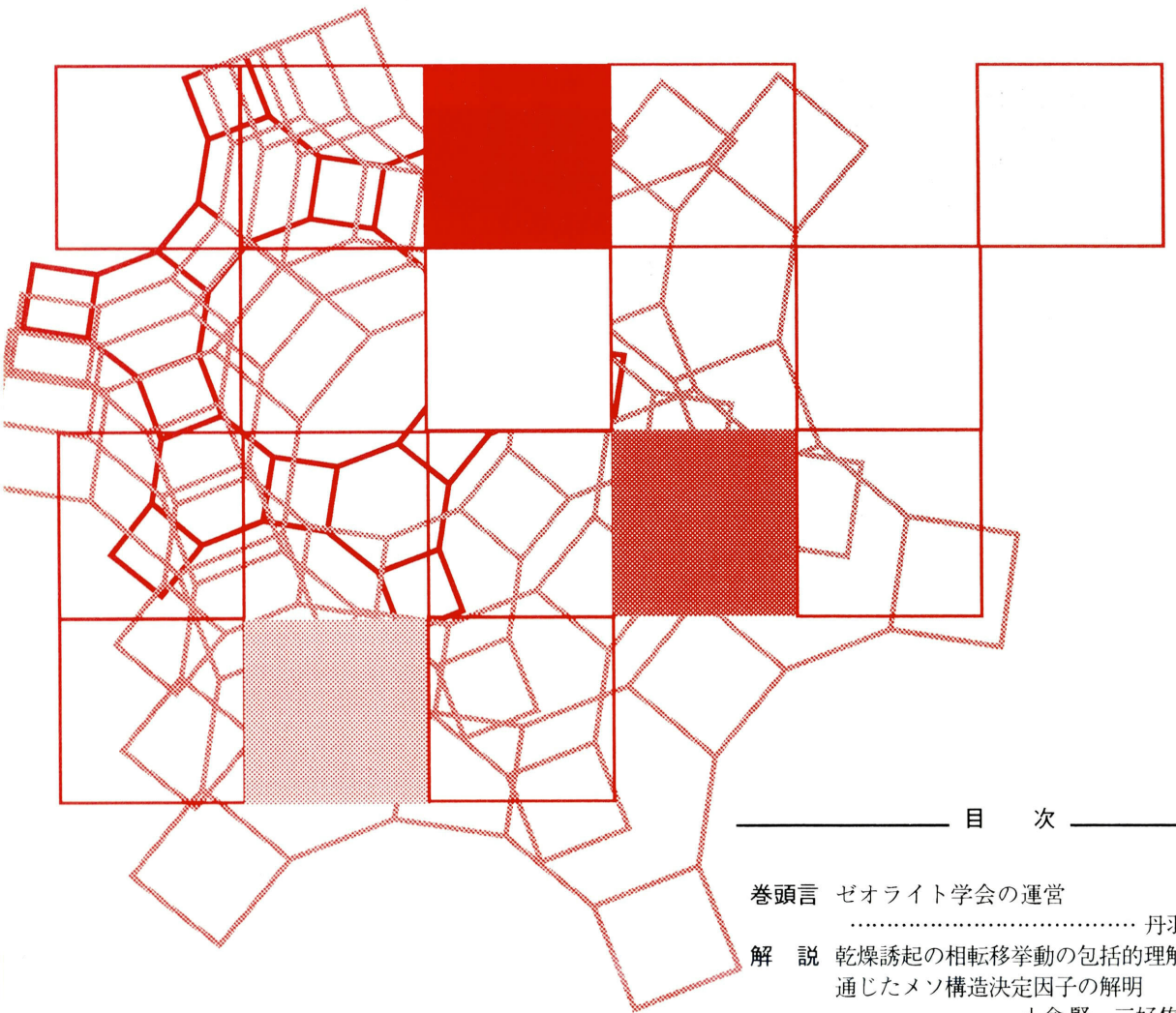
CODEN: ZEOREM
ISSN 0918 - 7774

Vol.22
No.1
2005

ゼオライト
ZEOLITE NEWS LETTERS

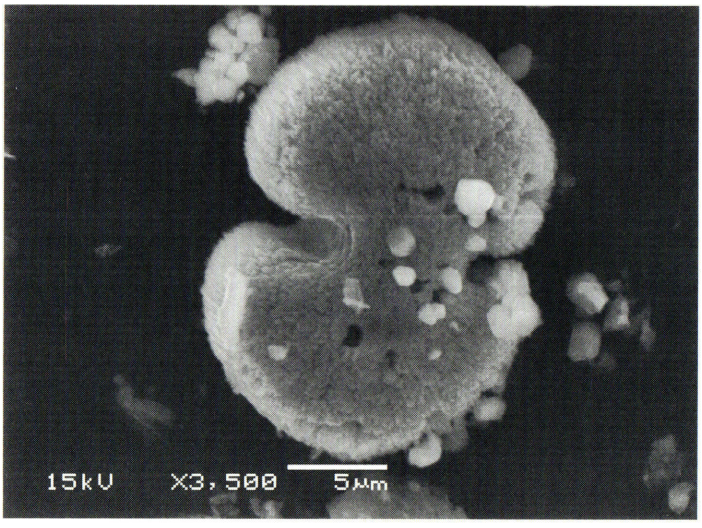


目　次

巻頭言　ゼオライト学会の運営
…… 丹羽幹 … 1
解　説　乾燥誘起の相転移挙動の包括的理解を通じたメソ構造決定因子の解明
…… 小倉賢，三好隼人，鈴木祐史，山北茂洋，大久保達也 … 2
解　説　層状珪酸塩を前駆体に用いた新規ゼオライトCDS-1の合成と構造
…… 池田拓史，近江靖則 … 10
新企画・ゼオゼオ　高石哲男先生に聞く …… 18
平成16・17年度理事会および総会 …… 20

会則（23）レポート（24）
お知らせ（25）法人会員名簿（27）

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



合成モルデナイト（Si/Al＝7.11）
提供：早稲田大学理工学部　稲葉真太郎，山崎淳司

（説明はp.27）

《 巻頭言 》

ゼオライト学会の運営

鳥取大学工学部物質工学科
丹羽 幹（ゼオライト学会 会長）

巻頭言にはふさわしくないかもしれないが，私としては，会員のみなさんにこの学会の運営について是非知っておいてもらいたいことがあり，ここに書くこととした。

現在，私が会長をおおせつかっているが，98年から私の研究室が事務局を担当しており，事務担当者もかねているのが実体である。このままにすることは学会の運営上望ましいことではないと考え，会長の任期のおわる今年の末で，事務局の仕事からもおりることにしている。会長よりも事務担当者の方が実務的には重要であり，これを今後にどのようにバトンタッチできるかを，昨年あたりから模索してきた。実は，複数の適当な方に事務担当を依頼してきたが，残念ながら，どなたからも快い返答をいただけなかった。その結果，この問題が未解決のままになっている。私どもはもともとボランティアとして事務局を担当しており，これもそれなりの意義のあることと認識している。しかし，最近大学の本務が多忙で，これを担当する余裕がないという事情も理解できなくもない。しかし，すべての会員にこの学会を運営する責任があるということを認識してもらいたいものだ。現実的にはこのままに放置することはできないので，新たな案として事務の外部業務委託を現在検討中である。その結果業務を委託するところは見つかったが，これまでのような予算ではやっていけないことも明確になった。業務委託を行なうためには，収入増と支出減によって，少なくとも年間100万円程度を捻出する必要があり，これをどうするか，皆さんとともに考えていきたいと思う。

今年度から個人会費を2千円あげ，5千円にしていただいた。これは以前から予算が逼迫していたために，必要な措置だった。昨年度の決算では，単年会計でほぼ過不足のない状態となっているが，その実体は，いろいろな行事の担当者が予算を切り詰めてこられたおかげである。また，昨今研究発表会などの行事に非会員の方が大勢こられ，行事が黒字決算になる現象も見られる。いわば，ゼオライト研究に追い風がふいていることになる。これらを考量しつつ，収入と支出の両面で細かい検討が必要になってきた。スペースも限られているので，以下の2点を今後提案したいと思っていることを述べ，これを終わりたい。

1. 個人会員になられる会社の方が非常に増えているが，これらの方々の所属会社に，是非とも法人会員としての入会をお願いしたい。ただし，これはお願いだけでは効果的でないので，何らかの制度の確立が必要だと考えている。
2. この学会の本来の目的はゼオライト研究の情報交換の場の提供である。これを損なわないようにしつつ，できるだけ活動を合理化したい。具体的には，総会を研究発表会内で開催し，経費の削減を図ることが考えられる。このためには，会計年度の10月開始などの工夫が必要となる。

《解 説》

乾燥誘起の相転移挙動の包括的理解を通じたメソ構造決定因子の解明

小倉 賢*，三好隼人**，鈴木祐史**，山北茂洋**，大久保達也**,***
*東京大学生産技術研究所，**東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻，
***科学技術振興機構（PRESTO）

メソ多孔体の乾燥過程における相転移と構造決定に寄与する因子に関して総括的に検討した。シリカ系メソ多孔体では，合成中に観察される相転移の多くが充填パラメータの支配する方向へ進むのに対して，乾燥中には逆方向へ進行した。メソ構造およびその相転移と構造中に取り込まれた水の配座およびその蒸発には強い相関があり，乾燥誘起の相転移のメカニズムとして，「水が界面活性剤の接頭部から抜けることにより，界面活性剤の有効頭部面積が減少し，結果として充填パラメータ支配によらない相転移を誘発した」と説明できる。またこの相転移は，シリカの重合度を始めとする合成系全体の柔軟性によってコントロールされる。メソ構造の決定因子は，いわゆるthermodynamicなパラメータである充填因子とkineticsを支配する系のフレキシビリティであると結論した。

1. はじめに

メソ多孔体は，その均一な細孔径および構造の規則性から，機能性分子・金属・クラスターの器としての利用が期待されている。例えば，細孔が表面に露出するメソ多孔体薄膜を作製することによって，そこを単相カーボンナノチューブ用触媒の位置制御やカーボンナノチューブの成長ガイドとして利用することが可能となる[1]（図1）。これまでにも今後も，様々な構造をもつメソ多孔体が知られることとなり，その応用研究に拍車がかかるものと期待される。

これらの構造を決定付ける因子として，構造形成に必須な界面活性剤ミセルの構造を規定した充填パラメータや，界面活性剤—無機塩間の静電的相互作用に基づく構造形成メカニズムのひとつとしてcharge density matching theoryが提案されている[2,3]。これら熱力学支配のパラメータにより，優先的に形成されうるメソ構造が決定されることが多くの検討で分かってきた。一方でシリカ系メソ多孔体などでは，合成過程における相転移現象が観察され[4-8]，それが必ずしも熱力学による充填パラメータに支配された方向へ相転移するものだけではないことが最近わかってきた[9-11]。我々もこれまでに，メソポーラスシリカ薄膜形成前のシリカの熟成や合成後の乾燥過程での構造変遷を明らかにし，最終構造に大きな影響を与えうる別の支配因子が存在することを示した[12,13]。

このように，メソ多孔体合成のすべての過程において最終構造を決定する重要な因子が存在する。上記のようなナノテクノロジーへの応用を指向した場合，メソ構造は厳密に制御されなければならない。相転移のみならずメソ多孔体合成に関する優れた総説は他にも多くあるので詳細は割愛し，本稿では我々の検討してきたプロセッシングにおける構造決定因子に関して，特に乾燥過程に注目し，乾燥がメソ構造に与える影響に関する我々の知見を中心に総括した。

2. 熱力学的に向かう相転移方向

シリカ系メソ多孔体の代表格として知られる

〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1
東京大学 生産技術研究所
e-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

