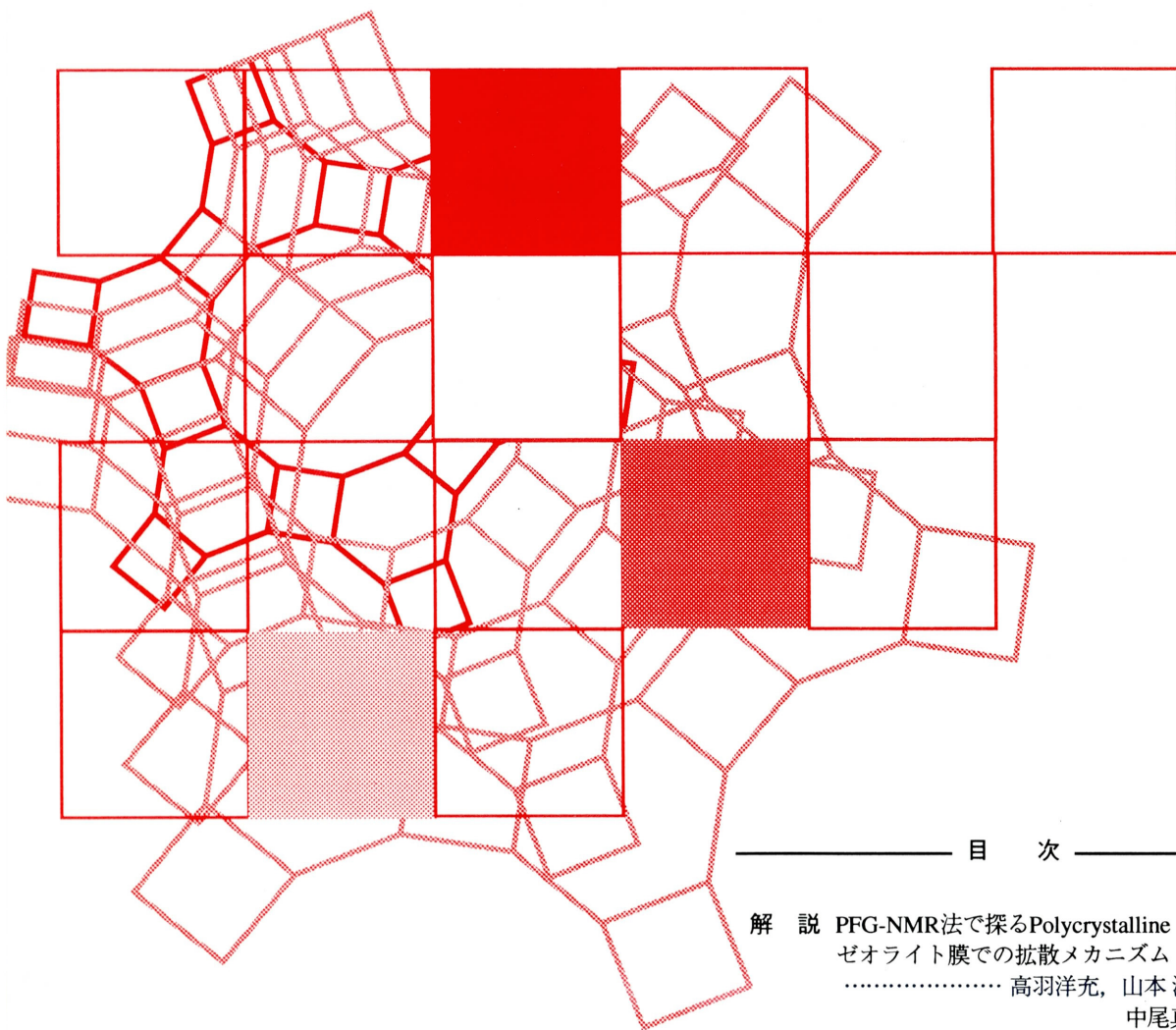


Vol.22
No.2
2005

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

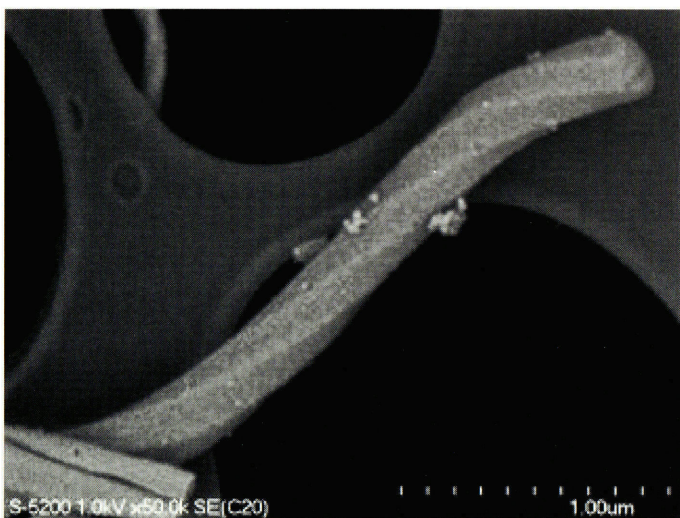
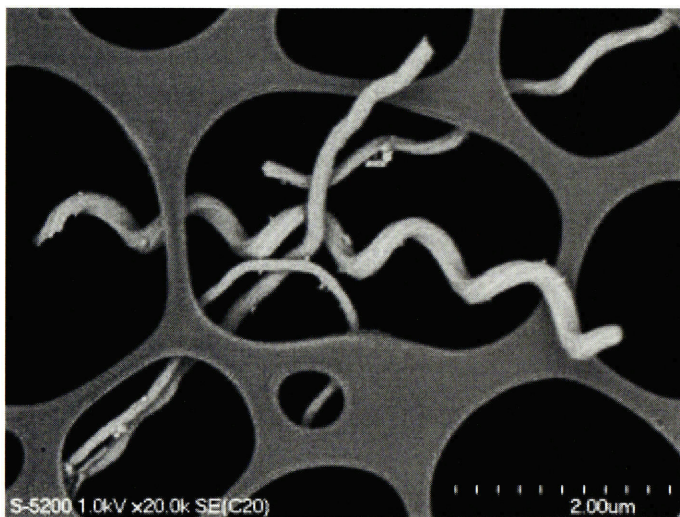


目 次

- 解 説 PFG-NMR法で探るPolycrystalline
ゼオライト膜での拡散メカニズム
..... 高羽洋充, 山本 淳,
中尾真一 ... 29
- 解 説 メソポーラスシリカ薄膜の蒸気合成
..... 西山憲和, 田中俊輔,
江頭靖幸, 奥 良彰, 上山惟一 ... 36
- 解 説 天然ゼオライト系機能性建築材料
..... 浦山良一, 松本 浩 ... 43
- トピックス 無機バインダーを用いた
新規なゼオライトの成形法
..... 松方正彦 ... 48

お知らせ (50) 法人会員名簿 (55)

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



(上) スパイラル状の形態を有するメソポーラスシリカ AMS-3

(下) らせん状細孔を有するメソポーラスシリカ AMS-3

提供：辰巳 敬（東工大院工）・横井俊之（東大院工）

（説明はp.54）

《 解 説 》

PFG-NMR 法で探る Polycrystalline ゼオライト膜での
拡散メカニズム

高羽洋充, 山本 淳, 中尾真一

東京大学大学院工学系研究科

多数の結晶が膜化したゼオライト膜における拡散や吸着性は、ゼオライト単結晶のものと同じであろうか。それともゼオライト結晶個々の特性を反映しながらも、膜という集合体では物性は変わるのだろうか。我々はこれまでに単結晶のデータを用いて、Polycrystalline ゼオライト膜の透過物性を理論的に解釈することを試みてきた。しかしながら、定性的には実験結果を再現できるものの、透過流束の絶対値はどう見積もっても理論値の方が実験値よりも一桁以上大きくなる。我々はこの相違の原因を、多結晶という微細構造の影響だと考え、パルス磁場勾配スピネコー核磁気共鳴法を用いて、MFI 型シリカライト膜におけるメタン拡散係数の直接測定を試みた。その結果、膜中での拡散性は単結晶のものよりもかなり減少することを見出した。本稿では、このような Polycrystalline ゼオライト膜における拡散性が単結晶のものと比較して減少するメカニズムを、微細構造と関連付けながら考察した結果を報告する。

1. はじめに

ゼオライト細孔内部におけるガス拡散係数は、分離や触媒などゼオライトが応用されるあらゆる分野で重要な基礎物性であり、従来から様々な方法による測定がなされてきた。従来の測定は主に、ゼオライト結晶固有の拡散係数を求めること目的としてきたが、ゼオライト材料を機能性材料として捉えた場合、よりマクロな構造と拡散係数の相関を明らかにすることが機能を説明する上で重要となってくる。例えば、膜化されたゼオライトでは、ゼオライト粒子単体の拡散係数だけで膜分離性能を説明することはできず、1 nm 以下の距離で密に詰められたゼオライト粒子の集積体として捉え、そのような高次構造の影響を反映した拡散係数を知る必要がある。筆者らはこれまで、膜透過理論や計算化学の手法を用いて、主に MFI 型シリカ膜における無機/有機ガスの透過性について検討してきた¹⁻³⁾。その結果、膜内部での拡散性は、完全結晶の

ものよりも小さいことが理論計算と実験結果との比較から示唆されている。しかしながらこのような傾向は、従来のゼオライト膜の透過機構として考えられてきた、ゼオライト結晶内部と結晶間隙部分に二種類の透過パスがあるという二元透過モデルでは説明することができない。一般に結晶間隙はゼオライト固有の細孔径よりも大きいと考えられるため、そこでの拡散は Knudsen 流に近くなり、細孔内部での拡散性に变化がないとするならば膜全体の拡散性は結晶のものよりも増加してしまうからである。そこで、筆者はゼオライト膜における拡散性と単結晶での拡散性の違いを明らかにするために、パルス磁場勾配スピネコー核磁気共鳴 (PFG-NMR) 法を用いて、膜内部でのガス拡散係数の直接測定を試みてきた。PFG-NMR による拡散係数測定は、任意に拡散時間を変更することができるため、分子の移動度に応じた拡散係数を測定できる。そのため、ミクロンオーダーの微細構造と拡散性の相関について考察することが可能である。本稿では、これまでの成果とゼオライト膜内部での拡散メカニズムについて、特に結晶内部での拡散性との違いについて述べていきたい。

受理日：2005 年 2 月 25 日

〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

東京大学大学院工学系研究科

e-mail: takaba@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

2. 拡散係数の測定方法

ゼオライトにおける拡散係数の測定法としては様々な方法があるが、大まかには巨視的なものと微視的なものに分類される。巨視的な測定法の代表例としては、gravimetric uptake法、zero-length column chromatography (ZLC) 法、frequency response (FR) 法などがあり、微視的な測定法としてQuasi-Elastic Neutron Scattering (QENS) 法やPFG-NMR法がある⁴⁾。巨視的な測定法は、吸着分子がゼオライト粒子内部に拡散あるいは通過する際のフラックスを求め、その変化量に理論式を適用することで拡散係数を求める。例えば、ZLC法では、二つの円盤にゼオライト粒子を挟んだ非常に薄いゼオライト粒子層を吸着平衡にした後キャリアガスを供給し、ゼオライトから脱着してくる分子濃度を測定する。得られた脱着曲線に拡散方程式から得られた理論式を適用することで粒子内拡散係数が求められる。また、gravimetric uptake法では、予め秤量したゼオライトに吸着物質を導入し、その重量変化に理論式を適用することで拡散係数を求める。このようにマクロな測定法では、直接拡散係数を測定するのではなく重量変化や脱着濃度を測定しているため、得られる拡散係数は理論式を導くモデルに依存することはいくまでもなく、粒子外での熱輸送、物質移動抵抗や粒子内濃度勾配が影響するという問題点がある。

一方、ミクロな測定法は平衡状態で直接的に平均二乗変位から自己拡散係数を求める方法であり、巨視的な手法と比較し、より短距離での拡散係数を求めることができる。PFG-NMR法で測定できる分子の拡散時間はmsのオーダーであり、一般的なゼオライトにおけるガス拡散を考えるとその間に拡散する距離は μm オーダーとなる。また、QENS法ではこれらのオーダーがもう一桁小さくなる。これらの拡散距離は、一般にゼオライト粒子の大きさよりも小さいため、純粋な細孔内部での拡散係数を求めることができる。また、熱輸送や濃度勾配の影響、粒子外での物質輸送抵抗を排除できるなどの利点もある。本研究では、 μm オーダーでの拡散係数の変化を追跡することを目的としているため、拡散係数測定法としてPFG-NMR法を選択した。

3. 磁場勾配パルススピンNMR

PFG-NMR法は、時間をずらして二つの磁場勾配パルス (FG) を照射し、両パルス間における分子の移動量をスピンエコーシグナルの減衰曲線から求め

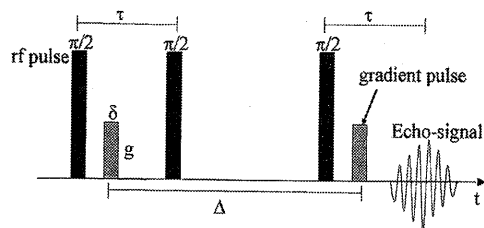


図1 Stimulated echo pulse sequence.

