヘキサゴナル構造を持ち，その（100）面間隔（$d_{100}$＝3.27 nm）から，細孔径は約3.7 nmであることがわかった。その細孔配列の方向を面内XRDによりヘキサゴナル構造の（110）面回折強度の面内の角度依存性を測定することにより評価した。細孔の配列方向は，図10dのように偏光の偏波面と平行な一軸方向に並ん

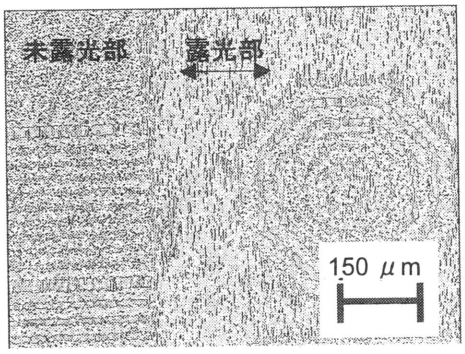



図11 フォトマスクを介した偏光露光による配向メソポーラス構造のパターン化

でいることがわかった。偏光方向との関係では，前節のアゾベンゼン単分子膜/ポリシラン複合膜上で作成した場合と逆になる。前節の複合フィルムの配向方向が偏光の偏波面に垂直方向であったのに対して，PPLCフィルムの配向方向は平行方向となるためである。

未処理のPPLCフィルム上にパターンの描かれたフォトマスクを被せ，これに直線偏光を照射して加熱処理をすることで，PPLCの液晶基が配向した部分（露光部），未配向の部分（未露光部）がパターンどおりに描画される。このパターン化されたPPLCフィルム上に作成したメソポーラスシリカ薄膜の光学顕微鏡像を図11に示す。液晶基が配向した部分（露光部）では，この偏光の偏波面方向に対して垂直な一軸方向への規則的なクラックが観察された。一方，未配向の部分（未露光部）ではこのような規則性は観察されずにランダムにクラックが入る。このことから前節のアゾベンゼン単分子膜/ポリシラン複合膜と同様，一つの膜面に異なる配向のメソ孔をパターン化できることがわかった。図11から，20 μm程度の解像度にてパターン化できることがわかる。

## 5. おわりに

光異性化単分子膜への偏光照射で誘起された面内配向を転写することで，高分子（ポリシラン）薄膜の主鎖配向，さらにナノスケールの細孔方向が制御されたメソポーラス薄膜の作製ができることがわかった。さらに光二量化による架橋型液晶高分子薄膜を用いると，さらにプロセスの煩雑さを回避でき，より簡便で透明性の高い光配向メソポーラスシリカ薄膜が作成できることがわかった。

本稿で例として示したように，光配向は容易にマイクロパターニングへと適用することができ，種々のデバイス構築におけるプロセス選択の可能性を広げることとなろう。ここで対象とした物質は直接光学機能・電子機能においてその応用が期待されるものである。さらにメソポーラス薄膜については，配向した細孔内に種々の機能物質を導入することによる新規な配向性有機・無機複合ハイブリッド素子の構築，ナノスケールの孤立細孔を利用した量子効果等の研究，細孔の方向性を利用した物質移動や物質分離やマイクロチップ化などへの技術的な貢献が期待される。予備的であるが，この光配向ナノ空間を利用して色素を配向導入することも可能である。

表面をアクティブな制御場として活用し，さまざまな物質・材料をハンドリングする方法論の展開は，今後も大きな拡がりをみせるものと期待している。

## 謝 辞

本研究は，市村國宏東工大名誉教授（現東邦大教授），中川勝東工大資源研助教授，福田和幸博士（現三井化学株式会社），の協力を得て遂行されたものです。また，TEM観察におきましては，彌田智一東工大資源研教授と日東電工株式会社のご支援をいただきました。これらの方々に感謝いたします。なお，本研究の一部は文部科学省特定領域研究「光機能界面の学理と技術」，旭硝子財団の援助を受けて行われました。

## 文 献

1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
3) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
4) 小川 誠, 表面, **35**, 563 (1997).
5) S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science*, **278**, 264 (1997).
6) H. Miyata and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **12**, 49 (2000).
7) H. Miyata and K. Kuroda, *Adv. Mater.*, **11**, 1448 (1999)
8) A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, and N. Teramae, *Nature Mater.*, **3**, 337 (2004).

9) K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
10) T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2037 (2003).
11) T. Seki, M. Sakuragi, Y. Kawanishi, T. Tamaki, R. Fukuda, and K. Ichimura, *Langmuir*, **9**, 211 (1993).
12) M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinko, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2155 (1992).
13) K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
14) T. Seki, K. Fukuda, and K. Ichimura, *Langmuir*, **15**, 5098 (1999).
15) K. Fukuda,T. Seki, and K. Ichimura, *Macromolecules*, **35**, 2177 (2002).
16) K. Fukuda,T. Seki, and K. Ichimura, *Macromolecules*, **35**, 1951 (2002).
17) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, and G. A. Ozin, *Nature*, **379**, 703 (1996).
18) Y. Kawashima, M. Nakagawa, T. Seki, and K. Ichimura, *Chem. Mater.*, **14**, 2842 (2002).
19) Y. Kawashima, M. Nakagawa, K. Ichimura, and T. Seki, *J. Mater. Chem.*, **14**, 328 (2004).
20) N. Kawatsuki, T. Kawakami, and T. Yamamoto, *Adv. Mater.*, **13**, 1337 (2001).
21) N. Kawatsuki, K. Goto, T. Kawakami, and T. Yamamoto, *Macromolecules.*, **35**, 706 (2002).

---

## Photoalignment of Mesoporous Materials

Takahiro Seki, Yasuhiro Kawashima, Haruhiko Fukumoto, and Shusaku Nagano
Department of Molecular Design and Engineering,
Graduate School of Engineering, Nagoya University

Mesoporous inorganic frameworks synthesized by templating surfactant assemblies are new classes of materials attracting great attention of a number of researchers in these one and half decades due to their large possibilities for creation of various functionalities. When the direction of the mesopores can be aligned by some means, addition of new functionalities will be anticipated. This article presents our new approach for photoalignment of mesoporous silica films via transfer from photo-oriented polymer films. Photo-orientatin of polymer films can be attained through both the photoisomerization of azobenzene and photo-dimerization of cynnamate unit. The procedures for the photoalignment and structural characterizations and attempts for micro-patterning are described.

Keywords: mesoporous silica film, photoalignment, photo-isomerization, photo-dimerization, polymer thin films

《解 説》

# 合成ガスからのイソパラフィンの直接合成

椿 範立，米山嘉治，趙 天生
富山大学工学部物質生命システム工学科

フィッシャー・トロプシュ（FT）合成は合成ガスから液体燃料を作る合成法である。生成する燃料のほとんどはノルマルパラフィンであり，セタン価が高いため，軽油としては最適であるが，オクタン価はほぼゼロであることから，ガソリンとして用いることは出来ない。

ガソリン（アルキレート）として用いることの出来る軽質イソパラフィンを一段階で合成することを目的に，FT触媒にZSM-5を複合化させたFTハイブリッド触媒及び，FT触媒とZSM-5，パラジウム触媒を複合化させた三元FTハイブリッド触媒を調製し，その性能を調べた。FT触媒ではC3からC16以上のノルマルパラフィンが生成したが，ハイブリッドFT触媒ではC11までの炭化水素が生成し，半分以上がイソパラフィンであり，ZSM-5を混合することで，FT反応で生成した高級炭化水素（ワックスなど）がその場で水素化分解，異性化し，イソパラフィンを直接合成する触媒開発に成功した。三元ハイブリッド触媒では同様にイソパラフィンが生成したが，生成物はより軽質化し，触媒寿命が著しく改善された。また一段階目の反応器でFTハイブリッド触媒を用い，つながれる二段階目の反応器でZSM-5とパラジウム触媒のハイブリッド触媒を用いる二段階連続反応プロセスで，FT合成を行ったところ，C8以下の軽質なイソパラフィンを極めて高い収率で得ることが出来た。

## 1. はじめに

Fischer-Tropsch（FT）合成は合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）を経由して液体燃料を製造する合成方法である。FT合成で製造される炭化水素は硫黄分や芳香族を全く含まないため，環境面からもクリーン燃料として注目され，積極的な技術開発により，この20年間に経済性が大きく向上してきた。最近天然ガスを原料として付加価値の高い化学品の製造も視野に入れた液体燃料化（GTL，Gas to Liquid）工業化プロセスが国内外同時に進められ，技術及び市場を巡る競争はますます激しくなっている。将来バイオマス，廃プラスチックなどの資源性ゴミ，重質油，石炭あるいはコールベッドガスなどを原料とし，合成ガス経由で同様に液体燃料化されることも期待されている。このようにFT合成で作られる燃料は大変クリーンであり，特にクリーンな燃料を必要とする車載燃料電池用の燃料としても使用出来る。また原料にも制限が無く，化石燃料以外の資源も原料と出来ることが大きな特徴である。

FT合成反応は一酸化炭素と水素から下式によって，炭化水素混合物を与える反応である。

$$CO + 2H_2 \rightarrow 1/n\,(CH_2)n + H_2O$$

触媒としては固体触媒で金属状態の鉄，コバルトおよびルテニウムが高活性を示す。反応条件は200～350℃，反応圧力は常圧～4.0 MPa程度である。反応は一種の重合反応であり，重合度（$n$数）を一定値に保つことは出来ず，生成する炭化水素はほとんどが直鎖構造であり，$C_1$～$C_{100+}$に幅広く分布する。FT合成反応は気－固系の接触反応であり，激しい発熱反応である。また温度に敏感な反応であるため，高活性，高選択性の触媒の開発と同時に反応温度を如何に精度よく制御できるか，および反応条件下で気化しない高沸点炭化水素の反応系からの効果的な除去が問題となる。

FT合成で生成されるのはノルマルパラフィンと少量のノルマルオレフィンのみであり，これはセタ

〒930-8555 富山市五福3190
富山大学工学部物質生命システム工学科
e-mail: tsubaki@eng.toyama-u.ac.jp

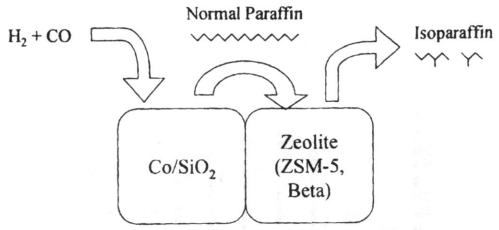



図1 Reaction scheme for hybrid catalyst with FT catalyst and zeolite.

ン価が高いことからディーゼル燃料としては問題ないが，オクタン価がほとんどゼロであることからガソリンには不向きである。このため，ノルマルパラフィンを水素化分解，異性化し，オクタン価の高いイソパラフィンに転換して，ガソリンを作ろうとする試みが行われている。商業プラントとしてシェルは天然ガスを原料とするプロセスを開発し，1993年にマレーシアでコバルト系触媒を用い，多管熱交換型固定床を採用して工業化している。このプロセスでは，一段階目のプロセスでFT合成気相反応を行い，反応で生成する水を除去後，二段階目の別の工場に移送して生成した重質ワックスを異性化，水素化分解し，ガソリン留分として軽質イソパラフィンを得ている。しかしこのプロセスは二段階プロセスで複雑であり,一段階目のFT合成では，生成する重質ノルマルパラフィンにより，触媒細孔が閉塞し触媒寿命が短いという問題がある[1]。スラリー相FT反応ならワックスによる触媒の失活を解決できるが，原理的に炭素連鎖成長確率が低く，ワックスの選択率が低く，このプロセスに向かない。

以上の問題を克服し，合成ガスからガソリンのアルキレートに相当するイソパラフィンを一段階のFT合成で生成させることを新しいGTL技術として，FT触媒とゼラオイトを複合化させたFTハイブリッド触媒及び，FT触媒とゼラオイト，パラジウム触媒を複合化させた三元FTハイブリッド触媒を調製し，その性能を調べた。反応の概念を図1に示す。ハイブリッド触媒ではFT触媒上で合成ガスから重質ノルマルパラフィンが生成する。これは近辺に共存するゼオライトにより*in situ*水素化分解され，軽質化，異性化し，イソパラフィンが生成すると考えられる。この複合触媒では重質ノルマルパラフィンはゼオライトにより分解されることから，触媒寿命も改善されることが予想される[2-4]。

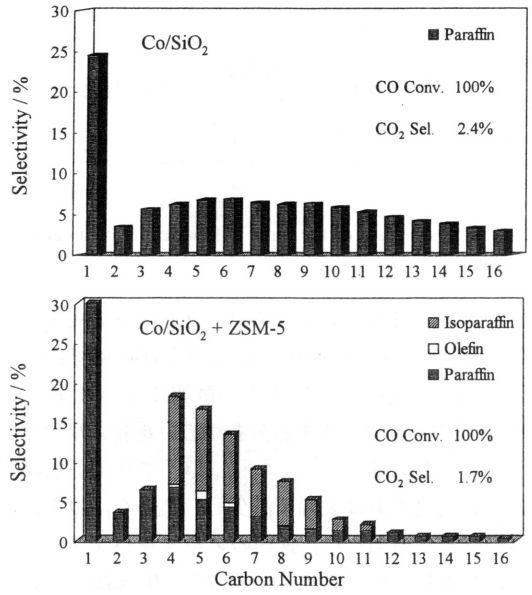



図2 Comparison of product distribution of FT synthesis on hybrid catalyst and FT catalyst. 513 K, 1.0 MPa, $H_2/CO = 3$, $W(Co/SiO_2)/F = 11.5$ g h/mol, total catalyst weight: 1 g.

## 2. 一段階プロセス

### 2.1 実験

FT触媒はコバルトを20 wt%含むシリカゲルをincipient wetness法で調製した。これに市販のZSM-5（シリカ/アルミナ比 24）を重量比で等量加えた後，よく混合し，60 MPaで加圧成形後，20～40メッシュに整粒し，ゼオライトハイブリッド触媒を調製した。パラジウム触媒を複合化させ，三成分複合触媒を調製した時は，2.5 wt%パラジウムを含むシリカゲルをincipient wetness法で調製し，FT触媒／ゼオライト／Pd-シリカ＝4/4/1の重量比で混合し，三元ハイブリッド触媒を調製した。

反応はガスクロマトグラフを接続した加圧流通式反応器を用い，液体成分と気体成分をオンライン分析した。FT反応は触媒1 gを用い，1.0 MPa，503～523 K，W/F＝11.5 g h/mol，$H_2/CO = 2$若しくは3で行った。

### 2.2 ゼオライトハイブリッド触媒の性能

図2に通常のFT触媒とゼオライトハイブリッド触

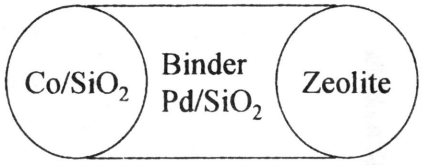



図3 The structure of the three-component hybrid catalyst.

媒を用い，FT反応から得られた炭化水素分布を示す。CO転化率は両方の触媒ともに高く100 %であった。予想通り生成物分布は両方の触媒で大きく異なる。FT触媒のみでは，炭素数分布が広い重質ノルマルパラフィンが生成した。しかし，ハイブリッド触媒では重質炭化水素は大幅に減少し，$C_4 \sim C_{10}$の炭化水素の収率が増加した。長鎖のノルマルパラフィンほど，水素化分解されやすいため[5]，生成物の軽質化が促進されたと考えられる。生成物はノルパラフィン以外に目的とするイソパラフィンが多く生成し，少量のオレフィンも生成した。この反応ではFT合成で生成するノルマルパラフィンの水素化分解を促進するため，水素リッチな合成ガス（$H_2/CO = 3$）を用いた。CO転化率が100 %であったため，$H_2/CO = 2$のガスなら，パラフィンの水素化分解，異性化，オレフィン水素化に使用できる水素がなくなる。このためオレフィンの生成が抑制されたものと思われる。反応条件下ではノルマルパラフィンとイソパラフィンの間には平衡があるため，生成物はイソパラフィンだけでなくノルマルパラフィンも生成する。

ハイブリッド触媒ではFT触媒上で生成する重質炭化水素は，共存するゼオライトにより分解されるため，触媒上に蓄積されることがなく，合成ガスの触媒中の拡散速度は低下することなく速いと考えられる。このため予想したとおり，FT触媒寿命が長くなり，CO転化率も高かった。しかし，FT反応では上述の反応式で示したように水が生成し，これはゼオライトを失活させることが知られている[6]。ゼオライトの混合によりFT触媒の寿命は長くなったが，水によるゼオライトの失活を防ぎ，さらに触媒寿命を長くするため，ハイブリッド触媒にさらにパラジウム触媒を混合した三元ハイブリッド触媒を調製し，その性能を調べた。図3にパラジウム触媒を混合した三元ハイブリッド触媒の構造を示す。図4にハイ

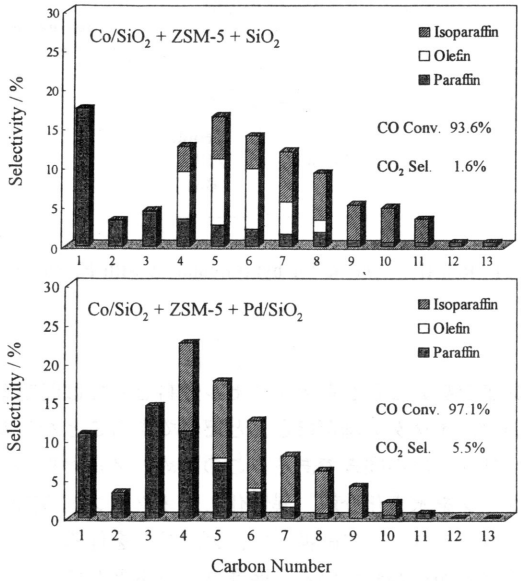



図4 Effect of $Pd/SiO_2$ addition on hybrid catalyst. 523 K, 1.0 MPa, $H_2/CO = 2$, $W(Co/SiO_2)/F = 11.5$ g h/mol, total catalyst weight: 1 g.