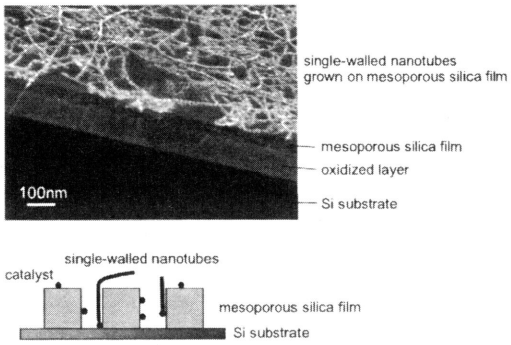


図1　SBA-16メソ多孔体薄膜を鋳型としてガイド成長した単相カーボンナノチューブ

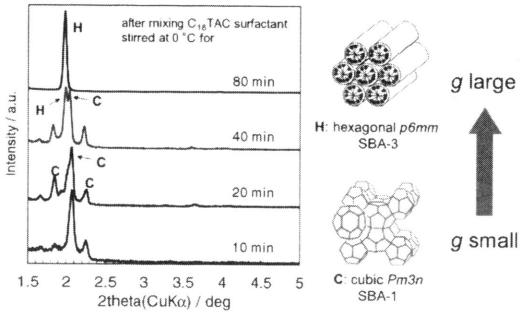


図2　前駆溶液の熟成時間を変化させて作製したメソポーラスシリカ薄膜のXRDパターン

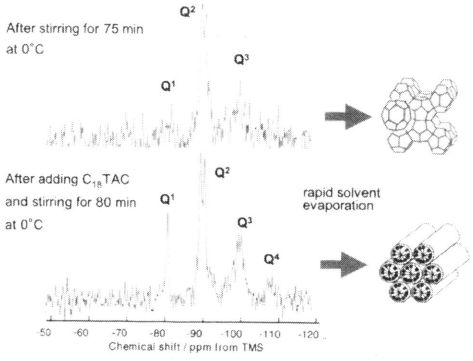


図3　メソ多孔体薄膜調製溶液の^{29}Si-NMRスペクトル

FSM-16[14]およびM41S[15]などは，アルキルトリメチルアンモニウム塩の共存下，アルカリ条件で組織化されるものである。アルカリ下ではマイナスに帯電しているケイ酸塩アニオン（I^-）がカチオン性界面活性剤（S^+）と静電的相互作用により複合化しメソ構造を形成する（S^+I^-）。この静電的相互作用に基づくメソ構造の形成メカニズムはcharge density matchingとして知られ，アンモニウム塩を構造指向剤として添加するゼオライトの合成系と類似するが，メソ多孔体の場合には構造指向剤はあくまでもアルキルアンモニウム分子の会合体－超分子である。

一方，後に酸性条件でもM41Sシリーズと同等の構造体の合成が可能であることが知られることとなる[16]。酸性付与の際のアニオン（X^-）が水素結合し，界面活性剤の対イオンとして酸性下（pH＜2）ではプラスに帯電しているシリカとの相互作用形成に寄与している（$S^+X^-I^+$）。そのために界面活性剤のシリカとの相互作用は弱まり，シリカネットワークの発達が促進される。また，溶解シリカ種が必要なために，本条件では溶解が困難な一般的なシリカ源は適用できず，アルコキシドを用いてゾル－ゲル反応を経由して構造が形成される。したがって，溶媒の選択などが重要となり，またシリカの縮重合メカニズムを考慮すると薄膜化するのに適した条件であるといえる[17]。

我々は多機能デバイスへの適用を目論み，まず表面に細孔をもつ3次元構造のメソ多孔体を薄膜化することを目標に，酸性条件下で3次元細孔を有する*Pm3n*キュービック構造を有するシリカ系メソ多孔体SBA-1の薄膜化を試みた。調製方法は小川らの報告[18]を基に急速乾燥が可能な溶媒揮発法を用い，界面活性剤であるC_{18}TACの濃度を調整することによって*Pm3n*キュービックを得ようとしていた。しかし期待に反して，2次元ヘキサゴナル構造であるSBA-3の薄膜が得られることが多く，*Pm3n*キュービックは混相として僅かに見られる程度であった。条件の模索をしているうちに，基板へ塗布する前のシリカ合成溶液の熟成が最終構造に影響を与えていることに気が付いた。図2には熟成時間変化に伴うメソ多孔体膜構造の変化をXRDにて同定した結果を示す。熟成をほとんど行わなかった場合には*Pm3n*キュービック単相を得ることができた。系を均一にするために十分な時間撹拌したものについては，図に示すとおり規則性の高いヘキサゴナル構造（焼成によっても構造の規則性がほぼ不変であったのでこのように同定）が形成されることがわかった。シリカ源にはTMOSを用いているのだが，これはシリカ系アルコキシドの中では反応性に富むものとして知られている。熟成を0℃で丁寧に行ったにもか

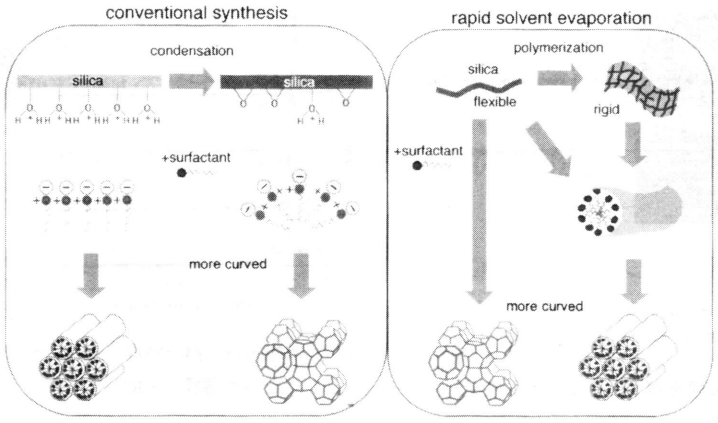


図4 kinetic hindranceにより変化するメソ構造

かわらず既報の再現が取れなかったのは，熟成段階でのシリカ源の加水分解および縮重合を抑制できてなかったために，このような比較的安定相である2次元ヘキサゴナル構造を得ることになったのではと考えている。確かにNMRによれば（図3），シリカの縮重合がこのわずかな時間経過によって進み，最初に得られるQ^2をもつ液相シリカ種（おそらく殆どが1次元ネットワーク）が，熟成時間を延長させることによってQ^3やQ^4の高次ネットワークをもつ液相シリカ種へと変化したものと考えられる。いずれも液相シリカ種であることに変わりは無く，溶液は透明であった。また興味深いことに，界面活性剤を添加した後にネットワーク形成が促進されているようにもみえたので，構造の形成やネットワーク構築には界面活性剤およびミセルが関わっている可能性も高い。

ここで観察された現象は，*Pm3n*キュービックから2次元ヘキサゴナルへ構造が直接変化する相転移ではなく，シリカと界面活性剤の相互作用によるメソ構造形成時にシリカのネットワークが影響し最終構造を決定していることを表している。しかしながら，既存の理解による相転移の方向とは逆の方向であり，出来上がったメソ構造が後に述べるg値の大きくなる方向へ向かっていることがわかる。液相中のシリカが最終構造に与える影響は，重合度や溶液粘度などに支配される系内分子（超分子）のモビリティによって構造が動力学的に“止まってしまう”ような現象－kinetic hindranceによるものであるとして，図4のような絵を描いてみた。この考え方に基づいて，相転移によって，2次元ヘキサゴナルの1次元細孔を薄膜基板に対して垂直に配向させる試みを現在も検討中であるが，なかなか難しい。

以上に述べたような電荷バランスを考慮したメソ多孔体形成メカニズムが当初議論されたが，これらの静電相互作用はマクロなメソ構造を規定するものではない。アルキルアミン[19]やポリエチレンオキシド[20]など非イオン性分子集合体を添加した合成法も報告されており，特に後者では，ケイ酸塩－超分子集合体静電相互作用がなく，シリカ縮重合が進行しやすいため，長周期規則性は低いが熱安定性に優れた点が特徴となる。また，Pluronic®に代表されるブロックコポリマーなどの超分子界面活性剤を用いると，細孔径が大きく，かつシリカ壁厚が大きくなり，熱安定性が高いものが得られる[21]。特に$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$のトリブロックコポリマーを用いて得られるSBA-15はその細孔径が10 nmにも及び，その構造安定性から最近合成例や応用例が多くみられる。また形成メカニズムに関しては，SBA-15には細孔壁にミクロ孔がみられる[22]ことから，界面活性剤の親水部（EOn）がケイ酸塩に取り囲まれている相互作用が想像できる。

3. 乾燥過程における相転移の発見

界面活性剤ミセルが織り成す超分子構造を決定する因子は充填パラメータ（$g = V/aL$）で説明される[23]。この充填パラメータgは，それぞれ界面活性剤分子の疎水性部鎖長L，親水性部面積a，分子体積Vで表わすことができる。g値が小さくなるほど界

面活性剤と水の界面部分の曲率が増大することを表し，この値でミセル構造が規定される。これに従って熱力学的に生成しやすいメソ構造を説明することができ，メソ多孔体合成中に多くみられる相転移現象もgの小さくなる方向に向かうことでそのほとんどを説明可能ではある[2,8]。しかし，乾燥に伴う相転移の場合には，ミセル構造中に捕捉された水分子の挙動によってgが大きくなる方向へ相転移する場合もあり，またその相転移のしやすさがシリカ構造の柔軟性（モビリティ）にも影響される[12,13]ので，相転移を一概に理解し制御することは容易ではない。

前節にも述べたとおり，薄膜調製のプロセス条件などによって，構造が大きく変化してしまうことがわかった。我々はむしろこの現象を積極的に捉えて，逆に構造制御を行う手段として，相転移現象の理解を進めることを目的に粉体での検討を始めた。ここでは，既に相転移に関する検討を行っている車，辰巳らの報文[8]を基に，*Pm3n* キュービック，2次元ヘキサゴナルの相転移に着目した。その検討過程で得られた乾燥プロセスの最終構造への影響についてまとめる。

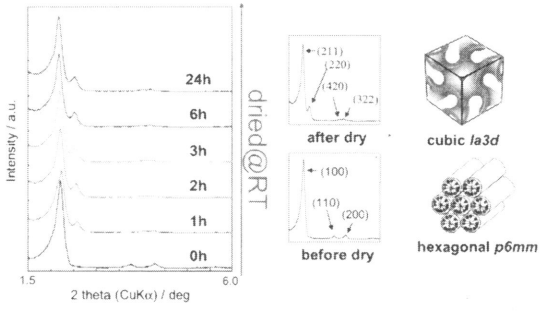


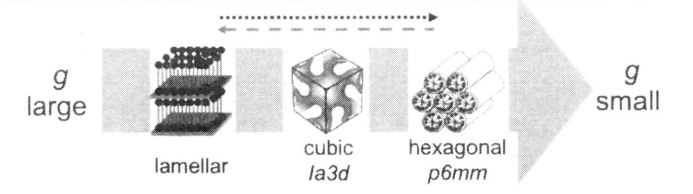
図5　室温乾燥過程での相変化

図5には0℃での合成3時間後に得られた沈殿生成物を遠心分離した後，室温乾燥過程におけるXRDパターン変化を示す。遠心分離直後はメソポーラスシリカが2次元ヘキサゴナルに特定される構造をもっているが，室温で乾燥を始めて1時間後には，g値のより大きな*Ia3d*キュービック構造に相転移していることがわかる。

合成時間および乾燥時間のメソ構造に対する影響を表1にまとめた。生成物は合成時間に関わらず，遠心分離直後には2次元ヘキサゴナル構造を示していた。合成時間が6，12時間の試料も3時間と同様の相転移を示したが，合成時間にともない相転移が起こり始める時間に遅れが生じた。また，合成時間が24時間の試料ではこの相転移はほとんど起こらず，*Ia3d*キュービックに帰属される回折がわずかに観測されるのみであった。乾燥温度の影響を調べるため，各試料を室温で24時間乾燥させ，さらに100℃で3時間乾燥させた。その結果，合成3，6時間のサンプルは層状のラメラ構造となった。この結果は，メソ多孔体が乾燥によりg値のさらに大きなメソ構造にまで相転移することを示している。合成12時間後の試料ではメソ構造は*Ia3d*キュービックのままであったが，合成24時間の試料では構造がややディスオーダー化した*Ia3d*キュービック構造が得られた。この表をみて明らかな通り，合成時間の延長により得られるメソ構造はg値の小さくなる方向へ向かってお

表1　メソ構造決定に及ぼす合成時間および乾燥時間の影響

Drying period / h	Synthesis period / h temperature	3	6	12	24
0	as-synthesized	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal
1	room temperature	cubic	cubic	hexagonal	hexagonal
2	room temperature	cubic	cubic	cubic	hexagonal + cubic
3	room temperature	cubic	cubic	cubic	hexagonal + cubic
6	room temperature	cubic	cubic	cubic	hexagonal + cubic
24	room temperature	cubic	cubic	cubic	hexagonal + cubic
24	room temperature + 100 ℃	lamellar	lamellar	cubic	cubic (disordered)



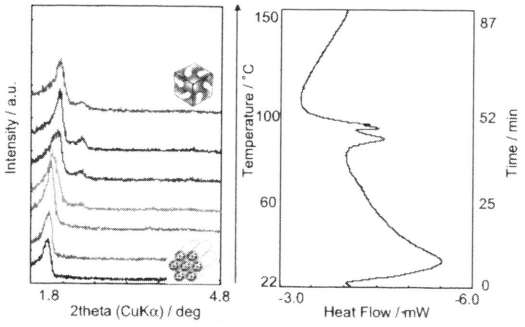


図6 メソ構造相転移過程のXRD-DSC insitu観測

り，逆に乾燥時間の延長ではメソ構造はg値の大きくなる方向へ転移している。合成時間を長くすると相転移が起こりにくく比較的高い転移温度を要することは，シリカネットワーク構築による系内のモビリティの影響を示唆する。

