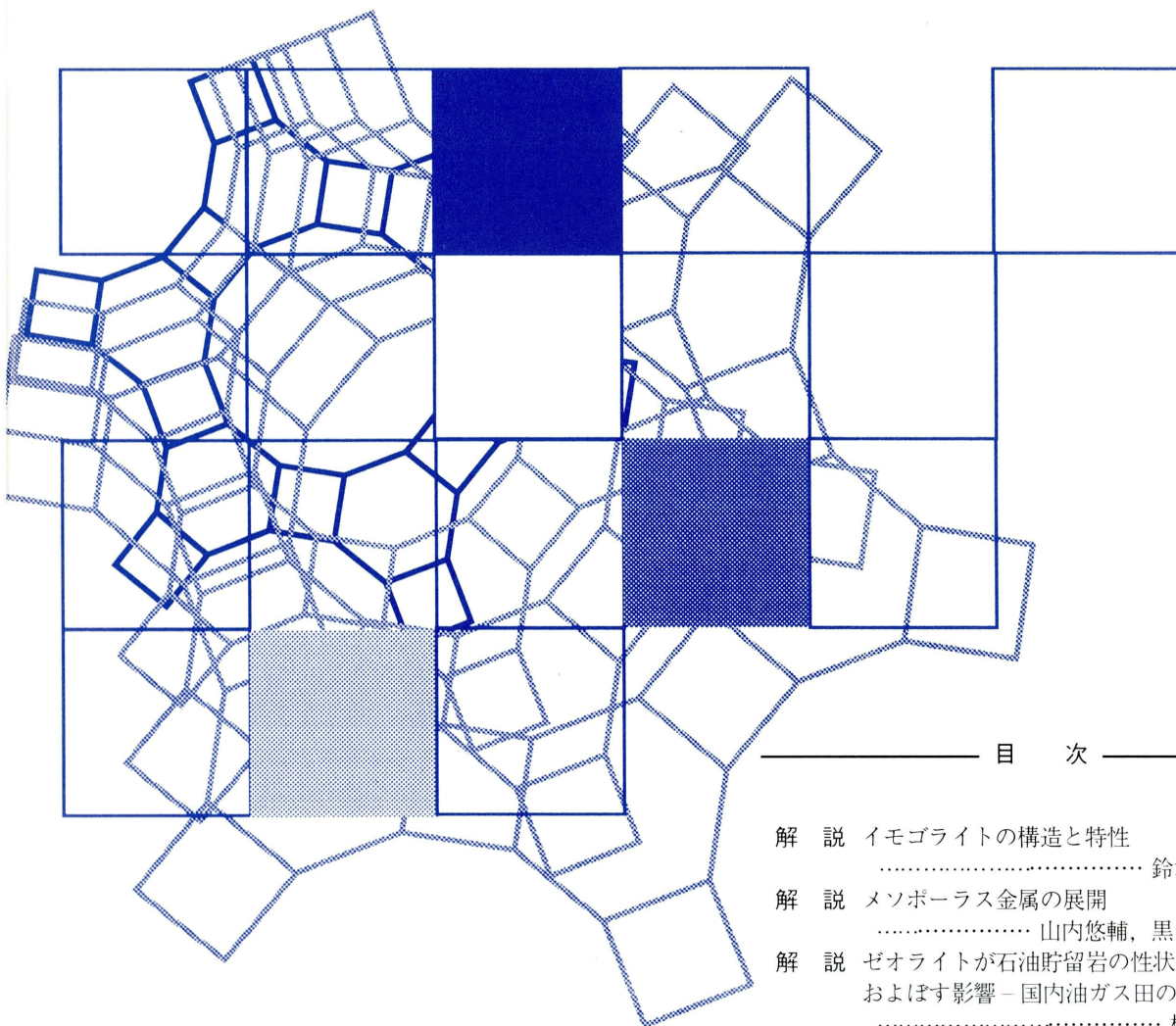


Vol.23  
No.2  
2006

# ゼオライト

## ZEOLITE NEWS LETTERS



---

目 次

---

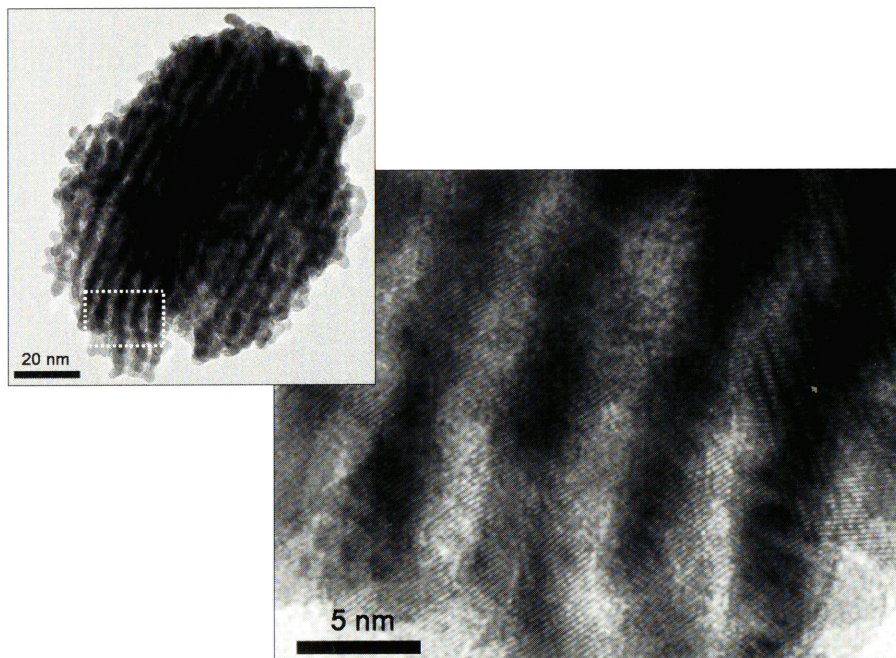
- 解 説 イモゴライトの構造と特性  
..... 鈴木正哉 ... 41
- 解 説 メソポーラス金属の展開  
..... 山内悠輔, 黒田一幸 ... 47
- 解 説 ゼオライトが石油貯留岩の性状に  
およぼす影響 - 国内油ガス田の例から -  
..... 柳本 裕 ... 58
- 解 説 ゼオライトを用いたタンパク質の  
リフォールディング  
..... 角田達朗, 知久浩之,  
坂口謙吾, 水上富士夫 ... 64
- ゼオゼオ 初めてゼオライトを  
自分で合成したころ  
..... 八嶋建明 ... 73

ゼオライト学会  
Japan Association of Zeolite

---

お知らせ (76) 法人会員名簿 (83)

---



解説 メソポーラス金属の展開／山内悠輔，黒田一幸  
(写真提供：山内悠輔（早稲田大学大学院理工学研究科ナノ理工学専攻）)

(説明はp.52)

## 《 解 説 》

## イモゴライトの構造と特性

鈴木正哉

産業技術総合研究所 深部地質環境研究センター

イモゴライトは天然に存在するナノチューブ状のアルミニウムケイ酸塩である。しかしイモゴライトは一次元の結晶であるため、X線回折においてブロードなピークしか観測されず、現時点では構造解析できる状況にはない。それでもイモゴライトの構造モデルは提唱されているが、それは電子顕微鏡による形態観察や電子線回折、X線回折図形、Siの配位状態あるいは化学組成や密度などを駆使して作成されたものである。本論では、提唱されているモデルのほか、そのモデル構築のために必要となった諸データに加え、イモゴライトチューブ径や、分子シミュレーションによる計算結果も合わせて示した。さらにイモゴライトの特性として、分散凝集挙動および水蒸気吸着特性についても示した。

## 1. はじめに

イモゴライトは、天然に存在するナノチューブ状のアルミニウムケイ酸塩であり、軽石や火山灰など火山噴出物に由来する土壌にしばしば見られるものである<sup>1,2)</sup>。天然の土壌中に存在するナノチューブということで、イモゴライトは興味深い物質であると思われるが、ゼオライト関連の研究をされている方々におかれては、イモゴライトの内径の大きさが最も興味深いかもしれない。筆者自身そのようなことには全く無頓着であったが、あるメソポーラス材料の研究をされている研究者から、イモゴライトが有するチューブの内側にあたる細孔の大きさは、ゼオライトとメソポーラスシリカの間に位置しており、ゼオライトやメソポーラスシリカではあまり見られない大きさの細孔が形成されていると、教えてもらったことがある。一般的にイモゴライトの外径は2~2.5 nm程度、内径約1 nm、長さ数十nm~数 $\mu$ mの管状をしていると言われているが、本論で述べるように天然に産出するイモゴライトよりも

合成イモゴライトの方が径が大きく、さらにSiのサイトをGeに置き換えたGe型合成イモゴライトでは、Si型の合成イモゴライトよりもさらに径は大きくなる。そのような観点から捉えると、内側の細孔はおよそ0.7~1.7 nm程度の範囲の大きさを有している。ゼオライトの細孔は約1 nm程度以下であり、一方メソポーラスシリカの細孔は約2 nm以上であることから、イモゴライトはゼオライトとメソポーラスシリカの間の細孔を有する物質群であるともいえる。

またもう一つのイモゴライトが有する性質としては、1軸方向にのみ成長する一次元結晶であるということである。それゆえゼオライトのようにきちんとした3次元構造をとることができないため、規則的な大きさの細孔を形成することはできない。しかしその一方で、イモゴライトのチューブを配列する等によって、チューブとチューブの隙間に内側と異なった大きさの細孔を形成することができ、2種類以上の大きさの細孔を有することができるという利点がある。

元来イモゴライトは、土壤学の分野において土壌内での養分や水分の移動およびそれらの植物への供給、有害な汚染物質の集積などに対して重要な役割を担うという観点から研究が進められてきた。しかし近年、イモゴライトは天然に存在するナノマテリアルとしても着目されている。イモゴライトはナノサイズにおける特異な形状と高い比表面積を有する

受理日：2006年3月28日

〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央第7  
産業技術総合研究所 深部地質環境研究センター  
e-mail: masaya-suzuki@aist.go.jp

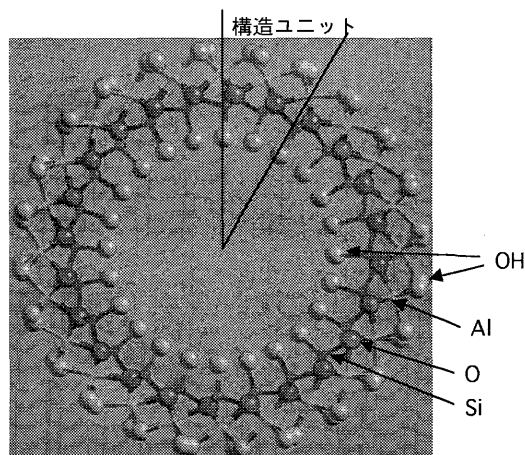


図1 イモゴライトの構造断面図

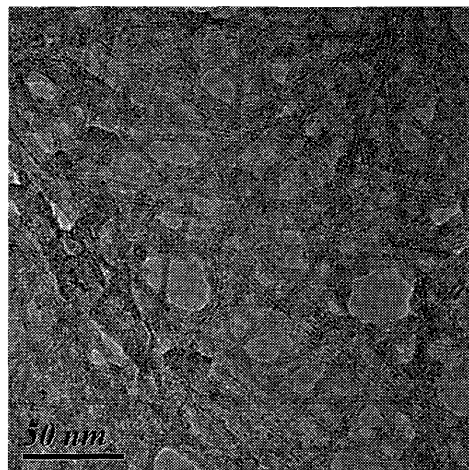


図2 合成イモゴライトのTEM写真

のみならず、水との親和性や吸着能力にも非常に優れているため、天然ガス等の燃料貯蔵媒体<sup>3)</sup>、生活環境の湿度を自律的に制御する調湿材料、産業廃棄物処理場における有害汚染物質吸着剤、太陽熱や温泉水などの低温熱源を用いて冷媒を作るヒートポンプ熱交換剤<sup>4)</sup>、高吸脱着応答性の一側面を利用した速乾性乾燥剤<sup>5)</sup>など、さまざまな工業的応用が期待されている。