る方法である。移動距離の度合いによってスピンエコーシグナルが変化することを利用する。本研究ではスピンエコーシグナルを得るために、Stimulated echoと呼ばれるパルス系列 (図1) を用いており、これは二つの等価なFGの前後に 90° のエコーパルスを印加するもので、スピンは z 成分で移動することになる。自由拡散する分子の移動に起因するスピンエコーシグナルの減衰は、次のSejskal-Tanner式⁵⁾で定式化される。

$$R = \exp(-D(\gamma g \delta)^2(\Delta - \delta/3)) \quad (1)$$

ここで、 R はFGをかけたときとかけていないときのシグナル強度の比、 D は自己拡散係数、 γ は核種の磁気回転比、 g はFG強度、 δ はFG照射時間、 Δ はFGの間隔すなわち拡散時間である。この式に基づいて、 g または δ を変化させて、縦軸に $\ln(R)$ を、横軸に $(\gamma g \delta)^2(\Delta - \delta/3)$ を取ったグラフを描いてその傾きから D を算出する。

PFG-NMRでは D は Δ の関数として求められる。分子の拡散がランダムで均質な空間におけるものであれば、その間の平均移動距離はEinstein則から $(6D\Delta)^{1/2}$ となり、 D は Δ によらず一定となる。しかしながら、不均一な空間では Δ の変化によって D も変化する。構造に関する情報を間接的に与えてくれることになる。PFG-NMRで測定可能な拡散距離は、ゼオライト膜を構成する結晶サイズとはほぼ同じオーダーであることから、拡散係数の距離依存性を測定することで膜の微細構造の情報を得ることができる。なお、以下の測定は、温度173~243 Kで $\Delta = 0.5 \sim 4 \text{ ms}$ 、 $g = 9.2 \text{ Tm}^{-1}$ 、 $\delta = 0.01 \sim 0.25 \text{ ms}$ の条件で行っている。

4. シリカライト膜

MFI型シリカライト膜におけるメタンについて測定を行った。PFG-NMR測定を行うためには、少なく

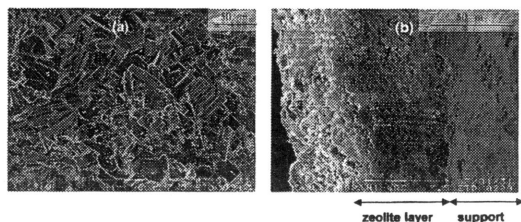


図2 SEM images of the prepared MFI-type silicalite membrane; (a) is the surface view and (b) is the cross-sectional view.

とも粒子サイズが10 μm 以上で支持体からの金属成分の溶出のないサンプルを作る必要がある。シリカライト膜の製膜方法には種結晶を用いた2次成長法^{6,7)}や *in-situ* 法⁸⁾などがあるが、*in-situ* 法で作製した膜は比較的膜厚が厚くまたステンレスを支持体として製膜した場合にはゼオライト層の剥離が比較的容易である。そこで本研究では *in-situ* 法を用いて製膜を行った⁸⁾。コロイダルシリカをシリカ源とし $\text{SiO}_2\cdot 0.1 \text{ TPABr}\cdot 0.05 \text{ Na}_2\text{O}\cdot 80 \text{ H}_2\text{O}$ に調整したものを、直径5 cmのステンレス基板（細孔径10 μm ）を底に沈めた300 mlのオートクレープに入れ、170℃で48 h水熱合成した。その後500℃で20 h焼成することによりSDAを除去した。図2に合成されたシリカライト膜のSEM像を示す。約5×5×30 μm の大きさの結晶が膜表面にみられ多結晶構造であることがわかる。また膜厚は約50 μm であった。この膜を用い10 wt%の水/エタノールを供給液として浸透気化実験を行ったところ、分離係数25、透過流束0.11 $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ という結果が得られた。また *n*-iso-ブタンガス透過実験から得られた理想分離係数は2、メタンガスの透過流束は $1.4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。これらの結果はシリカライト膜の特徴を示している。透過実験を行った後に衝撃を与えてステンレス基板からゼオライト層を剥がし、さらに数mm四方程度の破片に砕いたものをサンプル管に導入する方法でNMRサンプルを作成した。

5. NMR 測定結果⁹⁾

いくつかの Δ に対して測定されたシリカライト膜中のメタンのエコーシグナル減衰曲線を図3に示した。先にも述べたように、均質空間における拡散では減衰曲線は式(1)に従い、直線となるはずである。この図をみると、 $\Delta = 1.0 \text{ ms}$ では減衰曲線は完全な直線

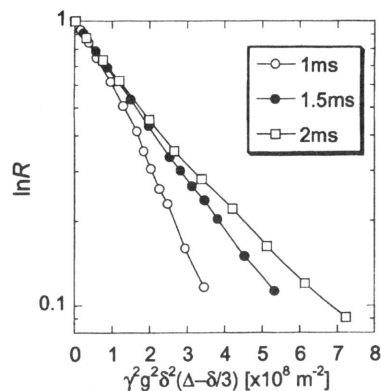


図3 Normalized PFG-NMR spin-echo attenuation curves for methane at 173 K. The values inside the graph list the values of Δ .

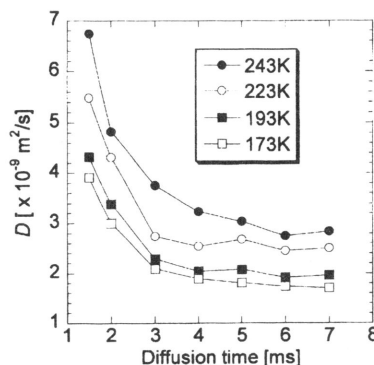


図4 The relationship between the estimated diffusion coefficients of methane and the diffusion time at various temperatures.

にならずに若干ではあるが上に凸となっている。このような傾向は、拡散が不均質な空間で起こっていることを示唆しており、膜中になんらかの拡散障壁がある可能性を示している。また Δ が増加するに従い減衰曲線は直線に近づき、やがて下に凸な形状に変化している。このような変化は、 $\Delta = 1.0 \text{ ms}$ のときにみられている拡散障壁が“硬い壁”のようなものではなく、“透過性のある”壁であることを示している。

減衰曲線に式(1)をフィッティングし、その傾きから D を求めたものが図4である。厳密には減衰曲線が直線でないと式(1)でのフィッティングはできないので、ここではほぼ直線と近似できる $\Delta = 1.5 \text{ ms}$ 以上のものについてフィッティングした結果を示した。この

表1 Comparison of self-diffusivity of methane in silicalite membrane with that in single silicalite crystal. Long- and short-time D_s were calculated from the attenuation plots at $\Delta = 7$ ms and $\Delta = 1.5$ ms, respectively.

	method	Temperature [K]	D_s (long-time/ short-time) [$\times 10^{-9}$ m ² /s]
This work	PFG NMR	173	2.2/5.0
		193	2.4/5.4
		223	2.9/6.4
		243	3.1/7.6
		301	3.7*/8.8*
Jobic ⁽¹⁰⁾	QENS	250	4.8
Caro <i>et al.</i> ⁽¹¹⁾	PFG NMR	300	11 ~ 14
June <i>et al.</i> ⁽¹²⁾	MD	300	16
Talu <i>et al.</i> ⁽¹³⁾	Single crystal membrane (diffusivity along c-axis)	323	4.1

*extrapolation.

図に示されるように、各温度において拡散係数は拡散時間の増加に伴い急激に減少し、やがて一定値に収束している。どの温度においても、拡散時間の増加に伴い拡散係数は低下したことから、ゼオライト膜中の拡散障壁の存在が示唆される。短い拡散時間における拡散係数は主にゼオライト固有の結晶部分での拡散を反映しているが、拡散時間が長くなると拡散障壁を通過する分子の数が増え、その結果値は減少し最終的には平均化されて一定値になっていると考えられる。

得られた拡散係数と、既報のシリカライト結晶における拡散係数を比較したものを表1に示す。なおここでは、吸着量の影響をなくすため $D_s = D/(1 - \theta)$ の式を用いて拡散係数を補正した自己拡散係数を示してある (θ は被覆率)。拡散時間が1.5 msのときの D_s (short-time D_s) は、PFG-NMR法で測定されたシリカライト単結晶ものに近いが若干小さい。これは、1.5 msの拡散時間でも拡散分子の一部は拡散障壁に到達しており、その影響があらわれているためだと考えられる。一方、拡散時間が7 msのときの D_s (long-time D_s) は、Caroら⁽¹¹⁾が報告している単結晶での D_s の約4分の1であった。シリカライト膜における真の拡散係数はlong-time D_s であると考えられ、それは単結晶のものとは比べ非常に小さいといえる。

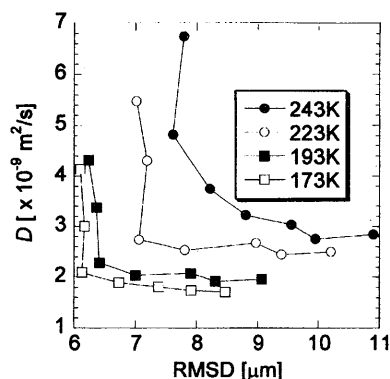


図5 The relationship between the estimated diffusion coefficients of methane and the root mean square displacement (RMSD) at various temperatures.

6. 拡散障壁のモデル化

膜中での拡散係数が単結晶のものとは小さくなる現象を微細構造から説明することを目的に、NMR測定結果に基づいてモデル化を試みた。まず、図4に示した D_s と拡散時間の関係に、アインシュタイン式 $D = \langle r^2(t) \rangle / (6t)$ を適用し、拡散距離 (RMSD) と拡散係数の関係を求めた (図5)。拡散距離が小さいときに D_s は大きい距離の増加に伴い急激に減少し、やがて一定値に収束している。このような拡散係数の変化は、不均一系での拡散挙動として理解することができる。Mitraらのグループはポーラスな媒体中での流体のエコーシグナルの拡散時間変化についての定式化を試みている (スケール的には若干マクロである)⁽¹⁴⁾。彼らのモデルによれば、NMR測定結果から流体が移動している細孔のサイズを推測することができる。Geierら⁽¹⁵⁾のグループはこのモデルを応用し、Mitraらが考えている細孔をゼオライト結晶内部、そして細孔壁をゼオライト結晶の外表面に相当すると仮定し、約10 μmほどのNaX粒子が密に詰まったベッド層における炭化水素拡散に適用している。彼らは、粒子間隙の影響を受けてミクロンオーダーで変化する拡散係数が、このモデルで定量的に説明できることを示した。そこで我々もMitraらのモデルの適用を試みたが、拡散距離が短い領域での D_s の急激な減少を説明することができなかった。彼らのモデルでは D_s はRMSDの増加に伴い定性的にはほぼ直線的に減少しなければならない。

そこで、我々はTannerの制限拡散理論モデル⁽¹⁶⁾の適用を行った。この理論では図6に示すような平行な

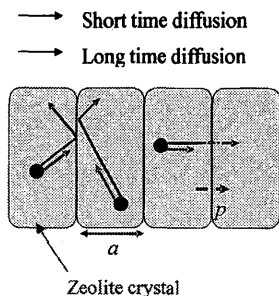


図6 Tanner's model.

平面状の障壁（その透過率を p とする）が等間隔に並んだモデルを拡散媒体として考えており、核の移動度の条件確率とPFG-NMRのシグナル比 E の関係を定式化している。このモデルを適用することで、構造パラメータとして拡散障壁間の距離(a)を得ることができる。具体的には、図5に示した結果に対して、次式をカーブフィッティングすることにより微細構造パラメータ(a , p)が算出される¹⁷⁾。

$$R(t) = \exp \left[- \frac{\theta^2 D_0 t}{a^2} (\sin^2 \alpha + A) \right] \cdot \frac{2}{\pi^2 d^2} \left\{ 1 - \cos \pi d + 2 \sum_{n=1}^m \left[\frac{1 - (-1)^n \cos \pi d}{(1 - n^2/d^2)^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D_0 B t}{a^2} \right) \right] \right\} \quad (2)$$

ただし、 $\theta = \gamma g \delta a$, $d = (\theta/\pi) |\cos \alpha|$, $P = ap/D_0$, $A = \cos^2 \alpha / (1 + 1/P)$, $B = 1/(1 + P)$, α は障壁とgradient pulseの軸との角度である。また、 t は Δ に相当し、媒体中の真の自己拡散係数 D_0 は結晶障壁の影響がほとんどないと考えられる $\Delta = 1.0$ msの測定結果から求めた。このモデルを用いると、RMSDの小さい領域における D_s の急激な減少をある程度説明することができる。表2にはフィッティング結果から求められた微細構造パラメータを示した。透過率 p は温度上昇によって増加する傾向を示した。また、シリカライト膜中での a は各温度で同じであり、拡散障壁は5 μm の間隔で存在していることを示している。このサイズはシリカライト膜表面を構成する結晶サイズの最小辺(図2)とほぼ一致しており、結晶間隙が拡散障壁として働いていることを示唆している。

なお、ここではTannerの制限拡散理論モデルの方が今回の測定結果とよく一致したが、ゼオライト中の

表2 Estimated D_∞ , a and p in Tanner's model.

Temp. [K]	D_∞ [$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$]	a [μm]	p [10^{-4} m/s]
173	2.20	5	6.1
193	2.44	5	6.6
223	2.91	5	7.7
243	3.14	5	8.0

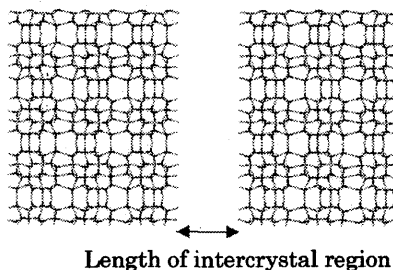


図7 Picture of unit cell used in MD.