ブリッド触媒にパラジウム触媒を添加した触媒の炭化水素の炭素数分布を示す。パラジウム触媒の添加により，CO転化率は93.6から97.1 %に増加した。炭化水素分布は，ハイブリッド触媒では，イソパラフィン以外にオレフィンが多く生成したが，三元ハイブリッド触媒では,オレフィンの生成はほとんど抑制された。これはFT反応で生成したオレフィンがパラジウム上で水素化されたためと考えられる。三元ハイブリッド触媒では，生成した炭化水素は，より軽質化していることがわかる。これはパラジウム触媒上で生成した水素原子がスピルオーバーし，ゼオライト酸点の酸性度を強化し，ノルマルパラフィンの異性化，水素化分解を促進したと考えられる。またパラジウム触媒を添加すると副生成物メタンの選択率は大きく低下した[7]。メタンはFT反応だけでなく，FT反応で生成する1-オレフィンの二次水素化分解反応によっても生成する。パラジウム触媒を添加すると1-オレフィンの水素化が促進されるため，結果としてオレフィンの水素化分解から生成するメタンの収率が減り，メタン選択率が低くなったものと考えられる。

パラジウム触媒の添加により，三元ハイブリッド

FT触媒の寿命は大きく伸び，100時間経過後も，CO転化率と生成する炭化水素分布に変化は認められなかった。反応後の三元ハイブリッド触媒中ゼオライトの構造変化を調べるため，X線回折で分析したところ，反応後でも，ZSM-5は元の構造を保っていることがわかった。パラジウムの添加によって生成したスピルオーバー水素はゼオライトの酸点と作用し，疎水性をアップしたためであると思われる。COが残る場合では$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$反応をパラジウムが促進し，水の量を減らすこともゼオライト構造維持の原因である。結果として$CO_2$の選択率はやや増加した（図4）。

パラジウム／シリカをバインダーとして添加する効果は以下である。(1) ゼオライトとのスピルオーバー効果による酸性維持と増強。(2) FT反応で生成した少量の1-オレフィンを近辺にあるゼオライトへ到達する前に予め水素化し，ゼオライト酸点を保護する。(3) 水素化分解で生成したオレフィンを速やかに水素化する。(4) FT触媒の水，炭酸ガスによる酸化を抑制する。(5) 水によるゼオライトの失活を防ぐ。

FT触媒，ゼオライト，パラジウム触媒を複合化した三元ハイブリッド触媒では，上記の協同効果で，FT反応および異性化，水素化分解反応が，パラジウム触媒上で生成する水素のスピルオーバ効果によって強化され,触媒寿命が長く性能の高い触媒となったものと考えられる。

## 3. 二段階連続反応プロセス

コバルトFT触媒は炭素連鎖成長確率が高く，パラフィンの選択率も高く，このプロセスに最適であるが，最適反応温度は513 K前後である。一方ゼオライト反応の最適温度は573 K以上であり，両触媒の最適温度のミスマッチは最大の問題である。コバルトFT触媒を573 Kで反応すると，メタンの急増とともに，ワックスの選択率は激減する。

合成ガスの組成にもジレンマ的な問題がある。水素リッチな合成ガスを用いると，ゼオライト上の反応に有利であるが，FT反応において，メタンの過剰生成，炭素連鎖成長確率の低下は避けられない。COリッチな合成ガスを使うと，高級炭化水素の生成に有利であるが，水素がFT反応ですべて消費され，水素化分解，異性化，水素化分解後のオレフィンの水素化が進行しているゼオライト触媒にとって不利である。

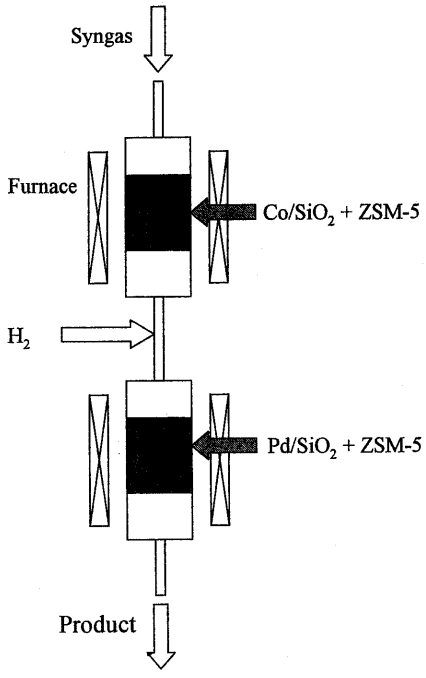



図5　Reaction apparatus of two-stage reactor.

これらの問題を克服するために，上記の単管反応器から連結した二段反応器に切り替え，二段階イソパラフィン合成を行った。反応装置を図5に示す。最初の反応器では，$H_2/CO = 1.8$の合成ガスを用い，FT反応を行わせる。触媒には，重質ノルマルパラフィンの蓄積を防ぐため，少量ZSM-5を混合させたハイブリッドFT触媒を用いた。二段目の反応器の前に水素を新たに供給し，二段目では触媒としてパラジウム触媒を混合したZSM-5を用い，水素リッチな条件で，一段階目で生成したノルマルパラフィンの異性化，水素化分解とオレフィンの水素化を同時に行わせる。この触媒は耐水性が高いため，一段階目のFT反応で生成する水を除去することなく，用いることが出来る。しかし反応全体の$H_2/CO$は3になるように調節し，二段目反応器の入り口に水素を補足した。この反応器の特徴はFT合成と異性化，水素化分解を別々の反応器に分けたことで，各触媒の反応条件を最適化でき，生成するイソパラフィンの成分をコントロールできることである。

図6にこの反応プロセスでFT合成を行った時の炭

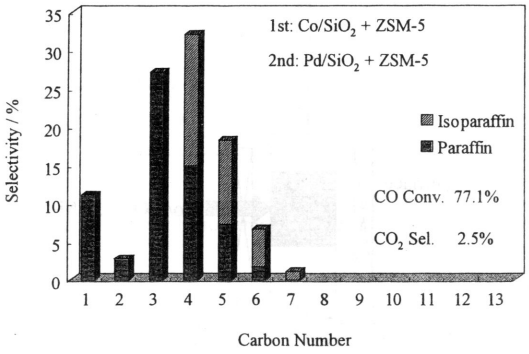



図6 Product distributions of the two-stage reactor. 1.0 MPa, W(Co/SiO2)/F = 5.1 g h/mol; first stage reactor: 513 K, $Co/SiO_2$ + ZSM-5, $H_2/CO$ = 1.8; second-stage reactor: 573 K, $Pd/SiO_2$ + ZSM-5.

化水素の炭素数分布を示す。CO転化率は77.1％で，メタンの選択率が約10％と低くなった。一段階目に用いた合成ガスの$H_2/CO$は1.8と低かったためと考えられる。生成物にはオレフィンは全く含まれず，ノルマルパラフィンとイソパラフィンのみであった。生成物の軽質化は著しく，炭素数が8以上のものは全く含まれなかった。二段階目の反応器で水素化分解が効率的に行われたため，軽質化が進んだものと考えられる。各種ゼオライトをテストした結果，ZSM-5，Betaなどは高いイソパラフィン選択率を示し，イソパラフィンの収率は最大60～70％であった[8,9]。

この反応器では一段階目の反応でFT反応の最適化を行い，二段階目では，異性化，水素化分解を最適化できる。$Co/SiO_2$を用いるFT触媒の最適温度は，513 K～523 K程度であり,ゼオライトによる水素化分解では573 K以上が最適であることを考えると，個別に温度設定が出来るこの方法は，メタンの生成を抑え，ワンステップでのイソパラフィン合成に適していると考えられる。この方法は合成ガスから，直接イソパラフィンを合成する方法として優れていることがわかった。

## 4. おわりに

FT合成触媒に，ゼオライト，パラジウム触媒を複合化させたハイブリッド触媒を用いることにより，ガソリン（アルキレート）として使うことの出来るイソパラフィンを合成ガスから直接合成することが出来るプロセスを開発した。しかしこの研究開発は始まったばかりであり,用いるゼオライトの種類，ゼオライトの使用法等，まだ高性能化が進められている。近い将来ゼオライトを用いるハイブリッド触媒が実用化され，新しい和製GTL技術として展開していくことを期待している。

## 文 献

1) R. B. Anderson, "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press, New York (1984).
2) N. Tsubaki, K. Michiki, Y. Yoneyama, and K. Fujimoto, *J. Petro. Inst. Jpn*, **44**, 338 (2001).
3) N. Tsubaki, Y. Yoneyama, K. Michiki, and K. Fujimoto, *Catal. Commun.*, **84**, 59 (2003).
4) X. Li, K. Asami, M. Luo, K. Michiki, N. Tsubaki, and K. Fujimoto, *Catal. Today*, **84**, 59 (2003).
5) G. Leclercq, L. Leclercq, and R. J. Maurel, *J. Catal.*, **44**, 68 (1976)
6) X. Song and A. Sayari, *Energy & Fuels*, **10**, 561 (1996).
7) N. Tsubaki, K. Yokota, and K. Fujimoto, *Topics in Catalysis*, **2**, 267 (1995).
8) 椿 範立, 藤元 薫, トヨタ自動車, 特願2000-102047.
9) T. Zhao, Y. Yoneyama, and N. Tsubaki, Proceedings of 13th International Congress on Catalysis, Paris, P4-068 (2004).

# Direct Isoparaffin Synthesis from Syngas

Noritatsu Tsubaki, Yoshiharu Yoneyama, Tian-sheng Zhao
Dept. of Material System and Life Science, School of Engineering, Toyama University

Fischer-Tropsh Synthesis (FTS) is an effective method to produce liquid fuels from syngas. The liquid fuels contain principally normal paraffins, which are suitable for diesel fuels, but not for gasoline. In general, cetane number of the normal paraffins is high, but their octane number is low. On the other hand, isoparaffins have high octane number. Thus it is desired to produce isoparaffines from syngas at one step.

In order to produce isoparaffin at one step, an FTS catalyst $Co/SiO_2$ was hybridized with zeolite ZSM-5. It is expected that since the wax produced on the FTS catalysts will be in situ decomposed by the zeolite in the hybrid catalysts, the lifetime of hybrid FTS catalysts becomes extremely longer. CO conversions of both FTS and hybrid catalysts were 100%. The FTS products from the hybrid catalyst were mainly isoparaffins, and became very lighter that those from conventional FTS catalysts. Hydrocarbons with over C13 disappeared. In order to activate hybrid FTS catalyst further, $Pd/SiO_2$ was added to the hybrid catalyst. The lifetime of this kind of three-component hybrid catalyst, $Co/SiO_2 + ZSM\text{-}5 + Pd/SiO_2$ became much longer. Even after 100 h, the catalysts were not deactivated and the hydrocarbon distributions were the same. The distributions of the hydrocarbons concentrated much more on $Co/SiO_2 + ZSM\text{-}5 + Pd/SiO_2$, indicating acidity of the zeolite was strengthened by spillover hydrogen form $Pd/SiO_2$. In addition, two-stage reaction was conducted. At the first stage FTS was carried out using hybrid catalyst $Co/SiO_2 + ZSM\text{-}5$ and at the second stage the FTS products were hydrogenated, hydrocracked and isomerized with additional hydrogen. The obtained hydrocarbons contained lighter isoparaffins under C8.

These results indicate that the hybrid catalysts containing ZSM-5 have good performance for the production of isoparaffin directly.

Keyword: Fischer-Tropsch synthesis, isoparaffin, zeolite, hydrocracking, spillover

《解 説》

# リン酸アルミニウム系メソポーラス物質

木村辰雄
産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門

界面活性剤を利用して合成されるメソポーラスシリカの発見以来，様々な構造，組成および形態のメソポーラス物質の合成が次々に報告されている。リン酸アルミニウム系メソポーラス物質の合成も期待されたが，その合成が報告されるまでには数年の月日を要した。漸く，ラメラ構造（1993年）およびヘキサゴナル構造（1996年）のリン酸アルミニウムメソ構造体の合成が実現され，何故メソポーラスリン酸アルミニウムの合成が困難であったかということが解釈できるようになってきた。こうした知見は，メソポーラス物質に対する理解を更に深めるために非常に重要である。ラメラ構造の物質は結晶性アルミノリン酸塩骨格，ヘキサゴナル構造の物質は非晶質なリン酸アルミニウム骨格から形成されている。従って，界面活性剤が自己集合する性質を利用して合成を行っているが，二つの物質は全く異なる物質系であると理解しても良い。ここでは，リン酸アルミニウムを主骨格とするメソポーラス物質に関する研究の概略と共に，最近報告された高規則性メソポーラスリン酸アルミニウムの新合成法，非シリカ系では初の試みとなる有機修飾技術や無機有機複合化技術について紹介する。

## 1. はじめに

界面活性剤が溶液中で自己集合する性質を利用して，均一な細孔を有するメソポーラスシリカを合成することができ，均一メソ孔は界面活性剤分子の集合形態を反映した種々の構造規則性を示す[1-5]。非シリカ系物質のメソ構造体並びにメソポーラス物質も同様の合成手法で調製することができる。界面活性剤分子の親水部と無機種との相互作用により，親水部が変化した新たな両親媒性分子が形成され，その両親媒性分子の自己集合現象と無機種間での縮合反応が協奏的に進行してメソ構造体が生成する[6-11]。そして，焼成や抽出により界面活性剤分子を取り除くことで，メソポーラス物質を得ることができる。しかしながら，非シリカ系メソ構造体からメソポーラス物質への転換は容易ではない。当初は，ほとんど全ての非シリカ系メソ構造体の報告例が二次元的な無機ネットワークしか持たないラメラ構造であったためであるが，三次元的な無機ネットワークを有するメソ構造体であっても，焼成時に無機骨格が結晶化するなどの原因で，メソ構造が崩壊してしまう。また，非シリカ系メソ構造体の無機ネットワーク形成が不十分であるために，界面活性剤の抽出処理中にメソ構造が保持できなくなる場合がほとんどである。後に，無機種との相互作用が弱い中性あるいは非イオン性界面活性剤を利用した非シリカ系メソ構造体の合成法が開発され，容易に界面活性剤が抽出除去でき，非シリカ系メソポーラス物質が得られるようになった[12-14]。しかしながら，これで全ての問題が解決されたわけではなく，非シリカ系メソポーラス物質の構造安定性の低さという問題が残されている。例えば，触媒特性や吸着特性の評価に非シリカ系メソポーラス物質を使用すると，使用後には構造規則性が失われてしまっている場合が非常に多く見られる。

メソポーラスシリカの発見当時には，既に非シリカ系物質では初のマイクロポーラス物質として$AlPO_4$-*n*やSAPO-*n* が広く知られていたこともあり[15,16]，リン酸アルミニウムを主成分とするメソポーラス物質の合成が強く望まれた。その実現のためには，二つの異なる無機ユニットを有機分子集合体表面で組織化させるという新たな課題を克服しなければならなかった。1成分系での合成であれば，無機種と界面活性剤との適当な組み合わせを考え，協奏的に自己集合と無機種

〒463-8560 名古屋市守山区下志段味
産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門
e-mail: t-kimura@aist.go.jp

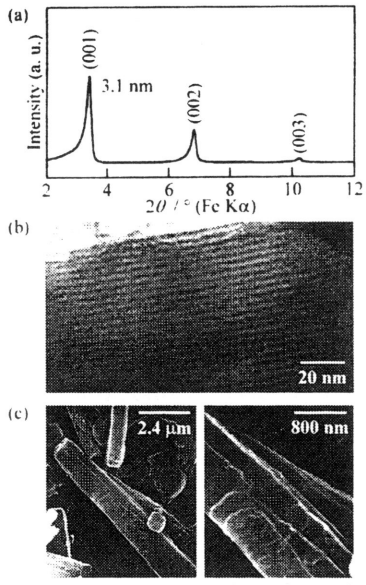



図1　ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体（APW-1）の (a) XRDパターン，(b) TEM像，(c) SEM像

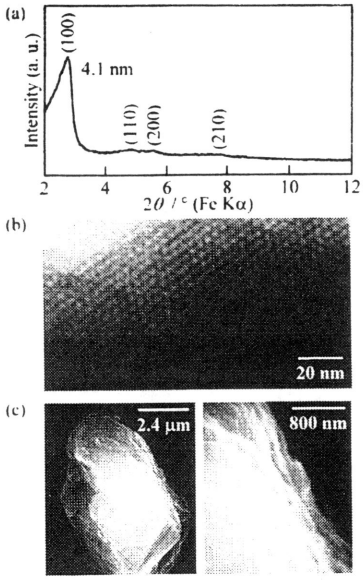



図2　ヘキサゴナルのリン酸アルミニウムメソ構造体（APW-2）の (a) XRDパターン，(b) TEM像，(c) SEM像

の縮合反応が進行すればメソ構造体が生成する。2成分系での合成になると，それほど単純ではない。ここで解説するリン酸アルミニウムを例に取ると，アルミニウム種，リン酸および界面活性剤分子の間での相互作用を可能とする合成条件を設定し，アルミニウム種同士の縮合反応（不純物相の生成）が抑制される仕込みの組成を探索し，アルミニウム種の配位状態も含めて制御することができる合成条件を見出すことなどが重要となる。その結果，$AlPO_4$-*n* やSAPO-*n* の合成が一般に酸性条件下で行われているのに対し，リン酸アルミニウムメソ構造体の合成が主に塩基性条件下で行われているということは特筆すべき点であろう。

本稿では，非シリカ系物質の一つである，リン酸アルミニウム系メソポーラス物質に関する研究を概略すると共に，そこから共通して見出される知見や問題点を解説する。リン酸アルミニウム系メソポーラス物質の可能性として，種々の触媒反応に利用した結果も数多く紹介する。そして，最近報告された高規則性メソポーラスリン酸アルミニウムの新合成法，非シリカ系では初の試みとなる有機修飾技術や無機有機複合化技術についても紹介し，他の組成への合成手法の拡張性などを論じたい。