本稿においては、イモゴライトの構造およびその構造を推定する要素となった性質に加え、イモゴライトが有する物理的・化学的特性についても一部紹介する。

## 2. イモゴライトの構造と性質

### 2.1 構造モデル

イモゴライトの構造モデルに関しては、Cradwick *et al.* によって提案されている<sup>6)</sup>。提案されたイモゴライトの構造は、水酸化アルミニウムであるギブサイト ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) の単位層を基本とし、その六員環にモノケイ酸が縮合したものである。モノケイ酸の三つのOHは六員環の水酸基と縮合し、残る一つのOHはギブサイト層に垂直な形となる。モノケイ酸のSi-O結合距離は六員環に収まるにはやや短いため、ギブサイトシートは、ケイ酸の結合した側を内側にして湾曲し、チューブ構造をとるのである。この提案されたイモゴライトの構造モデルの断面図を図1に示す。このモデルにおいては、管の周はギブサイトの単位胞12個から構成されている。また化学

組成は外側からの構造を反映した形として、 $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ で表現される。しかしCradwick *et al.* によって提案されたイモゴライトの構造は、透過型電子顕微鏡下で得られる電子線回折図形に加え、電子顕微鏡写真、化学組成、密度さらにはSiおよびAlの配位環境など、さまざまなデータを組み合わせることによってなされたものであった。以下、イモゴライトに関するデータについて述べる。

### 2.2 イモゴライトの形態

イモゴライトの外径については、透過型電子顕微鏡による観察から得られた。図2に合成イモゴライトのTEM像を示す。天然に存在するイモゴライトは外径1.8～2.2 nmのチューブであるのに対し<sup>7)</sup>、100℃で合成されたイモゴライトは外径2.5～2.8 nmと径が大きい<sup>8,9)</sup>。合成イモゴライトの外径が天然イモゴライトの外径より大きいのは、加熱温度の違いによるものであり、25℃で7年間かけて合成されたイモゴライトは天然イモゴライトの大きさに近いものであった<sup>10)</sup>。さらに合成イモゴライトにおいては、SiをGeに置換して合成することが可能であり、このGe置換型イモゴライトは外径約3.3 nmとなる<sup>9)</sup>。

また、イモゴライトが中空な繊維状であることが明らかとなったのも、TEMの観察によるものであった<sup>11)</sup>。樹脂に包埋したイモゴライト試料から繊維に直角に切り出した切片の電子顕微鏡観察では、多数の円環がみられ、このことから外径約2 nm、内径約1 nmであることが明らかとなった。そしてイモゴラ

イトの内径についてであるが、筆者らの測定では、100℃で合成したイモゴライトにおいて、窒素吸着データからHolvas-Kawazoe法により細孔径を求めたところ、0.9~1.2 nmであった。

イモゴライトの外径と内径については、分子シミュレーションによる計算結果も報告されている<sup>12)</sup>。その結果によると、管の周におけるギブサイトの単位胞数 $Nu=10$ のとき外径1.90 nm・内径1.02 nm,  $Nu=12$ のとき外径2.18 nm・内径1.30 nm,  $Nu=16$ のとき外径2.86 nm・内径1.98 nm,  $Nu=20$ のとき外径3.38 nm・内径2.50 nmと報告している。この結果によれば、天然イモゴライトの内径は1.0~1.3 nm, 合成イモゴライトの内径は1.6~2.0 nm, Ge置換型のイモゴライトでは2.5 nmに相当することになる。また同計算結果によると、 $Nu=16$ においてエネルギーが最低になるとしている。

### 2.3 化学組成および密度

イモゴライトの化学組成については、風化軽石層からゼラチン状被膜として得られたほぼ純粋な試料から求められ、Si/Alモル比は0.52~0.57であった<sup>13)</sup>。また構造水の含量は、 $H_2O/Al_2O_3$ 比が実測では2.3~2.8であった<sup>13)</sup> (構造モデルでは $H_2O/Al_2O_3$ 比は2.0)。105℃乾燥重を基準にしたものでは2.5になるが、イモゴライトの構造単位間の間隙水は140℃で加熱されてはじめて除去されると報告されており、140℃乾燥重を基準とするとイモゴライトの $H_2O/Al_2O_3$ 比は2.0に近くなる。

一方密度については、未風乾の風化軽石からイモゴライトを分離し、それを乾燥することなく比重びんに移し、さらに十分脱気することによって密度測定がなされた結果、イモゴライトの密度は2.65~2.75であることが確かめられた<sup>14)</sup>。

### 2.4 X線回折図形

イモゴライトのX線回折図形は、一般的に低角側に見られる3本のブロードなピークによって特徴付けられる。合成イモゴライトのX線回折図形を図3に示す。天然のイモゴライトでは $2\theta=6^\circ, 11^\circ, 16^\circ$ 付近に、合成イモゴライトでは $2\theta=4.5^\circ, 9.5^\circ, 13.5^\circ$ 付近にブロードなピークが現れる。この3本のピークは、イモゴライトのチューブの配列によるものであるとされているが、非公式ながらその一方

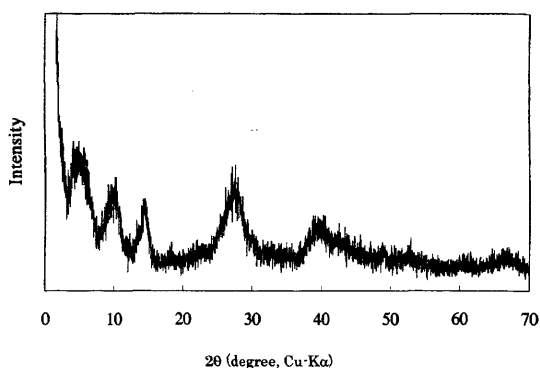


図3 合成イモゴライトのX線回折図形

で一番低角側のピークと3番目に低角側のピークはチューブの配列によるものであるが、2番目のピークはイモゴライトのチューブ自身によるものではないかという見解もあり、ピークの帰属については未だはっきりとした結論は出ていない。

### 2.5 構造中におけるSiおよびAlの配位環境

構造中のSiおよびAlの配位環境の解明は、構造モデルを構築するにあたって大きな情報であったが、Cradwick *et al.* がモデルを構築した当时には、固体高分解能NMR装置は普及していなかった。それゆえケイ酸イオンの形態分析には、ケイ酸塩を分解すると同時に、生成したケイ酸イオンをただちにトリメチルシリル化してガスクロマトグラフ分析するという純化学的な方法が用いられた<sup>15)</sup>。これをイモゴライトに適用したところ、ケイ素の95%はモノケイ酸エステルとなり、残りの5%はジケイ酸エステルであった。分解時の重合の可能性も考慮した結果、イモゴライトにおいてはケイ酸四面体は重合せず独立して存在する、ネソケイ酸塩であると解釈された<sup>6)</sup>。

もちろん固体高分解能NMRによる状態分析は効果的であり、<sup>27</sup>Al-NMRからはイモゴライト中のアルミニウムイオンは全て6配位であることが明らかとなった<sup>16,17)</sup>。また<sup>29</sup>Si-NMRスペクトル上で、イモゴライト中のケイ素は-78~-79 ppmの位置に単一の化学シフトを示していた。この化学シフトの値は、HO-Si-(OAl)<sub>3</sub>という配位状態を有していることを示すものであった<sup>18,19)</sup>。

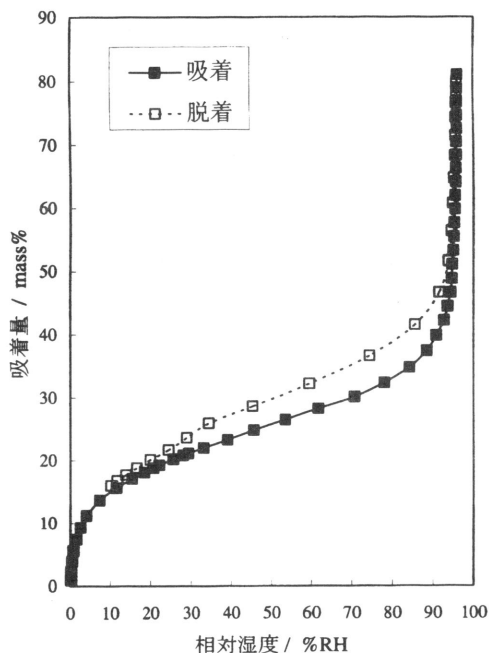


図4 合成イモゴライトの水蒸気吸着等温線

### 3. イモゴライトの特性

#### 3.1 分散凝集挙動

イモゴライトはpH6~7以上で凝集し、高pHでは分散することのないユニークな粘土鉱物である。またその凝集度合いは非常に強く、水溶液中に分散したイモゴライトの含有量が0.1 wt%程度しかないものでも、アンモニア等のアルカリ溶液を加えることにより、かなりの粘性をもったゾルになる。その一方、荷電特性では、鹿沼土から分離したイモゴライト試料において、イオン交換法による総電荷零点(PZNC)は6.0~7.2<sup>20)</sup>、電気泳動法による電荷零点(狭い意味でのPZC)が8.7<sup>21)</sup>、電位差滴定法による電荷零点(PZCE)が5.0<sup>22)</sup>で、測定法によって電荷零点が大きく異なっている。イモゴライトはpH依存電荷をもつ粘土鉱物であり、PZCより高いpHでは負電荷が次第に増加するにもかかわらず高pHで凝集する。その理由を、イモゴライトの負電荷はチューブの内側に生じ、アルミナ八面体シートを隔てたチューブの外側への負電荷の影響が弱くなるためと説明している<sup>23)</sup>。しかしイモゴライトの電荷の詳細および高pHで凝集する理由の解明はまだ不十分なようである。

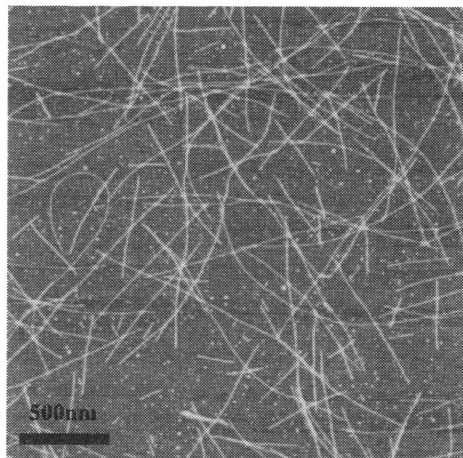


図5 合成イモゴライトのAFM画像

#### 3.2 水蒸気吸着特性

イモゴライトの優れた性質として、水蒸気吸着特性が挙げられる。合成イモゴライトの水蒸気吸着等温線を図4に示す。イモゴライトは、相対湿度0~10%において急峻な立ち上がりを示し、相対湿度10~90%においてはなだらかに吸着量が上昇し、さらに相対湿度90~96%において急峻な立ち上がりを示す。相対湿度0~10%の範囲では、イモゴライトのチューブ内のみへの吸着となる。チューブ内に吸着された水を脱水させるには真空に引くあるいは80℃以上の温度をかけるなどの処理が必要である。相対湿度10%以上の領域における吸着は、イモゴライトのチューブとチューブの隙間によって形成される細孔によるものである。イモゴライトの水蒸気吸着性能に関する特筆すべき点は、相対湿度90%以上の高湿度領域において急峻な立ち上がりを示すことである。相対湿度90~96%における吸着量は40.0 mass%であり、このことは結露防止材として好適な材料であることを示しているといえる。相対湿度90%におけるチューブ間に形成される細孔の大きさは、Kelvinの毛細管凝縮に新井の補正を加えた式から直径21.6 nmと算出される。