拡散には異方性があり、また結晶形が長方体であるなど、Tanner理論で仮定している構造モデルとは必ずしも同じではない。そのため、モデルの妥当性には検討の余地があり、今後ゼオライト構造の特徴を考慮したより精密なモデルの構築が望まれる。

7. 膜中での拡散ダイナミクス

Tannerのモデルの適用により、結晶界面がサイズ的に拡散障壁となっている可能性が唆された。そこで、結晶間隙の存在が本当に拡散性を減少させるのかどうかを検証するために、分子動力学(MD)法による検討を行った。MD法は各原子間の相互作用ポテンシャルから分子個々の動きをシミュレーションする手法であり、間隙での分子のダイナミクスを視覚化して解析することができる。シミュレーションを行うためには界面間隙構造を構成する原子個々の座標が必要となるが、間隙構造の詳細が明らかでないため、図7に示したようなモデルを仮定した。表面をシラノール基で修飾したゼオライト結晶界面を相面するように配置し、両表面のシラノール基間の距離を結晶間隙幅と定義した。一般にシリカライト膜の粒界は1 nm以下だといわれている。そこで、間隙幅を0~2 nmの間で変化させた構造を用いてメタン拡散のシミュレーションを行った。

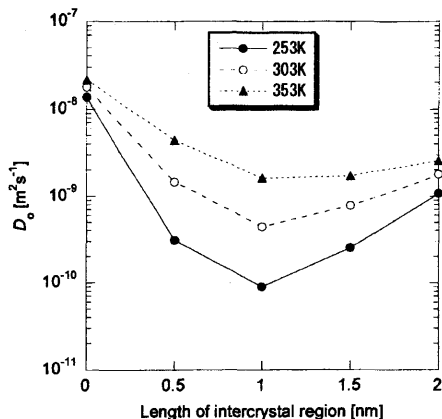


図8 Calculated diffusion coefficient by MD.

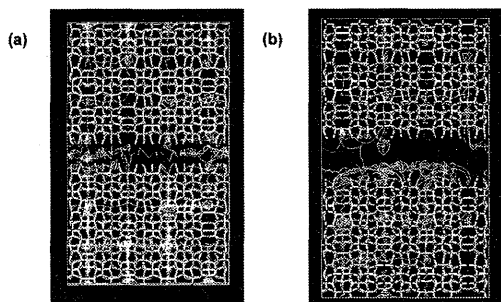


図9 Molecular trajectories of methane in the intercrystalline region model obtained from MD calculations. (a) The width of the intercrystalline region = 0.5 nm, (b) The width of the intercrystalline region = 1.0 nm.

図8にMD計算から求められた間隙と垂直な方向への拡散係数を示した。拡散係数は、間隙があることで減少している。拡散係数が減少する傾向は、PFG-NMRによる観測結果と一致している。また1~1.5 nmの領域で拡散係数は最小値を示した。図9は拡散するメタン分子の軌跡を图示したものである。結晶間隙に拡散した分子は、一度間隙に拡散した後に反対側の結晶へと侵入している。また間隙幅が1.0 nmの場合の軌跡では、間隙に存在する界面で表面拡散が起きている様子がみられる。このように結晶構造が不連続になることで拡散の連続性が損なわれ、結果として間隙方向への拡散係数が低下したと考えられる。また分子が間隙近くまで拡散しても再度結晶内部へと拡散方向をかえるような挙動もみられた。実際の膜では、

結晶間隙を透過していく分子は結晶内部への吸脱着を繰り返しながら膜を透過していくものと考えられる。メタン分子は細孔内部の方がポテンシャル的に安定であり、細孔内から間隙に拡散するにはその相互作用に打ち勝つだけのエネルギーが必要である。そのエネルギーが拡散障壁の一因であると考えられる。

8. おわりに

ゼオライト膜の透過流束から間接的に求められた拡散係数は単結晶のものよりも小さい。しかしながらその妥当性については、膜厚測定の不確かさ、また結晶間隙は拡散性を増大させるという先入観と相反する結果であったことから、あいまいな議論しかなされてこなかった。今回我々は、PFG-NMR法を用いてシリカライト膜におけるメタンの拡散係数を直接測定し、多結晶構造をもつ膜におけるメタンの拡散係数が単結晶のものよりもかなり小さいことを定量的に示した。また、Tannerの理論を適用することで、拡散性を減少させる要因である障壁の間隔が膜を構成する結晶とほぼ同サイズであることを示し、分子動力学法計算からは非連続な結晶構造が拡散性を低下させることを示した。ここで得られた知見は裏を返せば、膜中の結晶間隙の数が少ない膜ほど透過流束が大きくなることを意味している。実際に我々の分子シミュレーションによる試算では、結晶間隙が全くない完全結晶膜での透過流束は、現状の10倍以上であるという結果が出ている^{2,3)}。透過流束の増加は、処理量に対する必要膜面積を減らすので、膜コストを下げてプロセスとしての競争力を増大させる効果がある。ゼオライト膜の性能は、まだまだ向上するはずである。今後、微細な構造を制御する技術が進展し、ゼオライトのポテンシャルを最大限に発揮できるゼオライト膜が開発されることを期待したい。

9. 謝辞

本研究は産業技術総合研究所の早水紀久子氏との共同研究の賜物です。早水氏にはPFG-NMRについて懇切丁寧に教えて頂きました。また、膜合成では北陸先端大学の佐野庸治教授と近江靖則助手にご協力を頂きました。本稿では紹介できませんでしたがシリカライト粒子のNMR測定では3名と我々の共著で論文がでています¹⁸⁾。3名にはこの場を借りて深く感謝いたします。

文 献

- 1) S. Suzuki, H. Takaba, T. Yamaguchi, and S. Nakao, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1971 (2000).
- 2) R. Nagumo, H. Takaba, S. Suzuki, and S. Nakao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48**, 247 (2001).
- 3) R. Nagumo, H. Takaba, and S. Nakao, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14422 (2003).
- 4) J. Karger and D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley, New York (1992).
- 5) E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965).
- 6) Z. P. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, *Science*, **300**, 456 (2003).
- 7) M. C. Lovallo and M. Tsapatsis, *AIChE J.*, **42**, 3020 (1996).
- 8) T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Haraya, *J. Membr. Sci.*, **95**, 221 (1994).
- 9) H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, and S. Nakao, *J. Phys. Chem. B*, in press.
- 10) H. Jobic, M. Bee, and G. J. Kearley, *Zeolites*, **9**, 312 (1989).
- 11) J. Caro, M. Bulow, W. Schirmer, J. Karger, W. Heink, H. Pfeifer, and S. P. Zdanov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **81**, 2541 (1985).
- 12) R. L. June, A. T. Bell, and D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8232 (1990).
- 13) O. Talu, M. S. Sun, and D. B. Shah, *AIChE J.*, **44**, 681 (1998).
- 14) P. P. Mitra, P. N. Sen, and L. M. Schwartz, *Phys. Rev. B*, **47**, 8565 (1993).
- 15) O. Geier, R. Q. Snurr, F. Stallmach, and J. Karger, *J. Chem. Phys.*, **120**, 367 (2004).
- 16) J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1748 (1978).
- 17) E. von Meerwall and R. D. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6956 (1981).
- 18) H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, Y. Oumi, T. Sano, E. Akiba, and S. Nakao, *Chem. Phys. Lett.*, **393**, 87 (2004).

Diffusion in Polycrystalline Zeolite Membranes Investigated by ^1H PFG NMR

Hiromitsu Takaba, Atsushi Yamamoto, and Shin-ichi Nakao

Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

The mass transport in membrane pore is of fundamental in zeolite membranes. There has been reported many studies on mass transport in zeolite single crystal, however, a few report has been reported on mass transport in zeolite membranes that shows a crystal aggregation structure. In order to design and analyze membrane performance, information on mass transport in zeolite membranes with consideration of intercrystal region is necessary. In this study we carried out ^1H pulse gradient-field spin-echo (PFG) NMR and molecular simulation to study the diffusion phenomena in polymeric membranes. PFG NMR is used to reveal the relationship of diffusion coefficient and diffusion time. We also apply a Tanner's restricted diffusion model to evaluate the structural parameters of intercrystal region. Measured diffusion coefficients show strong decay with increase in diffusion time. This means that diffusion coefficients decrease with increase in diffusion length, and suggests the existence of a diffusion barrier. This trend agrees with the MD results. Observed diffusion coefficients approach to certain values, and those values can be concluded diffusion coefficients of methane in silicalite membrane. Those are by a factor of four smaller than the diffusion coefficient in single crystal. Fitting by Tanner's equation gives $5\ \mu\text{m}$ for the distance between diffusion barriers. This value corresponds with the size of crystal unit consists of the membrane revealed by scanning electronic microscopy.

Keywords: diffusion coefficient, ^1H pulse gradient-field spin-echo (PFG) NMR, silicalite membrane

《 解 説 》

メソポーラスシリカ薄膜の蒸気合成

西山憲和, 田中俊輔, 江頭靖幸, 奥 良彰*, 上山惟一

大阪大学大学院基礎工学研究科, *半導体MIRAI-ASET

薄膜状メソポーラスシリカは通常、浸漬法、ディップコーティング法、スピンコーティング法など液相法より合成されてきた。一方、本研究では、蒸気浸透法と自己集合化を組み合わせた蒸気合成法によりメソポーラスシリカ薄膜の合成が可能であることを見出した。 C_{12} TAB系界面活性剤を用いた場合、チャンネル状細孔が基板に平行に配向した細孔構造を有する薄膜が得られた。また、両親媒性ブロック共重合体 $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ (F127) を鋳型とした場合、2次元ケージ状細孔構造シリカ薄膜が得られ、液相法で得られる薄膜とは異なる細孔構造を有することが分かった。蒸気合成では、① TEOS の浸透および ② TEOS の加水分解・縮合によるシリカネットワーク形成の二つの過程が競争的に進行するものと思われる。シリカネットワークの形成速度が速い場合、層間の膨張は押さえられ短周期構造のものが得られ、逆にシリカ形成速度が遅い場合、長周期構造のものが得られた。周期構造の間隔は、浸透と反応の速度を制御することによって可能であった。本合成法は、合成装置のスケールアップが容易な上、生成物の構造安定性・耐水性が優れているといった特徴を有するため、今後、low- k 材料、光電子デバイス、分離膜などへの応用が期待される。

1. はじめに

結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、その結晶構造に基づく均一なマイクロ細孔を有し、その分子ふるい作用を利用した吸着剤や触媒として開発されてきた。さらに巨大細孔径を有するゼオライトの合成に関する研究が多くされてきたが、1.0 nm以上の孔径を有するゼオライトを合成することは未だ困難である。一方、1990年代初めに日本¹⁾およびアメリカ²⁾の研究グループから、界面活性剤の分子集合体を鋳型として用いた細孔径2~3 nmの周期的メソポーラスシリカに関する報告がなされた。その後、種々の界面活性剤を用いたメソポーラスシリカの合成、ポストシンセシスによる細孔表面の修飾、細孔壁への異種元素の導入、薄膜化などの形態制御、触媒への応用など広範囲な研究がなされた。

薄膜状メソポーラスシリカの報告例は1996年頃

からみられ、様々な手法が提案されている。図1に代表的な合成手法を示す。(a)は粉末状生成物を得る水熱合成を利用した手法で、シリカ源、界面活性剤、酸または塩基触媒を含む溶液に基板を浸漬し、水熱条件下で浸漬した基板の上にシリカを析出させる手法(浸漬法)である³⁻⁵⁾。これまでにマイカ、グラファイト、シリカ上にヘキサゴナル構造、キュービク構造をもったメソポーラスシリカ薄膜が得られている。浸漬法では、成膜過程の温度が比較的高いため、高い熱的構造安定性を有するメソポーラスシリカ薄膜が得られている。

しかし、浸漬法はスケールアップ、工業化が困難であるため、その後、ゾルゲル法を利用したより簡便な合成手法が開発された。塗布方法には、(b)ディップコーティング法^{6,7)}および(c)スピンコーティング法⁸⁻¹¹⁾があり、どちらも室温、大気圧で合成できることが特徴である。シリカ源、界面活性剤、アルコール、酸または塩基触媒を含む水溶液を塗布し、溶媒を揮発させることによって、周期構造体を得る手法である。溶媒が揮発する過程で界面活性剤およびシリケートの濃度が高くなり、基板の上に周期構造体が析出する。ディップコーティング法は、前駆溶

受理日：2005年3月14日

〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3

大阪大学大学院基礎工学研究科

e-mail: nisyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

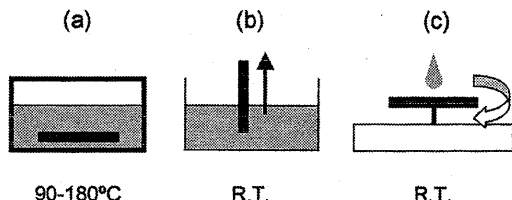


図1 メソポーラスシリカ薄膜の合成方法。(a) 浸漬法, (b) ディップコーティング法, (c) スピンコーティング法

液中に基板を浸漬し所定速度で基板を引き上げるため、溶液粘度および引き上げ速度によって薄膜の膜厚を制御することが可能である。

また、スピンコーティング法は、前駆溶液を回転基板上に滴下・展開し、薄膜を得る手法である。溶液の粘度、基板の回転時間、回転速度によって膜厚を制御することが可能である。ディップコーティングに比べ成膜時間が短く、操作が簡易である。これまでにヘキサゴナル、キュービック構造のメソポーラスシリカ薄膜が得られている。