## 2. リン酸アルミニウム系物質のメソ構造制御

最初（1993年）に報告されたリン酸アルミニウムメソ構造体（SCS-22）はラメラ構造であり，界面活性剤にはアルキレンジアミン（$H_2N(CH_2)_nNH_2$）を使用していた[17]。その後（1995年），Fyfeらが臭化アルキルトリメチルアンモニウム（$C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$, $C_n$TMABr）を界面活性剤として用いたラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の合成に成功した[18]。水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAOH）を添加して出発溶液のpHを調整しており，ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体はアルキル鎖長が12以上の$C_n$TMABrを用いた時に生成する。$C_n$TMA界面活性剤はメソポーラスシリカ合成に頻繁に利用されていた経緯もあり[1-3]，この論文がリン酸アルミニウム系物質のメソ構造制御に関する研究の始まりであるといっても過言ではない。そして，ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体が始めて報告されたのは1996年のことである[19]。

$AlPO$-$C_{16}TMACl$-$H_2O$系での合成に関して，メソ構造体の合成条件が詳細に調査されている[20]。ラメラ構造（APW-1）およびヘキサゴナル構造のメソ構造体（APW-2）を純粋相として合成することが可能となり，それぞれのメソ構造体に関する各種構造解析が行われている。代表的な分析例として，それぞれの

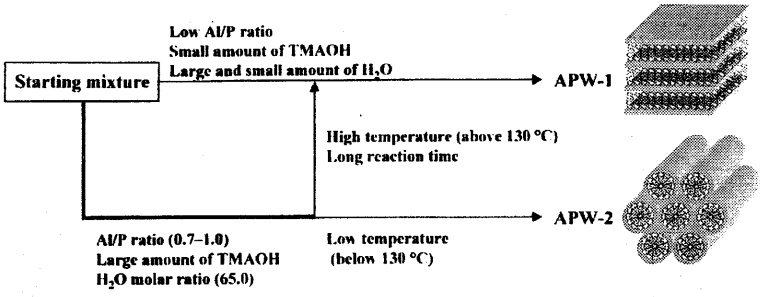



図3 リン酸アルミニウムメソ構造体の生成と合成条件との関係

粉末X線（XRD）解析，透過型電子顕微鏡（TEM）観察および走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果をそれぞれ図1および2に示す。また，核磁気共鳴（NMR）測定の結果から，APW-1は$AlO_4$と$PO_4$が交互に結合した結晶性アルミノリン酸骨格から形成されていることが明らかとなっている。APW-2は，層状複合体を経由する生成機構が示されており，リン酸アルミニウム骨格は非晶質で，縮合の程度も余り高くない[20,21]。APW-2からの焼成による界面活性剤除去が可能であり，メソポーラスリン酸アルミニウムを得ることができる[20,22,23]。

Zhaoらは，メソポーラスリン酸アルミニウム（UHM-1）と共に，メソポーラスSAPO（UHM-3）の合成も報告した[24,25]。TMAイオンがリン酸アルミニウム種と陽イオン性界面活性剤との間の静電的相互作用の強さを調整するための重要な役割を果たしており，小さい$Na^+$の存在下ではメソ構造体を得ることができないことが示されている。Khimyakらも，リン酸アルミニウムメソ構造体の合成条件を系統的に調査し，得られた生成物の詳細なNMR測定から，より縮合の程度の低いヘキサゴナル相の存在やより縮合の程度が高いラメラ相の存在などを明らかにした[26-30]。

上記の研究結果から，リン酸アルミニウムメソ構造体の生成と合成条件との関係を見出すことができる。様々な仕込みの組成を用いて，高温（130℃）での合成を行った結果として，メソ構造体の生成条件は図3のように簡単にまとめることができる[20,30]。TMAOHの添加は必須であり，pHが低い場合にはラメラ構造，pHが高い場合にはヘキサゴナル構造のメソ構造体が生成する。幾つかの合成条件は相互に関連しており，例えば，仕込みのAl/P比や水の量に応じて，出発溶液のpHは変化する。高温合成では，リン酸アルミニウム骨格の結晶化が起こり易く，ラメラ構造のメソ構造体が生成する。加えて，出発溶液中の4配位種（$AlO_4$など）の存在はリン酸アルミニウム骨格の結晶化を促進させ，このような$AlO_4$種は仕込みのAl/P比が小さい場合に存在しやすい[31]。従って，ヘキサゴナル構造のメソ構造体の生成は限定された条件下でのみ観察されるということになる。室温合成であれば，リン酸アルミニウム骨格の結晶化が抑制されるので，ヘキサゴナル構造のメソ構造体はより広い条件下で合成することができる[24,25]。出発溶液中のAl/P比が1.0より小さい場合でさえ，ヘキサゴナル構造のメソ構造体を合成することは難しくない[26]。高温合成の場合と同様に，TMAOHの存在は必須であり，高pHでヘキサゴナル構造のメソ構造体が生成する。

Fengらは，フッ化物イオン共存下でのラメラ構造およびヘキサゴナル構造のメソ構造体の合成を行った[32]。Perezらも，フッ化物イオン存在下での合成を行っているが[33]，いずれの報告でも界面活性剤除去には成功していない。その他，水−メタノール混合溶媒系でのラメラ構造のメソ構造体の合成[34]やアルキルピリジニウム界面活性剤を用いたラメラ構造のメソ構造体の合成なども報告されている[35]。

## 3. リン酸アルミニウム系メソ構造体の形態制御

ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体は一般に板状の形態を示す（図1参照）。しかしながら，Khimyakらは，球状に凝集した粒子形態を示すラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体を見出した[29]。より縮合の程度が高いラメラ相を合成したときにこのような粒子が生成している[29,30]。幾つかの研究グループでは，水溶液系および非水溶液系で中性界面活性剤であるアルキルアミン（$C_nH_{2n+1}NH_2$）を使用したラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の合成を報告している[36-45]。Oliverらは，テトラエチレ

ングリコールの存在下で様々な表面形状を有する物質の合成を報告している[36-38]。層状アルキルアンモニウムリン酸塩を経由するとしたラメラ相の生成機構を提案している[39,40]。界面活性剤の親水部付近にテトラエチレングリコール分子が浸透することで，界面活性剤の集合体表面の曲率が増大した結果として，様々な表面形状を有する生成物が得られると解釈している。Sayariらも，水溶液系でドデシルアミンを用いてベシクル状メソ構造体を得ることに成功している[41]。Gaoらは，エチレングリコール存在下，アルコール系でのラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の合成を報告した[44,45]。骨格は水和した$AlO_4$と$PO_4$から構築されており，水和した$AlO_4$ユニットの脱水，再水和反応を利用した特異な水蒸気吸着挙動を示す。

ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の場合，メソ構造の規則性と関連した粒子が得られたという例はない。これは，縮合の程度が低い骨格からなるために粒子形態にまでその構造規則性が反映されず，特に，ヘキサゴナル構造のメソ構造体が層状複合体を経由して生成するためである[20]。リン酸アルミニウムメソ構造体の形態変化は結晶性の骨格構造を有するラメラ構造の場合に示されている。物質の粒子形態はその結晶構造を反映するため，ラメラ構造のメソ構造体を合成するときにはいつでも，板状の形態を有する物質が生成しやすい。例外的に，粒子の表面形状が共存溶媒の存在などによって変化することがある[36-38]。

## 4. リン酸アルミニウム系メソポーラス物質と機能

ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体（APW-2）は焼成によりメソポーラスリン酸アルミニウムに転換することができる[20,22,23]。焼成による界面活性剤除去が可能であるが，窒素ガス流通下で加熱し，界面活性剤分子の熱分解反応を進行させ，残余の有機物を空気または酸素流通下で燃焼除去する方法が好ましい。均一メソ孔のサイズも界面活性剤のアルキル鎖長変化や可溶化剤の添加によって1.6～3.9 nmの範囲で制御可能である。構造規則性はある程度低下してしまうが，窒素吸着測定ではヒステリシスのない吸着等温線が観察され，メソ孔の均質性が確認できる。比表面積も700 $m^2\ g^{-1}$以上と非常に大きい。UHM-1の場合には，高比表面積ではあるが，ヒステリシスループが観察されている[24,25]。

Cabreraらは，メソポーラスリン酸アルミニウム（ICMUV-3）の合成で非常に興味深い結果を示した[46]。$C_{16}$TMA界面活性剤を用いた合成を行っているが，界面活性剤のアルキル鎖長変化ではなく，出発溶液中のAl/P比を変えるだけで，孔径が1.3～3.7 nmの範囲で変化することを見出した。Tiemannらは，アルキルアミン界面活性剤を用いたメソポーラスリン酸アルミニウムの合成に成功した[47]。メソ構造体の水蒸気後処理により，構造安定性や構造規則性を向上させた結果，酸性溶媒で迅速に界面活性剤を除去することができるようになっている。Krieselらは，トリブッロク共重合体を使用したメソポーラスリン酸アルミニウム（UCB1-AlP）の合成を初めて報告した[48]。孔径（6.6～7.8 nm）や細孔容量（1.1 $cm^3\ g^{-1}$）が非常に大きいメソポーラスリン酸アルミニウムが得られている。これまでに報告されたアルキルアンモニウム系界面活性剤を用いて合成されたものより遥かに大きい値を示している。例えば，$C_{22}$TMACl界面活性剤を用いてトリイソプロピルベンゼンを添加して合成したAPW-2の孔径および細孔容量が最大で，それぞれ3.9 nmおよび0.72 $cm^3\ g^{-1}$であった[23]。

有機分子集合体を利用して合成されるメソポーラスシリカは疎水的な孔内環境を示し[49,50]，骨格中へのアルミニウムの導入により疎水的な孔内環境を僅かに弱めることができる[51]。メソポーラスアルミナも疎水的な性質を示す。これは，無機骨格が主に6配位アルミニウムにより形成されているため，水分子は単に表面に物理的に吸着しているだけである[52]。対して，メソポーラスリン酸アルミニウム（APW-2）は親水的な孔内環境を有することが見出されている[23]。これはメソポーラス物質の中で唯一の性質である。焼成後のAPW-2は$AlO_4$と$PO_4$から骨格が形成されており，水分子がその$AlO_4$ユニットに配位するために，メソポーラスリン酸アルミニウムが親水的な孔内環境を示す。

Zhaoらは，メソポーラスリン酸アルミニウム（UHM-1，UHM-3）の骨格構造中への各種遷移金属（Mn, V, Cu, Ni, Cr）の導入を検討した[53-55]。他の研究グループからも各種金属種（B, Si, Mg, Ti, Co, Fe）を骨格に導入したメソポーラスリン酸アルミニウムの合成が報告されている[56-61]。Chackrabortyらは，メソポーラスSAPOの合成を報告した[62,63]。金属含有メソポーラスリン酸アルミニウムは構造安定性が低く，酸性質やイオン交換特性などを評価したとする報告例はほとんどない。Hollandらは，メソポーラス

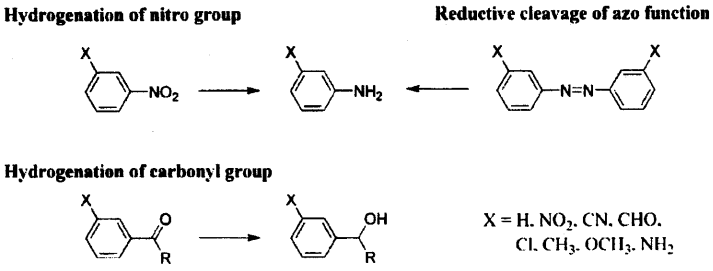



図4 遷移金属含有メソポーラスリン酸アルミニウムを用いた多才な触媒反応

リン酸アルミニウムの陰イオン交換能を調査し，幾つかの有機色素分子に対する効果的なイオン交換特性を有していることを示した[64,65]。しかしながら，メソポーラス構造がイオン交換実験後にほとんど崩壊してしまったことも述べられていた。最近では，有機修飾技術を利用することで，リン酸アルミニウム系メソ構造体の熱的安定性が向上するという新たな手法も開発されつつある[66]。BaeらはUHM-3や遷移金属含有UHM-3を用いた*N*-アルキルフェノチアジンの光イオン化反応を研究している[55,67]。KopoorとRajはチタン含有メソポーラスリン酸アルミニウムが過酸化水素を用いたオレフィンのエポキシ化に対して非常に有効な触媒であることを見出した[60]。その性能はTi-MCM-41よりも優れている。

Selvamの研究グループは，メソポーラスリン酸アルミニウムの骨格中に導入した金属種（Fe, Co, Cr, Ti）の触媒特性を最も精力的に調査している[68-73]。Fe含有メソポーラスリン酸アルミニウムは温和な条件下でシクロヘキセンの酸化反応に高い触媒活性を示す[68]。その他にも，Fe含有メソポーラスリン酸アルミニウムは，図4に示すニトロ基やカルボニル基の水素化反応やアゾ化合物の還元解裂反応などに対する，多才な不均一触媒である[69,70]。この時，他の官能基（$-CN$, $-CHO$, $-Cl$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-NH_2$など）の反応には不活性である。Co含有メソポーラスリン酸アルミニウムもニトロ基やカルボニル基の水素化反応に有効な触媒である[71]。温和な条件下で，CrおよびTi含有メソポーラスリン酸アルミニウムは，それぞれシクロヘキセンの酸化反応[72]およびアルキル置換型フェノールの酸化反応に極めて高い活性を示す[73]。

## 5. リン酸アルミニウム系メソ構造体の骨格構造

界面活性剤を利用するという合成手法により発展してきたリン酸アルミニウム系メソ構造体およびメソポーラス物質に関して，各研究グループより報告された合成条件を表1に示す。ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の合成では，出発溶液中のAl/P比を低くして，高温での合成を行うことで，リン酸アルミニウム骨格の結晶化を促進させている。ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体を合成するためには，TMAOHを添加して高pHに調整した出発溶液を用い，より低温で合成を行うことが好ましい。

これまでも繰り返し記述してきたが，リン酸アルミニウムメソ構造体の合成には骨格構造制御が非常に重要である。具体的にどの様な骨格構造であるのかということは，未だ不明な点も多いが，NMR測定結果や組成分析を中心とした骨格構造に関する情報を可能な限り多く紹介したい。無機骨格構造に関する情報となる組成分析およびNMR測定の結果を表2にまとめる。結晶性層状アルミノリン酸塩（Al/P＝0.75）[74-77]と同様に，ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体はほとんど全てAl/P比が1より小さい。XRD測定の結果を含めて，$^{27}$Alおよび$^{31}$P MAS NMR測定の結果から判断すると，ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体は$AlO_4$と$PO_4$が交互に配列した結晶性アルミノリン酸骨格から形成されている。マイナスに帯電したシート構造（$Al_3P_4O_{16}^{3-}$）の生成によって，アルミノリン酸骨格と陽イオン性界面活性剤との相互作用も可能となる。Oliverらは，ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体が生成する際の中間体としての層状アルキルアンモニウムリン酸塩の結晶データを示しているが[36-40]，ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の結晶構造解析はまだ達成されていない。Kraushaar-Czarnetzkiらは，組成，構造上の特徴，性質などから，SCS-22が三次元的な$AlPO_4$-*n*と二次元的な層状リン酸ジルコニウムとの中間に位置している

表1 リン酸アルミニウム系メソ構造体の合成条件

| | Surfactant (*S*) | Typical composition of starting mixture | Synthetic condition |
|---|---|---|---|
| *Lamellar* | | | |
| Kraushaar-Czarnetzki *et al.* [17] | $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n$=8-12) | 0.5 $Al_2O_3$ : 1.0 $P_2O_5$ : 1.0 *S* : 80 $H_2O$ | 120℃, 24 h |
| Fyfe *et al.* [18] | $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n$=8) | 1.0 $Al_2O_3$ : 1.4 $P_2O_5$ : 0.7 *S* : 50 $H_2O$ | 180℃, 16 h |
| | $C_n$TMABr ($n$=12-18) | 0.3 $Al_2O_3$ : 1.0 $P_2O_5$ : 1.0 *S* : 1.6 TMAOH : 15 $H_2O$ | 150℃, 5 d |
| Kimura *et al.* [20] | $C_n$TMACl ($n$=16) | 0.5 $Al_2O_3$ : 1.0 $P_2O_5$ : 1.0 *S* : 2.0 TMAOH : 65 $H_2O$ | 150℃, 5 d (pH 8.5) |
| Oliver *et al.* [36-38] | $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n$=6-18) | 0.9 $Al_2O_3$ : 1.8 $P_2O_5$ : 3.0 *S* : 2.5 $H_2O$ : 14 TEG[a] | 180℃, 3 d |
| Sayari *et al.* [41-43] | $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n$=8-12) | 1.0 $Al_2O_3$ : 1.0 $P_2O_5$ : 1.0 *S* : 60 $H_2O$ | 100℃, 24 h (pH 2.5-3.5) |
| Gao *et al.* [44, 45] | $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n$=6-12) | 0.5 $Al_2O_3$ : 0.9 $P_2O_5$ : 3.4 *S* : 1.7 $H_2O$ : 3.4 $n$-$C_mH_{2m+1}OH$ : 13.8 EG[b] | 180℃, 8 d |
| Khimyak *et al.* [29, 30] | $C_n$TMACl ($n$=16) | 0.83 $Al_2O_3$ : 1.0 $P_2O_5$ : 0.8 *S* : 1.10 TMAOH : 190 $H_2O$ (L1) | 130℃, 2 d |
| | | 0.83 $Al_2O_3$ : 1.0 $P_2O_5$ : 0.6 *S* : 0.75 TMAOH : 110 $H_2O$ (L2) | |
| *Hexagonal (or disordered)* | | | |
| Kimura *et al.* [19-23] | $C_n$TMACl ($n$=12-22) | 1.0 $Al_2O_3$ : 1.0 $P_2O_5$ : 1.0 *S* : 2.0 TMAOH : 65 $H_2O$ | <130℃ (pH 10) |
| Feng *et al.* [32] | $C_n$TMABr ($n$=16) | 1.0 $Al_2O_3$ : 1.3 $P_2O_5$ : 0.26 *S* : 1.7 TMAOH : 0.8 HF: 117 $H_2O$ : 8.2 EtOH | <70℃ (pH 8.3) |
| Zhao *et al.* [24, 25] | $C_n$TMACl ($n$=16) | 1.24 $Al_2O_3$ : 1.0 $P_2O_5$ : 1.0 *S* : 1.3 TMAOH : 196 $H_2O$ | RT (pH 9.5) |
| Tiemann *et al.* [47] | $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n$=12-16) | 1.0 $Al_2O_3$ : 1.0 $P_2O_5$ : 1.0 *S* : 64 EtOH : 6 $H_2O$ | 90℃, 2 d |

[a] TEG; tetraethylene glycol. [b] EG; ethylene glycol.