このようにイモゴライトはチューブとチューブの隙間に形成される細孔を有することにより、特異的な水蒸気の吸着能を示す。これは、イモゴライトは一軸方向にのみ成長する一次元結晶であること、またフレキシビリティが非常に高いことによるもの

である。イモゴライトのチューブの長さおよび曲率等を求めるためには、原子間力顕微鏡による観察が効果的である。(原子間力顕微鏡による画像を図5に示す。) 以上のようにイモゴライトは2種類の異なるサイズの細孔を有することができるという長所を有する一方で、チューブとチューブの隙間に細孔を制御することが非常に困難であるという欠点を合わせ持つ。チューブとチューブの隙間にできる細孔を制御することができれば非常に面白い材料ができると思われる。

#### 4. おわりに

本稿において、イモゴライトの構造モデルおよび諸性質について、紹介させていただいた。イモゴライトは1962年に発見され、1972年にモデルの提唱、1977年に合成に成功し、1980年代にかなりの研究がなされてきた。しかしイモゴライトは1次元結晶であるがゆえに、X線回折図形においても、構造解析に用いられるようなピークを得ることができないばかりか、4軸回折装置(4軸回折計)等による構造解析を行えるようなチューブがきれいに配列した結晶の合成もなされておらず、実際のイモゴライトの構造は確かめられていないのが現状である。そして最近いくつかのイモゴライトの工業的用途も見出されつつあるが、肝心の工業的大量合成は道筋さえ立っていない。イモゴライトの研究はかなりなされているものの、実際にはこんなにもわかっていないことがあるのかというのが現状であるように思われる。イモゴライトについての知見を多くするには、一人でも多くの方が研究に携わっていただけることが一番大きいことである。稚拙な紹介文であるが、もし本稿をお読みいただき、何らかの関心をもたれた方がいらしたら、是非わずかな研究でも進めていただけると一同嬉しく思っている次第である。

#### 謝 辞

本稿に紹介した研究を含め、イモゴライトの研究は多くの方々のご協力のもとに成り立っている。ここで述べた研究においては、山口大学 溝田忠人博士、九州大学 和田信一郎博士、東京工業大学 河村雄行博士、産業技術総合研究所 渡村信治博士、前田雅喜博士、犬飼恵一博士、池田智英子氏、佐藤

久代氏、本田純子氏、宮本早苗氏らとの共同研究等によるものである。御指導御協力を頂いたことを心より感謝いたします。

#### 文 献

- 1) N. Yoshinaga and S. Aomine, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **8**, 22 (1962).
- 2) K. Wada, *In Minerals in Soil Environment 2nd ed.*, Soil Sci Soc Am., Madison, 1051 (1989).
- 3) W. C. Ackerman, D. M. Smith, J. C. Huling, Y-W. Kim, J. K. Bailey, and C. J. Brinker., *Langmuir*, **9**, 1051 (1993).
- 4) 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信司, 溝田忠人, 日本セラミックス協会誌, **109**, 681 (2001).
- 5) 鈴木正哉, 鈴木 慎, 前田雅喜, 渡村信司, 溝田忠人, 日本セラミックス協会誌, **109**, 874 (2001).
- 6) P. D. G. Cradwick, V. C. Farmer, J. D. Russel, C. R. Masson, K. Wada, and N. Yoshinaga, *Nature, Phys. Sci.*, **240**, 187 (1972).
- 7) N. Yoshinaga, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **14**, 238 (1968).
- 8) L. A. Bursill, J. L. Peng, and L. N. Bourgeois, *Philos. Mag. A*, **80**, 105 (2000).
- 9) S-I. Wada and K. Wada, *Clays Clay Miner*, **30**, 123 (1982).
- 10) S-I. Wada, *Clays Clay Miner*, **35**, 379 (1987).
- 11) K. Wada, N. Yoshinaga, H. Yotsumoto, K. Ibe, and S. Aida, *Clay Miner*, **8**, 487 (1970).
- 12) K. Tamura and K. Kawamura, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 271 (2002).
- 13) K. Wada and N. Yoshinaga, *Am. Mineral*, **54**, 50 (1969).
- 14) 和田信一郎, 人工粘土, **20**, 2 (1993).
- 15) J. Gots and C. R. Masson, *J. Chem. Soc. A*, 686 (1971).
- 16) M. A. Wilson, P. F. Barron, and A. S. Campbell, *J. Soil Sci*, **35**, 201 (1984).
- 17) B. A. Goodman, J. D. Russel, B. Montez, E. Oldfield, and R. J. Kirkpatrick, *Phys. Chem. Miner*, **12**, 342 (1985).
- 18) P. F. Barron, M. A. Wilson, A. S. Campbell, and R. L. Frost, *Nature*, **299**, 616 (1982).
- 19) K. J. D. Mankenzie, M. E. Bowden, I. W. M. Bowden, and R. H. Meinhold, *Clays Clay Miner*, **37**, 317 (1989).
- 20) 軽部重太郎, 杉本英夫, 藤平雅巳, 中石克也, 農土論集, **196**, 103 (1998).
- 21) J. Karube, K. Nakaishi, H. Sugimoto, and M. Fujihira, *Clay Clay Miner*, **40**, 625, (1992).
- 22) 北原はるか, 軽部重太郎, 農土論集, **220**, 43 (2002).
- 23) Y. Horikawa, *Clay Sci*, **4**, 255 (1975).

## Structure and Property of Imogolite

Masaya Suzuki

Research Center for Deep Geological Environments, AIST

Imogolite is nano-tube type aluminum silicate that exists naturally. Imogolite is one dimensional like crystal, so several broad peak are shown in XRD profile of Imogolite. Therefore the structural study of Imogolite cannot be done in a present state. Structure model of Imogolite is proposed, but this structure model is the one made by making good use of several data, that is morphorogy from TEM observation, electron diffraction pattern, X-ray diffraction pattern, state of Si coordination, chemical composition and density. In this paper, proposed structural model, several data in order to make structure model, inner and outer diameter of Imogolite tube and calculation result by molecular dynamics method are shown. In addition, behavior of dispersion and coagulation and water vapor adsorption property of Imogolite are shown.

Keywords: imogolite, nano-tube, structure model, TEM, Si-coordination

## 《 解 説 》

## メソポーラス金属の展開

山内悠輔\*, 黒田一幸\*\*,\*\*\*,\*\*\*\*

\* 早稲田大学大学院理工学研究科ナノ理工学専攻

\*\* 早稲田大学理工学術院応用化学専攻

\*\*\* 早稲田大学各務記念材料技術研究所

\*\*\*\*CREST 科学技術振興機構

高比表面積を有し、かつ細孔が数nmで規則性を有するメソポーラス材料は、これまでにない新たな化学反応の場をもつ材料として期待され、触媒材料及び吸着材料等への研究・開発が活発に行われている。一方、メソポーラス金属は、その材料自体の持つ金属としての触媒特性や高い電気伝導性を利用して、新たな電極材料・触媒材料として期待できる。メソポーラス金属の合成は、(1)メソポーラスシリカを鋳型として用いそのレプリカを合成する手法と、(2)リオトロピック液晶(LLC)を直接鋳型にする手法に大別される。我々は、後者の手法に着目し、現在までに種々の金属・合金組成のメソポーラス金属を合成しており、その合成手法としても電解析出・無電解析出の両者を検討し、高規則性メソポーラス金属を合成するための系統的な研究を展開してきた。本稿では、メソポーラス金属に関する我々の一連の取り組みを中心に、従来報告されてきたメソポーラス金属の合成法と比較し、各々の特徴等を紹介する。

## 1. はじめに

メソポーラス物質合成の基本コンセプトは、有機分子集合構造を鋳型として、無機種との無機有機メソ構造体を合成し、その後の鋳型除去によりメソ孔を生成するというものである。筆者らは様々な層状ポリケイ酸塩と有機化合物との反応性を検討する過程で、単一ケイ酸塩シート構造を有するカネマイト( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )とアルキルトリメチルアンモニウム( $\text{C}_n\text{-TMA}$ )イオンとの反応物が三次元化することを見出し、その焼成物がメソ領域の狭い細孔径分布と高い表面積を有する多孔体(のちにKSW-1と命名)であること発見した<sup>1)</sup>。その後、1992年Mobil社の研究者らはメソポーラスシリカ(MCMシリーズ)を発表し、ハニカム状に配列した規則的

なメソ孔をTEM像により明瞭に示し<sup>2)</sup>、同時期に豊田中研と早稲田大のグループがメソポーラスシリカ(のちにFSM-16と命名)を発表した<sup>3)</sup>。これらの論文が契機になり本物質系の研究が一気に広がった。

現在、メソポーラス材料に関する研究は、合成・構造評価・形態制御から触媒・吸着剤・光学材料・生医学応用をはじめ様々な応用研究まで多岐にわたり展開されている。メソポーラス材料の合成面から着目すると、ミクロ・メソ・マクロレベルの異なったスケールを視野に入れ発展してきたといえる。メソポーラス構造の精密制御や新たなメソ構造の創製はもとより、マクロレベルでの形態制御が研究され、粒子のみならず薄膜・モノリス・ナノ粒子・ファイバー等と多岐にわたり研究されてきた。また、ミクロレベルでの細孔壁内の組成・構造の制御と多様化が進み、無機物質に留まらず、無機有機ハイブリッドや有機高分子単独系を含む系へと展開し<sup>4)</sup>、電気化学的手法を用いた金属骨格を有するメソポーラス物質の合成も可能となってきた。

金属骨格を有するメソポーラス金属は、その構成する金属自体の持つ触媒特性や高い電気伝導性を利

受理日：2006年3月20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: kuroda@waseda.jp

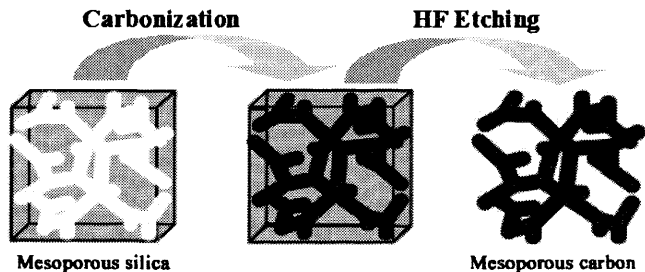


図1 ハードテンプレート法によるメソポーラスカーボンの合成スキーム

用して、従来のメソポーラス物質とは異なる分野への応用が大いに期待できる。表面積が大きい多孔質金属は、現在まで様々な手法によって報告されているが、ここで取り上げるメソポーラス金属は、一般的なメソポーラス物質の特徴（均一な細孔・規則的な細孔配列・高い表面積等）も併せ持っており、高反応性電極・高活性触媒としての応用を考えた場合には、他の多孔質金属にはない均一な反応場を提供できると考えられる。本稿では、我々のメソポーラス金属に関する一連の取り組みを中心に、メソポーラス金属の主な合成法を取り上げ、各々の特徴等を紹介する。その他、最近提案されたメソポーラス金属の新たな合成法やユニークなアプローチも加えて紹介する。