一方、本研究では、シリカ源蒸気を用いたメソポーラスシリカ薄膜の合成に取り組んできた。本報では、まず蒸気合成の研究のきっかけとなったスピコート膜の蒸気浸透処理について簡潔に紹介し、その後、シリカ源蒸気を用いた新規な合成手法について解説する。

2. スピコート膜の蒸気浸透処理

スピコーティング法は製膜が容易な上、比較的短時間でメソ構造体を得ることができる。しかし、本手法は室温合成であるため、シリカネットワークの形成が十分でなく、焼成過程で薄膜が構造収縮し、周期構造の破壊を引き起こす。そこで、焼成処理前にシリカ骨格の強度を高める手法として、テトラエトキシシラン (TEOS) を用いた蒸気浸透処理を考案した^{12,13)}。TEOS 分子は、スピコート膜のシリカ壁に容易に浸透し、強固なシリカネットワークを形成することがわかった。蒸気浸透処理中のシリケートのモビリティは非常に高いと言える。

さらに、この蒸気浸透過程でメソ構造シリカの相変化が起こる場合があることを見出した。界面活性剤/シリケート複合体内部にTEOSが容易に浸透すること、およびナノレベルでの相変化が起こるという2点から、シリカ源蒸気を用いたメソ構造体薄膜

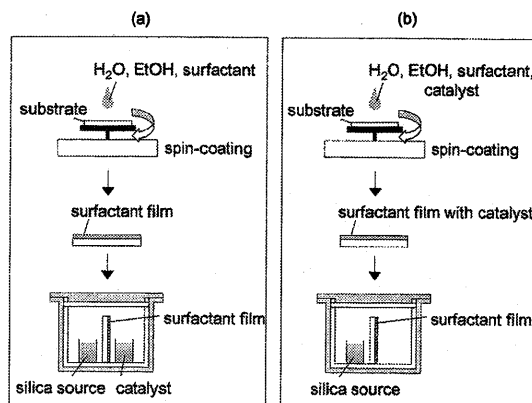


図2 メソポーラスシリカ薄膜の蒸気合成。(a) 触媒を蒸気として供給する, (b) 触媒を界面活性剤溶液に含有させる。

の合成の可能性が示唆された。

3. チャネル状細孔構造を有するシリカ薄膜の蒸気合成

シリカ源蒸気を用いた新規なメソポーラスシリカ合成手法を考案した¹⁴⁾。本合成法は、前節の蒸気浸透法と界面活性剤/シリカ複合体の自己集合化を組み合わせた手法である。調製手順を図2に示す。まず、界面活性剤を含む溶液を基板に塗布、乾燥させ、界面活性剤からなる薄膜を得る。手法 (a) では、界面活性剤薄膜をシリカ源蒸気および触媒蒸気（塩酸あるいはアンモニア）と接触させる。触媒と界面活性剤をあらかじめ混合する手法 (b) も可能である。

本報では、手法 (a) の結果について解説する。図3に蒸気処理過程のXRDパターンを示す。まず、界面活性剤セチルトリメチルアンモニウムブロミド (C₁₆TAB) を塗布した基板のXRDパターンからは、界面活性剤の層状構造の周期性が示唆された。界面活性剤薄膜をTEOS蒸気に接触させると層状構造の面間隔が大きくなり、最終的に、ヘキサゴナル構造と思われるXRDパターンが得られた。焼成後も周期構造が維持されることから、ヘキサゴナル構造であることが示唆される。以上の結果より、TEOSの蒸気浸透過程で界面活性剤/シリケート複合体の相変化が起こることが見出された。

蒸気浸透合成では、① TEOSの浸透および② TEOSの加水分解・縮合によるシリカネットワーク

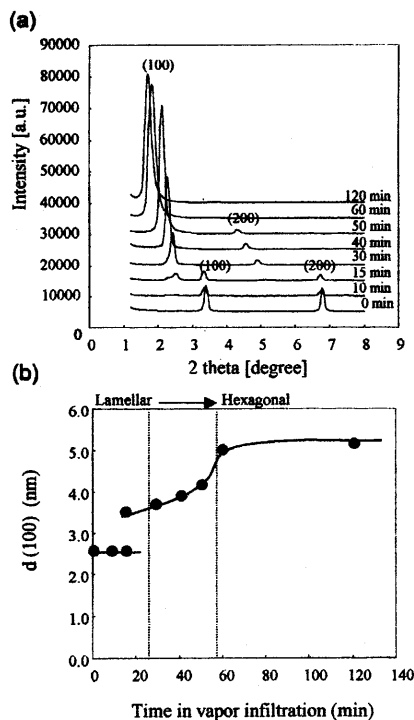


図3 蒸気浸透過程でのシリカ-界面活性剤薄膜のナノ相転移。(a) XRD パターンの時間変化, (b) d 値の時間変化

形成の二つの過程が競争的に進行するものと思われる。シリカネットワークの形成速度が速い場合、層間の膨張は短時間で押さえられ、短周期構造のものが得られる。逆にシリカ形成速度が遅ければ、長周期構造のものが得られている。周期構造の間隔は、浸透と反応、それぞれの速度を制御することによって可能であった。例えば、TEOS の浸透速度は膜厚、シリカ源蒸気の分子径などを変化させることによって制御できる。一方、TEOS の反応速度は温度あるいは触媒の濃度・種類によって制御可能である。図4に種々の温度で蒸気合成した薄膜の面間隔 d 値の蒸気合成温度依存性を示す。高温ほど面間隔が小さくなった。これは、高温でTEOS の反応速度が浸透速度に比べ速くなり、TEOS が十分浸透する前にシリカ骨格が形成されたためであると考えられる。反応速度を速くするほど面間隔 d 値が減少する同様の現象が、反応性の高いテトラメトキシシラン(TMOS)を用いた場合や、アンモニア蒸気を触媒として用いた場合においても確認できた。

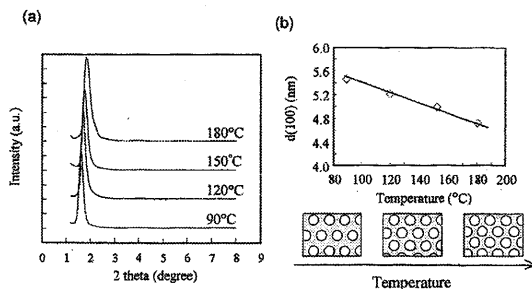


図4 (a) 種々の温度で蒸気合成されたメソポーラスシリカ薄膜のXRDパターン, (b) d 値の温度依存性

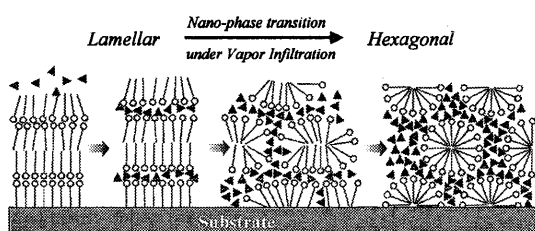


図5 メソ構造シリカ薄膜の形成モデル

蒸気浸透合成によるメソポーラスシリカ薄膜の形成メカニズムは以下のようにまとめられる。概略図を図5に示した。

- ① 界面活性剤分子 $C_{16}TAB$ の集合体が基板上に形成する。
- ② シリカ種が界面活性剤分子集合体の層間に浸透し、界面活性剤/シリカ複合体を形成する。
- ③ 層状構造からヘキサゴナル構造へ相変化が起こる。
- ④ シリカのネットワークが形成され、浸透が抑制される。

以上のように液相が存在しない場合においても有機無機複合体が形成され、さらにナノレベルでの相変化が起こることがわかった。

様々な分子長をもつ C_nTAB ($n=8\sim 18$)を用い、蒸気合成を行った。それぞれのXRDパターンおよび d 値を図6に示す。 $C_8\sim C_{18}$ まで周期性の高いメソ構造体が得られた。 d 値は界面活性剤の分子長が長くなるにつれ大きくなった。規則的周期構造体の合成が比較的難しいとされる C_8TAB や $C_{18}TAB$ においても周期性の高い構造が得られている。蒸気合成で得られた薄膜の d 値が液相法で得られるメソ構造体よりも大きいことから、シリカ壁厚が大きいこと

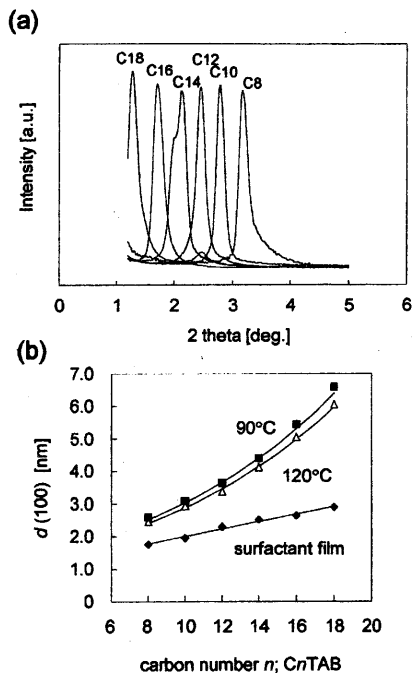


図6 (a) C_n TAB ($n=8\sim 18$) を用いて蒸気合成したメソポーラスシリカ薄膜のXRDパターン, (b) d 値

が推測され、蒸気合成法の一つの特徴であるといえる。

FTIR スペクトルより、本手法で合成された薄膜は表面シラノール基が少ないことがわかった。蒸気合成では、液相合成に比べ高温で反応させるため、残存シラノール基が少なくなるものと考えられる。そのため蒸気合成で得られた薄膜の水熱安定性は優れていることが予想される。膜の耐熱性、水熱安定性については次節で説明する。

4. 二次元ケージ状細孔構造シリカ薄膜の蒸気合成

蒸気法においても基板上に塗布する界面活性剤分子の種類を変えることによって、メソポーラスシリカの細孔構造や細孔径を制御することが可能である。両親媒性ブロック共重合体を用いることによって、 C_n TAB 系での合成に比べ細孔およびシリカ壁厚の大きな多孔体が形成される。トリブロックポリマー $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ (F127) を鋳型とした薄膜合成¹⁵⁾を紹介する。

出発溶液 (F127, エタノール, 水) を基板上に塗布して得た薄膜は、 C_n TAB 系の場合と異なり、周

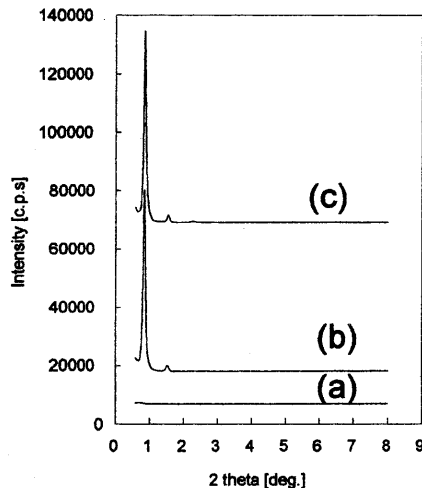


図7 薄膜のXRDパターン。(a) 界面活性剤薄膜, (b) 蒸気浸透後の薄膜, (c) 焼成後の薄膜

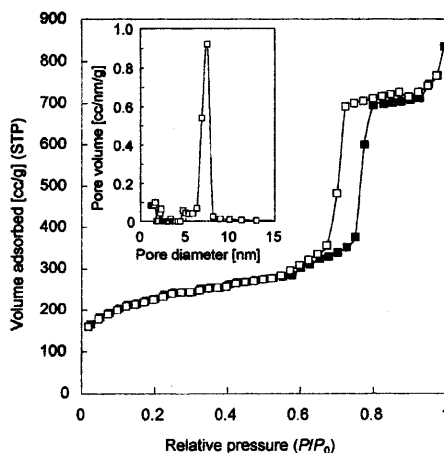


図8 メソポーラスシリカ薄膜の吸着等温線および細孔径分布。(■) 吸着, (□) 脱着

期構造をもたないことがXRD 測定から明らかとなった。しかし、TEOS 蒸気を浸透させると図7に示すように $2\theta = 0.9^\circ$ 付近 ($d = 10.2$ nm) に鋭い回折ピークが現れ、基板に対して垂直方向に極めて高い周期性構造が形成されたことがわかった。また、界面活性剤除去後も周期性構造は規則性を低下させることなく維持した。