4. 相転移を司る因子

乾燥過程で起こる現象は，乾燥温度にも依るが，シリカ縮重合度のさらなる進行と，水など溶媒分子の蒸発である。室温条件で静置している間に気化するのはほとんど水であり，0℃での合成中に生成するエタノールの気化は殆ど見られないことをまずMSで確認し，次に1.5 K/minでゆっくりと昇温させながらXRD-DSC測定を行い，乾燥中の速い構造変化と熱変化を同時測定した（図6）。まずDSCの測定結果をみると，35℃付近及び95℃付近に吸熱ピークが観測された。同条件でのTG-DTA-MS測定から，これらはそれぞれ水の蒸発と部分縮合によるエタノール生成に伴う吸熱ピークと同定された。XRDパターンと比較すると，最初の吸熱ピークが極大値をむかえた後2次元ヘキサゴナル→*Ia3d*キュービックの相転移が起きていることがわかる。この結果は相転移と水の蒸発が強く相関していることを示している。

遠心分離直後の試料は水を多く含んでいる。この水は界面活性剤ミセルの親水部，つまり，界面活性剤の接頭部付近に存在し，有効頭部面積a_0を増大させ，メソポーラスシリカにg値の小さな構造を形成させるものと予想される（図7）。乾燥によりこの限定空間に配座した水が除外されることでa_0が減少し，メソ多孔体がg値の大きな構造に相転移したと考えられる。これを踏まえ，メソ構造の転移および相決定について図8に示すようなメカニズムを提案した。

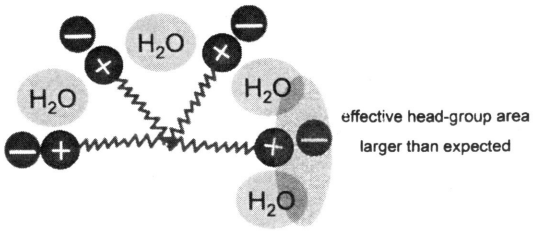


図7 界面活性剤のミセル形成と水の配座

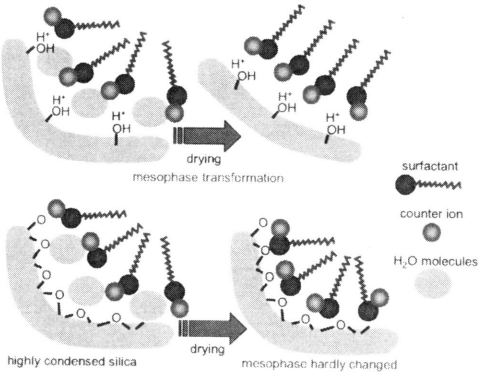


図8 乾燥誘起の相転移メカニズム

熟成を長く行うことでシリカの重合が進むことが^{29}Si-NMRによる検討で明らかとなったことは先に示した。このことから，シリカの柔軟性がその後のメソ構造決定に大きく関与し，ミセル構造の転移阻害－kinetic hindranceをもたらすものと考察した。本検討での合成24時間の試料に注目すると，室温乾燥では相転移が起こらず，高温乾燥では多少構造が壊れているが相転移することがわかる。合成時間を長くすると，シリカの縮重合に伴いシリカ壁の柔軟性が低下し，室温での相転移を起きにくくするものと考えられる。一方合成時間の短い試料では，縮重合度が低いためにシリカに運動性や柔軟性があり，比較的容易に相転移が進行するものと考察される。したがって，シリカの重合度も相転移の重要な因子の一つである。

5. 界面の重要性

以上に述べてきた乾燥プロセスにおけるメソ構造の相転移現象を考えるときに，対比はどうしても液相中での相転移現象となる。図9には熱力学支配のパラメータによって決定されるメソ構造および相転

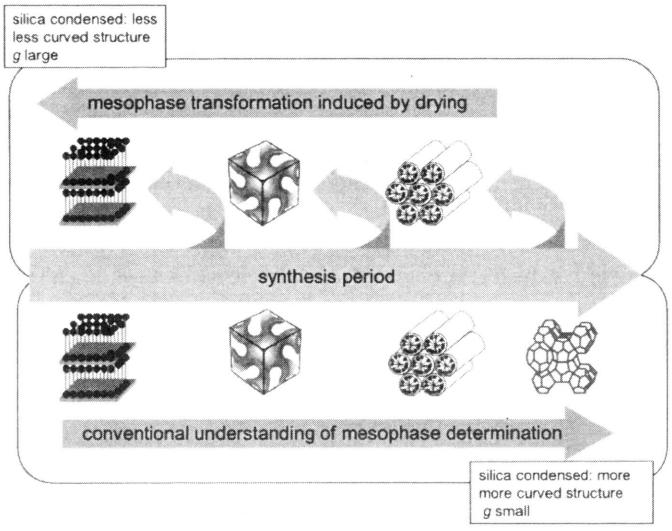


図9　メソ多孔体の構造決定および相転移の総括モデル

移の方向と，乾燥誘起の相転移の方向を模式的に示している。g 値に従った構造形成パターンのみでは説明できず，むしろ合成プロセスのみを意識する構造精密制御はありえないことが，特にシリカ系メソ多孔体合成には当てはまると考えている。液相中で見られるミセルの構造決定および相転移過程では界面は変化しない。詳細な化学反応は無視すると，界面が変化しないために熱力学支配の相転移現象が引き起こされ，g 値に代表される熱力学パラメータで表される有利な方向へと構造が決定されていく。ミクロでみると界面活性剤ミセルの親水部には固体に近いシリカやシリケートが作用してくるので，実際には界面は界面自由エネルギー変化に従ったモルフォロジー（曲率）へと変化しているとも考えられる。一方乾燥過程では，我々の検討で明らかな通り，親水部に捉われていた水が気化することによって界面活性剤有効頭部密度が変化し，新たな界面が生ずることになる。乾燥は界面から起こるともいえる。また，大きな環境変化を伴うために，束縛条件が変化するとも考えられる。特に溶媒分子である水が減少すると，溶解（あるいは錯化，配位）していた分子などの運動性が変化する。あくまでも化学反応は熱力学に支配されているのは間違いない事実ではあるが，束縛の変化によって動力学支配が顕著になって，運動性に支配されることによって限定空間の環境影響を色濃く受けるようになり，結果として熱力学支配が見えにくくなるのではないだろうか。

この乾燥プロセスを上手く利用することによって，構造の緻密制御も検討できるようにはなると信じている。しかし，これを薄膜調製プロセスに応用しようとする場合には，新たな界面－基板との相互作用という解決課題も生まれてくるようである。これまでにも基板との界面を制御する薄膜調製に関しては優れた研究が数多く報告されている[24]。配向制御という大きな目標に向けては，基板処理による界面制御とともに，熱（乾燥）や光感応性物質の適用[25]，電場[26]，強磁場[27,28]，流れ場[29]，せん断[30]といった外場からの力が必要となるのかもしれない。

6. おわりに

新しく機能化されたメソ多孔体を作製することやメソ多孔体を薄膜化して機能性材料へと展開する研究は，多くの研究者が目指しているもののひとつであろう。そのときに，合成系に内在する構造決定因子を明確にすることは重要であるものと考える。化学反応や触媒研究だけでなく，材料合成にも熱力学と動力学の考え方は当然ながら通じるものがあり，これらの制約や支配をうまく制御し，ついには乗り越えることができれば，そこには新しい材料や機能やそれらの設計概念が生まれてくるものと信じて研究を重ねている。また様々な分析ツールを駆使したメソ多孔体の合成メカニズムの検討が最近も目立っ

て多くなってきた。この分野の発展が直接メソ多孔体の実用化に結びつくものと信じて今後も努力を重ねてゆきたい。

謝　辞

途中にも触れたように，この研究は多くの先生方との議論を通じて報告できる形となった。特に横浜国立大学・辰巳 敬先生にはこの場をお借りして謝意を表したい。XRD-DSC分析にはリガクの岸 證博士にお世話になった。カーボンナノチューブに関わる研究に関しては，東京大学・丸山茂夫先生，村上陽一氏に多くのことを教えていただき合成実験を共に行わせていただいた。その他，ここには書ききれないほど多くの先生方にディスカッションして戴いたことをここに記して感謝の意とさせていただければ幸いである。

文　献

1) Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo, and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 393 (2003).
2) Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
3) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, *Science*, **261**, 1299 (1993).
4) S. H. Tolbert, C. C. Landry, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, P. Norby, J. C. Hanson, and A. Monnier, *Chem. Mater.*, **13**, 2247 (2001).
5) A. F. Gross, S. Yang, A. Navrotsky, and S. H. Tolbert, *J. Phys. Chem.*, **B107**, 2709 (2003).
6) Z. Luan, H. He, W. Zhou, and J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 979 (1998).
7) C. C. Landry, S. H. Tolbert, K. W. Gallis, A. Monnier, G. D. Stucky, P. Norby, and J. Hanson, *Chem. Mater.*, **13**, 1600 (2001).
8) S. Che, S. Kamiya, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12089 (2001).
9) M.-C. Liu, H.-S. Sheu, and S. Cheng, *Chem. Commun.*, 2854 (2002).
10) D. Grosso, F. Babonneau, G. J. de A. A. Soler-Illia, P.-A. Albouy, and H. Amenitsch, *Chem. Commun.*, 748 (2002).
11) F. Cagnol, D. Grosso, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch, and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **13**, 61 (2003).
12) M. Ogura, Y. Suzuki, H. Miyoshi, S. P. Naik, and T. Okubo, *Chem. Lett.*, **33**, 734 (2004).
13) M. Ogura, H. Miyoshi, S. P. Naik, and T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10937 (2004).
14) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680 (1993).
15) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
16) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
17) M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994).
18) M. Ogawa and N. Masukawa, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **38**, 35 (2000).
19) P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).
20) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
21) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
22) K. Miyazawa and S. Inagaki, *Chem. Commun.*, 2121 (2002).
23) J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **72**, 1525 (1976).
24) 例えば，H. Miyata, T. Suzuki, A. Fukuoka, T. Sawada, M. Watanabe, T. Noma, K. Takada, T. Mukaide, and K. Kuroda, *Nature Mater.*, **3**, 651 (2004).
25) Y. Kawashima, M. Nakagawa, T. Seki, and K. Ichimura, *Chem. Mater.*, **14**, 2842 (2002).
26) M. Trau, N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, and I. A. Aksay, *Nature*, **390**, 674 (1997).
27) S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science*, **278**, 264 (1997).
28) M. Ogura, S. Iwai, Y. Zhang, J. Otomo, H. Takahashi, N. Hirota, and T. Okubo, presented in 4th international mesostructured materials symposium (IMMS), held in Cape Town, South Africa (2004).
29) H. W. Hillhouse, T. Okubo, J. W. van Egmond, and M. Tsapatsis, *Chem. Mater.*, **9**, 1505 (1997).
30) (a) H. W. Hillhouse, J. W. van Egmond, and M. Tsapatsis, *Langmuir*, **15**, 4544 (1999); (b) L. Liu, M. Singh, V. T. John, G. L. McPherson, J. He, V. Agarwal, and A. Bose, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2276 (2004).

Mesophase Determination of Mesoporous Silica Through a Comprehensive Understanding of Phase Transformation Induced by Drying Process

Masaru Ogura*, Hayato Miyoshi*, Yushi Suzuki*,
Shigehiro Yamakita*, and Tatsuya Okubo*,**
*Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, **PRESTO, JST

The essential parameter on mesophase determination and transformation of mesoporous silica is investigated, in particular, the phase selection induced by drying process subsequent to the synthesis in aqueous phase. The phase transformation, which has been recognized to be governed by a thermodynamic packing parameter, occasionally occurs in the opposite direction determined by the parameter. Evaporation of solvent, H_2O in this case, has a critical role in the phase determination and transformation. The unique phase transformation can be explained as follows; the H_2O molecules trapped in the confined space between silica and surfactant micelle structure are subtracted by drying, leading to a conformational change of micelle packing structure. The degree of silica condensation is also strongly related in the phase transformation; more condensed silica shows less mobility, in the case phase transformation hardly occurs. In conclusion, the phase determination of mesoporous silica depends on the *thermodynamic* packing parameter AND *kinetic* flexibility of the synthesis medium.