## 2. メソポーラス金属

### 2.1 ハードテンプレート (hard-template) 法

この手法のオリジナリティは、RyooやHyeonらによるメソポーラスシリカMCM-48を鋳型に用いたメソポーラスカーボンレプリカの合成の報告にあるといえる<sup>5,6)</sup>。メソポーラスシリカを鋳型としたメソポーラスカーボンの合成スキームを示す（図1）。ショ糖を炭素源として、メソ細孔内で炭化を行い、最後にフッ酸等でシリカを除去する。すなわち、鋳型であるメソポーラスシリカのシリカ壁の部分が新たにメソ孔を形成し、出発物質のメソ孔がカーボン壁で埋められる。そのため、合成されるメソポーラスカーボンは、鋳型として用いたメソポーラスシリカと同じ周期性を持つことになる。現在まで、メソポーラスシリカには多様な細孔構造を有するものが報告されており、それらの細孔配列に応じたメソポーラスカーボンの合成が報告されてきた<sup>7-10)</sup>。

同様のレプリカの手法を用いることにより、金属

を含む様々な組成（Pt, Au, Au-Pt合金）のメソポーラス金属が合成されてきた。MCM-48のような3Dキュービック構造（*1a-3d*）を有するメソポーラスシリカを鋳型として用いた貴金属の3次元ネットワークの合成が報告されている。寺崎ら（ストックホルム大学）による微細構造解析の結果、メソ細孔を越えてPtの結晶性は保持されており、細孔壁はPt *fcc* の単結晶状態であることがわかっている（図2(a)<sup>11)</sup>）。また、トリブロックコポリマーを鋳型に用いて合成される2D-ヘキサゴナル構造（*P6mm*）のSBA-15を用いた場合は、ヘキサゴナル状に配列した金属のナノワイヤレイの合成が可能となる<sup>12,13)</sup>。もともとSBA-15のシリカ壁中には、メソチャンネル同士を繋ぐマイクロ孔が存在しているため、レプリカを合成した際にはナノワイヤ同士は互いに連結することができる。Ryooや寺崎らは、SBA-15のメソ細孔内にPtを充填させ、その電子顕微鏡観察により、このマイクロ孔の存在を明らかにしている（図2(b)<sup>12)</sup>。

これ以外にも、メソポーラスシリカ（MCM-41, FSM-16）や架橋有機基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）を含む有機-無機ハイブリッドHMM-1を用いることで、細孔内に担持した金属塩の還元によりPtをはじめとする貴金属ナノワイヤやナノ粒子を合成できる。更に、光還元や水素還元など、還元手法を選択することでナノワイヤとナノ粒子を選択的につくり分けることが可能である。合成されるナノワイヤやナノ粒子の直径は鋳型として用いたメソ細孔の細孔径とほぼ同じである。ナノワイヤに関しては、長さはミクロンオーダーに達するものも報告されており、高アスペクト比のナノワイヤ合成も可能である。

福岡（北海道大学）らのグループは、FSM-16やHMM-1を鋳型として用いて、貴金属ナノワイヤやナノ粒子の合成を行っている<sup>14-19)</sup>。光還元によりナ

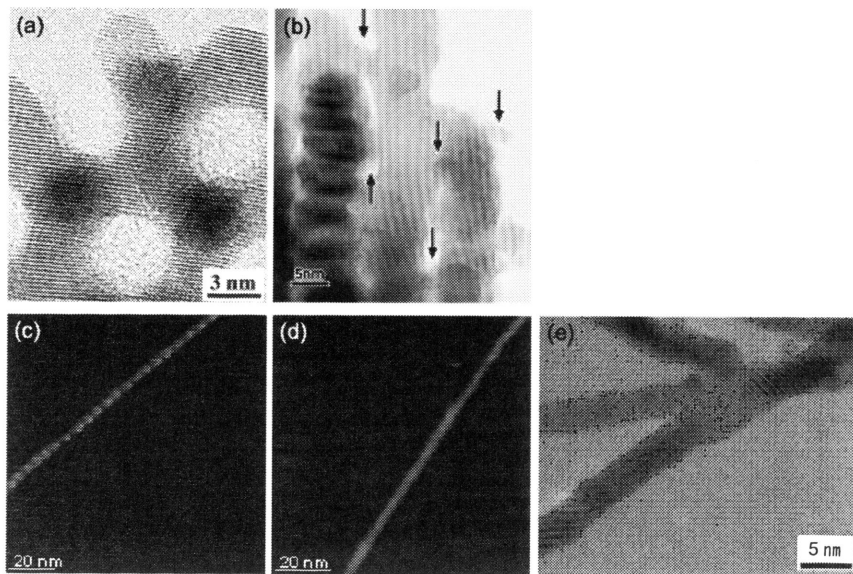


図2 (a) MCM-48 を用いて合成したレプリカ Pt の高分解 TEM 像<sup>11)</sup>。(b) SBA-15 を用いて合成したレプリカ Pt の高分解 TEM 像<sup>12)</sup>。(c) HMM-1 を用いて合成した Pt ナノワイヤの STM 像<sup>19)</sup>。(d) FSM-16 を用いて合成した Pt ナノワイヤの STM 像<sup>19)</sup>。(e) MCM-41 を用いて合成した Pt ナノワイヤの高分解 TEM 像<sup>20)</sup>

ノワイヤの形成後、シリカ成分をフッ酸処理により溶解除去してナノワイヤを単離することに成功している。FSM-16 や HMM-1 は、SBA-15 のように細孔壁中にマイクロ孔が存在しないために、シリカ成分の除去を行った後はナノワイヤ単独で取り出すことが可能である。更に、福岡らはこれらのナノワイヤをグラファイト上に担持させ、STM によりナノワイヤの表面形態を直接観察している<sup>18,19)</sup>。架橋有機基を持つ HMM-1 を用いて合成した金属ナノワイヤ (e.g. Pt, Au) は、表面に凹凸をもつネックレス状のナノワイヤをとることがわかった (図 2(c))。一方、FSM-16 を鋳型として合成したものは、表面が平坦なロッド状のナノワイヤであった (図 2(d))。このような形態の違いは、細孔内壁の有機基と白金表面との反発に起因するものと考えられているが、細孔壁の環境を変えるだけで、ナノスケールの形態が変わってくるのは非常に興味深い。また、FSM-16 と同様、細孔壁にマイクロ孔が存在しない MCM-41 を鋳型に用いて熱還元により Pt ナノワイヤを合成した場合にも、シリカ成分の除去後にはナノワイヤは単離することができる。寺崎らにより、ほぼ単結晶状に Pt がメソチャンネル内で成長していることが確認されている (図 2(e))<sup>20)</sup>。

また、デバイス応用に向けて、メソポーラス金属薄膜も合成されている。実験方法としては、まず導電性基板上に dip-coating 法によりメソポーラスシリカ薄膜を合成し、電解めっきによりメソ細孔内に金属を析出させ、最後にシリカ成分を除去する。この手法は Brinker らのグループを中心に研究されており、様々な構造のメソポーラスシリカ薄膜を用いて、多くの金属レプリカ構造体の合成が報告されている<sup>21,22)</sup>。電解めっき法を用いていることから、メソ細孔内で幅広い金属を析出させることが可能となる。最近、Wu 及び筆者らは、SBA-15 型メソポーラスシリカ (P6mm) 薄膜を用いて、Pt ナノワイヤ薄膜の合成を報告した。もともと SBA-15 型メソポーラスシリカ薄膜中において、メソチャンネルは S 型・Y 型・Swirling 型に曲がって基板に平行に配向していることから、S 型・Y 型・Swirling 型にそれぞれ曲がった Pt ナノワイヤが形成した<sup>23)</sup>。なお、シリカ壁中に存在するマイクロ孔により、シリカ除去後もナノワイヤ同士は連結していた。また、Stucky らによって、陽極酸化ポーラスアルミナのマイクロ孔内にユニークなメソポーラス構造を形成させ<sup>24)</sup>、それらの金属レプリカの合成も報告されている。このように、ホストのメソポーラス構造や形態を生成物に直接転

写することができる<sup>25)</sup>。

上記に示したメソポーラスシリカをハードテンプレートに用いたレプリカ法は、金属塩の光還元・水素還元や電気化学的手法を用いていることから、メソ細孔内で幅広い金属を析出させることができる。しかし、シリカを除去しナノワイヤやナノ粒子のみを取り出す場合、フッ酸やアルカリエッチングなどの条件下での処理が必要となるために、金属種としても貴金属系のみに限られると思われる。

## 2.2 ソフトテンプレート (soft-template) 法

### 2.2.1 リオトロピック液晶

液晶状態とは固体と液体の中間的な状態を意味し、固体の特徴である分子配列の規則性を残しながら、液体の特性でもある流動性を保っている状態のことを示す。界面活性剤は濃度によって相転移が起こることが知られており、一般に水溶液中において界面活性剤濃度を高濃度 (>ca. 30 wt%) にするとリオトロピック液晶相が現れる。例として Brij 56

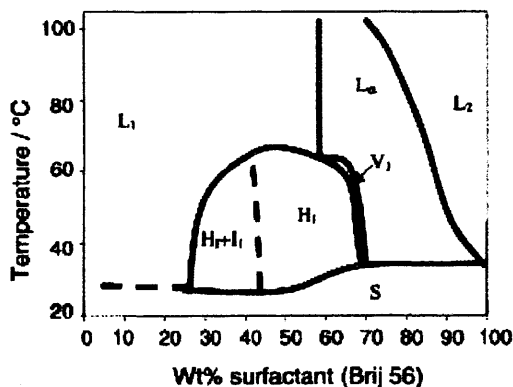


図3 Brij 56/water系のリオトロピック液晶状態図<sup>26)</sup>

( $C_{16}EO_{10}$ )/Water系の相図を以下に示す(図3)が、界面活性剤が高濃度領域においては2D-ヘキサゴナル構造 ( $H_1$ ;  $P6mm$ )・3D-キュービック構造 ( $V_1$ ;  $Ia-3d$ )・ラメラ構造 ( $L\alpha$ )などの液晶構造をとる<sup>26)</sup>。溶液全体がメソ構造を有しており、このバルク体を直接鋳型に用いることが可能である。すなわち、最終生成物の構造がはじめの液晶構造とほぼ一致する。Attardらは、非イオン性界面活性剤の濃厚水溶液におけるリオトロピック液晶相を直接鋳型に用いる方法を提案し、メソポーラスシリカの合成を報告した<sup>27)</sup>。更に、この方法と電気化学的手法を融合させることでメソポーラス金属の合成が発展してきた<sup>28,29)</sup>。

### 2.2.2 様々なメソポーラス金属の合成

リオトロピック液晶相を直接鋳型に用いる方法は、1段階合成が可能であり、ハードテンプレート法と比較して、フッ酸やアルカリエッチングなどの条件下でのシリカ除去のプロセスが不要であり、エタノール等で簡単に鋳型除去が行えるために、金属種としても貴金属に限らず幅広い金属に適用できる有用な合成法である。あらかじめ、界面活性剤・水・金属イオン種からなるLLCを用意し、金属塩の還元を行い、最後に鋳型除去を行うことによりメソポーラス金属の合成を行う(図4)。

木島(宮崎大学)らのグループは、分子長などの基本パラメータを基に数種類の界面活性剤から成る混合液晶の構造モデルを導入し、金属塩の還元反応により貴金属ナノチューブの合成を報告している(図5(a))<sup>30)</sup>。また、従来から2D-ヘキサゴナル構造( $P6mm$ )のLLCが用いられているが、ラメラ構造( $L\alpha$ )<sup>31-33)</sup>や3D-キュービック構造( $Ia-3d$ )<sup>34)</sup>のLLCを鋳型として用いても、金属ナノ構造体の合成が可能であると考えられ(図5(b)(c))、本物質系の拡大が期待できる。