表2 リン酸アルミニウム系メソ構造体の骨格構造に関する分析結果

| | Surfactant (*S*) | Composition (molar ratio) | | MAS NMR (ppm) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Al/P | *S*/(Al+P) | $^{27}$Al | $^{31}$P |
| *Lamellar* | | | | | |
| Kraushaar-Czarnetzki *et al.* [17] | $H_2N(CH_2)_nNH_2$ | 0.75 | 0.21 | 44.8 | −8.4, −16.2 |
| Fyfe *et al.* [18] | $H_2N(CH_2)_nNH_2$ | — | — | 45.5 | −18.6 |
| Kimura *et al.* [20] | $C_n$TMACl | 0.75 | 0.34 | 43.1 | −17.1, −20.3 |
| Oliver *et al.* [36-38] | $C_nH_{2n+1}NH_2$ | 0.5 | 0.67 | — | — |
| Sayari *et al.* [41-43] | $C_nH_{2n+1}NH_2$ | 0.79 | — | 46.8, 10.4, -8.7 | -13.0 |
| Gao *et al.* [44, 45] | $C_nH_{2n+1}NH_2$ | 2.0 | 0.33 | 4.3 | −7.8 |
| Khimyak *et al.* [29, 30] | $C_n$TMACl (L1) | 0.68 | 0.41 | 43.2 | −17.5, −21.1 |
| | $C_n$TMACl (L2) | 0.62 | 0.33 | 44.1, 36.5 | −18.0, −20.7, −22.9, −30.8 |
| *Hexagonal (or disordered)* | | | | | |
| Kimura *et al.* [19-23] | $C_n$TMACl | 1.5 | 0.25 | 43.5, 1.2 | 0 ~ −20 |
| Feng *et al.* [32] | $C_n$TMABr | 1.2 | 0.17 | 43.8, −8.7 | - |
| Zhao *et al.* [24, 25] | $C_n$TMACl | 1.7 | — | 43, 1 | 0 ~ −19 |
| Tiemann *et al.* [47] | $C_nH_{2n+1}NH_2$ | 1.14 | 0.2 | 42, −7 | 0 ~ −30 |

と提案している[17]。Fengらは，アルキレンジアミンを使用して合成したラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体（UCSB-50, 51, 52, 53）の結晶構造を解明した[78]。無機骨格は4員環および6員環からなる六方構造であり，$c$軸の規則性が5.1～6.2 nmの範囲と非常に長い。

ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体のAl/Pは1より大きく，通常では観察されない値である。これは，骨格中には$AlO_6$，$AlO_4$および$PO_4$ユニットが存在しており，縮合の程度が高くないことと関連している[20-23]。しかしながら，焼成後のメソポーラスリン酸アルミニウム中では，全てのアルミニウム種が4配位へと変化するので，アルミナのような不純物が存在しているということではな

い[23]。メソ孔の表面には酸性のP-OHとAl-OH基が露出していることも明らかになっている[79]。加えて，出発溶液のpH値やAl/P比に応じて，溶液中に存在しているリン酸アルミニウムオリゴマー種の組成や構造が変化するために，メソポーラスリン酸アルミニウムの組成制御は非常に難しい。最近になって，化学量論的に制御された（Al/P＝1.0）メソポーラスリン酸アルミニウムの合成が報告された[80]。予め化学的にデザインされた単一出発原料（$[Al(PO_4)(HCl)(C_2H_5OH)_4]_4$）を利用した合成を行うことで実現している。

## 6. リン酸アルミニウム系メソ構造体のユニークな合成法

Hollandらは，陰イオン界面活性剤を用いたヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウム系メソ構造体の合成を報告している[64,65]。ケギンイオン類似のアルミニウム13量体（$AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$）とドデシル硫酸塩（$C_{12}H_{25}OSO_3^-$）からまず最初にアルミナ系層状複合体を生成させる。その層状複合体を緩衝溶液（$Na_2HPO_4/NaH_2PO_4$）で処理することで，ヘキサゴナル構造の生成物へと構造転移が生じる。界面活性剤除去も陰イオン交換反応により試みている。しかしながら，ヘキサゴナル構造の生成物を350℃以上の温度で焼成するとメソ構造が崩壊してしまう。Chengらは，非常に興味深いアプローチを紹介している[81]。層状ケイ酸塩の一種であるカネマイトに類似した構造の新規な層状アルミノリン酸塩（AlPO-ntu）を合成し，AlPO-ntuと$C_{16}TMACl$との反応により，ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体が得られることを見出した。しかしながら，焼成によりメソ構造は崩壊する。ほとんど全ての界面活性剤分子はイオン交換反応により抽出できているが，熱的安定性が低いために，ヘキサゴナル相の生成を示す実験的証拠を示すには至っていない。

Frobaらは，ドデシルリン酸（$C_{12}H_{25}OPO(OH)_2$）を構造決定剤であると同時に反応物としても利用して，リン酸アルミニウムメソ構造体の合成を行った[82-84]。水溶液系での合成を行った結果，ドデシルリン酸とアルミニウムイソプロポキシドとの反応により，ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体が生成することを報告した[82,84]。生成物中のAl/P比の変化と共に，骨格中の$AlO_4$と$AlO_6$の割合を変化させることができる。アルコール溶媒系での合成では，ヘキサゴナル相の生成が見出されている[83]。この相はドデシルリン酸の逆ミセルの生成により生じたものである。従って，メソポーラス物質の前駆物質になるというものではなく，ナノメーターレベルのロッド状リン酸アルミニウムがアルキル鎖の存在により孤立した状態で存在しているということになる。リン酸アルミニウムに限らず，金属リン酸塩のナノメーターレベルのサイズや形状をコントロールすることができれば，新たな機能材料へ応用が期待される。$C_nTMA$界面活性剤を用いた合成では，アルキル鎖長が10以下ではメソ構造体を得ることができないが[18]，アルキル鎖長の短いアルキルリン酸（$C_6H_{13}OPO(OH)_2$）を用いても生成するという点も興味深い[85,86]。

## 7. リン酸アルミニウム系メソポーラス物質の構造規則性の向上

構造規則性の高いリン酸アルミニウム系メソポーラス物質を合成するための一つの可能性は，アルキルアミン界面活性剤を用いてメソポーラスリン酸アルミニウムを合成したという論文の中に見出すことができる[47]。前駆物質の水蒸気処理後に，メソ構造の変化を伴わない界面活性剤除去が実現されている。もとのメソ構造の規則性が低いために，構造規則性の高いメソポーラスリン酸アルミニウムを得るには至っていない。他のアプローチもこれまでに色々と検討されている。アルキルトリアルコキシシランを用いた有機修飾により，メソ構造体の安定性が向上している[66]。有機架橋シランを用いた有機修飾技術も検討されており，有機基がリン酸アルミニウム骨格中に存在したヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体が得られている[87]。結果的に，この論文が非シリカ系無機有機複合型メソポーラス物質の合成が可能であることを示している。そして，最近になって，有機架橋フォスフォン酸を利用するという新しい合成手法が提案され，有機分子集合体を利用した初の非シリカ系無機有機複合型メソポーラス物質となる，メソポーラスフォスフォン酸アルミニウムの合成が実現された[88]。リン酸アルミニウムドメインと有機基が交互に配列した骨格構造と見なすことができる。ブロック共重合体を利用した合成により，構造規則性が非常に高く，安定性にも優れたメソポーラスリン酸アルミニウムの合成が実

現された[89]。新たな概念として，無機種間での反応を出発原料の酸性質と塩基性質の程度で分類している。これらの新たな合成手法は，お互いに組み合わせることが可能であり，無機有機複合組成のメソポーラス物質を含めて[88]，構造規則性の高い新規なメソポーラス物質を幅広い組成範囲の中から適切に選択して合成することが可能となるだろう[90,91]。骨格構造が非晶質でありながらも，最近では，メソポーラスリン酸アルミニウムの薄膜[90]や球状粒子の合成も実現されている[92]。

## 8. おわりに

リン酸アルミニウム骨格を非晶質に保つことで，有機分子集合体を利用した合成法でメソポーラスリン酸アルミニウムを効果的に合成することができる。リン酸アルミニウム系メソポーラス物質の開発に至るまでに，数多くの技術的課題の克服が必要であったが，これらは他の2成分系の合成や多成分系のメソポーラス物質の合成を実現するため，あるいはメソポーラス物質に対する理解を更に深めるため，非常に重要な知見となる。これまでは，様々な組成のメソポーラス物質を合成し，単にその機能発現を示した研究論文が多かったように思われる。今後は，益々多様な組成の新規なメソポーラス物質の合成が報告されてくることが予想されるが，発現する機能と制御された組成との関係が系統的に解釈されることで，非シリカ系メソポーラス物質への需要がより一層高まってくるものと期待します。

## 文　献


1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
2) C. T. Kresge, M. E. Leonwicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
3) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonwicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
4) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
5) Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
6) A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science*, **267**, 1138 (1995).
7) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
8) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
9) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
10) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
11) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
12) P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 515 (1996).
13) A. Sayari and P. Liu, *Microporous Mater.*, **12**, 149 (1997).
14) F. Schuth, *Chem. Mater.*, **13**, 3182 (2001).
15) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
16) B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092 (1984).
17) B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork, and R. J. Dogterom, *Inorg. Chem.*, **32**, 5029 (1993).
18) C. A. Fyfe, W. Schwieger, G. Fu, G. T. Kokotailo, and H. Grondey, "Symposium on Zeolites, Layered Compounds and Other Microporous Solids", 209th National Meeting, Am. Chem. Soc. Anaheim, CA, April, pp 266 (1995).
19) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, "11th International Zeolite Conference", Seoul, Korea, Book of Abstracts, RP45 (1996).
20) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **11**, 508 (1999).
21) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Chem. Lett.*, **983** (1997).
22) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **559** (1998).
23) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 115 (1998).
24) D. Zhao, Z. Luan, and L. Kevan, *Chem. Commun.*, 1009 (1997).
25) Z. Luan, D. Zhao, H. He, J. Klinowski, and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1250 (1998).
26) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem.*

*Phys.*, **2**, 5275 (2000).
27) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 616 (2001).
28) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2544 (2001).
29) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *Chem. Mater.*, **10**, 2258 (1998).
30) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2241 (1998).
31) R. F. Mortlock, A. T. Bell, and C. J. Radke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 775 (1993).
32) P. Feng, Y. Xia, J. Feng, X. Bu, and G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, 949 (1997).
33) J. O. Perez O., R. B. Borade, and A. Clearfield, *J. Mol. Struct.*, **470**, 221 (1998).
34) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Phosphorus Res. Bull.*, **6**, 205 (1996).
35) Z.-Y. Yuan, T.-H. Chen, J.-Z. Wang, and H.-X. Li, *Mater. Chem. Phys.*, **68**, 110 (2001).
36) S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, and G. A. Ozin, *Nature*, **378**, 47 (1995).
37) S. Oliver, N. G. Coombs, and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **7**, 931 (1995).
38) G. A. Ozin and S. Oliver, *Adv. Mater.*, **7**, 943 (1995).
39) S. R. J. Oliver and G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1081 (1998).
40) S. R. J. Oliver, A. J. Lough, and G. A. Ozin, *Inorg. Chem.*, **37**, 5021 (1998).
41) A. Sayari, V. R. Karra, J. S. Reddy, and I. L. Moudrakovski, *Chem. Commun.*, 411 (1996).
42) A. Sayari, I. Moudrakovski, and J. S. Reddy, *Chem. Mater.*, **8**, 2080 (1996).
43) A. Chenite, Y. L. Page, V. R. Karra, and A. Sayari, *Chem. Commun.*, 413 (1996).
44) Q. Gao, R. Xu, J. Chen, R. Li, S. Li, S. Qiu, and Y. Yue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3303 (1996).
45) Q. Gao, J. Chen, R. Xu, and Y. Yue, *Chem. Mater.*, **9**, 457 (1997).
46) S. Cabrera, J. E. Haskouri, C. Guillem, A. Beltran-Porter, D. Beltran-Porter, S. Mendioroz, M. D. Marcos, and P. Amoros, *Chem. Commun.*, 333 (1999).
47) M. Tiemann, M. Schulz, C. Jager, and M. Froba, *Chem. Mater.*, **13**, 2885 (2001).
48) J. W. Kriesel, M. S. Sander, and T. D. Tilley, *Adv. Mater.*, **13**, 331 (2001).
49) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *J. Porous Mater.*, **5**, 127 (1998).
50) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Langmuir*, **15**, 2794 (1999).
51) P. L. Llewellyn, F. Schuth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. K. Unger, *Langmuir*, **11**, 574 (1995).
52) F. Vaudry, S. Khodabandeh, and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **8**, 1451 (1996).
53) D. Zhao, Z. Luan, and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6943 (1997).
54) Z. Luan, D. Zhao, and L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.*, **20**, 93 (1998).
55) J. Y. Bae, K. T. Ranjit, Z. Luan, R. M. Krishna, and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9661 (2000).
56) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1079 (2002).
57) Z.-Y. Yuan, T.-H. Chen, J.-Z. Wang, and H.-X. Li, *Colloids and Surfaces A*, **179**, 253 (2001).
58) N. C. Masson and H. O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 173 (2001).
59) X. S. Zhao and G. Q. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 185 (2001).
60) K. M. Kapoor and A. Raj, *Appl. Catal. A*, **203**, 311 (2000).
61) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1544 (2001).
62) B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, S. Das, and B. Viswanathan, *Chem. Commun.*, 911 (1997).
63) B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, and B. Viswanathan, *Appl. Catal. A*, **167**, 173 (1998).
64) B. T. Holland, P. K. Isbester, C. F. Blanford, E. J. Munson, and A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6796 (1997).
65) D. A. Kron, B. T. Holland, R. Wipson, C. Maleke, and A. Stein, *Langmuir*, **15**, 8300 (1999).
66) T. Kimura, *Chem. Lett.*, **31**, 770 (2002).
67) J. Y. Bae and L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.*, **50**, 1 (2001).
68) S. K. Mohapatra, B. Sahoo, W. Keune, and P. Selvam, *Chem. Commun.*, 1466 (2002).
69) S. U. Sonavane, S. K Mohapatra, R. V. Jayaram, and P. Selvam, *Chem. Lett.*, **32**, 142 (2003).
70) S. K Mohapatra, S. U. Sonavane, R. V. Jayaram, and P. Selvam, *Appl. Catal. B*, **46**, 155 (2003).
71) S. K Mohapatra, S. U. Sonavane, R. V. Jayaram, and P. Selvam, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8527 (2002).
72) S. K Mohapatra, F. Hussain, and P. Selvam, *Catal. Lett.*, **85**, 217 (2003).
73) S. K Mohapatra, F. Hussain, and P. Selvam, *Catal. Commun.*, **4**, 57 (2003).
74) R. H. Jones, J. M. Thomas, R. Xu, Q. Huo, A. K. Cheetham, and A. V. Powell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1266 (1991).

75) J. M. Thomas, R. H. Jones, R. Xu, J. Chen, A. M. Chippindale, S. Natarajan, and A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 929 (1992).
76) A. M. Chippindale, S. Natarajan, J. M. Thomas, and R. H. Jones, *J. Solid. State. Chem.*, **111**, 18 (1994).
77) A. M. Chippindale, A. R. Clowley, Q. Huo, R. H. Jones, A. D. Law, J. M. Thomas, and R. Xu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2639 (1997).
78) P. Feng, X. Bu, and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **39**, 2 (2000).
79) E. Gianotti, E. C. Oliveira, S. Coluccia, H. O. Pastore, and L. Marchese, *Inorg. Chem. Acta*, **349**, 259 (2003).
80) M. Tiemann and M. Froba, *Chem. Commun.*, 406 (2002).
81) S. Cheng, J.-N. Tzeng, and B.-Y. Hsu, *Chem. Mater.*, **9**, 1788 (1997).
82) M. Froba and M. Tiemann, *Chem. Mater.*, **10**, 3475 (1998).
83) M. Schulz, M. Tiemann, M. Froba, and C. Jager, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10473 (2000).
84) M. Tiemann, M. Froba, G. Rapp, and S. S. Funari, *Chem. Mater.*, **12**, 1342 (2000).
85) H. Tanaka and M. Chikazawa, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2923 (1999).
86) H. Tanaka and M. Chikazawa, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 75 (2000).
87) T. Kimura, *J. Mater. Chem.*, **13**, 3072 (2003).
88) T. Kimura, *Chem. Mater.*, **15**, 3742 (2003).
89) L. Wang, B. Tian, J. Fan, X. Liu, H. Yang, C. Yu, B. Tu, and D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.*, *67*, 123 (2004).
90) B. Tian, X. Liu, B. Tu, C. Yu, J. Fan, L. Wang, S. Xie, G. D. Stucky, and D. Zhao, *Nature Mater.*, **2**, 159 (2003).
91) C. Yu, B. Tian, and D. Zhao, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **7**, 191 (2003).
92) A. Dong, N. Ren, Y. Tang, Y. Wang, Y. Zhang, W. Hua, and Z. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4976 (2003).

---

## Mesoporous Aluminophosphate-Based Materials

Tatsuo Kimura
Advanced Manufacturing Research Institute,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Since the discoveries of ordered mesoporous silicas prepared using surfactants, the preparation of a wide variety of ordered mesoporous materials which are structurally, compositionally, and/or morphologically controlled has been reported one after another. Although the synthesis of mesoporous aluminophosphates (AlPOs) had been required strongly, several years had passed until the first paper on surfactant-templated mesoporous AlPOs was published. The synthesis of lamellar and hexagonal mesostructured AlPOs was achieved in 1993 and 1996 at length, respectively. Consequently, the difficulty in the mesostructural control of AlPO-based materials has been demonstrated, being quite important for further understanding surfactant-templated mesoporous materials. Lamellar mesostructured AlPOs are composed of crystalline frameworks, whereas frameworks are amorphous in hexagonal mesostructured AlPOs. Accordingly, it may be better to consider that these two materials are totally different though the syntheses are conducted by using surfactants having self-assembling abilities. This review provides an overview of surfactant-templated mesoporous materials whose main frameworks are AlPOs. The recent development of synthetic strategies is also surveyed; new synthetic routes to obtain highly ordered mesoporous AlPOs were reported and organically modified and hybridized mesoporous materials whose main inorganic frameworks are AlPOs were prepared successfully.