Keywords: mesoporous silica, drying process, mesophase determination / transformation, kinetic hindrance, system flexibility

《解 説》

層状珪酸塩を前駆体に用いた新規ゼオライトCDS-1の合成と構造

池田拓史，近江靖則*

産業技術総合研究所メンブレン化学研究ラボ，*北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科

最近我々は，新しい層状珪酸塩PLS-1を相転移的に構造変化をさせることで，その骨格構造と幾何学的相似な新規高シリカゼオライトCDS-1（CDO型）の合成に成功した。PLS-1はSiO_2-KOH-TMAOH-1,4-dioxane-H_2Oを原料とし水熱合成で得られる。このPLS-1の結晶構造について，粉末X線回折法を主力とする未知構造解析を試み，骨格構造がケイ素5員環から構成されferrieriteと部分的に同一なトポロジーであることを明らかにした。また隣接する骨格レイヤー間には細孔的な隙間が形成され，そこにTMAOHが内包されていたことから，脱水重縮合により架橋させることで新しい細孔が形成可能であると予想した。これを分子動力学シミュレーションにより，脱水縮合後の安定構造のモデル化を行ったところ，新たに層間に8員環からなる2次元細孔が形成される新規トポロジーのゼオライトになることが予測された。実際，PLS-1を真空下で加熱させるのみのシンプルな方法で，容易に高シリカゼオライトCDS-1を得ることに成功した。本稿ではこのゼオライトCDS-1の設計・合成・解析について述べる。

1. はじめに

ゼオライトは工業的に広範囲な分野で用いられているが，使われている種類は意外と少ない。特に高シリカ型は脱アルミしたものを別にすれば数としては非常に限られている。しかし，固体酸点を持たないシリカライトを触媒とする気相ベックマン転位[1]が最近実用化されるなど，従来とは異なる新しい利用法が盛んに検討されている。現在161種類の異なる骨格構造のゼオライトが知られており，ここ数年だけでも平均9種類／年程のハイペースで新しい構造が見いだされているが，その多くは高シリカ型であることから，今後ますます高シリカ型の新規ゼオライトの開発は重要となると思われる。

ゼオライトの合成法は様々であるが，最近の研究では有機分子を主体とする構造規定剤（SDA: Structure Directing Agent）を用いた水熱合成法が盛んに行われている。SDAを用いることで大口径ゼオライトが合成できることが多数報告されているが，合成過程でのSDAの役割が不明瞭なため，分子工学的な設計手法に基づく明確な骨格構造の設計指針は未だ確立していないのが現状である。また，工業的にはSDAのコストが高く合成自体が非常に複雑なことから実用化は困難とされている。

そこで我々は，合成が容易でコスト的にも安価な低次元の構造を有する珪酸塩化合物と，ゼオライトとの構造類似性に着目し，構造相転移的な発想に基づくゼオライト合成の可能性について検討してきた。その結果，これまでに固相反応法を使って層状珪酸塩カネマイトからMFI型ゼオライト，層状珪酸塩β-HLSからSOD型ゼオライトの合成など，前駆体からの構造変換による合成に成功している[2-5]。しかし，どちらの場合も脱水重縮合のみから得られるわけではなく，完全なブロック重縮合による構造変換を証明するには不十分であった。カネマイトからMFI型ゼオライトへの変換では結晶学的な構造類似性が保たれておらず，β-HLSからSOD型ゼオライトでは完全に幾何学的相似は保たれているものの，その変換にはアルミ源を要する。

ところで，層状化合物を前駆体とするゼオライト

〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹4-2-1
産業技術総合研究所 メンブレン化学研究ラボ
e-mail: takuji-ikeda@aist.go.jp

合成はこれまでに幾つか報告されている。おそらく最初の例である層状珪酸塩PREFER[6,7]を用いたゼオライト合成では，焼成することでFER型ゼオライトに変化する。PREFERの結晶構造は，焼成して得られたFERから類推され骨格モデルのみが提示されたが，また完全な構造データはない。またMWW型ゼオライト（MCM-22&ITQ-1）は層状硼素含有シリケートEBR-1と完全に構造が相似であることが指摘されている[8]。つい最近，層状珪酸塩RUB-18に4級アンモニウム塩を層間修飾させたものを前駆体とするゼオライトRUB-24（RWR型）も報告された[9]。層状珪酸塩MCM-47[10]も不完全な脱水重縮合で構造変化することが報告されている。これらの例では，構造変化の前後で完全に幾何学的相似の関係が成り立っているのが特徴である。このようにシリケート化合物をナノパーツに用いる合成法は，研究者たちの関心を集めはじめており，今後も新しい展開が期待される。

本稿では，我々が新たに見いだした層状珪酸塩PLS-1（Pentagonal-cylinder Layered Silicate）と，それをナノパーツとして用い得られた新規な高シリカゼオライトCDS-1（Cylindrical Double Saw-edged structure zeolite）[11]について述べる。

2. 実験

2.1 合成

ナノパーツとなる層状珪酸塩PLS-1はCab-O-Sil M5（CABOT Co.）10.0 g，KOH（和光純薬 0.5 N）5.0 g，tetramethylammonium hydroxide（TMAOH, 東京化成，15 wt%）22.0 g，diethylene dioxide（1,4-dioxane，和光純薬，98 %）50.0 gを原料とする。これら原料を充分に均一に撹拌し，水性ゲル混合物を調製した。テフロン内筒を有するParr社製オートクレーブ（内容積300 ml）に得られた水性ゲル混合物を導入し，合成温度150℃，反応時間10日間，静置条件下で自己圧下において水熱合成を行った。生成物を吸引濾過にて回収した後，アセトンと水で洗浄し70℃で乾燥させることで最終生成物を得た。またCDS-1の調製は，PLS-1を高真空下，所定の温度で加熱することにより行った。

2.2 測定

PLS-1の粉末X線回折（XRD）測定には，マックサイエンスMXP3TA-HRを使用し，Cu $K\alpha_1$の波長で0.02°間隔のステップスキャン法によりデータを得た。一方CDS-1では，試料の密度が低く選択配向性が強いため，透過デバイ・シェラー光学系に切り替え，内径0.7 mmのガラスキャピラリーに試料を封入し測定した。^{29}Si MAS-NMRにはブルカーバイオスピン社AMX-500を使用し，90°パルス，パルス長4 μsec，緩和時間30～300 secの条件で測定を行った。N_2吸着測定には，島津製作所社ASAP2010を用いた。またCDS-1の細孔はsmall poreであることから精密な細孔径分布を得るために，カンタクローム社Autosorb-1MPを用いてAr吸着測定を行った。化学組成はICP分析（セイコーインスツルメント株式会社製SPS-1500R）および熱分析（マックサイエンス社TG-DTA 2000）から求めた。

2.3 構造解析手法

PLS-1の構造解析は，粉末X線回折パターンからPowderX[12]によるピークサーチを行い，指数付けプログラムTREOR90[13]およびDICVOL91[14]を使って格子定数と指数を求め，その消滅則から空間群を導いた。次にRIETAN-2000[15]を用いてパターン分解法であるLe Bail解析[16]を行い位相無し構造因子$|F_{obs}|^2$を抽出し，得られた指数と$|F_{obs}|^2$のデータセットをから直接法プログラムEXPO[17]により初期構造を得た。一般にゼオライトやその類縁化合物では，細孔内や層間に分布する低有機分子や水分子などは不規則な配置をしていることが多い。そこでリートベルト解析（RIETAN-2000）および最大エントロピー法（MEM）プログラムPRIMA[18]を併用したMEM-based pattern fitting（MPF）解析[19]によりそれら不規則構造を推測・精密化し最終的な解を得た。

CDS-1の構造解析において，XRDデータから格子定数と指数は求められたが，結晶性が低く情報量が少ないためPLS-1同様に直接法で構造を解くことはできなかった。幸いPLS-1の構造が解明できたことから，これをもとに脱水重縮合過程をシミュレーション（次節参照）し可能なゼオライト構造の予測を試みることにした。その結果得られたいくつかの候補モデルを初期値としてリートベルト解析により検証し，最も妥当な構造モデルを導くという新しい方法を採用した。

2.4 分子動力学計算による脱水重縮合過程のシミュレーション

ゼオライト化のシミュレーションは，分子動力学（MD）法により行った。MD計算は，河村らにより開発された斜方晶型単位格子対応のMXDTRICL[20]プログラムを用い，原子間ポテンシャルは，以下の式(1)を用いた。

$$U_{ij}=z_iz_je^2/r_{ij}+f_0(b_i+b_j)\cdot \exp[(a_i+a_j-r_{ij})/(b_i+b_j)] \quad (1)$$

ここで，z_iは各原子の電荷，r_{ij}は原子間距離，f_0は定数，aおよびbは原子の固さとやわらかさを表すパラメーターである。この式において，1項目と2項目がそれぞれクーロンポテンシャルと斥力ポテンシャルを表す。二体間ポテンシャルの有効性は，同様な高シリカゼオライトであるMFI型シリカライトの実験的に求められた結晶構造に基づくシミュレーション計算から明らかにされている[21]。計算条件は，温度300 K，ステップ間隔$\Delta t=2.0\times10^{-15}$ sec，計算ステップ数10000 steps，NVTアンサンブルとした。また，クーロン力の計算に関してはEwald法[22]を用い，Newtonの運動方程式を記述する差分化に関してはVerletの方法[23]を採用した。温度制御および圧力制御は，原子の速度と格子定数をそれぞれ適宜調節する強制スケーリング法により行った。なお，新しいゼオライト構造の予測には，MD計算を簡略化するためTMAOHやKイオンの寄与を除外している。シミュレーションに用いたPLS-1の初期構造モデルは，実験的に得られた格子定数を参照し，$a=19.2$ Å，$b=14.0$ Å，$c=17.0$ Å，$\alpha=90.0°$，$\beta=97.997°$ and $\gamma=90.0°$として計算した。XRDパターンのシミュレーションおよびモデリングにはプログラムCerius2[24]を用いた。また動的可視化には三浦の開発したプログラムコードRYUGA[25]を用いた。

3. 結果と考察

3.1 PLS-1のゼオライト化

MD計算による構造予測の結果を実証するために，高真空ラインを用いPLS-1粉末のみを加熱して脱水重縮合を試みた。加熱温度に対するXRDパターンは図1に示すように425℃付近を境として，大きな構造変化（相転移）が確認された。またその結晶性は，相転移直後はそれほど良くはないが，加熱温度の上昇とともに向上した。なお，これ以降は，結晶性が最良である725℃加熱したCDS-1の結果について述べる。

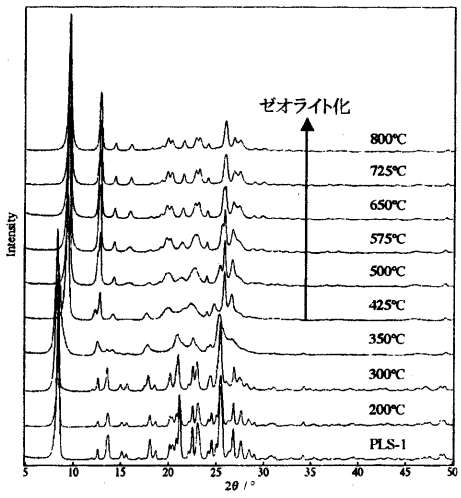


図1 層状珪酸塩PLS-1の真空加熱処理におけるXRDパターンの温度変化

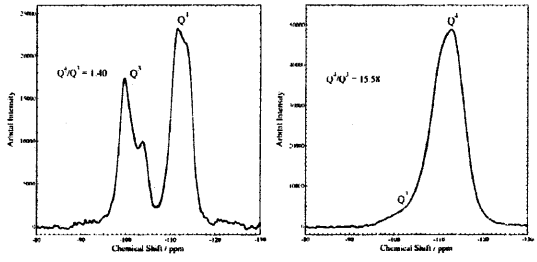


図2 層状珪酸塩PLS-1（左）とゼオライトCDS-1（右）の^{29}Si-MAS NMRスペクトル

3.2 ゼオライト化過程の検討

3.2.1 ^{29}Si-MAS NMR

PLS-1では−113 ppmにQ^{4}シグナルと，−102 ppmにQ^{3}シグナルが観測された（図2左）ことから，Open-Frameworkであることが局所構造からも判る。一方，ゼオライト化した後では若干のQ^{3}成分と−112 ppmにQ^{4}シグナルが見られ（図2右），構造が閉じたことを示唆している。よって，PLS-1のシリケートレイヤーの表面に分布するシラノール基が真空加熱処理により互いに脱水重縮合することによりゼオライト化が進行したものと理解できる。僅かなQ^{3}シグナルは，縮合が不完全な部分に由来するものと，結晶

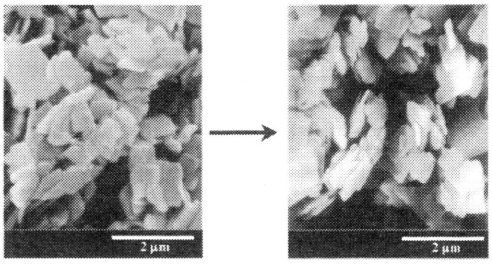


図3　層状珪酸塩PLS-1（左）とゼオライトCDS-1（右）のSEM写真

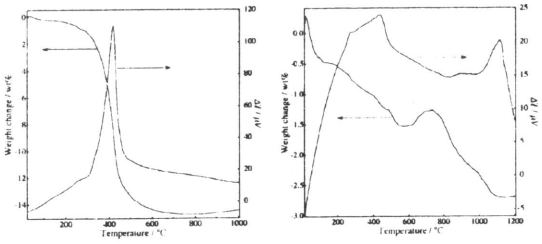


図4　層状珪酸塩PLS-1（左）とゼオライトCDS-1（右）のTG-DTA曲線

子サイズが非常に小さく外表面の割合が高いことから（図3），末端シラノール基に由来するものの二つが考えられる。また両者ともスペクトルがブロードであることから，局所的な対称性は結晶性の良いゼオライト系に比べ歪んでいると見なすことが出来る。