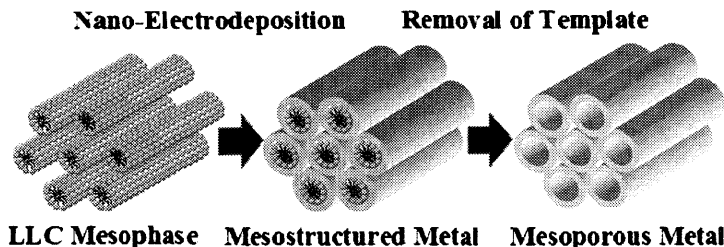


図4 リオトロピック液晶を用いたメソポーラス金属の合成スキーム

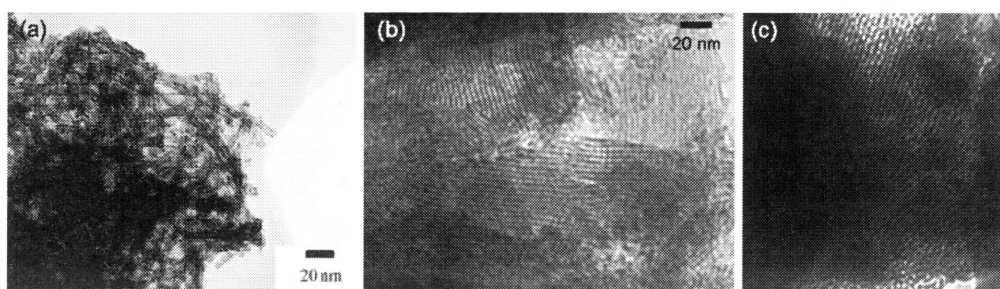


図5 TEM像 [(a) Pt ナノチューブ<sup>30)</sup>, (b) Cu ラメラ構造<sup>31)</sup>, (c) Co キュービック構造<sup>34)</sup>]

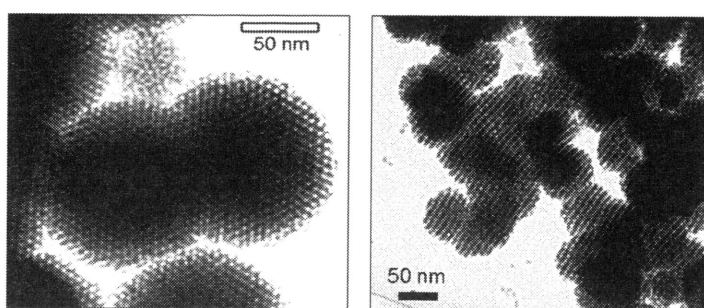


図6 TEM像 [(a) メソポーラスNi粒子<sup>35)</sup>, (b) メソチャネルのマクロ配向<sup>38)</sup>]

直接鋳型として用いられる LLC は流動性があるため、当初は液晶構造を反映した良好な規則性を有するメソポーラス金属の合成は実現されていなかった。筆者および逢坂・門間（早稲田大学）らのグループは、高規則性メソポーラス金属の合成を目指し、LLC を本来の鋳型として機能させ、液晶構造が生成物の構造に完全に反映できるようにするため、メソ構造の規則性に最も影響を与えると考えられる金属析出の段階に注目し、還元剤を用いた無電解析出反応を用いて検討を行ってきた<sup>35,36)</sup>。初期の検討においては、無電解めっきでは一般的な金属の一つである Ni を選択した。無電解 Ni めっきの一般的な還元剤であるジメチルアミンボラン（DMAB）、水素化ホウ素ナトリウム（SBH）を用いたところ、どちらの還元剤を用いても微細な金属粒子の析出が認められた。しかし、DMAB を用いた場合においては部分的にメソ構造生成を確認できたが、SBH においてはまったく確認できなかった。これは、DMAB の場合、Ni の金属析出は非常に緩やかに進み、微量生成した金属核を中心にめっき反応が進み、鋳型を保持しながらの金属析出が可能になる（金属核成長が主反

応）。それに対し、SBH の場合は LLC 中において、一度に金属核が多量に生成してしまうために、鋳型の構造を維持したままの金属析出を行うことができなかったと結論した（金属核生成が主反応）。そこで、あらかじめ SBH により金属核をある程度生成させ、引き続き DMAB によりその金属核からの金属成長を緩やかに進行させ、金属核生成と金属核成長を段階的に行うことを試みた結果、従来の報告にはない高規則性のメソポーラス Ni の合成が可能となった（図 6(a)）。このように、メソポーラス金属合成において還元剤による金属核の発生および金属析出速度のコントロールが非常に重要な因子であることがわかった。また、無電解析出法以外にも、置換めっき法や電析法においても、金属の析出速度をコントロールすることにより、高規則性メソポーラス金属の合成が可能となってきた<sup>37)</sup>。偏光顕微鏡から、LLC はマイクロメートルスケールのドメインを有していることがわかっている。金属析出を制御して合成された高規則性メソポーラス金属には、液晶構造のマクロスコピックな配向が確実に生成物に転写されることが確認できている（図 6(b)）<sup>38)</sup>。これは、

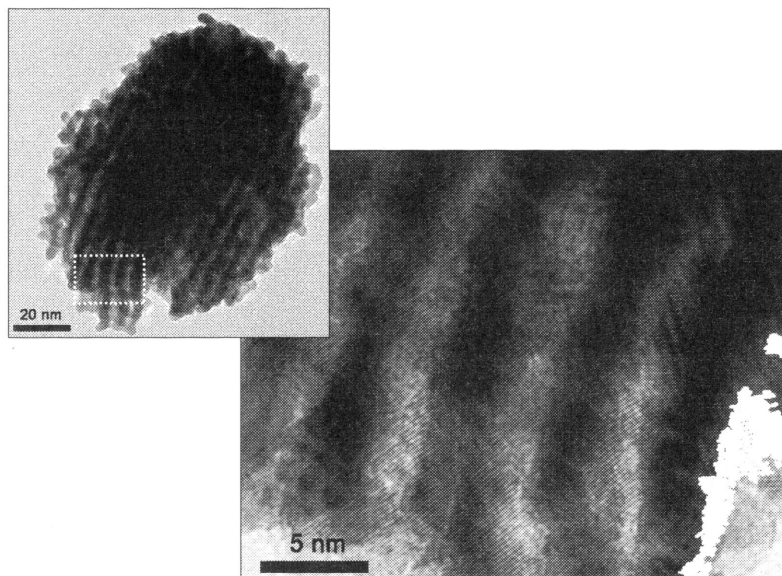


図7 メソポーラスPtのTEM像

LLCが本来の鋳型として機能していることを証明する重要なデータである。NiのみならずPtの系でも、同様の現象をすでに確認している。

骨格を合金化することも、メソポーラス金属の発展のためには重要な課題である。様々な組成のメソポーラス合金の合成が可能となれば、より多様な機能発現が期待される。筆者らは、合金系の無電解めっきでよく知られているNiとCoを選択し、様々な組成のメソポーラスNi-Co合金の合成に成功した<sup>39)</sup>。LLC中の金属イオン比を変えることにより、生成物中の金属の組成比を制御することが可能である。その結果、細孔壁内にCoを含有することにより磁化を持つようになり、1T以下の磁石にも簡単に引き寄せられるメソポーラス磁性体が形成した。このような骨格の金属組成の制御は、メソポーラス合金系への展開を考慮したとき非常に重要な知見と考えられ、すでに合成可能となった合金は、Ni-Co・Ni-Co-Fe・Pt-Ni<sup>40)</sup>・Pt-Ruなど多岐にわたっている<sup>41)</sup>。

### 2.2.3 微細構造解析

高濃度の界面活性剤によって形成されるLLCは、流動性のあるソフトテンプレートである。筆者らは、このような特異な反応場での金属析出によって合成されるメソポーラス金属の微細構造を検討した<sup>42)</sup>。高規則性メソポーラスPt粒子をSEMとTEMにより調べた。高分解SEM像より、メソ孔を形成する金

属骨格は数nm程度のナノ粒子が連なって形成していることがわかった。TEM観察より、各々のナノ粒子はPt *fcc*の単結晶であり、更に連結したナノ粒子には、同じ方向の格子縞が確認された。これらの結果から、LLC液晶中においては、ある程度同一の結晶方位性を保ちつつ、Ptが析出していることが初めて明らかになった(図7)。

また、トモグラフィーを用いた3D-イメージングにより、メソ構造の周期は粒子の外表面でも内部でもほぼ同じであることがわかり、粒子内部には1次元のメソチャネルが確実に存在することが明らかになった(図8)<sup>43)</sup>。これらの知見は、今後メソポーラス金属を応用していく際に、非常に重要になると考えられる。現在、LLC存在下における金属の特異な析出に関して、他の金属系との比較を行っている。

### 2.3 その他の合成法

Stuckyらは、電位コントロールによる電極近傍でのイオン性界面活性剤の自己組織化を利用し、メソポーラスPtの合成に成功している<sup>44)</sup>。この手法は、LLCを直接鋳型として用いる方法とは、まったく異なる形成メカニズムであり興味深いものであるが、生成物のメソ構造の秩序性が低い。今後、メソ構造の秩序性向上の合成条件の確立が課題である。一方、

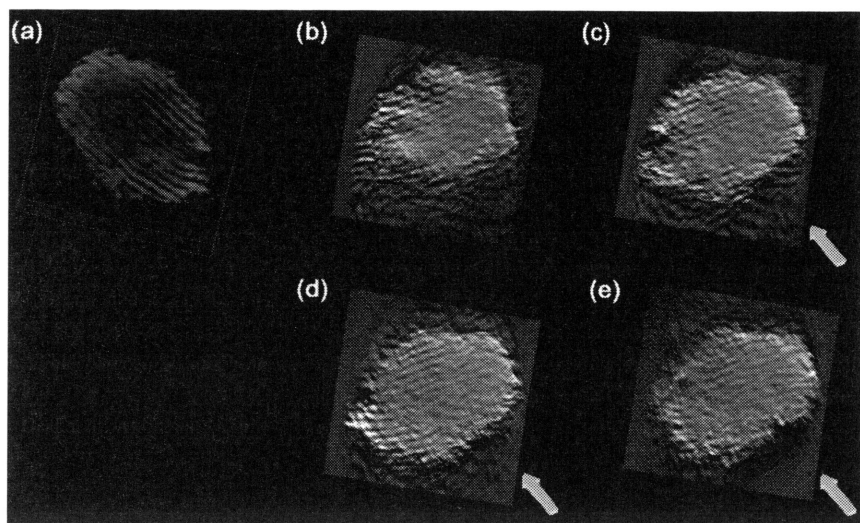


図8 メソポーラスPtのトモグラフィーを用いた3D-イメージング<sup>43)</sup> [(b)~(e): スライス像]

ラテックスやコロイダルシリカのような球状粒子の最密充填配列を鋳型に用いた金属多孔体の合成も従来から活発に行われてきた<sup>45)</sup>。自己組織化を利用し球状粒子を導電性基板上に最密充填配列させ、電解めっきにより金属を析出し、最後に球状粒子を除去するものである。使用されている球状粒子のサイズは、50 nm ~ 1  $\mu$ m のマクロ孔領域のものが多く、50 nm 以下のメソ領域の粒子を用いると基板上への最密充填がうまく行えず、disorder になってしまうケースがほとんどである。また、陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型としてポーラス金属薄膜を合成することも可能である<sup>46)</sup>。この場合も約50 nm 以上のマクロ孔領域の細孔が主である。陽極酸化ポーラスアルミナの構造を複製する鋳型を、アクリル樹脂で作成し、それを更に鋳型にして元の陽極酸化膜と同じ細孔構造を持つポーラス金属膜を複製するというものである。金属の一次元チャンネルが垂直に配向しており、高い物質拡散能を有する電極としての応用が期待できる。