Keywords: aluminophosphate, mesoporous material, surfactant-templated synthesis, ordered mesopore, hydrophilic surface

《 トピックス 》

# ゼオライト膜によるバイオマスエタノールの分離濃縮：地球温暖化防止と新エネルギー源のグローバルな展開

市川伸一*，水野豪仁**，池田史郎**
*東京女子大学，**（株）物産ナノテク研究所

## 1. はじめに

### 1.1 バイオマスエタノールの効果

21世紀の有望な環境・エネルギー対策の一つとして，バイオマスエタノールに注目が集まっている。その製造技術の検討と，持続可能な経済・社会システムの要となる環境共生型エネルギー市場への導入計画が，世界各地で進められている。

エネルギー源としてのバイオマスエタノールと地球温暖化防止との関係を，図1を参考に簡単に説明する。太陽光と二酸化炭素と水を原料として光合成によって育つサトウキビは，成長速度の大きいバイオマスである。これを発酵してエタノールを得る。この段階では未だ純度は10％以下なので，濃縮分離のプロセスを経て，高純度のエタノールができる。これを燃料として使う場合，燃焼によって二酸化炭素が大気放出されるが，その分は再度光合成に使われることになる。これがcarbon-neutral-cycleである。それはカーボンバランスを取りながら，従って大気中の二酸化炭素の濃度を増加することなく，太陽エネルギーをアルコール燃料に変換できる仕組みである。

エタノールの利用方法は，いろいろ考えられるが，グローバルなインパクトがあるものとしては，自動車燃料が効果的と言える。Gashol（ガスホール）はgasolineとalcoholの合体語で，ガソリンに何％かのエタノールを添加して使う新しいタイプの燃料である。

〒167-8585 東京都杉並区是善福寺2-6-1
東京女子大学
e-mail: shinichi@lab.twcu.ac.jp

### 1.2 世界動向と日本

ガスホールの市場導入を国家プロジェクトとして始めたブラジルは世界最大のサトウキビ産出国で，それは約2億5千万トン/年である。世界全体では約9億トン/年。バイオマスエタノールの世界生産は約3300万kL/年で，一位のブラジルが1400万ｋＬ/年を誇る。米国の700万kL/年のほか，中国，インド，フランス，ポーランド，ドイツと続く。

南半球で育つサトウキビのほかに，次に効率がよく北半球でも育つトウモロコシがあり，上記のブラジル，インド以外は，それを原料とする場合が多い。従って，地球全体規模の連携も可能となるため，南北問題の対策としても検討する価値がでてくる。また，ドイツのように今後原子力を縮小して代替エネルギーを検討せざるを得ない状況も，バイオマスに関心を集める要因となっている。

日本は，アジアの中でも対応が遅れたが，内閣府，農水省，経産省，環境省などの各省を横断するバイオマス・日本総合戦略が国家プロジェクトとして策

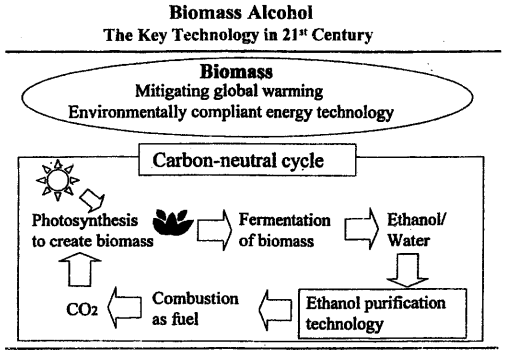



図1 環境共生型エネルギー源のサイクル

定され，特に経産省と環境省が連携して，昨年末からガスホールの市場導入計画などを新聞に発表している。

ブラジルではエタノール添加率10％のE10からE20程度までのガソリンがスタンドで売られている。更に高い濃度のものもある。米国は，大統領がE10の導入をカリフォルニアなどの特定の州だけでなく，全米で展開するように，本年発令したばかりである。日本は，ガソリンの品質確保法の関連もあり，E3からスタートすることで合意された。しかし徐々にE10まで上げる計画である。日本の場合，現状のガソリン価格に比べて，どうしても高くなる。しかし，元々コストの殆どは税金なので，税制を見直すことで，市場を乱さずに広める方法があると思われる。

京都議定書を批准した日本は，温暖化ガスの2008年から2012年の平均排出量を1990年比で6％削減する義務を負っている。しかし，多くの専門家は，現状では達成不可能とみている。長引く不況が，省エネを寧ろ困難なものにしているなどの予想外の問題もあるからだ。日本の二酸化炭素排出量は，1990年に12億3千2百万トン/年である。E10をガソリン市場に導入すれば，1200万トン/年の排出量削減を実現できると試算される。従って，即効的に1990年の1％を削減することになる。これは一見小さくみえるが，ひとつの手段としては最も大きく貢献するものとなるであろう。

二酸化炭素の移動発生源のみならず，固定発生源の発電システムなどでもエタノール燃料が使用できる可能性がある。日本は，2010年には少なくとも1100万kL/年以上の市場を想定しているが，用途拡大も含め，更に大きなエネルギー市場の開拓が望まれる。

## 2. 無機膜による分子篩

### 2.1　ゼオライト分離膜

発酵されたエタノールの濃縮分離は，従来蒸留法に頼ってきた。濃度10％以下のものから出発して，いくつかの蒸留プロセスを経て，なんとか95％までは辿り着くことができる。しかし，azeotropy（共沸）の問題があるため，それ以上の純度は得られない。ガスホール用は99.7％以上が規定である。このため，第三成分を添加して共沸蒸留を行なって，規定値以上のものに仕立てている。しかし第三成分の

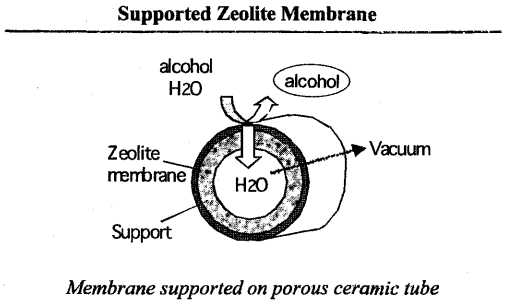



図2　エレメントの構造と篩の原理

後処理も必要で，今後は益々特殊な環境対応を余儀なくされることになる。従って，発酵液の濃縮分離は，現状の全体的に大掛かりな装置と高いエネルギーコストに加えて，新たな付帯設備が必要になりつつある。バイオマスエタノールは，簡単に，安全で，安価に製造できることが，世界に広まるポイントとなる。

そのような背景から，分離膜の視点で検討することになった。ゼオライトは触媒としては長い歴史をもつが，分離膜として実用化された例は極めて少ない。膜による分子篩の構想はあったが[1]，実際使うことのできる膜材料を製造するのが困難であった。このため次第に倦厭されるようになり，分子篩技術は高分子膜が主流となった経緯がある。今後期待できるゼオライトの応用分野としても膜分離に対してはあまり目が向けられていない状況でもあった[2]。

### 2.2　A型ゼオライト膜

エタノールと水の分子レベルの分離を考えると，いくつか候補に挙がるゼオライト種の中で，特にA型が注目された。シリカ／アルミナ比が比較的小さく，カチオンが$\alpha$-cageにほどよく配列された構造なので，親水性が高い。また，ポアサイズ，即ち入口径は0.41 nmで，丁度都合がよい。つまり，0.265 nmの水分子は通過できるが，0.445 nmのエタノール分子は堰止めされる。膜はエレメントと呼ぶ多孔質の管状無機担体の外表面に形成され，担体空洞を真空引きする仕組みになっている。図2のように，エタノール水溶液が膜の外表面に接触し，選択的に水が吸着すると同時に篩にかかり，水だけが透過して，残留エタノールが濃縮される。

一般に，粉末状のゼオライトの製造は容易だが，

膜化は難しい。クラックやピンホールなどの欠陥を広い表面積に渡って原子レベルで皆無の状態にしたdefect-free-membraneを製品として保証をもって造るのは困難であった。しかも，高い透過性能と分離性能，柔軟な運転条件に対応できる耐久性，などの課題があった。

しかし，これらのハードルを大きく乗り越える高性能の膜が開発できた。 それは，特殊な結晶成長方法によって，小さい均一サイズの結晶が極めて緻密に結集しながら成長し，最低限の薄さの膜を形成したものである（図3）。その物性を，最新のFIB (focused ion beam) etching system，超高分解能電子顕微鏡，one-nano-probe-EDXなどを駆使して，従来電子線で壊れ易いため取ることができなかったゼオライトの原子レベルの断面写真と成分分析を可能にしながら解析し，高性能の原因を究明しつつ開発された膜である。その過程に於いて，学術的にも興味ある新しい構造が解明され始めている。

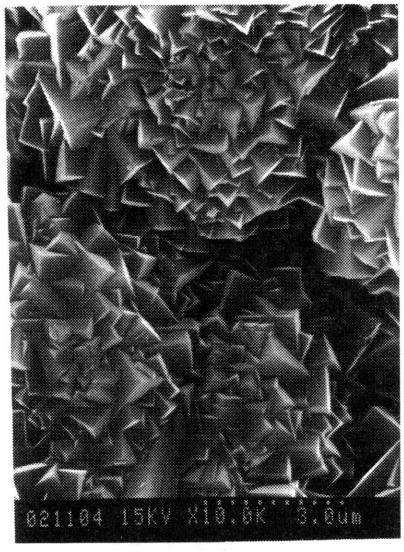



図3 Highly densely intergrown film

膜の性能や物性，分離メカニズム，今後の課題などについては一部学会で報告してきたが[3-5]，それらの詳細は今後専門雑誌に掲載される予定である。

製品化された膜の透過性能は，論文などで発表されている実験レベルの各種膜の性能と比較しても，それらを大きく上回るものである。また，分離能力を現す選択性も極めて高く，得られるエタノールの純度はバイオマスエタノール規定を大きく上回るので，他の高純度を要求する用途に対応できる可能性もある。

## 3. 脱水システム

この膜を搭載した脱水システムは，既にブラジル現地のサトウキビ工場で世界初の実液による長期試験に合格したことから，世界のバイオマスエタノール製造国での導入が始まっている。蒸留法に比較して，コンパクトであり，プロセス全体とメンテナンスの総合評価から，コストパフォーマンスが優位に立つ。

図4は，システムの全体フローであるが，これはVP (vapor permeation) modeの場合で，蒸気の状態で分離する。この他に，ニーズに応じて液状で分離するPV (pervaporation) modeの設定も可能であ

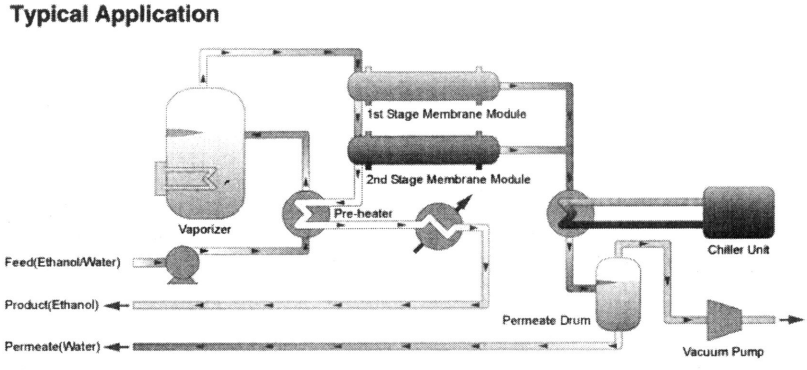



図4 VPモード脱水システムのフロー図

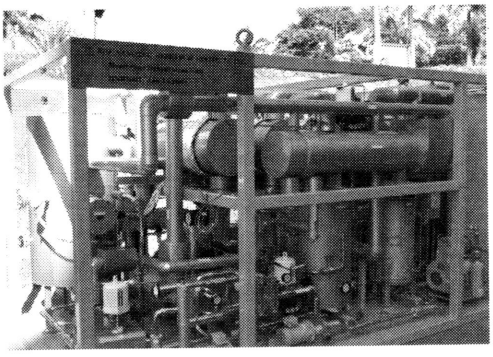


図5　膜分離式脱水装置

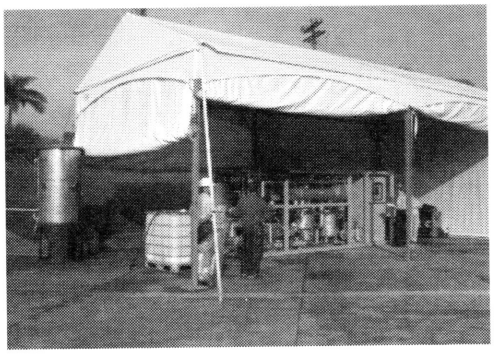


図6　ブラジル現地での試験評価の様子

る。図2のエレメントを搭載したモジュールが，必要に応じた数だけ組み込まれている。

図5は，ブラジルで運転した評価機である。図6は，この装置をテントの下に設置して運転している現地の写真である。左端の円筒形のタンクに低純度の混合液が入っており，その右の四角いタンクに膜分離後の高純度エタノールが入ってくる。それは，そのままガソリンスタンドで使える。

## 4. これからのゼオライトに期待を寄せて

最近は，micromachining（マイクロマシニング）技術の発展で，レーザーを使用して1ミクロンを下回るレベルの加工が多くの材料を対象に可能になってきた。しかし，天然または化学反応的に製造するゼオライトは，このようなナノテクの更に上を行く，そしていずれ次のステップとして到来する，subnanometer technology（サブナノ技術）の模範に既になっているのである。

分子篩と分子の移動交通整理があり，新しい触媒反応ができたり，これまでにない電子物性が発現したり，そのようなサブナノ場をゼオライトが与えてくれる。

分子レベルの分離では，チャレンジし甲斐のある課題がたくさんある。それは化学反応と物理的分離の組み合わせである。例えば，A＋B＝C＋Dという化学反応の場合，CまたはDまたは両方が反応中に膜分離で除去されれば，平衡が右シフトして収率が上がる。それが高圧反応であれば，低圧化できるし，一般に反応条件を楽にできる。石油化学工業で，触媒反応での限界，熱力学的頭打ちなどを打開できる手段として，あるいは付加価値が高いが収率の低い医薬品製造の過程に於いて，更にはPRTR制度やISO対応などでケミカルリサイクリングを現実的に行う必要性が出てきたものに対して，膜分離は一考の価値がある。ガス分離はハードルが高いが，燃料電池用の水素や，高価であるが排出が野放しのヘリウムなどが効率よく分離できればおもしろい。

## 5. おわりに

現在ハイテクと言われているものの多くは，実は何十年も前に考えられていたものである。その実現は，鍵となる科学と技術を誰かがみつけたからである。

温故知新が大事である。しかし，そこに留まらず，遠慮なく未来に踏み込んで覗いてくれれば，その鍵がみつかる。

## 文　献


1) D. E. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, New York (1974).
2) M. E Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
3) S. Ichikawa, *et al.*; 225th ACS National Meeting, New Orleans, March (2003).
4) S. Ichikawa, *et al.*, Crystal Faraday Partnership Workshop on Green Chemistry, Faraday Society, London, April (2003).
5) S. Ichikawa, *et al.*, 2003 AIChE National Meeting, San Francisco, November (2003).