3.2.2　SEM観察

PLS-1のモルフォロジーは図3に示すような，大きさ1.0×1.0×0.5 μm程度の鱗片状であった。これをゼオライト化したCDS-1では，モルフォロジーの変化が全く見られなかった。従って，この構造相転移が原子レベルでのトポタクティックなものであることが示唆される。また各結晶子が重なりながら粒子間に空隙を作っていることから，CDS-1固有のミクロ孔以外に2次構造としての空隙が形成されることが予想される。実際にガス吸着データからもそれを示唆する結果が得られている。

3.2.3　熱分析

PLS-1では420℃にTMAOHに起因する発熱ピークがみられ，重量変化は約14 %であった（図4左）。これは図1で示したゼオライト化する転移点と一致しており，TMAOHの分解とともに脱水重縮合が進行していることがわかった。また200℃までの重量減少は

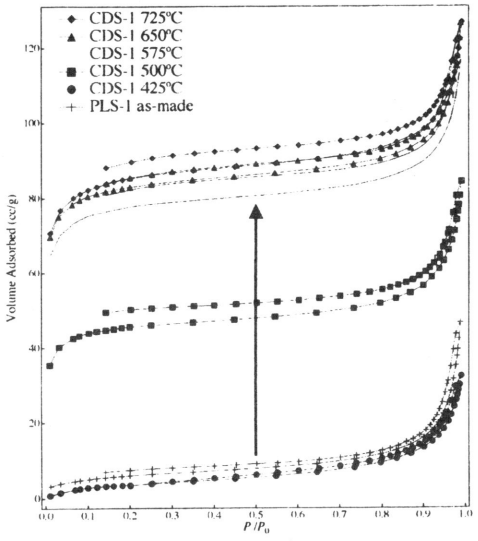


図5　層状珪酸塩PLS-1およびその脱水重縮合過程におけるN_2吸着量の変化

非常に少なく，吸着水は層間にほとんど存在しない。一方，CDS-1では大きな重量減少は見られなかったことから（図4右），高シリカゼオライトで観察される疎水的な性質をCDS-1も有していることが明らかとなった。また，CDS-1の耐熱性は脱水重縮合の条件つまり加熱温度や真空度によって変化するが，現状では1000℃程度であり，1200℃以上ではcristobaliteに変化する。

3.2.4　吸着

N_2吸着の結果を図5に示す。425℃近辺ではまだ細孔が完全に形成されておらず，またTMAOHが残存しており細孔を塞いでいるため吸着能は低い。500℃以上になると細孔容積が大幅に増加しI型の吸着等温曲線が得られ，完全なゼオライトに変化する。先にも述べたが，粒子間空隙の存在がみられ$P/P_0=1$付近で吸着量が増加している。しかも，ゼオライト化後もこの傾向が変わっていないことから，粒子間空隙が相転移後もそのまま保持されていると考えられる。次にAr吸着等温曲線からミクロ孔の解析を行った。多点BET法による比表面積は310 m^2/g，全細孔容積はSF法[26]から$P/P_0=0.996$において0.6 ml/gと見積もられた。またシリンダー構造を母関数とするNLDFT（Non-Local Density Functional Theory）法[27]による解析からミクロ孔の平均細孔径は4.83 Åと見積もられた。既知のゼオライトの構造との比較から，ケイ素8

表1 PLS-1およびCDS-1の結晶学データ

Compound name	PLS-1	CDS-1
Chemical formula	$Si_{18}O_{34}(OH)_4K_{1.3}\cdot 1.7\{(CH_3)_4NOH\}$	$Si_{36}O_{72}$
F_W	662.7	1080
Space group	$P2_1/m$ (No.11)	*Pnma* (No.62)
a /Å	10.5710(5)	18.355(3)
b /Å	14.0064(3)	13.779(2)
c /Å	7.4220(2)	7.3674(6)
β /Å	98.014(4)°	
Unit-cell volume /Å^3	1088.21(7)	1863.3(4)
Wavelength λ /Å	1.540598 (Cu Kα_1)	1.540598 (Cu Kα_1)
Specimen	flat-plate (rotation of 10 rpm)	capillary 0.7 ϕ (rotation of 20 rpm)
Rietveld analyses		
R_{wp}	0.0862	0.0354
R_B	0.0213	0.0284
R_F	0.0142	0.0417
R_e	0.0308	0.0476

員環からなる細孔が形成されていると示唆された。

3.3 PLS-1およびCDS-1の結晶構造

高分解能XRDデータからPLS-1の指数付けを行ったところ，単斜晶系の格子定数が定まった（表1）。また直接法解析から骨格構造が図6で示される骨格トポロジーであることが判明した。ケイ素5員環のみからなる骨格密度の高い構造からなり，そのトポロジーはFER型ゼオライトと部分的に一致することが明らかになった。よく見るとシリケート層がブロック重縮合することで，層間に新しい細孔の形成が予想できる。リートベルト解析を行い構造の精密化を行うとともに，MEM解析によりTMAOHの分布などを推定しモデルを改良した結果，最終的な構造モデルを得ることができた。

一方，CDS-1は斜方晶系の結晶系で格子定数（表1）と消滅則が定まり，可能な空間群は*Pnma, Pbcm, Pnnm, Cmcm* の四つに絞り込まれた。直接法解析が失敗したことから改めて格子定数がFER型のそれと似ていることに着目し，PLS-1のシリケートレイヤーをパーツとして操作して微細孔構造が作れないかをMD法によりシミュレーションしてみたところ新規な骨格トポロジーが導き出された。図7にPLS-1のゼオライト化の過程における構造変化を示す。0.2 ps後には新しい結合が層間に作られ，また0.5 ps後には構造歪みが緩和され始めるという結果が得られた。MDシミュレーション後の平均格子定数は$a=21.63$ Å，$b=15.09$ Å，$c=16.09$ Å，$\alpha=90.00°$，$\beta=111.81°$，$\gamma=90.24°$ となり二つのシリケート層が含まれたモデルとなった。この計算により［100］方向に個々のシリケート層をスライドさせ，互いの層が重縮合することによってゼオライト化が可能であることが判明した。

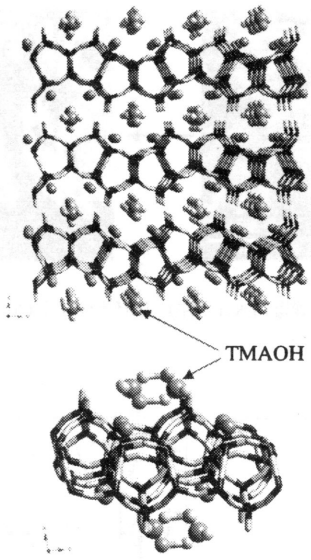


図6 PLS-1の結晶構造モデル；下：ユニットセルをb軸方向から表示したもの

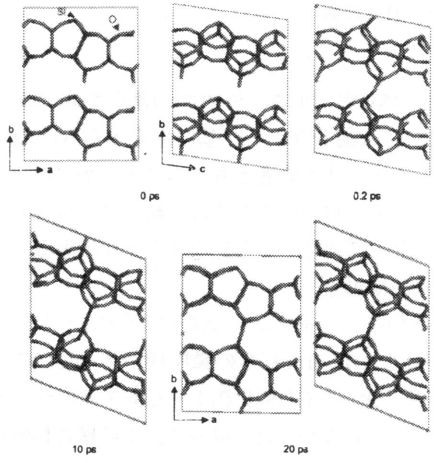


図7 MD計算によるPLS-1の脱水重縮合過程のシミュレーション図

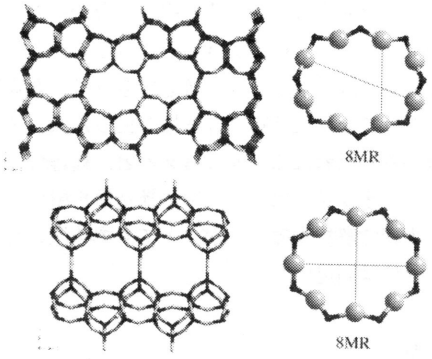


図8　CDS-1の結晶構造モデル；左上：c軸方向から，左下：b軸方向から，右：それぞれの方向から見たケイ素8員環の形状と細孔径

ここで格子定数をよく見るとαとγがほぼ90°に近いことから，単斜晶系の空間群に変換できることがすぐに示唆され，空間群を$P1$から$P2_1/m$と変換することで最初の構造モデルを得た。次に，対称操作を行って斜方晶系モデルを探索し，三つの空間群（*Pnma*, *Pbcm*, *Pnnm*）に対応する候補モデルを作成した。さらに類似した構造を有する層状珪酸塩MCM-47[10]と同じ空間群*Cmcm*を用いても，候補モデルの作成に成功した。

この四つの候補モデルをリートベルト解析で評価したところ，*Pnma*を採用したものがR-因子は最も低い値を示し，Si-O原子間距離やO-Si-Oの結合角の歪みが最も少ない結果となった（図8）。期待（予測）通り，ケイ素8員環からなる2次元チャネル型の細孔が新たに形成されていた。また細孔中にKイオンやTMAOHの残留物などの存在は確認できなかった。Kイオンについては恐らく，脱水重縮合で骨格電荷が中和されたため，結晶の表面に出てしまったものとも思われる。MEMにより求めた原子の電子密度分布図（図9）からも，骨格構造のみが鮮明に映し出され，細孔内には何ら電子密度が確認されない。このことから大気中においても疎水性になっている様子が十分理解できる。よく観察すると，Si-O-Si結合におけるO原子の電子密度が結合方向と垂直な方向に拡がっていることがわかる。これはこの結合が典型的な共有結合状態であることを示している。最終的にそれぞれのリートベルト解析からは，構造因子に基づく信頼度因子R_Fは充分に低い値が得られ（表1），図10に

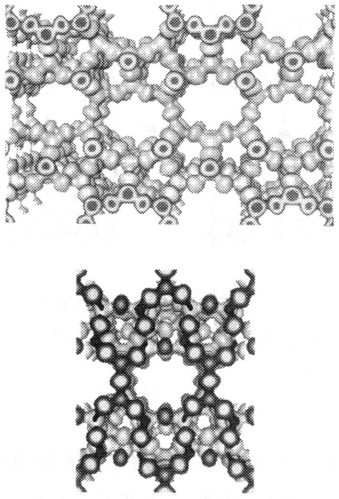


図9　CDS-1の電子密度分布：等高面0.7 e/Å^3；上：c軸方向から，下：b軸方向から

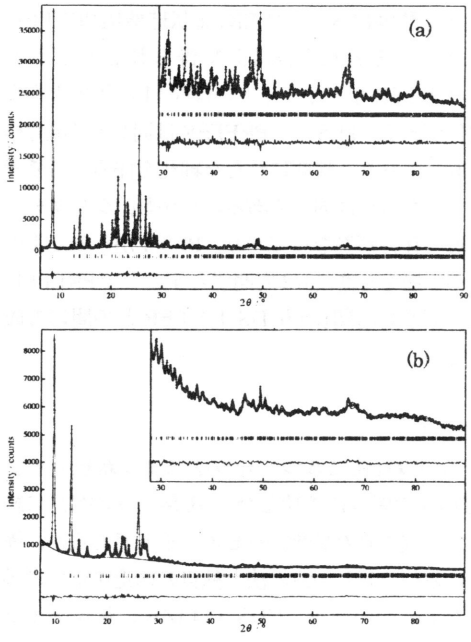


図10 リートベルト解析結果のパターン；(a)：PLS-1, (b)：CDS-1

示すようにモデルに基づく計算値と観測値が非常に良くあっている結果が得られた。平均の結合距離lと結合角ϕについて計算したところ，l(Si-O)＝1.581 Å, ϕ(O-Si-O)＝109.47°となり，平均的には骨格ジオメトリーは歪んでいない。酸素のイオン半径を1.35 Åと

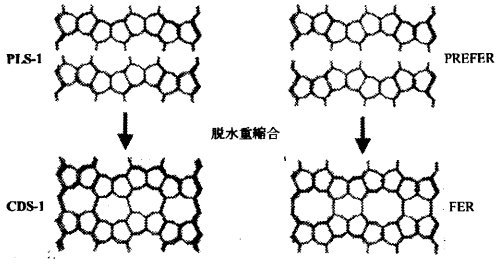


図11 ナノパーツとしてのPLS-1とPREFER，それを脱水重縮合して得られるCDO型とFER型ゼオライトの構造類似性

仮定し構造パラメーターから細孔径を見積もったところ，最大で4.7 Åとなり Ar吸着からの結果（4.83 Å）に良く一致した。

3.4 構造の類似性

層状珪酸塩PLS-1と既知の層状珪酸塩PREFERおよびそれらを脱水重縮合して得られるゼオライトCDS-1とFER型ゼオライトには図11に示すような相関関係がある。PLS-1とPREFERは同じ5員環骨格構造を有しており，層間に新たな細孔を作ることでゼオライトになる点は同一である。しかし，シリケート層の積層の仕方が異なっており，PLS-1からみて下のシリケート層を*b*軸に1/2周期ずらすことでPREFERになる。同じ対応関係がCDS-1とFERとの間にも成り立っている。