数ナノメートル程度の黒鉛結晶で構成された活性炭も、ナノポーラス材料を合成するのに適した鋳型である。福岡（豊田中研）らにより、超臨界CO<sub>2</sub>を溶媒として、活性炭の細孔に原料を染み込ませて、これらの黒鉛結晶を反映したナノポーラスPt<sup>47)</sup>やPt-Ru 合金<sup>48)</sup>の合成が報告されている。本手法により合成されたナノポーラス材料は、白金黒（2 ~ 30

m<sup>2</sup>/g）の約2倍の47 m<sup>2</sup>/gの表面積を有しており、興味深いことに鋳型の活性炭と同様の形態を保っている。また、合金相の組成制御と腐食・溶解挙動など、一般的な金属材料合成で用いられてきた手法を適用することによっても、ナノポーラス金属の合成が可能である。Erlebacherらは、Au-Ag 合金の相分離構造をスピノーダル分解によりナノレベルで組織化し、溶解しやすいAg相のみを選択溶解することで、ナノポーラスAuの合成に成功している<sup>49)</sup>。また、原子空孔のクラスタリングによる全く新しい製法も提案され、反応性の高い孔を金属表面に形成することが可能となった。一般に、金属や合金を急冷凝固すると融点直下で存在する熱空孔が凍結され、大量の過飽和な空孔が生まれる。その過飽和空孔は、ある特殊な条件で熱を加えることによってクラスタリングし、さまざまな欠陥に変化する性質がある。このことを利用して、花田らはFe-Al 規則合金の急冷凝固中に凍結された過飽和空孔をクラスタリングさせ、表面に数十ナノメートルの微細な細孔が均一に分散したメソポーラス金属を作製することに成功している<sup>50)</sup>。生成する細孔は、結晶学的にある特定の原子面が表面となるよう成長する特徴を持つため、このようなプロセスでメソポーラス化した金属は、触媒や触媒担体、あるいはコンデンサー材料等いろいろな用途が期待される。

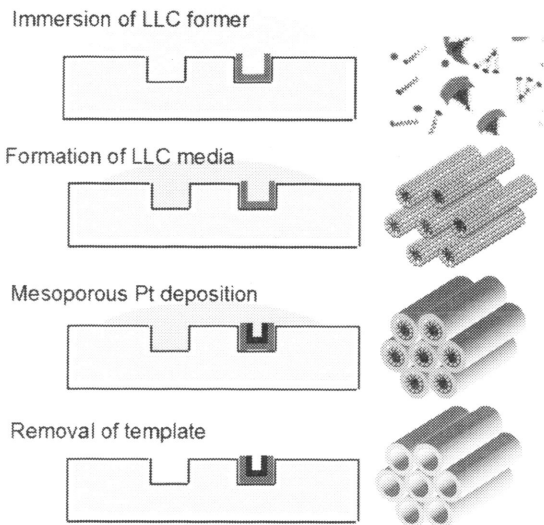


図9 溶媒揮発法を用いたメソポーラスPtの微細部位への選択析出<sup>51)</sup>

### 3. リオトロピック液晶を用いたメソポーラス金属のマイクロファブリケーション

機能性材料としての高機能化・高集積化を目的とした際には、選択的な微細部位へのメソポーラス金属の形成が重要な課題になってくる。高い表面積を持ち、規則的な細孔が配列したメソポーラス金属を微細な凹凸部へ均一に埋め込むことができれば、メソポーラス金属を反応場に利用する小型センサー・小型リアクターなど、MEMSを基本とする新たな電子デバイスの作製が可能になる。筆者および逢坂・門間（早稲田大学）らは、微細部位へのメソポーラス金属の合成法を提案した<sup>51,52)</sup>。通常、メソポーラス金属を作成するために用いられるLLCは、粘性が非常に高く微細な凹凸部への充填は困難である。この鋳型であるLLCを作成するプロセスに着目し、(1)有機溶媒を用い粘性を下げることにより、微細な凹凸部へ毛細管現象を利用して、溶液充填させ、(2)その後、溶媒の揮発と共に、微細な凹凸部内でLLC液晶を均一に形成させる。

ここではその一例として、リソグラフィーによって作成したマイクロチャネル流路へのメソポーラスPtの選択析出を紹介する（図9）。まず、白金塩・純水・界面活性剤・溶媒からなるLLC形成のための前駆溶液を作成する。次に、その前駆溶液をマイクロチャネル内部にcapillary forceによって浸透させ、

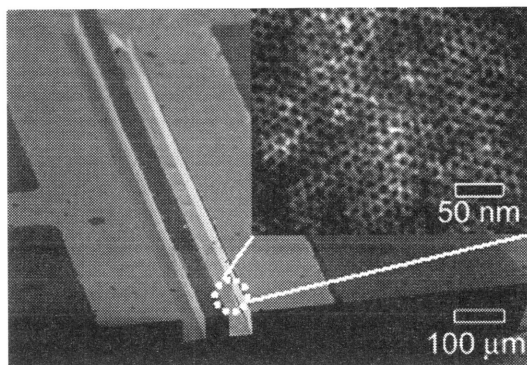


図10 マイクロチャネル内へ形成したメソポーラスPtのHR-SEM像<sup>51)</sup>

エタノール溶媒の揮発後LLC液晶を充填することができる。その後、電析法によるPtの析出を行い、鋳型を除去しメソポーラスPtを合成した。SEM観察より、マイクロチャネルの底部と側部において全体にわたりPtが析出していることが観察された。更に、析出したPtをHR-SEMで観察することで、LLC液晶の構造に由来する規則的な2D-ヘキサゴナル構造が生成していることが確認できた（図10）。溶媒を用いる本手法は、ハードテンプレートを鋳型に用いたレプリカ法とは異なり、一段階合成が可能であり、様々なタイプのデバイスへの直接組み込み手法として有利であると考えられる。また、硫酸水溶液中でのCV測定を行ったところ、典型的なPtのCV波形を示した。更に、酸素飽和硫酸水溶液中でのLSV（Linear Sweep Voltammetry）測定を行ったところ、Pt黒と比較して、酸素の還元反応の立ち上がり電位はほぼ等しく、投影面積あたりの電流密度もPt黒とほぼ同じ高い値を示した。これらの結果は、微細構造中への埋め込みが可能となったメソポーラスPtの触媒電極としての高いポテンシャルを示すものであり、今後の合金組成・デバイス形の改良により、更に高い活性を持つメソポーラス電極の実現が期待できる。

本系では毛細管現象を利用しており、溶媒の量を変えることによりLLC前駆溶液の粘性を容易に制御することができることから、低粘性前駆溶液を用いることで最小で1 μm未満の微細な凹凸部への作成が可能である。また、電気化学的手法を用いるという点で、精緻な特性制御や、選択的な部位への直接

的な合成といった各種デバイスへの組み込み手法としても有利であり、より実践的な研究・実用化に容易に適応可能な材料開発にとって重要な手法であると考えている。

#### 4. おわりに

メソポーラス金属の伝統的な合成法から、最近の一連のトピックスまで紹介した。メソポーラス金属は、今までにない反応場を利用した高反応性電極・高活性触媒を具現化するための画期的な材料であり、その反応性・応用性の評価を併せて非常に期待される。しかし、メソポーラス金属の合成手法の確立、及びその応用については、まだまだ発展途上であり実用化例や応用分野が未開拓である。我々はLLCを用いた合成手法に着目してきており、今後は様々な分野での利用を視野に入れ、更なる材料開発や実デバイスへの適用と特性評価を進めていきたい。特に、最後の項で紹介した溶媒揮発法による微細部位へのメソポーラス金属の合成法は非常に興味深く、この手法を用いて各種デバイスへの直接組み込みを実現し、デバイスの作動に適した組成のメソポーラス金属の開発を続けていきたい。今後は、メソポーラス金属の研究分野は、合成面ばかりでなくより実践的な応用にシフトしていき、今まで以上に広範に研究開発が進むものと思われる。

#### 謝 辞

我々のメソポーラス金属に関する一連の研究は、逢坂哲彌教授（早稲田大学・応用物理化学研究室）・門間聰之助教授（早稲田大学・応用物理化学研究室）との共同研究であり、電気化学的手法に関しての数々の御指導・御指摘を頂いた。また、メソポーラス金属の微細構造解析に関しては、寺崎 治教授（ストックホルム大学）・大砂 哲客員教授（JST・早稲田大学）に御指導頂いた。また、各種メソポーラス金属の合成に関して、Sivakumar Sadasivan Nair 博士（JST・早稲田大学）・横島時彦博士（産業技術総合研究所）・向坊仁美博士（早稲田大学）・木藤広樹氏（早稲田大学大学院）に御協力頂いた。その他、多くの方々の御協力を賜った。深く謝意を表す。本研究は、独立行政法人科学技術振興機構（JST）CREST「高度に制御されたナノ空間材料の創製」と文部科学省21世紀COEプログラ

ム「実践的ナノ化学教育研究拠点」において行われ、一部は文部科学省中核的研究拠点（COE）プログラム「ナノ構造配列を基盤とする分子ナノ工学の構築とマイクロシステムへの展開」と文部科学省科学技術振興調整費戦略的研究拠点（スーパーCOE）育成プログラム「先端科学と健康医療の融合研究拠点の形成」の研究助成を受けて行われた。また、本研究は日本学術振興会日中韓フォーサイト事業「新規メソポーラス材料の合成と構造解明」の研究助成も受けて行われた。

#### 文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992); J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 4) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002); Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, H. F. Yang, Z. Li, C. Z. Yu, B. Tu, and D. Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7053 (2005).
- 5) R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7743 (1999); J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, and K. B. Kim, *Chem. Commun.*, 2177 (1999).
- 6) A. Carlsson, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, and S. H. Joo, *J. Electron Microscopy*, **48**, 795 (1999).
- 7) R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13**, 677 (2001).
- 8) Y. Sakamoto, T. W. Kim, R. Ryoo, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5231 (2004).
- 9) L. A. Solovyov, T. W. Kim, F. Kleitz, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **16**, 2274 (2004).
- 10) T. W. Kim, R. Ryoo, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, L. A. Solovyov, Y. Sakamoto, and O. Terasaki, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1560 (2005).
- 11) H. J. Shin, R. Ryoo, Z. Liu, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1246 (2001).
- 12) Z. Liu, O. Terasaki, T. Ohsuna, K. Hiraga, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Chem. Phys. Chem.*, **2**, 229 (2001).
- 13) H. J. Shin, C. H. Ko, and R. Ryoo, *J. Mater. Chem.*, **11**, 260 (2001).