シリコン基板から薄膜部分を剥離し窒素吸着測定を行った。窒素吸着等温線を図8に示す。等温線は、メソポーラス物質に特有のIV型であり、吸・脱着等

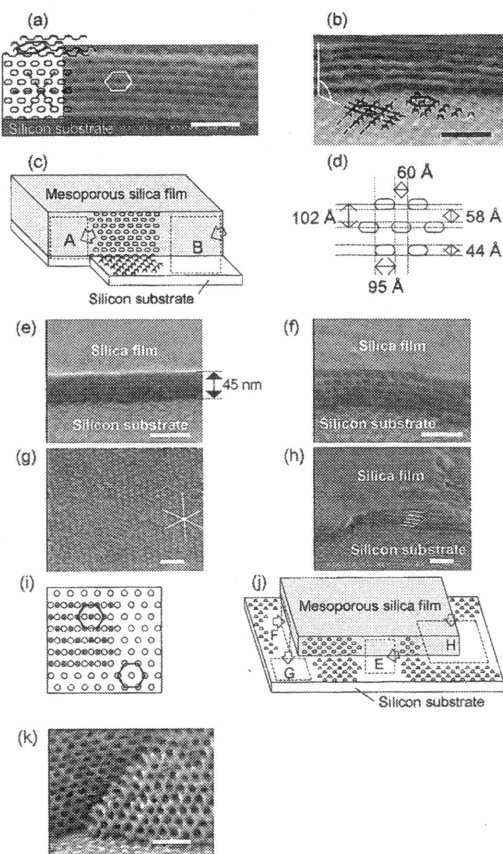


図9 メソポーラスシリカ薄膜のFE-SEM像。(a)~(d) 8層の薄膜, (e)~(j) 5層の薄膜, (k) 10層以上の薄膜, (c),(j) FE-SEM観察に基づく薄膜の構造モデル, (d) 細孔径, (g) 薄膜を剥離した基板, (i) シリカ層間に存在するシリカの柱の配列。スケールバー: 60 nm

温線のヒステリシスが確認された。BJH法により求めた平均細孔径は7.2 nmとC₁₆TABの場合に比べ2~3倍の大きさであった。BET比表面積は729 m²/gであった。

FE-SEM およびTEM 観察により細孔構造を決定

した。図9にFE-SEM像を示す。薄膜の部位を表す図を併記した。塗布溶液の界面活性剤の濃度を変化させることによって、膜厚を制御することが可能であった。(a)~(d)の膜は、膜厚200 nmでシリカの層8層, (e)~(h)の膜は、膜厚45 nmでシリカ5層, (k)は10層以上の膜である。

薄膜を剥離した後の基板表面にシリカの柱が残っていることが確認された(g)。このことから薄膜は規則的に配列したシリカの柱によって基板と密着し、細孔は平面内でつながった2次元ケージ状であることが分かった。(i)に膜上部から見た柱の配列を示す。白丸の位置に柱が存在し、その上下隣の層の柱は黒丸の位置に存在するものと推測される。図(d)に細孔形状およびサイズをまとめた。垂直方向につぶれた楕円形をしており、長径9.5 nm、短径4.4 nmと見積もられた。層状シリカの厚みは5.8 nmであった。また、調製条件によっては、図(k)のように、細孔断面が円形に近いケージ状細孔を有する薄膜も合成可能であった。

形成されたシリカの壁厚は約6 nmであった。このような厚い細孔壁は、ブロック共重合体で調製したメソポーラス物質の典型である。しかし、ここで得られた細孔構造は、蒸気合成特有のものであり、液相法では得られていない。

薄膜の形成過程を調べるため、TEOS蒸気との接触時間を短くしたところ、層間に存在する柱の数が少ない層状構造の薄膜が得られた。このことから、まず、シリカと界面活性剤からなる層状構造が形成し、その後、相変化により層間の柱が形成され、最終的に2次元ケージ状細孔構造になるものと考えられる。

薄膜の耐熱性・水熱安定性を細孔径、細孔容積および d 値で評価した。それぞれの値を表1に示す。400℃、650℃、900℃と高温になるに従い、 d 値、細孔容積は減少した。しかし、その減少率はC_nTAB

表1 メソポーラスシリカ薄膜の耐熱性および水熱安定性

treatment conditions	d (Å)	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (Å)
400℃, in air, 3 h	101	729	1.19	68
650℃, in air, 3 h	99	716	1.15	68
900℃, in air, 3 h	92	693	1.04	63
180℃, in water, 3 h	101	726	1.12	68

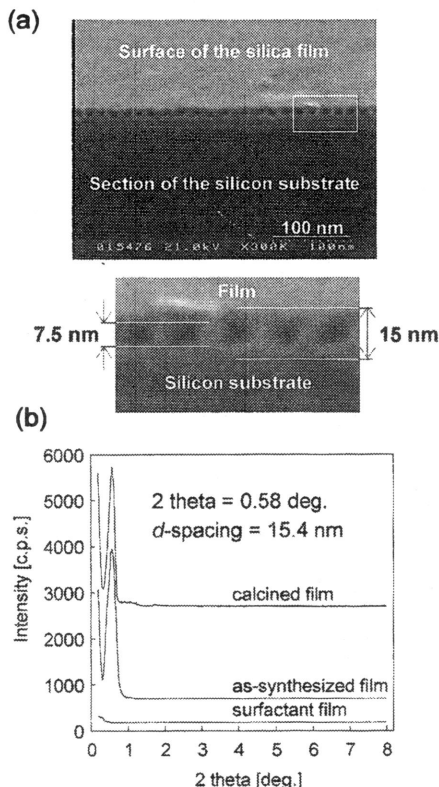


図10 蒸気浸透法による単層薄膜の合成。(a) FE-SEM 像,
(b) XRD パターン

系で合成した薄膜より小さく耐熱性は高いといえる。XRD パターンのピーク強度に変化はなく、周期構造が900℃においても保持されることが分かった。また、耐圧製密閉容器内で180℃の熱水に3時間置いた薄膜の物性値に変化はみられず、極めて水熱安定性が高いことが分かった。これは、シリカの壁厚が比較的厚いことと残存シラノール基の数が少ないことに起因するものと思われる。通常の液相法で作製された膜に比べ、蒸気合成で得られた膜は、残存シラノール基の数が極めて少ないことをFTIR測定により確認している。

5. 単層超薄膜の合成

出発溶液のブロック共重合体の濃度を变化させることで膜厚を制御することが可能である。低濃度のブロック共重合体溶液を調製し、超薄膜の合成¹⁶⁾を試みた。図10は生成物のXRDパターンおよび膜断面のFE-SEM像である。膜厚15 nmの単層メソポー

ラスシリカ薄膜が得られた。XRDパターンから確認された d 値と膜厚の値は一致した。この単層超薄膜においても、異なる箇所の断面観察から2次元ケージ状細孔を有することが示唆された。しかし、多層薄膜の構造と異なり、薄膜と基板の接触面が柱ではなくシリカ層になっていることが分かった。これは、界面活性剤の層が十分に薄いため、TEOSの浸透・拡散速度が速く、シリカと界面活性剤分子の複合体のモビリティが高かったためであると思われる。

6. おわりに

本解説では、蒸気浸透とナノレベル相変化が同時に起こる気相合成について説明した。本手法は、従来の液相法に比べ、耐熱性・水熱安定性に優れたメソ構造薄膜を合成できる。また、流通法による蒸気が可能となれば、薄膜合成装置のスケールアップが容易となる。

今後、非シリカ系金属酸化物の蒸気合成、細孔壁を構成する無機ネットワークの結晶化、チャンネル状細孔が基板に垂直配向した薄膜の合成などチャレンジングな課題に取り組んでいく。

謝 辞

本研究開発は、NEDOからの委託によって行われた。薄膜のFE-SEM観察は、大阪大学GHAS室および川嶋将夫氏の協力を得て行われた。深く感謝いたします。

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. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and S. M. Gruner, *Science*, **273**, 892 (1996).
- 4) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamich-Afara, and G. A. Ozin, *Nature*, **379**, 703 (1996).
- 5) H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, and G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1285 (1997).
- 6) Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soye, B. Dunn, M. H. Huang, and J. I. Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997).
- 7) A. Sellinger, P. R. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A.

- Assink, W. Gong, and C. J. Brinker, *Nature*, **394**, 256 (1998).
- 8) M. Ogawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1149 (1996).
- 9) M. Ogawa and N. Masukawa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **38**, 35 (2000).
- 10) H. Miyata and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **11**, 1609 (1999).
- 11) P. J. Bruinsma, N. J. Hess, J. R. Bontha, J. Liu, and S. Baskaran, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **612**, 105 (1997).
- 12) N. Nishiyama, S. Tanaka, Y. Egashira, Y. Oku, and K. Ueyama, *Chem. Mater.*, **14**, 4229 (2002).
- 13) Y. Oku, N. Nishiyama, S. Tanaka, K. Ueyama, N. Hata, and T. Kikkawa, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **716**, 587 (2002).
- 14) N. Nishiyama, S. Tanaka, Y. Egashira, Y. Oku, and K. Ueyama, *Chem. Mater.*, **15**, 1006 (2003).
- 15) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Oku, Y. Egashira, and K. Ueyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4854 (2004).
- 16) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Hayashi, Y. Egashira, and K. Ueyama, *Chem. Lett.*, **33**, 1408 (2004).

Vapor Phase Synthesis of Mesoporous Silica Thin Films

Norikazu Nishiyama, Shunsuke Tanaka, Yasuyuki Egashira,
Yoshiaki Oku*, and Korekazu Ueyama
Osaka University, *MIRAI-ASET

Mesoporous silica films have conventionally been prepared by liquid deposition methods such as epitaxial growth, spin-coating, and dip-coating. On the contrary, we have demonstrated a vapor phase synthesis to prepare ordered mesoporous silica films. In this method, the surfactant films were exposed to tetraethoxysilane (TEOS) vapor. We have found nano-phase transition of surfactant-silicate composites under vapor infiltration of TEOS. The phase transition of the nanocomposites under vapor infiltration implies their high mobility in the absence of solvent. The swelling of film thickness and d spacing was observed under vapor infiltration. In the vapor phase synthesis, selection of surfactant is the most important factor to determine the porous structure similarly to the sol-gel method. Mesoporous silica films with a channel structure were formed when quaternary ammonium bromide (C_n TAB) was used as a surfactant. The pore channels run parallel to the substrate surface. When triblock copolymer was used as a surfactant, the silica thin films with two-dimensionally connected cage-like mesopores were formed. The mesostructured silica thin films have silicate layers with ordered pillars. The structure of pores of the films is of advantage for next-generation low- k films because the porous structure of the films is isotropic parallel to the film surface. The films show lower concentration of residual Si-OH group compared to the film prepared by a conventional sol-gel method. The films show high thermal stability up to 1200 K and high hydrothermal stability. The vapor-phase synthesis can be applied for organic-inorganic nanocomposites and mesoporous metal oxides other than silica and provides opportunities for the creation of new materials technologies.

Keywords: mesoporous silica, films, vapor infiltration, nano-phase transition, low- k

《 解 説 》

天然ゼオライト系機能性建築材料

浦山良一, 松本 浩

新東北化学工業株式会社

1756年アイスランドの火山岩から発見された天然鉱物ゼオライトは、それ以後250年に及ぶ歴史の中で、その性能・機能が解明され、「不思議な石」、「新しい素材」と呼ばれ続け、新しい研究開発が行われ、そしてその利用方法は次第に変化してきた。

近年では天然ゼオライトを素材とした複合化製品が開発され、その機能を応用し高付加価値を持った製品化が図られている。また、環境浄化においても、水処理や土壤汚染対策にも有効に活用されている。

そして、天然ゼオライト系機能性建築材料も、他原料である硬化材、繊維、助剤、添加剤との複合化製品で内装材用のボードに仕上げられ、調湿作用や吸着による空気質改善に寄与し、パッシブなエネルギーの要らない環境調整材料として、居住空間を始め収蔵空間等広い分野での建築物に採用されている。

ここでは、天然ゼオライトを素材として開発された機能性建築材料（以下ゼオライト建材と表記）の機能と特性について解説する。

1. はじめに

1.1 天然ゼオライトの利用と開発

天然ゼオライトの利用方法は、農業用として土壌改良材、混合肥料、家畜飼料、エチレン吸着による鮮度保持など、そして工業用としてガス吸着剤、溶剤からの脱水、触媒、乾燥剤など、またキャットサンド、抗菌剤、水浄化剤、脱臭剤と幅広いものである。

その形状も用途に合わせ粉体や破砕状、また成型加工されたペレット状、球状とさまざまである。

産業界での天然ゼオライトの利用は、その特異な機能と価格により農業分野での採用が多く、工業製品などへの利用は少ない。

しかし、近年の環境問題への対応とメーカー及び各研究機関の努力により、天然ゼオライトの機能と特性を生かした一次製品や二次製品の需要は拡大しており今後更に期待されるものである。

1.2 建築材料の動向

古来、日本では木、土、紙などの自然素材を使用した住まいで暮らしてきた。

これらの素材の吸放湿性と、機密性の低い住宅構造により自然換気（隙間風など）が行われ、結露被害や空気質の悪化は現代住宅に比べ大きな問題とはなっていなかった。

しかし、エネルギー削減の観点から、高気密、高断熱の住宅が奨励され、また新建材であるビニルクロス、合板、複合フローリング材、化粧合板などの安価な建築材料が普及し始めた。

新建材は、吸放湿性に乏しく室内結露、カビやダニの発生、VOC等のガスの発生など、湿気を含めた空気質の悪化を引き起こした。

また、新建材には化学物質を放散するものがあり、そして高気密化はその化学物質の濃度を極端に上げる結果となり、換気量が十分に確保されない建物内部に居る人の喉や目への刺激、頭痛や吐き気、アレルギーなどさまざまな症状を引き起こす原因となった。