4. まとめ

新しい設計法に基づく合成法により新規ゼオライトCDS-1の開発に成功した。GUS-1（GON）に続く国内で合成された2例目のゼオライトであるが，構造予測に基づく新しい設計法と独自の構造決定では国内初となる。つい最近，CDS-1はIZAに新規ゼオライトとして認められ，“CDO”というFramework Type Code（FTC）がつけられた。

当然ながら，これまでに類似な化合物の報告があるものの，従来の一段水熱法ではCDS-1は合成されていない。結晶性，局所構造の歪み，結晶子の大きさなどの観点から，CDOのトポロジーはゾル・ゲル中では形成されにくいものと思われる。つまり化学的な手法ではなく，真空下での加熱による物理的な方法で強制的に脱水重縮合させたためではないかと考えている。本手法を使えば，これまで得られなかったトポロジーのゼオライトが構築できるのではないかと強く期待している。設計手法として確立できれば，新規構造の開発だけでなく天然層状珪酸塩を使った低コスト化にも繋がると思われる。そう考えると，複雑怪奇な構造であるゼオライトは，計算屋や構造解析屋にとって計算も大変で解析も難しいが，とても興味深いものであることには間違いない。

謝　辞

本研究を進めるに当たって，以下の方々のご協力を賜りましたことを感謝申し上げます。秋山義勝（アマシャムファルマシアバイオテク；現東京女子医科大），横山敏郎（産総研），川合章子（産総研），水上富士夫（産総研），小平哲也（産総研），佐野庸治（北陸先端大），小村賢一（岐阜大），ユアサアイオニクス（株）（敬称略）。本研究はNEDO平成15年度産業技術研究助成事業の支援を受けて行われました。

文　献

1) H. Ichihashi and M. Kitamura, *Catal. Today*, **73**, 23 (2002).
2) S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. Pál-Borbély, R. M. Mihályi, and H. Beyer, *Adv. Mater.*, **8-9**, 759 (1996).
3) M. Salou, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, P. Nair, K. Maeda, and S. Niwa, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2125 (1998).
4) T. Ikeda, Y. Akiyama, F. Izumi, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and T. Kodaira, *Chem. Mater.*, **13**, 1286 (2001).
5) Y. Kiyozumi, F. Mizukami, A. Akiyama, T. Ikeda, and T. Nishide, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135H**, 191 (2001).
6) L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougenel, J. L. Guth, and B. Marler, *Microporous Mater.*, **6**, 259 (1996).
7) L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougenel, J. L. Guth, and B. Marler, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1949 (1997).
8) R. Millini, G. Perego, W. O. Parker, Jr., G. Bellussi, and L. Carluccio, *Microporous Mater.*, **4**, 221 (1995).
9) B. Marler, N. Ströter, and H. Gies, Recent Research Reports of the 14th International Zeolite Conference., p.15 (2004).
10) A. Burton, R. J. Accardi, R. F. Lobo, M. Falcioni, and M. W. Deem, *Chem. Mater.*, **12**, 2936 (2000).
11) T. Ikeda, Y. Oumi, Y. Akiyama, A. Kawai, and F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4892 (2004).
12) C. Dong, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 838 (1999).

13) P.-E. Werner, *Z. Kristallogr*, **120**, 375 (1964).
14) A. Boultif and D. Louer, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 987 (1991).
15) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).
16) A. Le Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull*, **23**, 447 (1988).
17) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, and R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr*, **32**, 339 (1999).
18) F. Izumi and R. A. Dilanian, *Recent Research Developments in Physics, Vol. 3, Part II*, Transworld Research Network, Trivandrum, p.699 (2002).
19) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, and T. Ida, *Powder Diffraction* (Ed.; S. P. Sen Gupta) Allied Publ., New Delhi, p.24 (1998).
20) K. Kawamura, *Moleucular Dynamics Simulations*, (Ed. K. Kawamura) Springer, Verlag (1990).
21) Y. Oumi, H. Yamano, M. Kubo, R. Vetrivel, and A. Miyamoto, *Catal. Today*, **23**, 417 (1995).
22) P. P. Ewald, *Ann. Phys*, **64**, 253 (1921).
23) L. Verlet, *Phys. Rev.*, **98**, 159 (1967).
24) Cerius2 Tutorials, Materials Science, Molecular Simulations Inc., San Diego (1997).
25) R. Miura, H. Yamano, R. Yamauchi, M. Katagiri, M. Kubo, R. Vetrivel, and A. Miyamoto, *Catal. Today*, **23**, 409 (1995).
26) A. Saito and H. C. Filey, *AIChE Journal*, **37**, 429 (1991).
27) R. Evans, *J. Phys. Cond. Matter.*, **2**, 8989 (1990).

Synthesis and Crystal Structure of Novel Zeolite CDS-1 using a Layered Silicate as a Topotactic Precursor

Takuji Ikeda and Yasunori Oumi
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology

Recently, we successfully synthesized novel high-silica zeolite CDS-1 by topotactic conversion from a new three-dimensional layered silicate PLS-1. PLS-1 is obtained by hydrothermal synthesis with SiO_2-KOH-tetramethylammonium hydroxide-1,4-dioxane-H_2O system. Crystal structure of PLS-1 was determined by ab-initio technique using conventional X-ray powder diffraction data. Crystal system, lattice parameters and chemical composition of PLS-1 are monoclinic phase with space group of $P2_1/m$ and of $a=10.5710(5)$ Å, $b=14.0064(3)$ Å, $c=7.4220(2)$ Å, $\beta=98.014(4)^\circ$ and $Si_{18}O_{34}(OH)_4K_{1.3}\cdot 1.7\{(CH_3)_4NOH\}$, respectively. Framework of PLS-1 composed of all 5-MR is consistent with a part of ferrierite framework. We estimated that new zeolite CDS-1 could be formed by a topotactic dehydration-condensation between the layers of a new silicate with a layer structure consisting of face sharing of pentagonal cylinders, and so available microporous structures were simulated and designed by a molecular dynamics calculation. Experimentally, CDS-1 could be obtained by complete block dehydration-condensation of PLS-1 powder under evacuated conditions. Crystal structure of CDS-1 was determined by the Rietveld refinement based on simulated models. Space group and lattice constants were *Pnma* and $a=18.355(3)$ Å, $b=13.779(2)$ Å and $c=7.3674(6)$ Å, respectively. CDS-1 has a novel topology with two 8-MR straight channels between pentagonal-cylinder layered blocks. Here, the novel high-silica zeolite CDS-1(type CDO) is reviewed.

Keywords: zeolite, layered silicate, powder diffraction, *ab-initio* analysis, MD simulation and topotactic dehydration-condensation

新企画

【ゼオゼオ 第1回】

高石哲男先生に聞く

シリーズ・ゼオゼオ第1回は，長年，ゼオライト研究に携わってこられた高石哲男先生にお聞きしたゼオライト研究の黎明期におけるいくつかのお話を紹介します。先生は豊橋技術科学大学を退官された後も，葉山のご自宅でゼオライトのAlの分布に関する研究を精力的に進められています。その詳細はゼオライトVol.19, No.2（1999）の「私のゼオライト研究遍歴」で解説していただきました。今回は先生がゼオライト研究に携わった契機，Barrer先生との出会い，ゼオライト研究において大切なことなどについてお伺いしました。(Q：質問，T：高石先生のお話)

Q：先生の経歴についてお聞かせ願います。

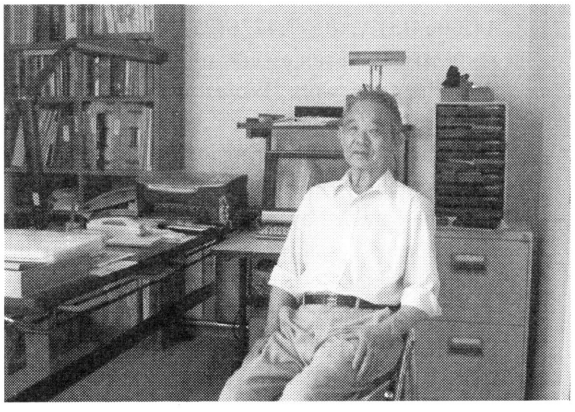
T：最初に勤務したのは北海道大学の触媒研究センター。この時はゼオライトとは関係なかった。たまたま立教大学に原子力研究所を設立するのに人材が必要ということで立教大学へ移った。原研で行った最初の仕事は原子炉を設置するための場所探しや地元議員，地元住民への説明（というか説得）。約2年間はそのために奮闘した。葉山に居を移したのもこの時。

Q：なぜ立教大学に原研が出来たのですか？

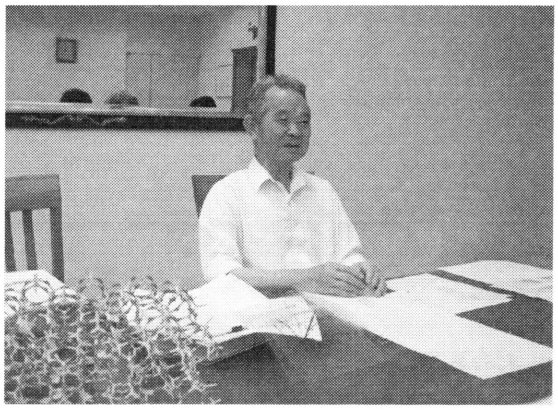
T：アメリカのキリスト教会（聖公会：エピスコバルチャーチ）が，原爆の被害を受けた日本はかわいそうだから原子力の平和利用が出来るように原子炉の研究施設を寄付してくれるという問いかけがあり，立教大学が手を上げたのがきっかけと聞いている。

Q：なぜ，原研でゼオライトなのですか？

T：とにかく原子炉の設置に奔走したので，原子炉の建設が決まってからは自由に研究させてもらえるようにお願いした。北大時代は触媒研究センターに勤務していた。触媒をやるには吸着が必要，吸着をやるにはクリーン状態（真空）が必要。しかし，真空技術はお金がかかる。そこで常圧でクリーン技術となるゼオライトにたどりついた。当時，世の中では半導体工業に用いるケイ素の精製が課題であった。具体的にはSiH_4中の不純物であるPH_3の除去が課題であった。共同研究先の小松電子の技術者から吸着分離による精製を提案され，ゼオライトによる吸着分離を試みた。しかし，モレキュラーシーブ3A，4Aでは両者とも吸着せず，5Aでは両者を吸着してしまう。このとき市販の4Aからイオン交換により作った$(K_4Zn_4)(AlO_2 \cdot SiO_2)_{12}$が望みどおりの機能を発揮することを見出した。結果として1 ppmのPH_3を含むSiH_4を－25℃でカラムに通すとPH_3濃度は10^{-12}（モル比）となりtwelve-nineのSiH_4を得ることが出来た。詳しいことは現在化学1979年9月号32～37頁をご覧いただきたい。この成果はスイスで行われた3rd IZCのRecent Research Reportで発表した。当時エレクトロニクスの分野で高純度技術が重要ということは一般的ではなく，先進的な発表であったといえる。この発表に興味を持っていただいたのを契機にBarrer先生との交流が始まった。ゼオライト研究を進めようと決心したのはこの時である。



自室のデスクにて



Al分布に関する研究を説明されているところ

Q：Barrer先生について教えていただけますか？

T：Barrer先生が1938年頃に最初にゼオライトによるガス分離の研究を始めた。当時，イギリスはドイツと戦争をしていて，戦時研究として燃料のオクタン価を上げるためにゼオライトを用いて精製を行ったのがきっかけと聞いている。実戦ではイギリスの戦闘機「スピットファイアー」がドイツの戦闘機「メッサーシュミット」を撃ち落して，ドイツの本土上陸を阻むという結果であった。これはゼオライトによる燃料オクタン価向上の成果かもしれない(本当かどうか定かではない)。戦後，Barrer先生は天然ゼオライトによるガス分離には限界を感じ，合成ゼオライトの研究をはじめられた。

Barrer先生は固体中のガス拡散が専門で，ゼオライトを扱ったのは戦時研究に携わったのが契機。一昨年，金沢の研究発表会の際に特別講演をお願いしたLees先生はBarrer先生の拡散部門のお弟子さん。Barrer先生は材料を合成したら基礎物性を取るのが常識というお考えの方。最近のゼオライト合成研究に見られるような，新しい構造であれば何でもどんどん合成するだけという傾向には苦言を呈しておられた。

Q：ゼオライト研究にとって大事な点についてお伺いしたいのですが？

T：本当にサイエンスの好きな人は時間をかけてでも取り組むはずである。サイエンスの原点は疑うことであり，それがないと一人前とはいえない。最近多く見られるシミュレーションを用いた研究は，データにあわせてパラメーターを決めているので，それでは真実はわからないだろう。X線による構造解析も，AlとSiを分離できないので，あくまでもバーチャルな構造を解析していると認識して進める必要がある。