- 14) A. Fukuoka, N. Higashimoto, M. Sasaki, M. Harada, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 3041 (2000).
- 15) A. Fukuoka, N. Higashimoto, Y. Sakamoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **48**, 171 (2001).
- 16) A. Fukuoka, H. Araki, Y. Sakamoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Inorg. Chim. Acta*, **350**, 371 (2003).
- 17) A. Fukuoka, H. Araki, J. Kimura, Y. Sakamoto, T. Higuchi, N. Sugimoto, S. Inagaki, and M. Ichikawa, *J. Mater. Chem.*, **14**, 752 (2004).
- 18) A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Guan, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, K. Hirahara, S. Iijima, and M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3373 (2001).
- 19) Y. Sakamoto, A. Fukuoka, T. Higuchi, N. Shimomura, S. Inagaki, and M. Ichikawa, *J. Phys. Chem., B*, **108**, 853 (2004).
- 20) Z. Liu, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, C. H. Ko, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3107 (2000).
- 21) D. H. Wang, W. L. Zhou, B. F. McCaughy, J. E. Hampsey, X. L. Ji, Y. B. Jiang, H. F. Xu, J. K. Tang, R. H. Schmehl, C. O'Connor, C. J. Brinker, and Y. F. Lu, *Adv. Mater.*, **15**, 130 (2003).
- 22) D. H. Wang, H. M. Luo, R. Kou, M. P. Gil, S. G. Xiao, V. O. Golub, Z. Z. Yang, C. J. Brinker, and Y. F. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6169 (2004).
- 23) C. W. Wu, Y. Yamauchi, T. Ohsuna, and K. Kuroda, submitted.
- 24) Y. Y. Wu, G. S. Cheng, K. Katsov, S. W. Sides, J. F. Wang, J. Tang, G. H. Fredrickson, M. Moskovits, and G. D. Stucky, *Nature Mater.*, **3**, 816 (2004).
- 25) Y. Y. Wu, T. Livneh, Y. X. Zhang, G. S. Cheng, J. F. Wang, J. Tang, M. Moskovits, and G. D. Stucky, *Nano Letters*, **4**, 2337 (2004).
- 26) N. R. B. Coleman and G. S. Attard, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44**, 73 (2001).
- 27) G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Goltner, *Nature*, **378**, 366 (1995).
- 28) G. S. Attard, C. G. Goltner, J. M. Corker, S. Henke, and R. H. Templer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1315 (1997).
- 29) G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, and J. H. Wang, *Science*, **278**, 838 (1997).
- 30) T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, D. Fujikawa, S. Mouri, and S. Uoyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 228 (2004).
- 31) Y. Yamauchi and K. Kuroda, unpublished data.
- 32) J. K. Zhao, X. Chen, L. Y. Jiao, Y. C. Chai, and L. Y. Wang, *Scripta Mater.*, **51**, 593 (2004).
- 33) J. K. Zhao, X. Chen, L. Y. Jiao, Y. C. Chai, G. D. Zhang, and J. Liu, *Chem. Lett.*, **33**, 842 (2004).
- 34) G. S. Attard group's homepage (Southampton Univ.): <http://www.soton.ac.uk/~gza/>
- 35) Y. Yamauchi, Y. Tokihiko, H. Mukaibo, M. Tezuka, T. Shigeno, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *Chem. Lett.*, **33**, 542 (2004).
- 36) Y. Yamauchi, T. Momma, T. Yokoshima, K. Kuroda, and T. Osaka, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1987 (2005).
- 37) Y. Yamauchi, Y. Tokihiko, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *Chem. Lett.*, **33**, 1576 (2004).
- 38) Y. Yamauchi, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *Electrochem. Solid-State. Lett.*, **8**, C141 (2005).
- 39) Y. Yamauchi, Y. Tokihiko, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2935 (2004).
- 40) Y. Yamauchi, S. Sadasivan Nair, T. Momma, T. Ohsuna, T. Osaka, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, in press (2006).
- 41) Y. Yamauchi, S. Sadasivan Nair, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **156**, 457 (2005).
- 42) Y. Yamauchi, T. Momma, M. Fuziwara, S. Sadasivan Nair, T. Ohsuna, O. Terasaki, T. Osaka, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **17**, 6342 (2005).
- 43) Y. Yamauchi and K. Kuroda, unpublished data.
- 44) K. S. Choi, E. W. McFarland, and G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **15**, 2018 (2003).
- 45) P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, and M. C. Netti, *Chem. Mater.*, **14**, 2199 (2002).
- 46) H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
- 47) H. Wakayama and Y. Fukushima, *Chem. Commun.*, 391 (1999).
- 48) H. Wakayama, T. Hatanaka, and Y. Fukushima, *Chem. Lett.*, **33**, 658 (2004).
- 49) J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, and K. Sieradzki, *Nature*, **410**, 450 (2001).
- 50) 特開2003-105460, 花田修治, 吉見享祐, 井上明久『金属間化合物およびその製造方法』.
- 51) Y. Yamauchi, T. Momma, H. Kitoh, T. Osaka, and K. Kuroda, *Electrochem. Commun.*, **7**, 1364 (2005).
- 52) Y. Yamauchi, H. Kitoh, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *Science and Technology of Advanced Materials*, submitted (2006).

## Developments in Mesoporous Metals

Yusuke Yamauchi\* and Kazuyuki Kuroda\*\*,\*\*,\*\*,\*\*

\*Major in Nanoscience &amp; Nanoengineering, Faculty of Science &amp; Engineering, Waseda University

\*\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science &amp; Engineering, Waseda University

\*\*\*Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University

\*\*\*\*CREST, Japan Science and Technology Agency

Various synthetic approaches for creation of mesoporous metals and the advantageous features are reviewed. Mesoporous metals have attracted increasing interests for many applications such as battery electrodes, fuel cells, electronic devices, catalysts, and so on. Mesoporous metals with highly ordered networks and narrow pore-size distributions have mainly been produced by using mesoporous silica as a hard-template. This method is composed of two-step processes; (1) formation of a template such as mesoporous silica and (2) formation of metals within the mesopores and the following removal of the templates. Attard *et al.* have proposed "*Direct Physical Casting*" from lyotropic liquid crystals (LLC) made of non-ionic surfactants at high concentrations. This direct templated-synthesis created a novel avenue to the production of mesoporous metals as well as mesoporous silica. Many mesoporous metals have been prepared by chemical or electrochemical reduction of metal salts dissolved in aqueous domains of LLC. LLC as a soft-template are more advantageous than hard-templates from the viewpoint of versatility. It is possible to produce various nanostructures such as lamellar, 2D-hexagonal (*P6mm*), 3D-cubic (*Ia-3d*), and nanotubes by controlling the compositions of reaction baths. We have expanded this original finding, and have synthesized mesoporous Ni, Pt, and Pt-Ni alloy as well as mesostructured Ni-Co with enhanced orderings by applying finely controlled metallization. Selective deposition of 2D-hexagonally ordered mesoporous Pt into microchannels has also been realized toward the practical applications.

Keywords: Mesoporous material, Mesoporous metal, electrochemical process, hard-template, lyotropic liquid crystals

## 《 解 説 》

## ゼオライトが石油貯留岩の性状におよぼす影響

## － 国内油ガス田の例から －

柳本 裕

石油資源開発株式会社 技術研究所

日本の第三紀の地層中にはゼオライト鉱物が様々な形で産することが知られている。地層が地下に埋没し、ある程度地温が上昇した場で地層水が関与して生成する場合や火成岩体に関連した熱水によるものなどその起源は様々である。石油・天然ガスを胚胎する堆積盆でもいろいろなゼオライト鉱物を産することが報告されており、従来はこれらの分布は堆積盆の現在地温あるいは古地温推定に使われてきた。岩手県沖海域に掘削された基礎試錐「三陸沖」で産するローモンタイトについて検討したところ、その生成はカルサイトセメントの地層水による溶解、有機物の地下での熟成等に関連していること、二次孔隙を充填して産するが、生成量が少ないので二次孔隙形成後の良好な貯留岩性状は維持されていることが明らかになった。また北海道勇払油ガス田の貯留層中でフラクチャーを埋めて産するローモンタイト脈も、ローモンタイト充填後の構造運動により再開口したと推定され、貯留岩の発達に寄与していることが分かった。

## 1. はじめに

ゼオライト鉱物は堆積岩や凝灰岩中に二次鉱物としてしばしば産する<sup>1)</sup>。これらのゼオライトの成因としては埋没続成（ニュージーランド南島のSouth Syncline<sup>1)</sup>や日本の新第三系堆積盆）、砂岩の孔隙や割れ目のセメント（San Joaquin Basin, California）、熱水変質（東北日本のグリーンタフなど）、風化（Ruhuhu basin, Tanzania）などがある。これら様々な起源で生じるゼオライトは石油やガスを胚胎する堆積盆でも普通にみられ、石油貯留岩中にも産する。したがって石油貯留岩の性状にも関係し、時には貯留岩の発達にも大きな影響を与える。

地表の岩石や地下の地層中に産する主なゼオライト鉱物は10種類以上あり、それぞれ結晶構造や構成する主要な陽イオンの種類が異なる。そしてあるゼオライト鉱物が生成し、存続することは温度、圧力

などの物理条件、関与する流体の組成等の化学的な条件に支配される。したがって様々なゼオライト鉱物の分布、消長は、過去の地質条件を反映しており、過去を知る重要な手がかりとなる。

日本の新第三系堆積物中に含まれる凝灰岩が、埋没続成で火山ガラスから斜ブチロル沸石、モルデン沸石、方沸石、輝沸石などへと地温の上昇を反映して変化することが明らかになっている<sup>2,3)</sup>。また埋没続成で生じるゼオライト鉱物等の累帯分布は未変質ガラス帯、斜ブチロル沸石帯、方沸石帯、アルバイト帯に分けられ、さらに多くの坑井データを基に、未変質ガラス帯から斜ブチロル沸石帯への変換温度が44℃、斜ブチロル沸石帯から方沸石帯へは84℃、方沸石帯からアルバイト帯へは123℃であると推定されている<sup>4)</sup>。

熱水変質にともなうゼオライトもある。変質鉱物として、酸性流体からは粘土鉱物が主に産するが、アルカリ性の流体からはゼオライトが産することが多い。日本の新第三紀層中に広く発達するグリーンタフは緑色化しており、埋没続成だけでなく、マグマの影響を受けた、あるいは鉱化作用に関連した高温熱水による変質の結果であることが知られている。秋田県の由利原油・ガス田のグリーンタ

受理日：2006年4月3日

〒261-0025 千葉県美浜区浜田1-2-1

石油資源開発株式会社 技術研究所

e-mail: yanag@japex.co.jp

フでは、玄武岩と海水起源の熱水の反応により、ぶどう石、パンベリー石とともにローモンタイト(濁沸石)が出来ていることが知られている<sup>5)</sup>。しかしここではローモンタイトを含む岩石は貯留層とはなっていない。

堆積物が厚く堆積した堆積盆地地下では、地温の上昇という条件下で堆積物と地層水が反応してできるゼオライトが、砂岩のセメント鉱物として、あるいは割れ目を充填して産出することもしばしばある。砂岩のセメントとして産するゼオライトとしてはローモンタイトが最も主要なものである。しかし砂岩のセメントとして産するローモンタイトは炭化水素鉱床の分布の限界を示すといわれる<sup>6)</sup>。すなわちローモンタイトセメントの存在は岩石中の油ガスを溜めるスペースを埋めてしまうので、より深部には石油やガスの鉱床が成立しないという見解である。このように砂岩の孔隙がローモンタイトでセメントされる例はCaliforniaのSan Joaquin basin, Tejon oil field のthe Vedder sandstoneなどで知られている<sup>7)</sup>。

石油・ガス鉱床の探鉱対象となる堆積盆ではゼオライト鉱物はここで述べたように普通に認められるものであり、その貯留岩性状への影響を知ることが重要となる。

## 2. ゼオライト生成と貯留岩性状の変化

石油の貯留岩となる砂岩では、一般に個々の構成粒子のすき間に石油がたまる。したがってその隙間容積の全容積に対する割合(孔隙率)がある程度以上であることが鉱床成立のために必要である。堆積盆において、ある砂岩層の上位に次々と泥岩や砂岩が重なって堆積していくと、荷重により砂粒同志が密に接するようになり、その結果この砂岩層の孔隙率が次第に減少していく。砂岩を構成する砂粒がこのように密になることを圧密作用と呼び、砂岩の埋没にともなう孔隙率減少曲線を圧密曲線と称する。前述したように堆積物が埋没し、地温が上昇すると、安定なゼオライト鉱物も変化し、地層は未変質ガラス帯から斜プチロル沸石帯、方沸石帯、アルバイト帯へと変化する。これと対応して地層中に挟まれる砂岩層の孔隙率も減少することが考えられる。

Iijima<sup>4)</sup>は、秋田県の申川油ガス田貯留層がゼオライト鉱物累帯分布の斜プチロル沸石帯に、新潟県の柏崎沖油田貯留層が方沸石帯にあたることを指摘す