《レポート》

# 「第12回ゼオライト夏の学校」に参加して

静岡理工科大学物質生命科学科　山崎誠志

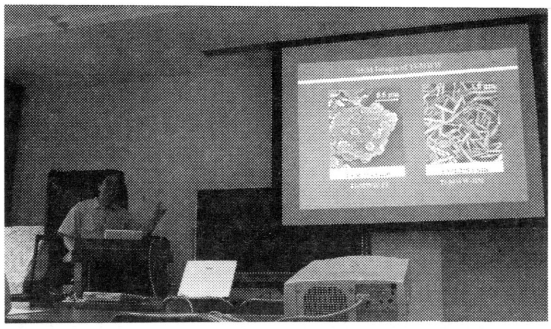
毎年，恒例となっている第12回のゼオライト夏の学校が，6月24日から26日の3日間，群馬県吾妻郡草津町の草津セミナーハウス（国立大学共同利用施設）で開催されました。草津温泉ということで，“硫黄のにおいが漂っているのでは？”と思っていたが，会場は温泉街からは少し離れた山の中にあり，夜にはクワガタが飛んで来るなど自然に恵まれた環境で楽しい3日間を過ごすことができました。参加者は，講師の先生方と世話人を加えた55名で，一般参加が17名と例年より多い印象を受けた。また，学生参加も30名と多くの勉強熱心な学生が参加していましたが，参加している大学数が少ないのが残念に思いました。

夏の学校の一日目は，東京大学大学院工学系研究科の高羽洋充先生の「ゼオライト膜の分子シミュレーション」から始まった。講義は，ゼオライト膜のガス透過について，グランドカノニカル・アンサンブル分子動力学法，ダイナミック・モンテカルロ法，そして膜透過理論と分子シミュレーションを組み合わせた性能予測法を用いた例を挙げながら，分子シミュレーションを実用的な系に如何に適用できるかという内容でした。2件目の講義は，キヤノン株式会社先端技術研究本部の宮田浩克氏（本人のご希望で企業の方の敬称を“先生”ではなく“氏”にさせて頂きます）による「メソ多孔体の構造制御とその応用」でした。メソ多孔体としてシリカメソ構造体を対象として，この細孔を配向させた薄膜合成について，界面活性剤の種類、加水分解条件（特にpH制御）、さらに基板の選択が配向制御の重要な鍵となるという非常に興味深い内容でした。余談ですが，Canonを日本語で書くときに“キヤノン”の“ヤ”の文字を小文字にしないというのが印象に残っているのは筆者だけでないと思う。

2日目は，「FCCプロセスにおけるUSYゼオライトの触媒の劣化挙動－$^{129}$Xe NMRによる解析」という題目でコスモ石油株式会社中央研究所の萩原和彦氏が講義して下さいました。講義は，NMRの基礎から始まり，ゼオライトの研究では一般的となっている固体NMRと$^{129}$Xe NMR法の比較や解析手法についての詳しい解説があり，さらにバインダーなどを含む工業的な系への応用までを網羅した内容でした。2件目の講義は，広島大学大学院工学研究科の山中昭司先生による「すき間の利用－粘土・ゼオライトからシリコンクラスレートまで－」でした。タイトルにもあるように粘土層間を利用したインターカレーションの話だけでなく，半導体層間架橋体や層状の超伝導体の層間にゲストをドープすることで新たな機能が発現すること，さらには，シリコンクラスレートの構造内部のすき間に金属原子を閉じ込めることで超伝導特性を示すことなど，筆者をはじめ元々構造内に穴を持つゼオライトを扱っている研究者にとって，新鮮かつ刺激を受ける講義を聴くことができました。

2日目の午後は，待ちに待った自由時間でした。セミナーハウス内にある体育館で汗を流した後，セミナーハウスのお風呂（近くの源泉からお湯を引いている温泉）で疲れを癒すグループや，草津温泉街の中心にある湯畑見物をしたり，温泉めぐりをしたグループなど，思い思いに自由時間を過ごしました。この日の夕方には，懇親会が開かれ，料理と色々な話を肴にお酒を楽しむことができました。また，ポスター賞として横浜国立大学の大沼良介君と中西哲也君，そして東京農工大学の西山貴史君の発表が選ばれ，その授賞式もありました。

3日目は，「有機無機複合相の自在変換によるゼオライトの高機能化」という題目で横浜国立大学大学院工学研究院の辰巳先生の講義を聞きました。講義は，Ti-MWWとZOLの合成に成功するまでの流れを詳しく解説した内容でした。さらに，これらのユニークな材料の触媒活性や特異的な性質についての紹介もあり，今後の展開が期待される講義でした。3日間を通して最後の講義は，京都大学大学院工学



辰巳先生の講義

集合写真

研究科の北川進先生による「新しい多孔性材料－配位高分子」でした。講義は，遷移金属イオンと有機架橋配位子からなる多孔性金属錯体によるナノ空間のデザインに関する内容で，構造および機能の質と量に驚かされました。90分という限られた中での話でしたが，もっと聞きたいと思わせる話で，安易な言葉で表現すると“面白い”という感想を抱きました。

最後に，多彩な話題を提供して頂いた講師の先生方，そして夏の学校の企画，準備，さらに運営などにご尽力頂きました世話人の産業技術総合研究所の小平哲也先生ならびに東京農工大学の前田和之先生に感謝の意を表します。

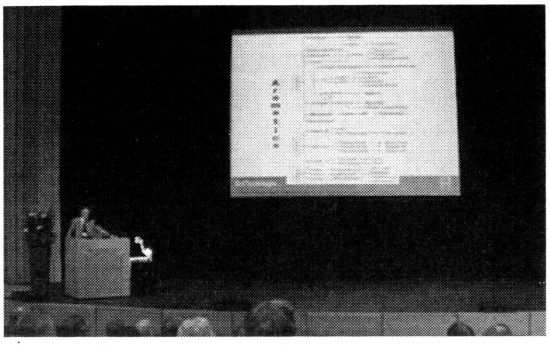
---

# 14th International Zeolite Conference 参加レポート

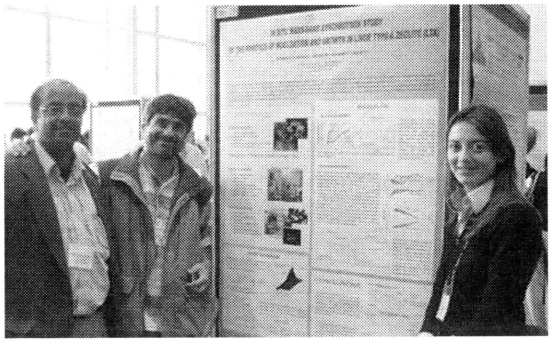
東京工業大学 資源化学研究所 原研究室　中島清隆

14th International Zeolite Conference (IZC) が平成16年4月25日から4月30日の6日間の日程で，南アフリカ共和国のケープタウンにあるCape town International Convention Centre (CTICC) で開催されました。今回は開催地がアフリカ大陸の最南端であるため，大部分の参加者が長時間のフライトを体験したことは容易に想像されますが，それでも456人の研究者が参加され盛大に行われました。今回の学会ではPlenary講演 (5件)，Keynote講演 (4件)，口頭発表 (126件) を中心として行われ，またポスター発表 (約350件)，Recent Research Report (約80件) もあるため大変活気のある議論が行われていました。学会は1日目に夕方からWelcomeレセプションが催され，ChairmanであるO'Connor教授 (南アフリカ) の挨拶で幕を開けました。参加者の間では長旅の疲れも見られましたが，南アフリカの特産品の一つであるワインが振舞われたこともあり，なごやかな一夜となりました。2日目からは三つの会場に分かれて講演が行われました。口頭発表は三つの会場に分かれて行われ，その内容はゼオライトに関する合成，触媒反応，吸着，拡散現象，構造，さらにメソポーラス材料に関するものでした。ポスター発表は午後2時から約1時間30分間行われ，多岐にわたる研究内容が紹介されていました。最初の講演はCorma教授 (スペイン) によるPlenary講演で，実験データと理論的なアプローチを組み合わせたゼオライトの合成メカニズムが大変興味深いものでした。なお，今回Breck AwardにはCorma教授が選ばれました。

また，私はポスター発表を行いましたが，多くの研究者との議論を通して違った視点から自分の研究を



Bellussi氏によるPlenary lecture



ポスター会場でのディスカッション風景

見つめる機会になりました。また，英語が流暢に話せない中でも紳士的に議論をしていただいたことが大変印象的であり，国際学会に参加することの重要性を感じました。

一方，学会主催のイベントは二つありました。まず一つ目は3日目の夕方にNederburg·Wine Estateで催されたワインパーティです。この施設は学会会場からバスで約1時間30分移動したところにあり，約10台のバスで大移動を行いました。会場は雄大な平野の中に位置しており，周りにはワインの原料となる葡萄の畑が広がっていました。ここでは特産品である数種類のワインが振舞われ，また夕食の後にはダンスパーティが行われ夜遅くまで楽しい時間を過ごすことができました。もう一つは5日目に学会会場で行われたBanquetです。ここではCape Town大学の合唱団による歌が催され，豪華な夕食を楽しみながら夜遅くまで親睦を深める機会となりました。最終日は午前中で講演が終了しましたが，多くの研究者が最後まで参加されていて，参加者のアクティビティーの高さを感じました。

今回の学会では大変良い天気に恵まれたため，テーブルマウンテンの雄大な景色と目の前に広がる大西洋がとても印象に残りました。しかし，雄大な自然ときちんと整備された町並みがある一方で，アパルトヘイトによる弊害が今なお強く残っている現実も痛感しました。僅か1週間の滞在でしたが，経験したことを鑑みると大変有意義なものであると思いました。また，日本から一緒に参加された先生方にはいろいろな面で大変お世話になりました。不慣れな海外で右も左もわからない中，たくさんのアドバイスもいただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

なお，次回の15th IZCは2007年8月12日から中国の北京で開催されます。また，2010年の16th IZCはイタリアのソレントでの開催が決定されました。

---

# “IMMS2004”参加レポート

横浜国立大学大学院工学府 機能発現工学専攻 辰巳研究室　横井俊之

The 4th International Mesostructured Materials Symposium（IMMS 2004）が2004年5月1日から5月4日までの4日間，南アフリカのケープタウンの市街地から車で一時間程度離れた場所にあるサマーセット・ウエストというところにあるGolden Tulip Lord Charles Hotelで開催されました。このホテルは過去マンデラ大統領も宿泊したことがある超高級ホテルであり，ホテルからは海や雄大な山並みが見られリゾート気分を味わうことができました。このあたりは地中海性気候で肥沃な土地のため古くからワイン造りのた

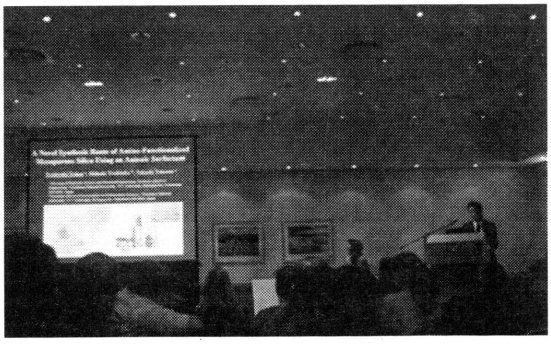
めのぶどう栽培が行われおり，南アフリカ・ワインの中心地で“ワイン・ランド”と呼ばれているそうです。ただし，会議中どこかに遊びに行こうと思ってもタクシー等を利用しなければならず，ほとんどの参加者はホテルに缶詰状態で，会議に集中できるすばらしい環境でした。なお，会議の一般参加登録費には宿泊費，食費，バンケット代が含まれ会期中はほとんどお金が必要ではありませんでした。学生参加登録も一般参加登録同様でしたが，この場合宿泊はルームシェアでした。筆者は学生として参加し，イギリスからの参加者とルームシェアし貴重な経験をすることができました。

会議はProf. Jacob（ベルギー）がChair，Prof. Benneviot（フランス）がCo-Chairを務められました。参加者リストが配布されなかったため正確ではありませんが，200人程度の参加者でした。うち学生は20人程度だったように思われました。初日の5月1日は午後6時からWelcome Receptionがあり，その後にProf. StuckyによるPlenary講演，Prof. ZhaoによるKeynote講演が行われすべての予定が終了したのはおよそ午後10時でした。3日目には日本から黒田先生のKeynote講演も行われました。全体ではPlenary講演4件，Keynote講演5件，口頭発表26件，ポスター発表183件でした。口頭の発表会場は一つであり，ポスター発表は二日間に渡り行われたため，一つ一つの発表をじっくりと聞くことができました。口頭発表では，発表時間の20分を大幅にオーバーしながら積極的なディスカッションが行われました。おかげで，最終日に初めての国際会議での口頭発表を控えていた筆者にとってはただ単に恐怖でしかありませんでした。会議の内容は，従来のシリカ系の合成・応用に関する発表よりも有機－無機ハイブッリド系のメソポーラス物質に関する発表や生体分子をメソポーラス物質で扱った発表が目立ったように思えました。ただ，この学会が第14回International Zeolite Conference（the 14th IZC）とジョイント開催であったため，ポスター発表などでは重複した内容もしばしばみられました。2日目の昼食は屋外でバーベキューを楽しむことができました。また，3日目の夜には“Gala Dinner”と題してバンケットが開催されました。当地のワインが振舞われ，また南アフリカの伝統的な踊りが披露され楽しい一時を過ごすことができました。なお，今回より設定されたIMMA Awardには，第1回の受賞者にはふさわしいProf. Stuckyが選ばれ，バンケット時に表彰されました。

筆者は最終日に多くの先生方にアドバイスと激励を受け，非常に緊張しながらもなんとか無事発表を終えることができました。満足のできる発表とはいい難いですが，学生時代にこのような貴重な経験をすることができ大変うれしく思っています。この場を借りて，発表の機会を与えて下さった組織委員，お世話になった先生方に御礼申し上げます。

筆者も含めて両方の学会に参加した人たちは，約2週間にわたる南アフリカ滞在ということで疲労がかなり溜まっている様に思えました。正直，筆者は早く（自分の発表を終え）日本に帰りたいと思っていました。そんな筆者とは違い，一緒に来ていた日本の先生方の活力には驚からされました。個人的には，もう二度と来ることはないであろう南アフリカに来られたことに満足しました。

最後にこの学会の運営に携わったすべての皆様に感謝いたします。次回のThe 5th International Mesostructured Materials Symposium（IMMS 2006）は2006年9月に中国の上海で開催される予定です（主催者はFudan UniversityのProf. Zhaoです）。



筆者による講演

Stucky先生のアフリカンダンス
（写真提供：愛媛大 大川政志先生）

# Mesoporous Crystals and Related nano-structured Materials (MCRM) 2004 参加報告

大阪大学大学院基礎工学研究科　田中俊輔

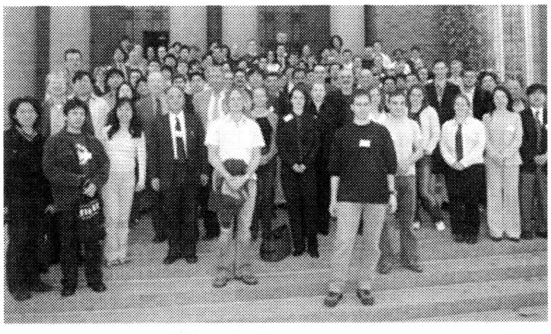
Mesoporous Crystals and Related nano-structured Materials（MCRM）が2004年6月1日から5日の会期でスウェーデンの首都ストックホルムにおいて開催されました。The Nobel Committee for Chemistryのサポートを受けて，ストックホルム大学の寺崎先生のお世話で学会が開催されました。1，2日に行われたSymposiumには120名，3日から行われたWorkshopには定員48名のところ54名の参加となりました。ヨーロッパ諸国からの参加者が多く，最遠方からの参加はオーストラリアからでした。日本からは筆者のほかに11名が参加されました。

SymposiumはThe Royal Swedish Academy of SciencesのLecture Hallにて行われました。15分の質疑時間を含む45分間のInvited lecture 11件（12件の講演が予定されていましたがProf. Stuckyによる講演が中止されたため）が2日間に亘って行われました。本会議の内容は，例えば“The evolution of ordered mesoporous materials”のようにメソポーラスマテリアルのこれまでの展開と最新の研究成果にわたるものでした。日本からも早稲田大学の黒田教授，（株）豊田中央研究所の稲垣先生の2件の講演が行われました。講演要旨が「Studies in Surface Science and Catalysis Vol.148 (ISBN: 0-444-51720-0), MESOPOROUS CRYSTALS AND RELATED NANO-STRUCTURED MATERIALS」に掲載されているのでご参照下さい。1日目の会議が終了した後，Boat tripがあり，美しい景色と小さな島でのSymposium Dinnerを楽しみました。この時期のストックホルムの日は長く，夜は11時頃まで明るいため，身を削って観光をした方が少なくないと思われます。

ストックホルム大学がWorkshopの会場となり，最終日のDemonstrationではその中のArrhenius Laboratoryが使われました。本会議の特徴として，学生およびポスドクの参加人数が多いことが挙げられますが，これはWorkshopがby / for / of young scientistsとして，若手研究員に限定されて行われたからです。メソポーラスマテリアルに関する最先端の情報を聴くとともに，一連の研究開拓者の迫力あるLectureを受けて，これからの研究生活にとって非常に大きなプラスになったのは筆者だけではないだろうと思われます。Demonstrationでは参加者が6グループに分かれて，メソポーラスシリカを担体としたPtナノ粒子およびメソポーラスPtのTEM観察やメソポーラスシリカおよびカーボンの合成を見学しました。また，XRDやGas Adsorptionでは課題が出題されるなど，非常にユニークなものでした。

Workshopでは参加者が少なく限定されていたことや，日が長くゆったりとしたスケジュールであったこともあり，わきあいあいの和やかな雰囲気になりました。また，会期中にProf. Zhaoが誕生日を迎え，Happy Birthdayを英語，スウェーデン語，中国語で3度合唱し，お祝いしたことも楽しい思い出となりました。

普段は話すことすらできない著名な研究者と話す機会を持てたこと，同世代の研究員と刺激のある議論ができたことは，筆者にとって非常に有意義な学会でした。



会場前での参加者集合スナップ（主催者提供）

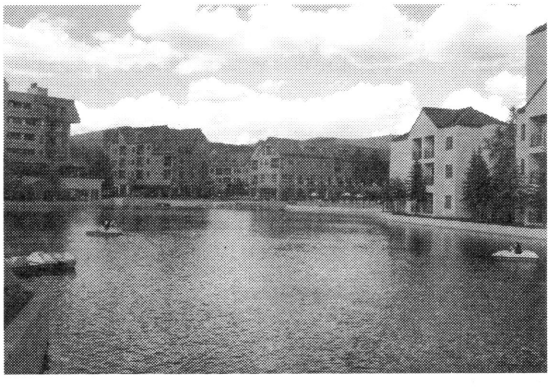
# 「3rd International Zeolite Membrane Meeting (IZMM-3)」参加報告

産業技術総合研究所 東北センター　清住嘉道

標記の国際会議が，2004年7月25日（日）～28日（水）にわたり，米国コロラド州・Breckenridgeにて開催された。Breckenridgeは，米国内でも有数のスキーリゾート地であり，会場のホテル（Great Divide Lodge）周辺には，スキー場がいくつか点在していた。本会議はColorado大学のR. Noble教授がConference Chairを務められ，世界各国から60名の参加者が集まり，日本からも12名の参加者があった。前の週（7月18日～22日）まで，8th International Conference on Inorganic Membrane (ICIM-8) がシンシナティで開催されていたこともあり，その流れで参加した方も多かったように思われる。IZMM-3は25日午後からのRegistrationに引き続き，午後6時からCaltechのGeorge Gavalas教授のゼオライト膜に関する合成から応用までの多岐にわたるPlenary Lectureによって開始され，翌日の朝8時から口頭発表が，1日12件づつ，計36件，ポスター発表が約20件と，ややタイトなスケジュールであった。また，開催地のBreckenridgeは標高2900メートルの高地のため，軽い高山病の症状を訴える参加者も幾人か見受けられた。とはいえ，ゼオライト膜の合成・物性評価・Modification・モデリングとシミュレーション・応用に至るまで，いずれも着実な進歩が紹介されていたため，質疑応答はもちろんのこと，Coffee Break，Lunch，Banquetおよびポスター発表の時間も様々な議論が活発に交わされていた。会議の参加人数が適度なため，わきあいあいの和やかな雰囲気で進行したことと，本研究分野における著名な研究者と実のある議論ができたことは，筆者にとって有意義な学会であった。