Q：ゼオライト構造模型は先生が最初に作られたとお聞きしていますが？

T：化学結合模型は最初に日ノ本合成の人が考案した。その模型はたまたま来日していたPauling氏にほめられたことから本格的な製作が始まった。ゼオライト模型は私がリクエストして日ノ本合成に作ってもらった（紀伊国屋から販売)。これはリジッドな骨格構造となっているが，それは間違えた構造が出来ない点で優れている。多くの人が使っているマカロニチューブタイプで作ると，間違った構造模型も簡単に作れるので注意してほしい。若い人は，まず手を動かして研究すること。間違った構造は出来ないことを体験してほしい。

Q：最後になりますが，現在のAlの分布に関する研究の重要性について簡単に教えてください。

T：ゼオライトの触媒反応を考えるとき，どの位置のプロトンが反応に関与しているのか考察する必要がある。そのゼオライトに何種類のプロトンがあり，それがどの位置（空間）に存在しているかがわからなくては，触媒反応の考察にならない。その辺もゼオライト模型を使って考察すれば一目瞭然です。

先生は，最近ご自宅近くの介護付施設に引っ越されましたが，ご自身のデスクにはLANで接続されたコンピューターを備え，日夜ゼオライトの構造研究を進められています。いつまでもお元気でゼオライトの研究成果をご教示いただきたいと願っております。

（訪問者：山崎淳司，里川重夫）

※ シリーズ・ゼオゼオはゼオライトに関連する様々な情報をお届けする新企画です。会員の皆様からのリクエストや投稿も募集いたします。詳しくは編集委員にお問い合わせください。

平成16・17年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成16・17年度新旧合同理事会，総会，講演会および懇親会が，平成17年1月19日に東京都千代田区一ツ橋の学術総合センターにて開催された。

平成16・17年度新旧合同理事会

平成16年度理事および平成17年度理事候補者による合同理事会が開催され，以下の議案が審議された。

1. 平成16年度事業報告
   佐野企画委員長より別掲の事業について報告があり，承認された。
2. 平成16年度会計報告
   丹羽会長より別掲の本会および国際交流基金の決算について報告があり，承認された。一部の事業で収支報告の遅れや事業別剰余金繰越等を実施したことから決算上実績ゼロという数字があるが，次年度からはこのような決算にならないように収支報告を徹底するようにとの説明があった。瀬川監事より決算内容の確認の報告がされた。
3. 平成16年度編集委員会報告
   里川編集委員会幹事よりゼオライトニュースレターの出版状況等の報告があり，承認された。
4. 平成17年度役員改選
   役員推薦委員会の報告に基づき，別掲の平成17年度役員候補者および各担当予定を承認し，総会に諮ることとした。
5. ゼオライト学会会則改正
   昨年の理事会決定に従い，平成17年度は個人会費，学生会費の値上げを実施するための会則変更の審議を行った。その結果，個人会費は年額5,000円，学生会費は年額2,000円が妥当という結論に至り，本案で総会に諮ることとした。
6. 平成17年度事業計画ならびに予算
   丹羽会長より別掲の本会および国際交流基金の予算案について報告があり，承認された。

平成17年度総会

平成16年度事業報告

1. 総会講演会　平成16年1月28日（水），山本伸司（日産自動車）「HC吸着型三元触媒を用いたガソリンエンジン排ガスの後処理技術の概要と課題」，遠藤守信（信州大）「触媒CVD法によるカーボンナノチューブの大量生成と応用」
2. 第12回ゼオライト夏の学校　平成16年6月24日（木）～6月26日（土），草津セミナーハウス（関東甲信越地区国立大学共同利用施設），参加人数55名（一般 17名，学生 30名，講師 6名，世話人 2名），世話人：小平哲也（産総研），前田和之（農工大）
3. 講習会「多孔性物質の吸着による構造解析」平成16年9月10日（金），ユアサアイオニクス本社（高槻市），参加人数 8名（一般），世話人：吉武英昭（横浜国大），山崎誠志（静岡理工大）
4. ゼオライトフォーラム：来年度に延期
5. 第20回ゼオライト研究発表会　平成16年11月30日（火）～12月1日（水），タワーホール船堀（江戸川区），参加人数 234名（正会員 129人，学生会員 83人，非会員 22人），世話人：大久保達也（東大院），松方正彦（早大理工），前田和之（農工大），小倉　賢（東大院），近江靖則（北陸先端大），特別講演：Mou Chung-Yuan（国立台湾大）「Mesoporous Silica: Synthesis and Applications」，寺崎　治（ストックホルム大）「Trough the EM」

平成16年度ゼオライト学会決算

収　入（単位　円）	実績	予算	差引
法人会員会費	3,799,370	4,100,000	△300,630
個人会員費	781,000	900,000	△119,000
学生会員会費	5,000	8,000	△3,000
預金利息	29	100	△71
雑収入	99,970	150,000	△50,030
前年度繰越金	1,028,634	1,028,634	0
合　計	5,714,003	6,186,734	△472,731

支　出（単位　円）			
ニュースレター編集発行費	2,567,328	2,800,000	△232,672
総会開催費	223,500	250,000	△26,500
講習会経費	0	200,000	△200,000
研究発表会経費	200,000	400,000	△200,000
ゼオライトフォーラム経費	0	200,000	△200,000
サマースクール経費	0	250,000	△250,000
事務局経費	531,774	600,000	△68,226
事務機器購入経費	172,695	200,000	△27,305
交通通信費	362,925	500,000	△137,075
理事会経費	296,057	350,000	△53,943
編集委員会経費	64,115	100,000	△35,885
企画委員会経費	9,000	100,000	△91,000
雑支出	154,780	0	154,780
国際交流基金	500,000	0	500,000
予備費	0	236,734	△236,734
合　計	5,082,174	6,186,734	△1,104,560
次年度繰越金		631,829	

差引は実績から予算を引いたもの。

平成16年度国際交流基金決算

収　入（単位　円）	
前年度繰越金	16,267,117
預金利息等	10,926
ゼオライト学会から	500,000
合　計	16,778,043
支　出（単位　円）	
ZMPC事務局へ	1,000,000
合　計	1,000,000
次年度繰越金	15,778,043

平成17年度役員

（敬称略）

会　長　丹羽　幹（鳥取大）
副会長　辰巳　敬（横浜国大）
　　猪俣　誠（日揮）*
理　事　水上富士夫（産総研）「編集委員長」
　　松方　正彦（早稲田大）「企画委員長」*
　　大久保達也（東大）「庶務」
　　里川　重夫（東京ガス）「編集」
　　武脇　隆彦（三菱化学）「庶務」
　　高橋　収（出光興産）「財務」
　　福岡　淳（北大）「企画」
　　渕上　循（触媒化成工業）「財務」*
　　松本　明彦（豊橋技科大）「企画」
　　伊藤　宏行（エヌ・イー ケムキャット）「企画」
　　窪田　好浩（横浜国大）「企画」*
　　藤川　貴志（コスモ石油）「企画」*
　　岡本　昌樹（東工大）「編集」*
　　山崎　誠志（静岡理工大）「企画」
　　北村　勝（住友化学）「庶務」*
　　岡田　佳巳（千代田化工）「企画」
監　事　板橋　慶治（東ソー）*
　　瀬川　幸一（上智大）

*印　新任

平成17年度事業計画

1. 総会講演会
会　期：平成17年1月19日（水）
場　所：学術情報センター
講演者：加藤隆史（東大）「無機／有機複合材料の構築：バイオミネラリゼーションに倣いそれを超える」，宮田浩克（キャノン）「メソポーラスシリカ薄膜の細孔配向制御」

2. 講習会「FE-SEMによる多孔体の観察」
会　期：平成17年6月21日（火）
場　所：（株）日立サイエンスシステムズ 那珂カスタマーセンター サイエンスラボラトリ，〒312-0057 茨城県ひたちなか市石川町11番地1
世話人：福岡　淳（北大触セ）

3. 第13回ゼオライト夏の学校
会　期：平成17年7月20日（水）～22日（金）
場　所：佐島マリーナ，〒240-0103 神奈川県横須賀市佐島
世話人：野村淳子（東工大資源研），丹羽勇介（日産自動車）

4. ゼオライトフォーラム
会　期：平成17年9月5日（月）
場　所：未定
世話人：前田和之（農工大），窪田好浩（横浜国大）

5. 第21回ゼオライト研究発表会
会　期：平成17年11月21日（月），22日（火）
場　所：豊橋商工会議所，〒440-8508 豊橋市花田町石塚42-1，TEL. 0532-53-7211，FAX. 0532-53-7210
世話人：堤　和男（豊橋技科大），松本明彦（豊橋技科大）

平成17年度予算

収　入（単位　円）	
法人会員会費	4,000,000
個人会員会費	1,500,000
学生会員会費	40,000
預金利息	100
雑収入	150,000
前年度繰越金	631,829
合　計	6,321,929

支　出（単位　円）	
ニュースレター編集発行費	2,800,000
総会開催費	250,000
講習会経費	200,000
研究発表会経費	400,000
ゼオライトフォーラム経費	200,000
サマースクール経費	250,000
事務局経費	600,000
交通通信費	500,000
理事会経費	350,000
編集委員会経費	100,000
企画委員会経費	100,000
国際交流基金	0
予備費	571,929
合　計	6,321,929

平成17年度国際交流基金予算

収　入（単位　円）	
前年度繰越金	15,778,043
ゼオライト学会より	500,000
預金利息等	30,000
合　計	16,308,043

支　出（単位　円）	
雑費	3,000
ZMPC2006事務局へ	1,000,000
次年度繰越金	15,305,043
合　計	16,308,043

ゼオライト学会会則

(1984年1月11日制定，2005年1月19日改訂)

(名称)

第1条　本会は，ゼオライト学会（英文名：Japan Association of Zeolite，略称JAZ）という。

(目的)

第2条　本会は，天然および合成ゼオライト（ゼオライト類似の結晶性鉱物，モレキュラーシーブ等を含む）に関する基礎研究および利用技術の一層の発展を図るため，その研究開発に携わるものが一堂に集まり，情報や意見の交換を通じて相互に交流する機会を作ることを目的とする。

(事業)

第3条　本会は，前条の目的を達成するため，次の事業を行なう。

(1) 研究発表会，講演会，国際シンポジウム，見学会等の開催

(2) ニュースレターの発行

(3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

第4条　本会に，役員として会長，副会長2名，理事若干名および監事2名を置く。

2. 役員の任期は2年とする。ただし，再任を妨げない。

(総会)

第5条　総会は少なくとも年1回これを開催し，事業報告，決算，事業計画，予算，会則の変更等重要事項を決定するとともに，役員の選任を行なう。

(役員の選任および職務)

第6条　役員は，理事会が委嘱した推薦委員会の推薦に基づき，総会において選任するものとする。

2. 会長は，本会を代表し，会の運営に当たる。

3. 副会長は，会長の職務を補佐，代行する。

4. 理事は，会長を補佐し，本会の運営（企画，庶務，財務，編集など）を分掌する。

5. 監事は，本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

第7条　本会に理事会を置く。理事会は，会長，副会長および理事をもって構成する。

2. 会長は，必要と認めた場合，理事会を開催することができる。

3. 理事会は，本会の運営に関する大綱を検討し，その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条　本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は，本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし，再任を妨げない。

第9条　本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は，ニュースレターの編集および刊行を担当する。

3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし，再任を妨げない。

(会員)

第10条　会員は，本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は，氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は，代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

名誉会員は，ゼオライトの基礎研究，利用技術または本会の発展に特に功績があり，理事会において承認された者とする。

(会計)

第11条　本会の経費は，会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費　1. 個人会員

一般	年額		5,000円
(学生)	年額		2,000円
2. 法人会員	年額	1口	100,000円

2. 本会の事業年度は，毎年1月1日に始まり，12月31日に終わる。

(事務局)

第12条　本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒680-8552　鳥取県鳥取市湖山町南4-101
鳥取大学工学部物質工学科 丹羽研究室 内
Fax: 0857-31-5256
E-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp

この会則は，昭和59年1月11日より施行する。

改訂　昭和63年1月20日

改訂　平成 2年1月18日

改訂　平成 9年1月24日

改訂　平成10年4月1日

改訂　平成17年1月19日

《レポート》

第20回ゼオライト研究発表会報告

東京農工大学大学院工学系　前田和之

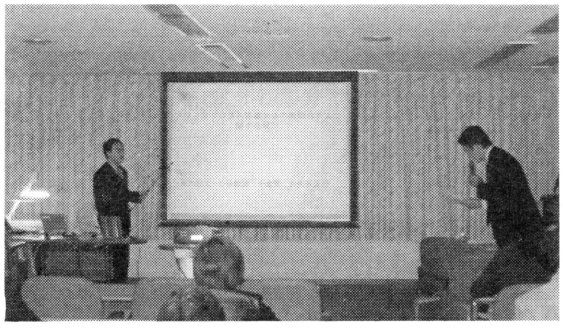
今回のゼオライト研究発表会は，平成16年11月30日（火）及び12月1日（水）の両日にわたり東京都江戸川区のタワーホール船堀にて行われた。実行委員の一人として研究発表会の運営に携わったのでその報告をさせて頂く。