これが、現在問題となっている「シックハウス症候群」である。

これに対して、2003年建築基準法改正でホルムア

受理日：2005年4月4日

〒980-0011 仙台市青葉区上杉1-7-1

新東北化学工業株式会社研究開発室

e-mail: lab@green.ocn.ne.jp

ルデヒド、トルエンなど13種類の化学物質に室内濃度指針値が設定され、健康志向の高まりと共にエンドユーザーはより安全な建築材料への関心を示している。

2. 「ゼオライト建材」開発の流れ

天然ゼオライトの水分吸着作用や豊富な資源を背景に、建築材料としての利用を検討したのは20年も前のことである。

当時は、新建材などの安価な材料がもてはやされていた時代であり、日本の気候風土に合った従来からの機能を兼ね備えた自然材料による建築物は数を減らしていた。

その弊害として結露などによる人や建築物への被害を増大させる結果となった。

その中であって、天然ゼオライトの機能に建築材料として求められる要素を見出し、快適な住空間作りを目指す開発が始まった。

ゼオライト建材の開発にあたって、天然ゼオライトの吸放湿性を生かした調湿性内装建築材料は、従来の土壁や漆喰の持つ機能をゼオライト建材で現代の建築材料として蘇らせ、規格化された工業製品とすることであった。

当時、美術館や博物館などの歴史的収蔵物や美術品のより安全な保存に、吸放湿性を持つ木材が使用されていたが、美術品収蔵に対応するような木材の安定供給や不燃化、そしてコンクリート構築物によるアルカリ物質の問題があった。

美術品は湿気に敏感で、多湿な状態や急激な湿気変動により収蔵物の変色や劣化を招き、歴史的価値を著しく低下させることが懸念されていた。

また、建物の躯体から出るアルカリ性物質が美術品を劣化させることが分かり、ゼオライト建材はそのアルカリ性物質を吸着除去することが明らかとなり、またその調湿性と不燃性などの物性により、収蔵空間での採用が始まった。

初めて商品化した美術館向け機能性ゼオライト建材である商品名「ゼオット」は国内及び海外での実績を挙げ、ゼオライト建材の地位を築いてきた。

しかし、「ゼオット」は450×900×厚さ12 mmで、この製造法での大型化はゼオライトの持つ高吸水性により十分な強度が発現せず曲げ強度などの物性に問題が出てしまい建築材料としての大型化が困難で

あり美術館や博物館以外の一般住宅や公共物件への応用が難しかった。

そこで、製造方法並びに複合原料を十分に検討し大型化と軽量化を図り且つ安価に開発されたのが「プレースボード」で910×1820 mm又は910×910 mmで厚さ6 mmの商品である。

使用場所は住宅を始め、老健施設、病院、学校などで、湿度コントロールは基より臭いやVOCの抑制で空気質の改善が目的となった。

以来、抗菌剤処理によりカビや菌を抑制、また光触媒の複合化によりガス分解除去を行う建築材料として発展している。

3. ゼオライト建材の特性

3.1 調湿性（呼吸性）

ゼオライト建材は天然ゼオライトの吸放湿性に着目した製品である。

即ち、相対湿度に対して、湿度が高い時に湿気を吸湿し、湿度の低い時にゼオライトに蓄えた水分を放湿するという性質を取り入れたものである。

それは、常に周囲の湿度を一定に保とうとする力が強く働くことになる。

その能力は、木材の吸放湿性と比較しても約3倍の能力を発揮する。

図1は25℃で相対湿度をRH90%→24時間その後RH50%→24時間と変化させた時の材料が吸湿、放湿するm²当りの量を測定したものであり、図よりゼオライト建材は吸放湿容量が大きく、また初期の湿気に対する応答が早いことから、急激な湿度変動にも追従して調湿することが出来る。

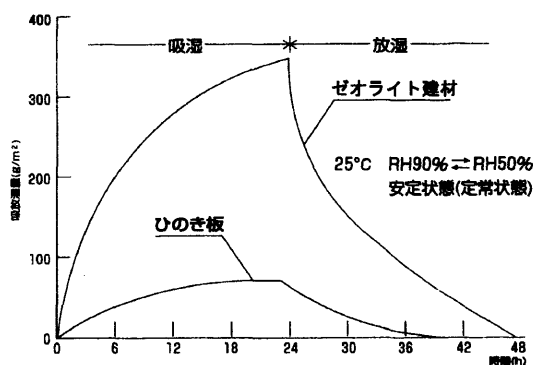


図1 吸放湿性比較

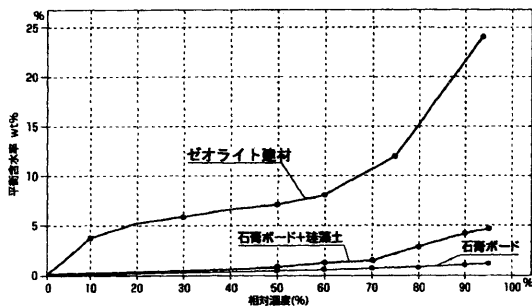


図2 相対湿度と平衡含水率

図2は、相対湿度と平衡含水率のグラフであり、石膏ボード、石膏ボード+珪藻土との比較であるが、ゼオライト建材は中高湿度領域で高い調湿性を示し、平衡含水率も高い。

石膏ボードなどのように平衡含水率が低いと、梅雨時期などの高湿度環境下では短時間で飽和状態となり、湿度コントロールが出来なくなってしまう。

また、ゼオライト建材は、相対湿度がRH70%以上で平衡含水率が大きくなっていることにより、高湿度領域では、吸湿作用がより大きくなり日本のような高温多湿の気候において更に効果を発揮する。

3.2 ゼオライト建材の効果

表1 ゼオライト建材の効果

健康住宅 「快適性・健康性」	<ul style="list-style-type: none"> ・防露、防カビ、ダニの発生を抑制 ・冬期暖房時の過乾燥防止 ・夏期冷房停止後の湿度上昇抑制 ・脱臭、VOC低減 ・室内空気環境の改善
省エネ住宅 「パッシブ建築」	<ul style="list-style-type: none"> ・建材の吸放湿性を利用し、機械力をなるべく用いずに快適な環境をつくる。 (冷房温度1℃上昇で約10%の省エネ)
長寿命住宅 「居住性・耐久性」	<ul style="list-style-type: none"> ・建築躯体の恒久化 ・防火性の向上（不燃材料）

3.3 湿度変動シミュレーション

図3では、標準的な住宅でのゼオライト建材の有無による相対湿度の変動をシミュレーションした結果を表している。

東京地区の8月5日、寝室の相対湿度の変動であ

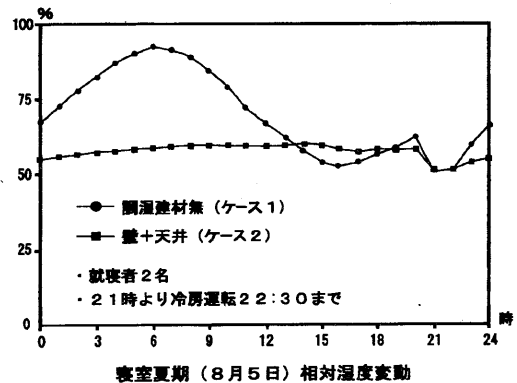


図3 相対湿度変動シミュレーション

るが、在室二名で人体からの発湿と明け方の気温低下により吸放湿のないケース1（石膏ボードにビニルクロス仕上げ）では、相対湿度が大きく変動しRH90%以上の高湿度となってしまいが、ゼオライト建材を施したケース2では相対湿度が60%程度で変動が小さく抑えられておりその調湿作用が理解される。

また、相対湿度を一定に保つことにより、もう一つのメリットが生まれる。

夏期において、人間の温度に対する不快感は湿度によっても変化し、相対湿度10%は温度1℃に匹敵する。

即ち、相対湿度を10%抑えた状態で、エアコンの室温設定を1℃上げて人体に対するストレスはなく、しかもエアコンの電気代を10%削減できることになり省エネ効果につながる。

3.4 ガス吸着

ゼオライト建材の脱臭効果について代表的な臭い成分の吸着を図4にあげる。

アンモニアに対してかなりの吸着能力を示し、他のガスに関しても良好な結果となった。

図5はシックハウス症の要因とされているホルムアルデヒドの等温吸着線であるが、ゼオライト建材はホルムアルデヒドの吸着量が60 g/m²（濃度5 ppmの場合）の吸着を有する。

3.5 光触媒の付加

ゼオライト建材によるガス吸着作用はVOC対策等に有効であるが、更に持続性を高める為に光触媒との複合化を試みた。

ゼオライトと光触媒の複合化により、ゼオライト

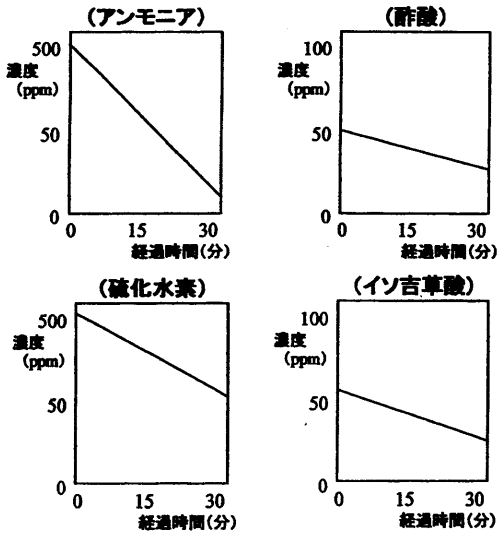


図4 ゼオライト建材ガス吸着

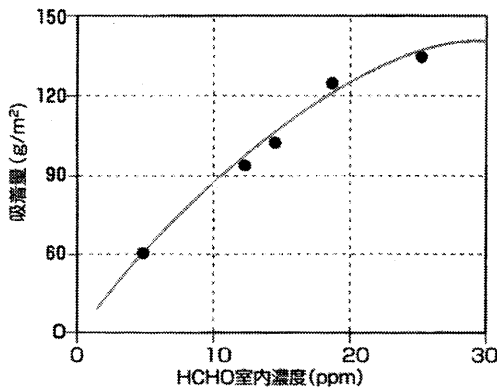


図5 ホルムアルデヒドの等温吸着線 (吸着時間24 h)

の吸着力で、臭いの分子を吸着濃縮して、光触媒の分解能力で臭いを分解することにより高い吸着分解除去能力を有する建築材料が得られた。

これは光触媒の分解能は空気中のガスに直接作用するが、またゼオライトに吸着したガスを分解することでゼオライト建材自体を再生させる効果も併せ持つためであり吸着と分解を組み合わせた効率の良い複合化機能材と言える (図7)。

図6はメチルメルカプタン、ホルムアルデヒド、トルエンの吸着分解の測定結果を表している。

ガス導入⇒ガス吸着分解⇒ガス導入を繰り返したがる、繰り返しのにおいても吸着分解の性能に持続性が見られた。

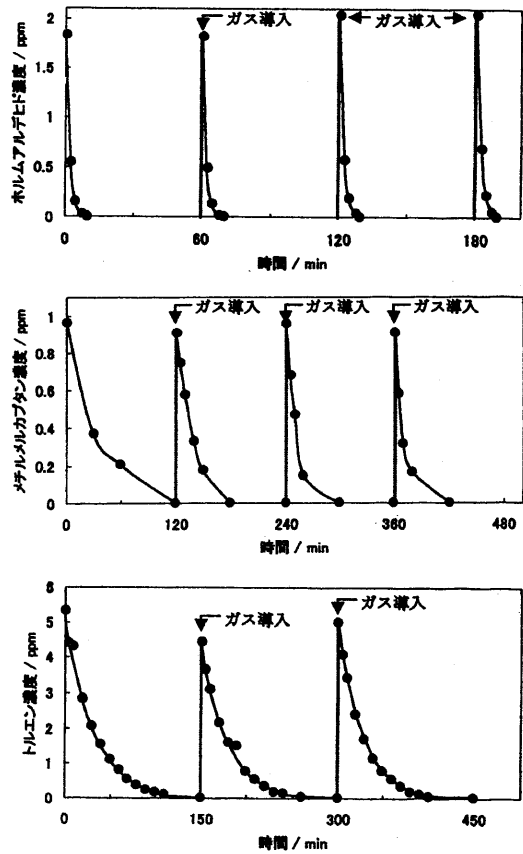


図6 ゼオライト建材ガス分解

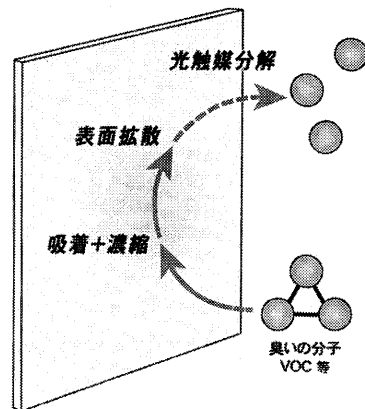


図7 吸着分解型光触媒概念図

4. まとめ

ゼオライト建材は、調湿による収蔵物安定保存を目的に美術館等の収蔵庫に多く使われてきたが、近

年では居住空間での調湿効果による快適性や省エネ効果, そして自然素材による環境負荷の低減化, またVOCや臭気対策の高まりと共に住宅, 病院, 学校, 公共施設への採用が増加している。

また, 一般消費者や建築設計者における建築材料への関心はより健康志向が強まっている。

今後の取り組みとして, 光触媒のガス分解を高効率化させることと, 省エネをシミュレーションするデータシステムなどを構築する事でより具体的な効果を提案できるようにしたい。

また, 簡易に施工できるゼオライトクロスやテクスチャーの優れた塗り壁などの内装仕上げ材の要求もあり, 早急の商品開発を行っている。

最後に, この建築材料は産学官の共同研究で開発

が行われたものであり, そこには鹿島技術研究所の寒河江昭夫博士を始めとして多くの人々が携わってきた。その皆様方に謝意を表する。

本稿のより詳細な内容は以下の文献を参照されたい。

- 富永博夫編, ゼオライトの化学と応用, 講談社 (1987).
- 大沼正吉, ゼオライトとその利用, 技報堂 (1975).
- 上村 武, 小原二郎, 所 壮吉, 壁装と調湿, 彰国社 (2001).
- 寒河江昭夫, 松本浩快適生活空間創出におけるゼオライト建材の役割, ゼオライト研究会ゼオライトフォーラム仙台 (1994).
- 佐藤徹雄, ゼオライト, **4** (1987); **20** (2003).
- 松本 浩, 建築と社会, **86**[1995], 日本建築協会 (2005).