ポスター会場の様子

会場（Great Divide Lodge）での口頭発表の様子



会場周辺（Breckenridge）の景色

お知らせ

# 第20回ゼオライト研究発表会

2004年度の「第20回ゼオライト研究発表会」は，東京都江戸川区の「タワーホール船堀」で開催いたします。ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した最新の研究成果の発表を期待します。充実した研究発表と活発な討論の場に，奮ってご参加下さい。

**主　催**：ゼオライト学会
**共催等**（順不同）：化学工学会，触媒学会，石油学会，日本イオン交換学会，日本エネルギー学会，日本化学会，日本セラミック協会，日本地質学会，日本粘土学会，日本膜学会，有機合成化学協会
**日　時**：2004年11月30日（火）～ 12月1日（水）
**会　場**：タワーホール船堀
（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1，Tel. 03-5676-2211　地下鉄都営新宿線 船堀駅北口正面）
会場までの地図はhttp://www.city.edogawa.tokyo.jp/shisetsu/bunka/bunka1.html をご覧下さい。

**テーマ**：ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで
**講演の種類**：
1) 特別講演（11月30日）15:50～
Mou Chung-Yuan先生（国立台湾大学）「未定」
寺崎 治先生（ストックホルム大学）「Through the EM」
2) 総合研究発表（討論を含めて30分）
3) 一般研究発表（討論を含めて20分）

**発表使用機器**：液晶プロジェクター。OHC（Over Head Camera）も準備します。

**予稿原稿締切**：11月1日（月）（9月中旬に執筆要領を送ります。）
**予稿送付先**：〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1　早稲田大学理工学部応用化学科　松方正彦 宛

**登録費**：会員（主催ならびに共催等の学協会の個人会員，およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）5,000円，学生 2,000円，非会員 8,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）
**懇親会**：11月30日（火）講演終了後，同館内にて。参加費 5,000円（学生 3,000円）の予定

**問合先**：大久保達也（東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻）
Tel. 03-5841-7348, Fax. 03-5800-3806, e-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

# プログラム

## 第一日目　11月30日（火）

### 午前の部

| A会場 | B会場 | C会場 |
|---|---|---|
| (9:00～)<br>A1　周期的メソ構造体薄膜の蒸気合成－膜厚の制御－<br>（阪大基礎工[A]・半導体MIRAI-ASET[B]）○田中俊輔[A]・西山憲和[A]・奥 良彰[B]・江頭靖幸[A]・上山惟一[A] | (9:00～)<br>B1 メソ・ミクロ多孔質複合体の新規合成法に関する検討<br>（東大院工）○張 毅聞・小倉 賢・大久保達也 | (9:00～)<br>C1　新規アルミノシリケート型ゼオライトRUB-50の合成と結晶構造<br>（産総研[A]・東北大金研[B]・Ruhr Universitat Bochum[C]）○池田拓史[A]・山本勝俊[B]・Hermann Gies[C]・村松淳司[B] |
| A2　有機-無機ハイブリッドメソ多孔膜の合成<br>（豊田中研）○熊井葉子・後藤康友・マヘンドラカプール・稲垣伸二 | B2　スルホン酸基を有する新規ハイブリッド型メソポーラス材料の調製と酸触媒能<br>（東工大資源研[A]・東工大総理工[B]・東大院工[C]・産総研[D]）○中島清隆[A]・冨田育義[B]・原亨和[A]・堂免一成[C]・林 繁信[D]・野村淳子[A] | C2　NaF添加系で合成した高シリカモルデナイトの骨格構造におけるSi, Al配列<br>（早大理工）○稲葉真太郎・山崎淳司・高石哲男 |
| A3　メソポーラスシリカ薄膜の相転移挙動<br>（東大院工[A]・PRESTO, JST[B]）○大久保達也[A,B]・S. P. Naik[A,B]・小倉 賢[A] | B3　特異な構造を有するスルホン酸型有機高分子シロキサン触媒<br>（三井化学生産技術研究所）○大久保英主・芳賀沼司・松浦 陽 | C3　高シリカMFIの精密構造解析による格子欠陥の規則性評価<br>（住友化学工業基礎研[A]・産総研[B]）○乾　昌路[A]・池田拓史[B]・鈴木達也[A]・杉田啓介[A]・水上富士夫[B] |
| A4　メソポーラス遷移金属酸化物の薄膜調製と結晶化への応用<br>（東工大資源研[A]・東大院工[B]）○白倉奈央[A]・Lu Daling[A]・原 亨和[A]・堂免一成[B]・野村淳子[A] | B4　高濃度溶液からのテトラフェニルポルフィリン合成－ナノポーラス固体酸触媒の利用<br>（東大院総合文化）○増井洋一・尾中 篤 | C4　SDA含有ハイシリカフェリエライトの構造解析<br>（東ソー分析セ[A]・東ソー南陽研[B]・広島大院理[C]）○岡 秀行[A]・笠原泉司[A]・板橋慶治[B]・中野雅雄[B]・大木 寛[C] |

| A会場 | B会場 | C会場 |
|---|---|---|
| (10:30～)<br>A5 $\alpha$-$Na_2Si_2O_5$を前駆体とするシート状垂直配向メソポーラスシリカの形成プロセス<br>（ファインセラミックスセンター材料技研）○佐々木優吉・吉田絵美・市原康彦・西川敬則 | (10:30～)<br>B5 Direct synthesis of Ti-SBA-15 and its applications for the oxidation of alkenes<br>（横国大院工）○Pavuluri Srinivasu・Peng Wu・Takashi Tatsumi | (10:30～)<br>C5 トルエン6.8－ZSM-5の構造<br>（防大応化）日高明・西宏二・○横森慶信 |
| A6 均一なメソ多孔質体の合成過程と比表面積の関係<br>（明治大理工）○宮川裕美・山田高史・大竹芳信 | B6 層状ケイ酸塩を出発物質としたチタン含有メソポーラスシリカの合成<br>（産総研）○木村辰雄・鈴木麻起子・前田雅喜・渡村信治・小田喜一 | C6 HZSM-5に対するピリジンの吸着のX線構造解析<br>（防大応化）○西宏二・横森慶信 |
| A7 真球状ナノポーラスシリカの合成<br>（早大工研[A]・早大教育[B]）○志村直紀[A]・小川誠[A,B] | B7 層状ペロブスカイト$K_2NbO_3F$とTEOSを用いたメソ多孔体の合成<br>（秋田大工資）○小笠原正剛・赤荻高広・小野富雅・丸次一憲・加藤純雄・守屋芳夫・中田真一 | C7 AlPOゼオライトの水蒸気吸着特性とその利用<br>（三菱化学科技研セ）○武脇隆彦・山崎正典・渡辺展・寺田秀・須崎美紀・垣内博行 |
| A8 無機-有機ハイブリッドポーラスシリカ微粒子の合成とマイクロカプセル化<br>（東農工大院工[A]・東農工大院BASE[B]）○野口愛沙子[A]・鈴木暢[B]・山崎務[A]・神谷秀博[B]・前田和之[A] | B8 吾妻北部調査井N59-AZ-7におけるゼオライト<br>○谷口政碩 | C8 銅あるいは銀クラスターを含有したLSXゼオライト細孔内における$^{12}CO$および$^{13}CO$の吸着状態<br>（石巻専修大理工）○太田里美・鈴木研二・山崎達也 |

## 午後の部

### A会場

(13:00～)

**A9総** アニオン界面活性剤を用いて合成されるメソポーラスシリカ（AMS）の合成メカニズム
（横国大院工[A]・上海交通大[B]）○横井俊之[A]・車 純愛[B]・辰巳 敬[A]

**A10** アニオン界面活性剤を用いて合成されるメソポーラスシリカ（AMS）の結晶構造と形態の制御
（横国大院工）○山高雄介・荒 陽一郎・横井俊之・辰巳敬

**A11** アニオン界面活性剤を用いて合成されるメソポーラスシリカ（AMS）における共構造規定剤（CSDA）の検討
（横国大院工）○荒 陽一郎・山高雄介・横井俊之・辰巳敬

**A12** 迅速合成法によるSi-MCM-41の調製とその耐水性
（早大理工[A]・早大理工総研[B]）稲垣怜史[A]・○荒谷康弘[A]・関根 泰[A]・菊地英一[A,B]・松方正彦[A,B]

### B会場

(13:00～)

**B9総** Preparation and Characterization of Novel Mesoporous Ceria-Titania
（Toyota CRDL）○Anil K. Sinha・Kenichirou Suzuki

**B10** 種結晶二次成長を利用した配向性ゼオライト膜の合成と$CO_2$分離特性
（RITE[A]・奈良先端大[B]・岐阜大[C]・成蹊大[D]）○山本尚毅[A]・佐々木寛子[B]・上宮成之[C]・伴 隆幸[C]・大矢 豊[C]・余語克則[A,B]・山田興一[A,B,D]

**B11** 親水性ゼオライト膜を用いた浸透気化法による水／エタノール分離能の評価
（産総研）○長瀬多加子・清住嘉道・長谷川泰久・水上富士夫

**B12** シリカライトナノクリスタル膜による高濃度アセトン水溶液の濃縮
（北大院工）○多湖輝興・大谷修平・嘉陽田綾香・増田隆夫

### C会場

(13:00～)

**C9総** ZK-4の結晶構造、内包Kクラスターの電子状態に対する骨格Si/Alの影響
（産総研[A]・科技構さきがけ[B]）○小平哲也[A,B]・池田拓史[A]・村上 泰[A]

**C10** K/K-LTA(1.5)における$^{27}$Al NMR特性
（群馬高専[A]・産総研界面ナノセ[B]・物材機構[C]）○五十嵐睦夫[A]・小平哲也[B]・清水禎[C]・後藤 敦[C]・端健二郎[C]

**C11** AFI単結晶を鋳型とした一次元ナノ構造体の創製とその偏光顕微分光
（産総研[A]・北陸先端大[B]）○井上俊一[A]・近江靖則[B]・小平哲也[A]・越崎直人[A]

**C12** Laser induced photomechanical fracture of water dispersed zeolite crystals
（産総研）○William T. Nichols・小平哲也・清水禎樹・佐々木毅・越崎直人

| A会場 | B会場 | C会場 |
|---|---|---|
| (14:40～)<br>A13 KSW-2前駆物質へのアルコキシシリル基の導入<br>（早大理工[A]・産総研[B]・早大材研[C]・CREST, JST [D]）○田村浩晃[A]・望月 大[A]・木村辰雄[B]・黒田一幸[A,C,D] | (14:40～)<br>B13 ガス分離用ゼオライト成形体の合成<br>（日本ガイシ）○矢吹みゆき・鈴木憲次・中村真二・富田俊弘 | (14:40～)<br>C13 Optical and magnetic properties of Rb and Cs clusters incorporated in Zeolite A<br>（阪大理）○Truong Cong Duan・中野岳仁・野末泰夫 |
| A14 非イオン性界面活性剤を用いたCubic Ia3d構造のメソポーラスシリカの合成<br>（横国大院工）○林 成・辰巳敬 | B14 バインダーレスゼオライト成形体上に成膜したMFI膜のガス分離特性<br>（日本ガイシ）○鈴木憲次・中山邦雄・富田俊弘・酒井均 | C14 Euを用いたFAUの発光分析<br>（東邦大理）○中村 泰・長谷川匡俊・甲木和子 |
| A15 スルホン化メソポーラスシリカによる糖類の加水分解反応<br>（CREST, JST[A]・豊田中研[B]・北大触セ[C]）パリッシュ・デーベ[A]・稲垣伸二[B]・市川勝[C]・○福岡 淳[C] | B15 無機バインダーを用いた新規ゼオライト成形法<br>（東組[A]・早大理工[B]・早大理工総研[C]）正田武則[A]・山崎淳司[B]・高田光子[B]・菊地英一[B,C]・○松方正彦[B,C] | C15 ゼオライト中のNaイオンの内殻軟X線吸収分光とイオン配置<br>（阪大理[A]・JASRI/SPring-8 [B]・産総研[C]・理研/SPring-8 [D]・東大物性研[E]）○中野岳仁[A]・秦野晴行[A]・木庭大輔[A]・池本夕佳[B]・小平哲也[C]・池田拓史[C]・原田慈久[D]・福島昭子[E]・小林啓介[B]・辛 埴[D,E]・野末泰夫[A] |

(15:50～)
特別講演1　Mou Chung-Yuan（国立台湾大）タイトル未定

(16:50～)
特別講演2　寺崎 治（ストックホルム大）「Through the EM」

(18:00～)　懇親会

## 第二日目　12月1日（水）

### 午前の部

| A会場 | B会場 | C会場 |
|---|---|---|
| (9:00～)<br>A16　操作条件のゼオライト結晶化に及ぼす影響<br>（東大院工）○齋藤誠二郎・脇原 徹・大久保達也 | (9:00～)<br>B16　$^{1}$H MAS NMRによる修飾ハイドロタルサイトの塩基性の評価<br>（産総研計測フロンティア[A]・南京大学[B]）○林 繁信[A]・Ying Wang [B]・Xiao Wei Han [B]・An Ji [B]・Li Ying Shi [B] | (9:00～)<br>C16　メソ細孔シリカのアミン修飾による新規$CO_2$吸着剤の開発<br>（RITE [A]・奈良先端大[B]）○坂本 謙[A]・辻本晶子[B]・余語克則[A,B]・山田興一[A,B] |
| A17　アルミナ－シリカ混合ゾルからの$Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$-$H_2O$系ゼオライトの合成<br>（栃木県産業技術センター[A]・龍谷大理工[B]）松本泰治[A]・○宮崎俊彦[B]・後藤義昭[B] | B17総　触媒用中位結晶性ゼオライトの合成<br>（北九大国環工）○浅岡佐知夫・金 英傑・有田真樹・簑原伸二 | C17総　固体NMRによる無機多孔体のナノ空間における*p*-ニトロアニリンの運動<br>（産総研）○小森佳彦・林 繁信 |
| A18　Rb-モルデナイトの合成と特性<br>（東ソー[A]・長岡高専[B]・産総研東北センター[C]・豊橋技科大[D]）○板橋慶治[A]・加藤正直[B]・池田拓史[C]・松本明彦[D]・堤 和男[D] | B18　多孔性酸触媒による$\alpha$-ピネンの水和反応<br>（北大院地球環境[A]・科技構[B]）○持田貴子[A]・大西隆一郎[B]・神谷裕一[A]・奥原敏夫[A] | C18　アゾベンゼン誘導体を結合したメソポーラスシリカにおける液相吸着<br>（東農工大院工）○西山貴史・前田和之・山崎 務・鈴木健之 |
| A19　二つのSBUからなる新規Rbイオン含有ゼオライトの合成と結晶構造<br>（産総研[A]・東ソー[B]）○池田拓史[A]・板橋慶治[B] | B19　IR-TPD法によるモルデナイト酸性質の測定<br>（鳥取大工[A]・東北大院工[B]・宇部興産[C]）○鈴木克生[A]・片田直伸[A]・丹羽 幹[A]・M. Elanany [B]・久保百司[B]・宮本 明[B]・叶木朝則[C]・後口 隆[C] | C19　ドーソン型ポリオキソメタレート複合体の構造制御と選択的分子収着特性<br>（東大院工）○内田さやか・赤塚威夫・引地史郎・水野哲孝 |

| A会場 | B会場 | C会場 |
|---|---|---|
| (10:40～)<br>A20 ペンタシルゼオライトの結晶化におけるカチオンの影響<br>(東大院工) ○鈴木泰裕・小倉 賢・大久保達也 | (10:40～)<br>B20 フェノール酸化反応に高い選択性を示すイオン交換ベータゼオライトの酸点構造解析<br>(宇部興産) ○叶木朝則・後口 隆 | (10:40～)<br>C20 有機修飾した層状ニオブ酸塩$K_4Nb_6O_{17}$によるフェノール類の競争吸着<br>(東農工大農[A]・東農工大院BASE [B]) ○魏慶明[A]・中戸晃之[B] |
| A21 鉄含有ANAの合成<br>(東邦大理) ○甲木和子・平家光知子・細町則子 | B21 ハイシリカベータの酸性質<br>(早大理工[A]・早大理工総研[B]) 稲垣怜史[A]・○中津山圭[A]・菊地英一[A,B]・松方正彦[A,B] | C21 分子性ポーラス結晶に取り込まれた水ナノチューブの構造とダイナミクス<br>(阪市大院理[A]・九大院理[B]・筑波大化[C]・阪大院理[D]) ○田所 誠[A]・福井章子[A]・長尾祐樹[B]・北川 宏[B]・石丸臣一[C]・中筋一弘[D] |
| A22 MFI型ゼオライト巨大単結晶の合成<br>(島根大総合理工[A]・島根県産業技術センター[B]) ○角野健史[A]・久保田岳志[A]・岡本康昭[A]・田島政弘[B]・塩村隆信[B]・今若直人[B]・野田修司[B] | B22 ベータゼオライトのブレンステッド酸点に関する理論的検討<br>(宇部興産) ○藤田陽師・叶木朝則・後口隆 | C22 ソーダライトケージ中におけるエチレングリコール分子のconformation：量子化学的検討<br>(群馬大工) ○佐藤満雄 |
| A23 ZSM-5骨格保護型のテンプレート除去法について<br>(防大応化) 岩間 渉・梅谷征甲・西 宏二・○横森慶信 | B23 pH調整法によるY型ゼオライトのリアルミネーション<br>(北陸先端大) ○竹島和良・伊藤秀幸・近江靖則・佐野庸治 | C23 透過電子顕微鏡によるメソ多孔体の壁厚測定の検討<br>(ストックホルム大構造化学[A]・物産ナノテク研[B]) ○大砂 哲[A]・阪本康弘[A]・劉峥[B]・ガルシアベネットアルフォンソ[A]・宮坂慶一[A]・室山知宏[A]・寺崎 治[A] |

## 午後の部

### A会場

(13:00～)

A24 SAXS/WAXSによるゼオライトAの核生成と結晶成長の*in situ*観察
(東大院工[A]・Royal Institution of GB [B])
○範 偉[A]・小倉 賢[A]・Gopinathan Sankar[B]・大久保達也[A]