研究発表は一般講演，総合講演を合わせ95件で，例年通り3会場で行われた。最近の傾向ではあるが，今回もメソポーラスシリカ関連の発表が非常に多く，高い関心を集めていた。一方でゼオライト合成の分野でも，新物質の合成や新規フレームワークの構造解析など新しい息吹が感じられた。また，無機有機ハイブリッドも重要なキーワードになってきたようである。多くの講演では活発なディスカッションが行われていたが，満員の聴衆の大会場ではかえって質疑の盛り上がりに欠いたところもあり残念である。

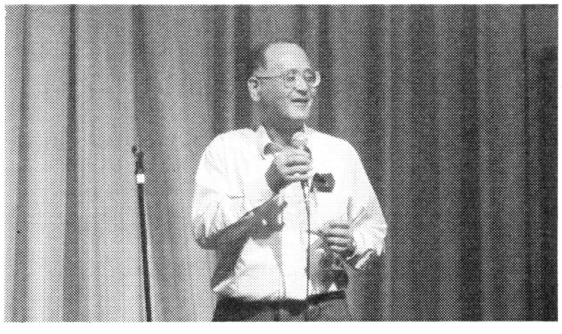
特別講演は，同時期に日本に滞在予定のあった国立台湾大学のC.-Y. Mou先生とストックホルム大学の寺崎治先生にお願いすることができた。最初のMou先生の講演では，“Mesoporous Silica: Synthesis and Applications”と題し，メソポーラスシリカの合成から応用までアクティブな研究を紹介して頂いた。特に，メソポーラスシリカの応用展開では，話題はナノ合金粒子，触媒から細胞標識まで多岐に渡り，研究対象の広さが印象に残った。また，日本語で講演を聞くことのできる機会が貴重になってしまった寺崎先生であるが，今回は“Structural Study of Mesoporous Crystals through EM”と題してメソポーラスシリカの構造解析について御講演頂いた。いつもながらの美しい電子顕微鏡像にも感嘆しきりであったが，電子線結晶学による実空間での構造決定やメソ孔の壁厚決定の試み等，構造決定手法としての電子顕微鏡の可能性の奥深さに改めて感心させられた。

これまで東京での研究発表会は早稲田大学や上智大学といった都心の会場で行われてきたが，今回はやや都心から離れた会場であった。アンケートによると，遠くて不便だったという声もあるものの，アクセスが良かった（都営地下鉄新宿線船堀駅前）という意見も多かった。会場が狭かったという意見が少なくなく，今後の検討課題である。今回は，発表者各自で発表用のノートPCを用意してもらうこととし，PCを使用しない講演者のためにOHC（オーバーヘッドカメラ）を各会場に用意したが，計4件でしか使用されなかった。また，講演4件毎に休憩時間を挟み，その間にPCの接続・動作確認を行ってもらい，講演前に切替機で切り替える方式をとった。発表直前にPCがフリーズするなどのトラブルが数件あったものの，発表者及び会場係の学生の協力によってスケジュール通りの進行ができた。PCを利用した発表がほぼ定着したと言えるので，そろそろ発表方式を確立したいところである。

研究発表会には234名と多数の参加を頂いた。また同じ会場内で行われた懇親会には事前の予想を上回る98人もの参加があった。この場をお借りして，研究発表会の参加者及び運営に御協力頂いた皆様に深く感謝致します。



一般講演の様子



懇親会で挨拶される寺崎先生

お知らせ

第13回ゼオライト夏の学校

本年で第13回目となるゼオライト夏の学校を下記要領にて企画いたしました。今回も，ゼオライト及びその類縁化合物を対象とした最先端の研究を行っておられる先生方により，基礎から最近の話題まで，幅広い内容で講演をして頂く予定です。またポスターセッションも企画いたしましたので，多数のご参加・ご発表をお待ちしております。

主　催：ゼオライト学会
協　賛：日本化学会
日　時：平成17年7月20日（水）～7月22日（金）
会　場：佐島マリーナ（〒240-0103 神奈川県横須賀市佐島3-7-4）
TEL. 046-856-0141（代表）
URL: http://www.sajimamarina.com/
講　義（敬称略，順不同）：
「規則性ナノ多孔体／構造体の不思議な機能」
岩本正和（東京工業大学資源化学研究所）
「ビルディングユニットを積み上げるゼオライト型多孔体の合成と応用」
小倉 賢（東京大学生産技術研究所）
「非シリカ組成からなるメソポーラス物質の組成，構造制御」
木村辰雄（産業総合技術研究所中部センター）
「シリカの化学蒸着法によるゼオライト細孔入口径の精密制御」
丹羽 幹（鳥取大学工学部物質工学科）
「固体NMRによる多孔質材料のキャラクタリゼーション－局所構造およびナノ空間における分子のダイナミクス」
林 繁夫（産業総合技術研究所計測フロンティア研究部門）
「ライトナフサ異性化プロセス，ナフサ改質プロセスの紹介」
丸井 勝（日揮ユニバーサル株式会社プロセス技術・触媒本部）
ポスター発表：20件程度
定　員：50名
参加費：一般 35,000円，学生 20,000円
※ 参加費用には，宿泊費・食費（初日夕食，2日目3食，3日目朝昼食）・懇親会費・テキスト代が含まれます。
申込締切：平成17年6月10日
申込方法：下記URLを参照の上，必要事項を明記して丹羽までe-mailで受付願います。
http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/event/sinpotop.html
第13回ゼオライト夏の学校世話人：
野村淳子（東京工業大学）
TEL. 045-924-5238，FAX. 045-924-5282
e-mail: jnomura@res.titech.ac.jp
丹羽勇介（日産自動車株式会社）
TEL. 046-867-5228，FAX. 046-865-5796
e-mail: y-niwa@mail.nissan.co.jp

平成17年度ゼオライト学会講習会「FE-SEMによる多孔体の観察」

主　催：ゼオライト学会
協　賛（予定）：日本化学会，触媒学会，石油学会，化学工学会，日本吸着学会
協　力：株式会社日立ハイテクノロジーズ
日　時：2005年6月21日（火）10:00～17:00
会　場：株式会社日立サイエンスシステムズ 那珂カスタマーセンター サイエンスラボラトリ（茨城県ひたちなか市石川町11番地1）。JR常磐線勝田駅より車約5分または徒歩約10分。申込者には後日交通案内を送りますが，例えば8:00上野発→9:24勝田着「特急スーパーひたち」の利用が考えられます。
内　容：最近，電界放出形走査電子顕微鏡の進展が著しく，ナノメートルオーダーの高分解能観察が可能になってきました。今回は日立ハイテクノロジーズ社のご協力により，同社のS-5500を用いてゼオライト・メソポーラスシリカなどの多孔体や担持金属触媒の観察と解析法について，講義と

実習を行います。

参加費：主催・協賛学会個人正会員および法人会員5,000 円，学生会員3,000円，非会員7,000円

定 員：10名（予定）。定員になり次第締切。

申込方法：氏名（ふりがな），所属，職名，連絡先（〒番号，住所，e-mail アドレス，電話，FAX），所属学会（学会名，個人・法人・学生会員の別，会員番号），SEM 使用歴（年数，観察対象など）を明記の上，e-mail またはFAXにてお申込み下さい。

申込締切：2005年5月30日（月）

問合・申込先：〒001-0021 札幌市北区北21条西10丁目，北海道大学 触媒化学研究センター，福岡淳

e-mail: fukuoka@cat.hokudai.ac.jp

FAX. 011-706-9139, TEL. 011-706-9160

第21回ゼオライト研究発表会

第21回ゼオライト研究発表会は，11月21日（月），22日（火）の両日，豊橋商工会議所で開催されることになりました。詳細は次号でお知らせいたします。

第16回キャタリシススクール

主 催：触媒学会関東地区事業委員会

協 賛：ゼオライト学会 ほか

日 時：平成17年6月13日（月）～17日（金）

会 場：スクーリングは東京工業大学（大岡山キャンパス）

参加費：主催・協賛学会員 80,000円，一般 100,000円

定 員：50名

申込締切：5月11日（水）

時間割：6月13日（月）触媒反応とは何か（東工大・岩本先生）／吸着と反応速度（筑波大・冨重先生）／触媒反応工学（埼玉大・三浦先生）／計算化学（北陸先端大・近江先生）：6月14日（火）触媒調製①（千葉大・佐藤先生）／触媒調製②（早稲田大・松方先生）／キャラクタリゼーション①：固体酸・塩基（東工大・馬場先生）／キャラクタリゼーション②：担持金属触媒（産総研・白井先生）：6月15日（水）分析機器メーカーにおける実習：6月16日（木）触媒研究1日体験（大学の研究室における実習）：6月17日（金）工業触媒（三井化学・西村先生）／触媒劣化（エヌ・イーケムキャット・室井先生）／燃料電池（出光興産・松本先生）／環境触媒（産総研・小渕先生）

問合せ・申込先：

〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1-E1-10，東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻，小松隆之，TEL. 03-5734-3532，FAX. 03-5734-2758，e-mail: komatsu@chem.titech.ac.jp

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成16年2月現在，五十音順)

1. 旭化成工業(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. (株)クボタ
7. コスモ石油（株）中央研究所
8. JFE技研（株）
9. (株)ジャパンエナジー中央研究所
10. 昭和電工(株) 研究開発センター
11. 触媒化成工業(株)
12. 新東北化学工業(株)
13. 新日本石油(株)
14. ズードケミー触媒（株）技術研究所
15. 住友化学工業(株)
16. 千代田化工建設(株)
17. 帝人(株)
18. 東京ガス(株)
19. 東ソー(株)
20. 東燃化学(株)
21. 東燃ゼネラル石油（株）総合研究所
22. 東レ（株）
23. 栃木県産業技術センター
24. (株) 豊田中央研究所
25. 日揮(株)
26. 日揮ユニバーサル(株) 研究所
27. 日本化学工業(株)
28. 日本ケッチェン(株)
29. 日本酸素(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. 三井金属資源開発（株）石見鉱業所
37. 三菱化学(株)
38. 三菱重工業(株) 技術本部
39. 三菱レイヨン(株)
40. ユアサアイオニクス（株）
41. ユニオン昭和(株)
42. ライオン(株)

表紙裏写真の説明

合成モルデナイト（Si/Al＝7.11）
(写真提供：早稲田大学理工学部　稲葉真太郎，山崎淳司)

モルデナイトは，天然では堆積起源と火成起源の両方で数多く産出するが，いずれも繊維状結晶の集合体をなすことが通常である。一方，モルデナイトを水熱合成すると，生成物のSi/Al比が低い（低シリカ）側から，細繊維結晶の俵束状集合体（Si/Al＜5）→両扇状集合体（5＜Si/Al＜10）→短板ピーナッツ状集合体（10＜Si/Al＜15）→板状集合結晶（15＜Si/Al）（注：集合体名称は用語ではありません）と結晶（集合）形態が変化することが知られている。今回紹介したのは，両扇状集合体をなすもので，Si/Al比が7.11である。繊維状結晶が，両扇面に対して放射状に成長している様子が観察できる。

編集後記

先日，触媒学会の討論会が仙台・東北大学で開催された折，ゼオライト誌編集委員会を産総研東北センターでおこない，その後新東北化学工業（株）のゼオライト採掘現場を見学させていただく機会を得ました。今となってはどれが本目的だったのか思い出せない程，小生に取っては天然ゼオライト産出現場をこの目で見たことはとてもエキサイティングなものでした。

そこでは天然モルデナイトが掘れます。同じ東北地方でも秋田では天然クリノプチロライトが産出されるそうです。現場で思わず「モルデナイトとクリノプチロライトの合成条件は…」「産地のアルカリ土壌の影響は…」とか，天然モルデナイトが産出される山はオートクレーブで例えると淵の位置に相当するらしく「水熱温度の影響は…」云々，思わずゼオライト合成の思いに耽る時間を過ごすことが出来ました。天然・自然に学び，天然を超える想像（創造）を掻き立てられた気がします。皆様も是非一度，山で思いを馳せる体験を，如何ですか？オーブンの前でじっと合成溶液を見ているのも，悪くないですが。

現場でお世話になりました新東北化学工業（株）の佐藤徹雄社長様，松本 浩研究開発室長様にはこの場を借りて，貴重な体験をさせて戴いた御礼を申し上げます。

なお，天然モルデナイトを研究室に持ち帰って，粉末X線回折を測定してみたことは言うまでもありません。

(M. O.)

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*)
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（東大生産研）	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*)
斎藤純夫（触媒化成工業）	Sumio Saito (*Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki*)
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*)

ゼオライト Vol.22, No.1　平成17年3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