Functional Building Material Using Natural Zeolite

Ryoichi Urayama and Hiroshi Matsumoto

Research & Development Laboratories, Shin Tohoku Chemical Industry Co., Ltd.

A zeolite functional building material was developed that is a composite product using natural zeolite and other natural materials. This product absorbs and releases moisture in the air by an amount three times that of wood, and controls the humidity of the ambient air at a constant. It takes in condensed water through its pores, so that surface condensation is suppressed.

With these superior properties, the product provides a comfortable living environment and an energy saving effect.

The product is capable of absorbing and removing gases such as formaldehyde, a cause of sick building syndrome, and ammonia, a component of odor. With the addition of a photocatalyst, it decomposes such gases absorbed and removes them.

The developed functional building material makes best use of the ability of natural zeolite and it is expected that it will be used in future healthy houses.

Keywords: Humidity control ability, absorption and decomposition of gases, photocatalyst, energy saving, sick building syndrome

《 トピックス 》

無機バインダーを用いた新規なゼオライトの成形法

松方正彦

早稲田大学理工学術院応用化学専攻

1. はじめに

ゼオライト粉末の成形加工は、ゼオライトを触媒、吸着剤として用いる場合にはもちろんのこと、今後、建築材料あるいは環境浄化用材料へと展開する際にも必須の技術である。これまでに、ゼオライトの成形はアルミナバインダーを用いたり、carboxymethylcellulose (CMC) sodiumなどの有機バインダーを用いたりして成形する方法が実用化されてきた。しかし、A型からシリカライトにいたるまでの幅広い親疎水性をもつゼオライトに対応でき、かつ成形体中に含まれるゼオライトの細孔が閉塞せず、さまざまな形状に対応できる成形方法は確立されていなかった。

最近、我々とAZMEC社は、ゼオライトのもつ種々の物理化学的特性を失うことなく、より汎用性が高い成形方法の開発に成功し、実用化の検討を進めているので紹介したい。

2. 新しい成形方法の概要

親疎水性の異なるゼオライトの一般的な成形方法を開発するにあたっては、まず、可塑性に優れたゼオライトスラリーがどのようなゼオライトを用いても得られることが必須である。

建築・土木材料などとして用いる場合には、機械強度に優れる必要があり、強度の大きなゼオライト成形体を得るには、成形後焼成・焼結しなくてはならない。しかし、A型やX型ゼオライトの耐熱温度

が高々800℃以下であることを考えると、セラミックス分野で一般に用いられている1,000℃を超える焼成温度は現実的ではなく、800℃以下で焼結する必要がある。

これに対して我々は、従来法と異なって、可塑性粘土とアルカリ（土類）金属化合物を組み合わせることで、可塑性に優れたゼオライトスラリーを調製し、かつ600℃程度の低温で焼結することが可能となることを見出した。

本方法は、A型、X型、シリカライト、天然モルデナイト、天然クリノプチロライトなど各種のゼオライトに適用でき、その含有量は90 wt%程度まで可能である。図1には押し出し成形後、600℃にて5 h空気焼成した種々のゼオライト成形体の写真を示す。この他にも、このスラリーからのゼオライト成形体製造はプレス成形など種々の成形技術に容易に適用でき、また、スプレーコーティングなどの手法により薄膜を形成することもできる。

3. シリカライト成形体の合成とその物性

以下では、シリカライトを用いて合成した成形体について詳細を述べる。

表1にはシリカライトの成形性について検討した結果の一例を示す。なお、可塑性の評価法には定まった方法はないが、経験的には山中式土壤硬度計による測定値が13以下であれば成形可能である。シリカライトとアルカリ（土類）化合物の1種を重量比7:3で混合した場合には、土壤硬度計測定値が17以上と可塑性がなく成形することができない。いっぽう、これに可塑性粘土を10 wt%程度加ええると可塑性が大きく改善され、成形可能となる。

また、10 mm × 10 mm × 70 mmの角柱を成形し、650℃で焼成後、3点曲げ試験により曲げ強度を測定

受理日：2005年3月23日

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

早稲田大学理工学術院応用化学専攻

e-mail: mmatsu@waseda.jp

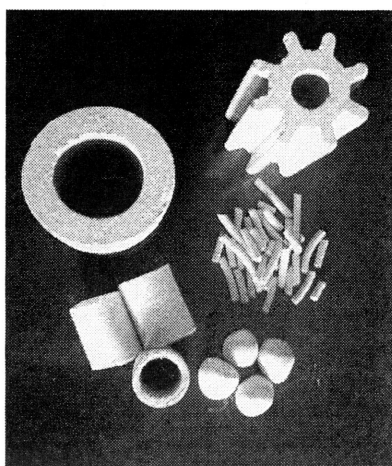


図1 ゼオライト成形体

表1 シリカライト成形体の物性

原料組成	含水率 (wt%)	土壌硬度 計測定値 平均	可 塑性 評価	焼成体 曲げ 強度 (MPa)	気孔 率 (%)	焼成 ピーク 温度 (℃)
Silicalite 70 wt%, アルカリ (土類) 化合物 30 wt%	33	17.3	×	—	—	—
Silicalite 70 wt%, アルカリ (土類) 化合物 20 wt%, 可塑性粘土 10 wt%	31	6.7	○	7.08	44.0	650
Silicalite 70 wt%, アルカリ (土類) 化合物 15 wt%, 可塑性粘土 15 wt%	31	8.3	○	4.11	49.1	650

したところ、通常のコングリートが1 MPa程度であるのに対して、条件によっては7 MPa以上の極めて優れた曲げ強度が得られることがわかった。曲げ強度はアルカリ (土類) 化合物の種類と含有量に強く依存する。

焼成後もゼオライトの結晶性が低下していないことはXRDにより確認した。また、シリカライト含有量を50～90 wt%含む焼成済みの成形体を用いて、-196℃における窒素吸着より比表面積を求めたところ、成形体中のゼオライト含有量に応じて比表面積は増加し、100 wt%に外挿した値は、用いたゼオライトのものとはほぼ一致した。したがって、成形・焼成によってゼオライトの細孔が閉塞することはないと結論した。

図2には、室内空気汚染の原因となるVOC (揮発

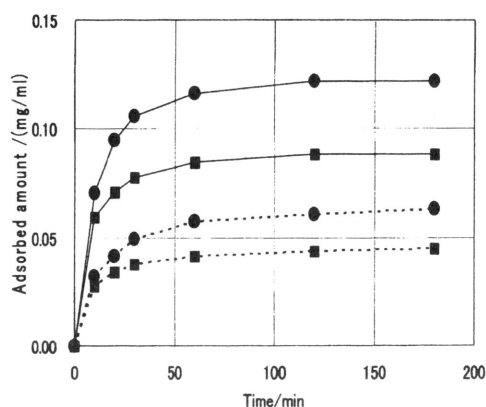


図2 アセトアルデヒド吸着量の経時変化。サンプル量2.0 g, 室温。アセトアルデヒド初濃度/ppm: 実線 40; 点線 20。● シリカライト成形体 (シリカライト70 wt%); ■ 活性炭 (一般空気, ガス浄化用粒状活性炭 (破砕炭))

性有機化合物) の1種であるアセトアルデヒドに対する吸着特性を、シリカライト成形体と活性炭を用いて比較検討した結果を示す。いずれの吸着剤も初濃度40ないし20 ppmの希薄なアセトアルデヒドを数ppm以下まで吸着除去できるが、嵩当たりの吸着量はシリカライト成形体のほうが優れていることを見出した。このほか、アンモニアや酢酸など各種VOCに対してもシリカライト成形体は、活性炭をはるかに凌ぐ吸着性能を示した。

4. 最後に

これまでにシリカライトばかりでなく、A型、X型ゼオライトについても同様に成形できることを確認している。このゼオライトの成形技術および成形体は安価でかつ汎用性が高く、ゼオライトの優れた吸着能、イオン交換能、親疎水性を利用して、脱臭、VOC除去、土質改良、土壌浄化、水質浄化、保水保肥、調湿など広範な用途に展開できるものと期待している。

問い合わせ先: (株) AZMEC, 代表取締役 正田武則, 〒501-3723 岐阜県美濃市相生町2207-7, TEL. 0575-33-1938, FAX. 0575-33-1956

お知らせ

第21回ゼオライト研究発表会

平成17年度の「第21回ゼオライト研究発表会」を、愛知県豊橋市の豊橋商工会議所で開催します。例年、本発表会ではゼオライトおよびその類縁化合物に関する最新の研究成果が発表され、活発な討論が行われております。今回も充実した会となることと期待しております。多数の研究者・技術者の皆様の奮ってのご参加をお願いします。

主 催：ゼオライト学会

共催等：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，日本セラミックス協会，日本地質学会，日本粘土学会，有機合成協会（予定，順不同）

日 時：2005年11月21日（月），22日（火）

会 場：豊橋商工会議所（〒440-8508 愛知県豊橋市花田町石塚42-1，TEL. 0532-53-7211）

JR 東海豊橋駅から徒歩5分。会場までの地図は <http://www.toyohashi-cci.or.jp/> の最終行にある「会議所map」をご覧ください。

テーマ：ゼオライトおよび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（2件予定），② 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって，既発表の研究成果であっても，それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分），③ 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

講演申込締切：7月20日（水）厳守

講演申込：7月1日（金）よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームを用いてお申し込みください。記入事項はつぎのとおりです

① 講演題目，② 発表者氏名（講演者に○印），③ 所属機関，④ 講演の種類（総合研究発表，一般研究発表の区別），⑤ 研究分野（プログラム編成の参考にするため，つぎの分野から一つを選んでください。鉱物学，地質学，構造，合成，イオン交換，修飾，吸着，触媒，応用（農業，洗剤など），その他），⑥ 連絡先（郵便番号，住所，氏名，電

話番号，FAX番号，E-mailアドレス），⑦ 発表方法（コンピュータ，OHPの区別）

申し込みをされた方には申込完了通知をメールでお送りします。完了通知の到着をもって受付完了といたします。通知が未着の場合は，問い合わせ先までご連絡ください。

* Web上の「講演申込フォーム」が使用できない場合は，7月8日（金）までに問い合わせ先までご連絡ください。FAX・郵送用申込フォームを郵送いたします。

登録費：会員（本会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方）5,000円，学生 2,000円，非会員 10,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）

予稿原稿締切：10月21日（金）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 豊橋技術科学大学物質工学系 松本明彦 宛

懇親会：11月21日（月）講演終了後，豊橋商工会議所ホールにて。参加費 5,000円（学生 3,000円）の予定。

問合先：松本明彦（豊橋技術科学大学物質工学系，TEL. 0532-44-6811，FAX. 0532-48-5833，E-mail: aki@tutms.tut.ac.jp）

ゼオライトフォーラム

「ナノ構造規則性材料の新しい合成戦略」

主 催：ゼオライト学会

共 催：東京農工大学21世紀COE「ナノ未来材料」拠点

協 賛：日本化学会，化学工学会，触媒学会，石油学会

日 時：2005年9月5日（月）13:00～17:00

会 場：東京農工大学小金井キャンパス（東京都小金井市中町2-24-16）新1号館0111教室

参加費：無料

プログラム：

層状前駆体を相転移させて作る新規ゼオライトについて（独立行政法人 産業技術総合研究所 東北

センター コンパクト化学プロセス研究センター
ナノ空間設計チーム 研究員) 池田拓史

蒸気浸透法によるメソ構造シリカ薄膜の合成 (大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域 助教授) 西山憲和

ナノ規則性空間を用いた触媒材料の合成と環境低負荷型反応 (北海道大学触媒化学研究センター 助教授) 福岡 淳

シリカ・界面活性剤メソチャンネルの機能化と応用 (東北大学大学院理学研究科化学専攻分析化学研究室 教授) 寺前紀夫

懇親会: 講演会終了後、懇親会を行います。(参加費 3,000 円) ミキサー形式の気軽な会ですので、皆様お誘い合わせの上ご参加下さい。

問合せ先:

東京農工大学大学院工学教育部応用化学専攻, 前田和之 (〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16, TEL/FAX. 042-388-7040, E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp)

申込先: 申込時に懇親会の出欠をお知らせください。
横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門,
窪田好浩 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5, TEL. 045-339-3926 or 3941, Fax. 045-339-3941, E-mail: kubota@ynu.ac.jp)

第24回無機高分子シンポジウム

無機高分子が創製する次世代機能材料

—電池材料から光情報材料まで—

次世代の主要技術といわれているナノテクノロジー (NT), インフォメーションテクノロジー (IT), サステイナブルテクノロジー (ST) に関連した機能性材料開発は益々盛んになっています。無機高分子や有機無機ハイブリッドは、これらの次世代機能材料に関与するところも多く、重要なキーマテリアルとして注目されています。そこで本シンポジウムでは、無機高分子が創り出す電池材料から光情報材料に至る様々な応用展開を目指して、産業界・学会の第一線で活躍の研究者にご講演をお願い致しました。また、意見交換の場としてご利用頂けるよう