A25 水－界面活性剤－有機溶媒を反応場としたゼオライトナノクリスタル新規調製法の開発
(北大院工) ○西美詠子・岩貝和幸・多湖輝興・増田隆夫

A26 種結晶を用いた高シリカモルデナイト合成
(北陸先端大[A]・東ソー[B]) ○魯 保旺[A]・金井岳英[A]・近江靖則[A]・板橋慶治[B]・佐野庸治[A]

A27 12員環多次元ゼオライトMCM-68の合成研究
(岐阜大工) ○柴田智子・鈴木さやか・小村賢一・窪田好浩・杉 義弘

### B会場

(13:00～)

B24 ゼオライト触媒による不斉合成
(横国大院工) ○廣瀬久美・呉 鵬・辰巳 敬

B25 SSZ系ゼオライトによる気相ベックマン転位反応
(鹿児島大応化) ○仲西真由美・高橋武重・甲斐敬美

B26 ゼオライト触媒を用いたクマリン類の合成
(秋田大工資) ○佐藤寛次・高橋 孝・浅野誠・野村正幸・加藤純雄・守屋芳夫・中田真一

B27 ゼオライト被覆触媒を用いた反応物および生成物選択的反応
(阪大院基工) ○宮本 学・亀井 崇・西山憲和・江頭靖幸・上山惟一

### C会場

(13:00～)

C24総 電気化学的手法を用いたメソポーラス金属の合成
(早大理工[A]・早大材研[B]・CREST, JST [C])
○山内悠輔[A]・横島時彦[B]・向坊仁美[A]・手塚正人[A]・滋野哲郎[A]・Siva Nair Sivakumar [C]・門間聰之[A,C]・逢坂哲彌[A,B]・黒田一幸[A,B,C]

C25 黒鉛化度の高いメソポーラスカーボンの合成
(横国大院工) ○金原規之・伊藤 実・辰巳 敬

C26 白金担持メソポーラスカーボンの合成と構造解析
(横国大院工[A]・環境情報[B]) ○伊藤 実[A]・吉武英昭[B]・辰巳 敬[A]

C27 フラーレンからなる‘ナノ’チューブ構造の評価
(物材機構[A]・東大工[B]) ○湊 淳一[A]・宮澤薫一[A]・須賀唯知[B]

| A会場 | B会場 | C会場 |
|---|---|---|
| (14:40～)<br>A28 骨格内有機基含有ゼオライト（ZOL）の合成<br>（横国大院工[A]・東北大多元研[B]）○土門佑輔[A]・中西哲也[A]・山本勝俊[B]・辰巳 敬[A]<br><br>A29 MOR構造を有する有機無機ハイブリッドゼオライトの合成<br>（横国大院工[A]・東北大多元研[B]）○中西哲也[A]・土門佑輔[A]・山本勝俊[B]・辰巳 敬[A]<br>A30 DGC法によるゼオライトベータの結晶化におよぼす水蒸気の影響<br>（早大理工[A]・早大理工総研[B]）○稲垣怜史[A]・中津山圭[A]・菊地英一[A,B]・松方正彦[A,B]<br>A31 流通式ゼオライト合成プロセス<br>（コンカレント[A]・早大理工[B]・早大理工総研[C]）霜田敏雄[A]・上野俊二[A]・菊地英一[B,C]・○松方正彦[B,C]<br>A32 ペーパースラッジを原料としたカンクリナイト膜の合成<br>（静岡理工科大）○山崎誠志・磯部晃範<br>A33 石炭灰からのフォージャサイト合成－原料組成が生成物選択性に与える影響－<br>（早大理工[A]・早大理工総研[B]）稲垣怜史[A]・○川本英人[A]・坂 祐司[A]・菊地英一[A,B]・松方正彦[A,B] | (14:40～)<br>B28 DGC法と水熱法で合成したMWW型ゼオライトの酸触媒特性<br>（早大理工[A]・早大理工総研[B]）稲垣怜史[A]・○神野耕平[A]・菊地英一[A,B]・松方正彦[A,B]<br>B29 天然ゼオライトによる有機塩素化合物の分解<br>（島根県産業技術センター）○田島政弘・塩村隆信<br>B30 ゼオライト細孔内クロムカルボニルのブタジエン水素化活性・選択性に及ぼす交換カチオンの影響<br>（島根大総合理工[A]・阪大基工[B]）○岡本康昭[A]・角野健史[A]・鬼松博幸[B]・嘉根弘茂[B]・堀 正雄[B]・久保田岳志[A]<br>B31 Synthesis of Ti-rich TS-1 and its catalytic properties for liquid-phase oxidation of various organics<br>（横国大院工）○Weibin Fan・Peng Wu・Takashi Tatsumi | (14:40～)<br>C28 分子動力学法を用いたゼオライト細孔に関する研究<br>（愛媛大工[A]・新居浜高専[B]・東工大理工[C]）○大川政志[A]・松本泰誠[A]・石川沙葵[B]・曽我部望[B]・河村雄行[C]・山口 力[A]<br>C29 熱処理によるSBA-15のミクロ孔容積の制御<br>（東工大院理工）○岡本昌樹・福喜多祐子・芳賀正輝<br>C30 SBA-15の窒化処理による構造変化とその表面特性<br>（東大院工[A]・PRESTO, JST[B]）○千野直孝[A]・大久保達也[A,B]<br><br>C31 層状珪酸塩ilerite（RUB-18）の層間修飾と構造変換（1）<br>（産総研[A]・北陸先端大[B]）○池田拓史[A]・近江靖則[B]・横山敏郎[A]・佐野庸治[B]・水上富士夫[A]<br>C32 層状珪酸塩ilerite（RUB-18）の層間修飾と構造変換（2）<br>（北陸先端大[A]・産総研[B]）○近江靖則[A]・池田拓史[B]・横山敏郎[B]・水上富士夫[B]・佐野庸治[A] |

# ゼオライト学会法人会員名簿

(平成16年8月現在，五十音順)

1. 旭化成ケミカルズ(株)
2. 出光興産(株)
3. エア・ウォーター(株)
4. エヌ・イー ケムキャット(株)
5. 鹿島建設(株)
6. コスモ石油（株）中央研究所
7. JFE技研（株）
8. (株)ジャパンエナジー中央研究所
9. 昭和電工(株) 研究開発センター
10. 触媒化成工業(株)
11. 新東北化学工業(株)
12. 新日本石油(株)
13. ズードケミー触媒（株）技術研究所
14. 住友化学工業(株)
15. 千代田化工建設(株)
16. 帝人ファイバー（株）
17. 東京ガス(株)
18. 東ソー(株)
19. 東燃化学(株)
20. 東燃ゼネラル石油（株）総合研究所
21. 東レ（株）
22. 栃木県産業技術センター
23. (株) 豊田中央研究所
24. 日揮(株)
25. 日揮ユニバーサル(株) 研究所
26. 日本化学工業(株)
27. 日本ケッチェン(株)
28. 日本酸素(株)
29. 日本ビルダー(株)
30. 日本ベル(株)
31. 日本モービルカタリスト(株)
32. (株) バイオ・ナノテック・リサーチ・インスティチュート
33. 丸善石油化学(株)
34. 水澤化学工業(株)
35. 三井化学(株)
36. 三菱化学(株)
37. 三菱レイヨン(株)
38. ユアサアイオニクス（株）
39. ユニオン昭和(株)
40. ライオン(株)

## 表紙裏写真の説明

グメリン沸石（タスマニア産）
(写真提供：国立科学博物館　松原 聰)

グメリン沸石（Gmelinite）は，六方晶系に属する沸石で，a軸長と化学組成の類似性によって，菱沸石と平行連晶をおこなうことが多い。写真のものは，タスマニアの玄武岩の空隙に産したもので，六角板状結晶がよく観察される。しかし，よく見ると，中心部と端の部分で色が異なることがわかる。中心部がグメリン沸石で，c軸方向にa軸を一致させつつ，両側に菱沸石がエピタキシャル成長している。(0001) 面は完全な平面ではなく，少し盛り上がっている。この面に注目すると，六方の対称になっていないことがわかる。菱沸石の成長がさらに進むと，「そろばん珠」型の結晶になる。

## 編集後記

ある日，子供に「父ちゃんは何の研究をしてるの？」と聞かれた。こんなことを聞く歳になったのかと目を細めつつも，何て答えようか小生の眉間にはしわが寄っていた。

今の小生の関心事，いや仕事は，ゼオライトやメソポーラス材料を使った新しい機能性材料創出というテーマ探索である。悪く言えば無職，良く言えば夢を語れる何でも有りの立場である。

ゼオライトやメソポーラス材料は，ナノテクの最たるものになると考えている。骨格構造を設計する研究，薄膜化や単結晶化など形態を付与する研究は数多くなされている。後はナノデバイスとしての機能をどのように付与できるかであろう。

最も簡単なやり方は，ナノスペース，つまり入れ物に機能を出す有機分子を入れる方法であろう。規則的なナノスペースにより機能の集積化が可能になる。例えば，色素をチタニアのナノチューブに入れて色素増感太陽電池やレーザー発振に利用したり，光応答分子を入れた高密度記憶材料など，電子材料分野の研究に使われ始めた話をよく耳にする。

当の小生は，テーマが子供にもわかりやすいステージに育ったとき説明することとして，それまでは秘密の研究をしていることにしておいた。

最後に，今後本誌にも新しい機能性材料という観点での記事が増えてくるよう，編集委員として微力を尽くしたいと思います。

(H. K.)


### ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

| | |
|---|---|
| **委員長** | **Editor-in-Chief** |
| 水上富士夫（産総研） | Fujio Mizukami (*AIST, Sendai*) |
| **幹　事** | **Managing Editor** |
| 里川重夫（東京ガス） | Shigeo Satokawa (*Tokyo Gas Co., Ltd., Tokyo*) |
| 市橋　宏（早大） | Hiroshi Ichihashi (*Waseda University, Tokyo*) |
| 伊藤宏行（エヌ・イー　ケムキャット） | Hiroyuki Itoh (*N. E. CHEMCAT Corp., Ichikawa*) |
| 牛尾　賢（触媒化成工業） | Masaru Ushio (*Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki*) |
| 近江靖則（北陸先端大） | Yasunori Oumi (*JAIST, Ishikawa*) |
| 荻原成騎（東大大学院理） | Shigenori Ogihara (*The University of Tokyo, Tokyo*) |
| 小倉　賢（東大大学院工） | Masaru Ogura (*The University of Tokyo, Tokyo*) |
| 加藤　元（東レ） | Hajime Kato (*Toray Ind., Inc., Nagoya*) |
| 清住嘉道（産総研） | Yoshimichi Kiyozumi (*AIST, Sendai*) |
| 呉　　鵬（華東師範大） | Peng Wu (*East China Normal University, Shanghai*) |
| 宍戸哲也（東学大教） | Tetsuya Shishido (*Tokyo Gakugei University, Koganei*) |
| 杉本道雄（出光興産） | Michio Sugimoto (*Idemitsu Kosan Co., Ltd., Sodegaura*) |
| 辻　勝行（昭和電工） | Katsuyuki Tsuji (*Showa Denko K. K., Kawasaki*) |
| 中野雅雄（東ソー） | Masao Nakano (*TOSOH Corp., Shunan*) |
| 西　宏二（防衛大） | Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*) |
| 松本明彦（豊橋技科大） | Akihiko Matsumoto (*Toyohashi Univ. of Tech., Toyohashi*) |
| 山崎淳司（早大理工） | Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*) |

## お知らせ

### 第17回イオン交換セミナー

**主　題**：水技術最前線
**主　催**：日本イオン交換学会
**協　賛**：ゼオライト学会 ほか
**日　時**：2004年11月10日（水）9:30～18:00
**会　場**：神奈川大学 横浜キャンパス 16号館セレストホール（東急東横線，白楽駅下車）
〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3-27-1，TEL. 045-481-5661（代）
会場へのアクセスはhttp://www.kanagawa-u.ac.jp参照
**スケジュール**：
9:30～10:40　講演 1
亜臨界水での電気分解反応
（荏原製作所技術）芹川ロベルト正浩
10:40～11:50　講演 2
「超純水の現状」
（野村マイクロサイエンス）八巻由孝
13:00～14:10　講演 3
「ボイラ用軟水設備の最新システム」
（三浦研究所）野上康雄
14:10～15:20　講演 4
「電解機能水の現状と将来」
（機能水研究振興財団）堀田国元
15:30～16:40　講演 5
「深海の環境と生物の関係」
（海洋研究開発機構）三輪哲也
17:00～18:00　懇親会
**参加申込締切**：2004年10月30日（土）
**参加申込方法**：原則として本学会ホームページ（http://www.iaie.gr.jp）から，受付開始予定日9月1日。① 氏名，② 申込者連絡先（住所，所属部課，電話番号，FAX番号，電子メールアドレス），③ 会員（協賛学会のかたは所属学会名），非会員，学生の区別，④ 懇親会参加の有無，⑤ 合計参加費など必要事項をご記入の上送信下さい。ホームページを利用されない場合はe-mailまたはFAXにて申込下さい。
**参加費（予約）**：本会会員・協賛学協会会員 10,000円，非会員 15,000円，学生 1,000円
予約外は15,000円。ただし学生は予約外も同額です。
**懇親会費**：3,000円
**参加費支払方法**：郵便振替　加入者番号：00120-2-155043，加入者名：イオン交換セミナー
【注】企業の方は参加者の個人名を必ず明記して下さい。10月30日以降は当日会場にてお支払い下さい。
**申込先**：第17回イオン交換セミナー係
〒194-8543 町田市東玉川学園3-3165　昭和薬科大学薬品分析化学研究室
TEL. & FAX. 042-721-1567, e-mail: zemi_17@jaie.gr.jp

---

### 膜シンポジウム2004

膜シンポジウム2004を下記の要領にて開催致します。本年度の主題は“膜，最前線”とし，生体膜，生体模倣膜，人工膜を問わず膜を使った新しい試みをはじめ，膜構造と膜機能に関する基礎から応用までの広範囲にわたる研究発表をお寄せ頂き，膜科学ならびに膜技術の発展に貢献いたしたく考えております。このため，発表時間は一件当たり約25分（発表15分，討論10分）とし，シンポジウム参加者全員にて充分な討論を行う予定でおります。なお，今年度は例年通り京都大学薬学部記念講堂に会場が戻りますのでご注意下さい。
**主　催**：日本膜学会
**協　賛**：ゼオライト学会 ほか
**日　時**：2004年11月18日（木），19日（金）
**会　場**：京都大学 薬学部 記念講堂（〒606-8501 京都市左京区吉田下阿達町46-29）
**参加費**：主催・協賛学会員 6,000円（当日7,000

円)，非会員 9,000円（当日10,000円），学生 3,000 円，法人（5名まで参加可）25,000円

**懇親会**：11月18日18時30分より京大会館特別室にて　会費 5,000円（当日 6,000 円）

**参加申込**：① 氏名，② 所属，③ 連絡先，④ 懇親会参加の有無を明記の上，上記アドレスへe-mailにてお申し込み下さい。なお，準備の都合上シンポジウム，懇親会ともできるだけ事前申し込み下さいますようお願い致します。事前申し込みの締め切りは11月2日（火）です。参加費，懇親会費は郵便振替用紙（加入者番号：00990-5-242794，加入者名：膜シンポジウム2004）でお支払い下さい。

**申し込み・問い合わせ先**：

〒662-8555 西宮市甑岩町6-58　夙川学院短期大学　高木良助，TEL. 0798-73-3755，FAX. 0798-73-9136，e-mail: takagi@shukugawa-c.ac.jp

---

## 膜学実験講座

最先端の研究者が膜作りの重要なノウハウ，膜性能の評価法，構造の評価法をわかりやすく説明する講座です。企業・研究機関・大学などで新たに分離膜の研究を始める場合や膜分離をこれまでの研究に取り組んでいこうとしている研究者に最適な講座です。多数のご参加をお待ちしています。

**主　催**：日本膜学会

**協　賛**：ゼオライト学会 ほか

**日　時**：2004年12月1日（水）9:20～17:30

**会　場**：関西大学 百周年記念会館 会議室

吹田市山手町3-3-35（阪急電鉄千里線「関大前」駅下車。徒歩約5分）

http://www.kansai-u.ac.jp/Guide-j/access.html を参照してください

**プログラム**：

9:20～10:20「透析膜および膜物性評価」浦上 忠（関西大学工学部）

10:20～11:20「高分子膜の調製法」松山秀人（京都工芸繊維大学工芸学部）

11:30～12:30「無機膜の調製法」都留稔了（広島大学大学院工学研究科）

13:30～14:30「気体透過膜の評価法」永井一清（明治大学理工学部）

14:40～16:10「逆浸透膜，ナノろ過膜および限外ろ過膜の評価法」中尾真一（東京大学大学院工学系研究科）

16:30～17:30「浸透気化膜の評価法」吉川正和（京都工芸繊維大学繊維学部）

**定　員**：60名

**参加費**：会員・協賛学協会員 19,000円，学生 7,000円，非会員 25,000円（テキスト日本膜学会編膜学実験シリーズ「人工膜編」（共立出版）定価6,090円を含む）

テキスト不要の場合は会員・協賛学協会員 14,000円，学生 2,000円，非会員 20,000円

**申込方法**：電子メールで受付けます。下記項目ご記入ください。後日参加証・会場地図を送付します。① 連絡先（氏名・所属・住所・TEL・FAX・e-mail），② 会員・非会員・学生の別，③ テキスト必要の有無，④ 請求書等必要の有無

**送金方法**：みずほ銀行 本郷通支店　日本膜学会名義普通口座　961801

11月15日までにお願い致します。恐縮ですが振込手数料のご負担をお願い致します。

郵便振替の場合はお申し込み時にお知らせください。振替票をお送りします。

**申込先**：日本膜学会事務局　〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702，TEL. & FAX. 03-3815-

ゼオライト Vol.21, No.3　平成16年9月10日発行

発　行　ゼオライト学会
〒680-0945 鳥取市湖山町南4-101
鳥取大学 工学部 物質工学科 丹羽研究室内
Tel. 0857-31-5256　Fax. 0857-31-5256
e-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp
（連絡はFaxまたはe-mailにてお願いいたします。）
URL http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/index.html

印　刷　有限会社 オフィス・ソフィエル
〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601
Tel. 03-5821-7120　Fax. 03-5821-7439

本誌に掲載された記事の無断転載を禁ず