コーヒープレイクの時間も設けさせて頂きました。皆様のご参加をお待ち申し上げております。

主 催: 高分子学会 無機高分子研究会

協 賛: ゼオライト学会 ほか

日 時: 6月24日 (金) 10:30 ~ 17:10

会 場: 早稲田大学 大久保キャンパス, 理工学部
62号館W棟1階 大会議室 (東京都新宿区大久保3-4-1, TEL. 03-3203-4141 内線73-2293)

JR 山手線西武新宿線地下鉄東西線 高田馬場駅徒歩12分

講 演:

ナノインプリント技術による微細構造作製と機能性材料 (NTT 物性科学基礎研) 横尾 篤

リチウム二次電池および燃料電池用有機・無機ハイブリッドポリマー電解質 (静岡大) 藤波達雄

シロキサンを用いるホログラフィー材料の高性能化 (北陸先端大院) 川上雄資

シリカ微粒子集合体を鋳型として得られる発色性ソフトマテリアル (名大) 竹岡敬和

感光性ゾルゲル材料による光導波路の形成 (JSR) 江利山祐一

ポリシランのオプトエレクトロニクスデバイスへの応用展開 (阪大) 横山正明, 長山智男

定 員: 70 名

参加費: 会社 13,650 円, 大学・官公庁 5,250 円,
学生・G・S 2,100 円

申込方法: <http://www.spsj.or.jp/>より申込書をダウンロードしFAXにてお申込みください。

申込先: 高分子学会第24回無機高分子シンポジウム係, TEL. 03-5540-3770, FAX. 03-5540-3737

第45回オーロラセミナー・ 第2回規則性多孔体研究会合同セミナー

主 催: 触媒学会北海道地区, 規則性多孔体研究会

共 催: 日本化学会北海道支部, 化学工学会反応工学部会触媒反応工学分科会, 石油学会 JPIJS 北海道・東北地区

協 賛: ゼオライト学会

日 時: 7月25日 (月) ~ 26日 (火)

会場：洞爺湖万世閣（北海道虻田郡洞爺湖温泉町
21番地）

講演：

ルテニウム錯体触媒を用いるケトン類の不斉水素化（北大院工）大熊 毅

固体NMRによる触媒の構造解析（秋田大工学資源）中田真一

ナノの大きさを有する分子触媒の開発（北大触媒セ）辻 康之

シリカナノ空間の特異性を活かした新しい触媒反応（東工大資源研）岩本正和

ゼオライトの微細構造制御と材料製造・工業プロセスへの展開（産総研東北センター）水上富士夫
他、大学院生による口頭発表、一般参加者及び学生によるポスター発表

参加費（予定）：一般 15,000円、学生 12,000円
（口頭・ポスター発表者 8,000円）

宿泊費（一室4名）、要旨集代を含む

参加申込方法：今年は、例年のポスター発表の他、大学院学生の口頭発表枠も設けました。口頭発表希望の学生は、申込み時に図・表を含め刷り上がりA4一枚の要旨を付してお申し込み下さい。なお、応募者多数の場合は、発表者選考を行わせていただきます。

上記以外の場合、下記連絡先にE-mail、FAXまたは郵便で氏名、所属、一般・学生の別、連絡先、ポスター発表を希望する場合は講演題目を記入してお申し込み下さい。

参加申込締切：6月30日（木）

その他：7月25日（月）午前中にプレセミナーを予定（参加費別途）

担当幹事：鈴木秀士（北大触媒セ）、岩佐信弘（北大院工）、岡崎文保（北見工大）、福岡淳（北大触媒セ）、多湖輝興（北大院工）、増田隆夫（北大院工）

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・鈴木秀士、TEL/FAX. 011-706-9115, E-mail: szk@cat.hokudai.ac.jp

第18回イオン交換セミナー

主 題：最先端のイオン交換技術

主 催：日本イオン交換学会

協 賛：ゼオライト学会 ほか

日 時：7月26日（火）10:00～19:00

会 場：東京工業大学大岡山キャンパス 百年記念館
第1会議室（〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1, TEL. 03-5734-2098）

プログラム：

プロローグ 趣旨説明 他 藤井会長、重富拓男

イオン交換 クロマトへの応用（東工大院理工）岡田哲男

膜電位測定に基づくイオン輸送の動力学（東工大院理工）松本英俊

一価選択イオン交換膜とBP膜の応用例（アストム）有富俊男

バイオとイオン交換樹脂（千葉大工）斎藤恭一

燃料電池用無機膜（東工大院総合理工）脇 慶子

燃料電池用細孔フィリング膜（東亜合成）平岡秀樹

燃料電池の用途（NEC）久保佳実

懇親会

参加申込締切：7月15日（金）

参加申込方法：原則として本学会ホームページ（<http://www.jaie.gr.jp/>）から。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（協賛学会の方は所属学会名）、非会員、学生の区別、④ 懇親会参加の有無、⑤ 合計参加費 等 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。

申込先：第18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. 042-721-1553, E-mail: zemi_18@jaie.gr.jp

予約参加費：本会会員・協賛学協会会員 5,000円、非会員 8,000円、学生 1,000円

予約外は10,000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。7月15日(金)以降は当日会場にてお支払い下さい。

第5回マイクロ波効果・応用国際シンポジウム — 21世紀の革新的グリーンテクノロジー —

主 催：財団法人 産業創造研究所
共 催：マイクロ波応用技術研究会 他
協 賛：ゼオライト学会
後 援：約55団体(予定)
日 時：2005年11月2日(水)～4日(金)
会 場：(独)産業技術総合研究所 つくばセンター
(茨城県つくば市東1-1-1)

プログラム：

[1] マイクロ波応用技術セミナー

- ・初歩から学ぶマイクロ波応用技術(仮)
テキスト”初歩から学ぶマイクロ波応用技術”(マイクロ波応用技術研究会 編, 工業調査会)
- ・マイクロ波計測技術実習

[2] マイクロ波効果・応用国際シンポジウム

- ・特別講演(招待予定)
Dr. Ken Darcovich (Institute for Chemical Process and Environmental Technology National Research Council of Canada) 他
- ・研究発表講演, ポスターセッションテーマ
第1: 化学・材料 (① 化学反応 ② 材料科学 ③ セラミックス) / 第2: 計測・分析 / 第3: 装置・プロセス (① 装置 ② 加工プロセス) / 第4: 環境・プラズマ (① 環境 ② プラズマプロセッシング) / 第5: 生体・医療・食品 (① 生体への影響・応用 ② 医療応用 ③ 食品科学) / 第6: その他 (① 通信 ② その他)

[3] 一般科学機器展示

[4] 懇親会

発表論文募集：

- ① 一般口頭発表 1件 20分(講演 15分, 質疑応答 5分)

- ② ポスターセッション(幅800mm×高さ1,200mm)【注：変更される場合があります】

発表申込締切：6月30日(木)

講演要旨締切：9月20日(火)

要旨集・口頭発表, ポスターとも2頁(A4版)
申し込みされた方には講演要旨集の原稿執筆要項を送付いたします。

参加申込：

事前登録：9月26日(月)迄

(受付：FAXまたはメールのみ, 添付書式参照)

当日登録：11月2日(水)～4日(金)

申込先：〒113-0034 東京都文京区湯島1-6-8, (財)産業創造研究所調査研究部内シンポジウム事務局
担当・田中, 水野, TEL. 03-5689-6361, FAX. 03-5689-6360, E-mail: mw-symp@iri.or.jp
<http://www.iri.or.jp/>

FEZA 2005

3rd International FEZA Conference

23 - 26 August, 2005

Prague, Czech Republic

The Czech Zeolite Group and the J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the Academy of Sciences of the Czech Republic cordially invite you to participate in the 3rd International FEZA Conference, which will be held in Prague (Czech Republic) on August 23-26, 2005 under the auspices of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA).

SCOPE

The 3rd International FEZA Conference will be focused on
※ synthesis, characterisation and applications of zeolites
※ microporous and mesoporous molecular sieves
※ delaminated zeolites, pillared clays and related materials

ORGANIZING COMMITTEE

Honorary Chairpersons; Blanka Wichterlova, Kamil Klier
Chairman; Jiri Cejka

Vice-Chairman; Petr Nachtigall

Members; Dana Nachtigallova, Alena Vondrova, Zdenka Tvaruzkova, Gabriela Kosova, Jana Nedvedicka,

Zuzana Mlynska, Radek Halfar, Ladislav
Blaz

Secretary; Nadezda Zilkova

Treasurer; Jitka Ondrackova

DEADLINES

Submission of Recent Research Reports

15 June 2005

Final Scientific Program on website

15 July 2005

1st School on Zeolites 20 - 21 August 2005

3rd FEZA Conference 23 - 26 August 2005

CONTACT

Organising Committee

FEZA 2005

Orgit Ltd.

Novotneho lavka 5, 116 68 Praha 1, Czech Republic

e-mail: org@feza.cz

Scientific Committee

e-mail: feza2005@jh-inst.cas.cz

Please use Prague-FEZA2005 as the subject of your e-mails to help us distinguish your e-mail from spam.

3rd FEZA website (including complete and updated information)

www.feza.cz

1st FEZA SCHOOL ON ZEOLITES

The Federation of European Zeolite Associations (FEZA) together with the Czech Zeolite Group extend a cordial invitation to PhD students, postdocs and industrial newcomers to participate in the 1st FEZA School on Zeolites, which will be organized at J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry in Prague, on August 20-21, 2005. The objective of the 1st FEZA School is to provide the state of the art of the current research in zeolite science and industrial applications. The number of participants will be limited and probably will not exceed 100.

The program of the 1st School on Zeolites and more detailed information will be placed here soon.

The Registration Fee for the 1st FEZA School on Zeolites is 190 EUR (the Registration Fee includes attendance in the Scientific Program, Book of Lectures, Social Evening, Lunches and Coffee during Coffee Breaks).

To register for the 1st School on Zeolites, please check the relevant item in the Registration Form available [HERE](#).

The accommodation booking via Accommodation Booking Form can be also used for this School on Zeolites (20-21 August 2005).

表紙裏写真の説明

(上) スパイラル状の形態を有するメソポーラスシリカ AMS-3

(下) らせん状細孔を有するメソポーラスシリカ AMS-3

(写真提供: 辰巳 敬 (東工大院工) ・ 横井俊之 (東大院工))

界面活性剤として、親水的な頭部がL-アラニンNa塩、疎水部の炭素鎖長が14であるキラルな不斉炭素原子を有するアミノ酸系アニオン性界面活性剤を用いてメソポーラスシリカを合成した。XRD、窒素吸脱着測定より、得られたシリカの結晶構造はFSM-16やMCM-41のような2d-hexagonalであり、均一なメソ細孔と高い比表面積を有している。この試料をFE-SEM, HRTEMにより観察したところ、ロッド状の粒子がねじれた形態をしており、内部にキラルなメソ細孔が存在していることが確認できた。このメソポーラスシリカの結晶構造や形態は、合成条件(熟成時間、熟成温度、熟成過程の攪拌の程度)の影響を極めて敏感に受けることが分かっている。形態の制御、右巻き左巻きの完全な制御が今後の課題である。今回紹介したものは、(上)スパイラル状の形態を有するメソポーラスシリカであり、ねじれた六角柱状の粒子が、スパイラル状になっているのが観察できる(写真中央)。(下) らせん状細孔を有するメソポーラスシリカであり、右巻きにねじれた六角柱状の粒子が観察できる。

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成16年5月現在, 五十音順)

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

編集後記

この四月から、新年度が始まりました。本誌ゼオライトニュースレターも、新企画「ゼオゼオ」などのシリーズ化をはじめとして、長年ゼオライト研究に携わってこられた先生方に、インタビュー形式の記事を提供していただく運びになりました。ゼオライト類縁化合物に関する最新の研究事例やトピックスはもちろんのこと、読者の皆様に様々な情報を提供できるよう、鋭意工夫をしていきたいと考えております。

さて、昨今の大学を含めた公的研究機関の独立行政法人化が本格化する中、いわゆる出口指向の研究に囚われて、3年ほどの期間で成果を求められるため、じっくり基礎研究を実施できる体制が薄れてきているように感じます。

Zeolites of the world (R. W. Tschernich 著, Geoscience Press) という雑誌には、天然ゼオライトの写真が40種類以上載っており、その色・形・大きさ(数ミリ~数十センチ)を見ると、なるほどゼオライトは、天然(地球)が育んだ「結晶」なのだと再認識させられます。もちろん、地球規模のタイムスケールで研究を…などとは毛頭申し上げませんが、大きく輝かしい「結晶」は、地球上に最も多く存在するSi, Alなどの元素から創造されるわけで、いわば「結晶」を産出する基礎であると思います。

本誌ゼオライトニュースレターも発行から20年が過ぎ、「結晶」を産出できるようなバイブルになるよう期待するとともに、微力を尽くしたいと思います。

(Y. K.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

水上富士夫 (産総研)

Editor-in-Chief

Fujio Mizukami (AIST, Sendai)

幹事

里川重夫 (日本ガス協会)

Managing Editor

Shigeo Satokawa (The Japan Gas Association, 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)

岡本昌樹 (東工大)

Masaki Okamoto (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

萩原成騎 (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)

宍戸哲也 (東学大教)

Tetsuya Shishido (Tokyo Gakugei University, Koganei)

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)

涌井顕一 (出光興産)

Kenichi Wakui (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Sodegaura)

ゼオライト Vol.22, No.2 平成17年6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