るとともに、アルバイト帯以深では圧密が進み、孔隙率が小さくなるので一般に石油ガス鉱床は成立し得ないことを指摘した。しかし、圧密が進んだ地層であっても熱水変質で鉱物やマトリックスが溶脱された場合は良好な石油貯留岩が形成されることが知られている<sup>9)</sup>。このように初生的な孔隙が減少した後で何らかの原因で生じた孔隙は二次孔隙とよばれる。上述のLos Angeles basinでもSanta Fe Springs, Dominguez 油田ではローモンタイトセメントが溶解され、二次孔隙が発達しているとの研究<sup>8)</sup>もあり、ローモンタイト存在は、直ちに貯留岩の存在を否定するものではない。ゼオライトの産出と貯留岩性状の関係は、二次孔隙、有機物の熟成など埋没続成の様々な要因<sup>10)</sup>も係わり単純なものではない。以下に最近詳しく検討された二つの具体例を紹介する。

## 3. 砂岩貯留岩の二次孔隙とゼオライト

### <基礎試錐「三陸沖」のケース>

東北日本の太平洋側に発達する白亜系～古第三系堆積盆はその堆積物中に炭層を挟み、石狩炭田、常磐炭田、磐城沖ガス田、勇払沖油ガス田などの起源となっているとされる(図1)。平成11年に石油天然ガス国内基礎調査の一環として、三陸沖海域で基礎試錐「三陸沖」(以下MITI三陸沖と略す)が4500mの深度まで掘削された。その地質層序はA層(Upper Cretaceous)、B層(Upper Paleocene～Middle Eocene)、C層(Middle Eocene)、D層(Upper Oligocene～Lower Miocene)、E層(Pliocene Quaternary)に分けられる<sup>11)</sup>。夾炭層が発達するA層、B層に夾在する砂岩はカルサイトセメントや碎屑粒子が溶解して生じた二次孔隙に富み、良好な貯留岩性状を示す。油ガス徴も頻繁にみられ、テストが実施されたB層では相当量のガスの産出が確認された。本地域ではその上位の泥岩を主とするC層と珪質泥岩からなるD層の間には大規模な不整合が存在することが知られており、本坑井(MITI三陸沖)を通る震探測線でもC層とD層の間には傾斜不整合の存在が認められている<sup>11)</sup>。

本坑井の各地層中に挟まれる凝灰岩には埋没続成により生成したゼオライトができています。これらは未変質ガラス帯、斜プチロル沸石帯、方沸石帯に分けられ、その分布から埋没続成でゼオライトができた時の温度が推定できる。この埋没続成累帯はC層

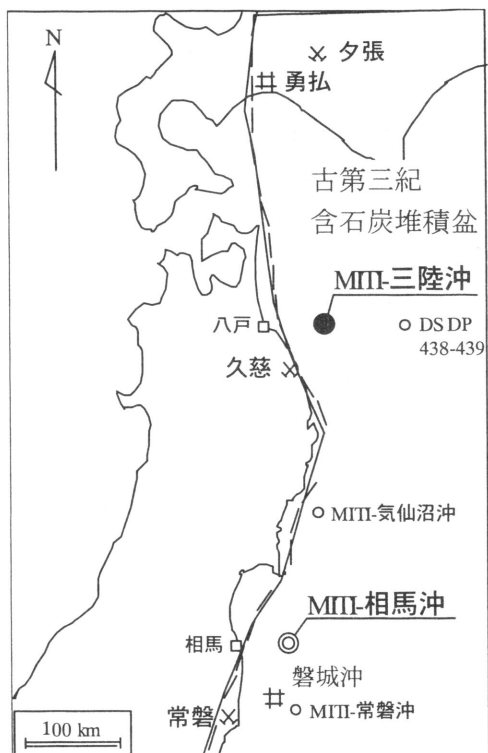


図1 東北日本の古第三紀堆積盆と油ガス田、炭田の分布

とD層の間の不整合が生じる前の最大埋没時 (Early Oligocene) に形成されたと考えられる<sup>12)</sup>。したがって埋没続成帯形成時の地温勾配が、本坑井掘削時に測定されたものと同様であるとの推定に基づく、不整合時の削剥量を約1.8 kmと推定することができる。またこの最大埋没深度では夾炭層を含むA層が90~100℃に達し、含まれる有機物が有機酸を放出する程度まで熟成したと推定された。

一方、A層およびB層砂岩の薄片観察からセメント鉱物としてクロライト、石英、カルサイト、ローモンタイト、カオリナイトなどが粒子間孔隙を埋めたり (図2)、斜長石や変質したガラス質岩片を交代することが分かった<sup>12)</sup>。特にカルサイトセメントは粒子間孔隙を埋めたり、鉱物あるいは岩片粒子を交代して広く分布している。鏡下でみられるセメント鉱物の関係から、リムセメントクロライト、石英、ボアセメントクロライト、カルサイトの順で生成したと考えられる。マイナスセメントポロシテイの考え<sup>13)</sup>を適用してその生成時期を検討したところ、クロライトセメントは1840~2200 mの深度で、カル

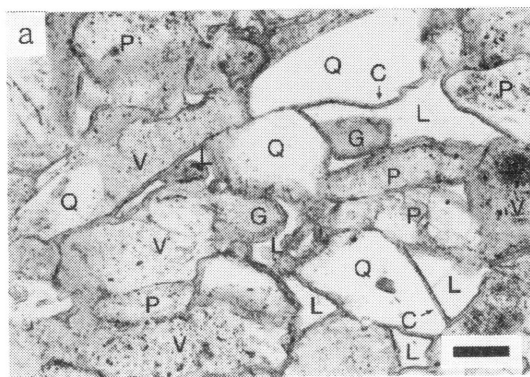


図2 MITI三陸沖 A層砂岩の薄片写真。石英 (Q)、長石 (P)、火山岩片 (V)、溶脱孔隙 (G)、粒子を取り巻くクロライトリムセメント (C) と粒子間をセメントして産するローモンタイト (L)。黒色バーは0.1mmを示す

サイトセメントは2520 mの深度で生じたと推定される。これらの砂岩にはカルサイトセメントや粒子を交代したカルサイトがその後溶解されてきたと推定される二次孔隙が広く発達し、その一部を埋めてローモンタイト、カオリナイトが生じている。前述のセメント鉱物の生成深度、生成順序や、夾炭層中の有機物の熟成等を各地層の堆積、埋没史 (geohistory diagram) (図3) とともに考察した結果、二次孔隙を生じたカルサイトセメントの溶解は、最大埋没時に夾炭層中の有機物の熟成にともない生じた有機酸を溶かした酸性地層水がUpper Oligoceneの不整合形成時の隆起運動にともない上昇してきて引き起こされたと判断できる<sup>11)</sup>。カオリナイトは上記の酸性地層水がカルサイトを溶解したことに引き続いて、またローモンタイトは砂岩粒子やカルサイトセメントを溶かしてアルカリ性に変化した地層水から、ともに溶解で出来た孔隙に生じたと考えられる。ローモンタイト生成時の温度条件は、生成のタイミング、過去の地史や推定地温などから、60℃程度と考えられ、一般に知られるものよりかなり低温で晶出しているという特徴がある。

このローモンタイト、カオリナイトセメントの貯留岩における量比はそれぞれ0.6~4.6%、0.6~9.8%であり、19~22%の孔隙が残されている。したがってこのケースでは夾炭層起源の有機酸が寄与して酸性になった地層水がカルサイトセメントや砕岩粒

## MITI 三陸沖 Geohistory Diagram

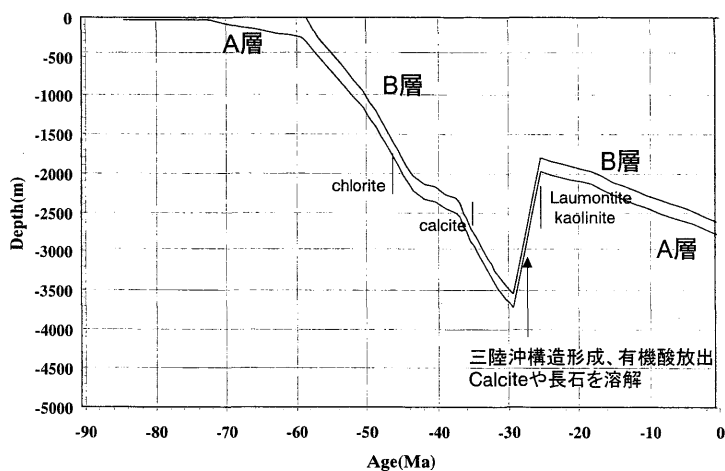


図3 MITI 三陸沖 Geohistory Diagram (A層, B層上限の時間と埋没深度の関係)

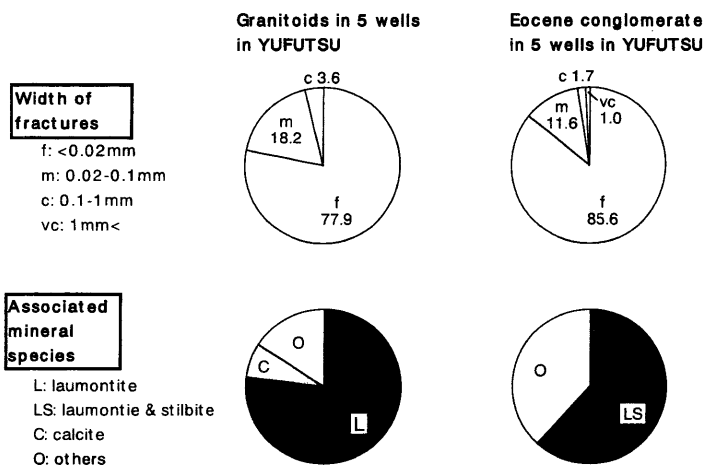


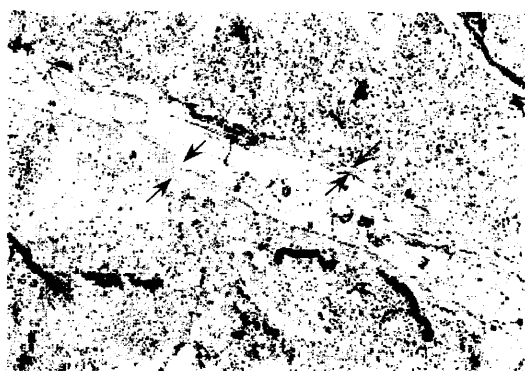
図4 勇払油ガス田の花崗岩、礫岩中のフラクチャーの幅と含有鉱物

子を溶解し、二次的な孔隙を発達させたことが炭化水素鉱床発達の手助けになっている。このようなプロセスでできたローモンタイトを見つけることは東北日本太平洋側の白亜系～古第三系堆積盆において、石油、天然ガスなどの炭化水素鉱床を探す上での重要な手がかりとなる。

#### 4. フラクチャー貯留岩とゼオライト

札幌の南東、苫小牧市東方の海岸近くに分布する勇払油ガス田(図1)は白亜紀の花崗岩とその上位に分布する古第三系石狩層群の礫岩を貯留岩とする

わが国でも有数の油ガス田である。油ガスは深度4,000 m以深の地下において上記の貯留岩が形成する地塁状構造に胚胎する。この花崗岩や石狩層群の礫岩は孔隙に乏しいが構造運動の結果生じた大小の割れ目(フラクチャー)に富み、これが油ガスを溜めるスペースとなっている。地下から回収された石狩層群礫岩や白亜紀花崗岩のコアにも様々なサイズの割れ目がみられ、一部は開口して油ガスの貯留スペースになっているが、沸石鉱物の一つであるローモンタイト(東沸石が伴うこともある)の脈に充填されていることも多い(図4)。Yanagimoto and



— 0.2mm

図5 勇払油ガス田の花崗岩の薄片写真。変質した長石粒子を横切り発達するローモンタイト脈。脈と長石粒子の間隙（矢印の間）が脈の再開口を示すと思われる

Iijima<sup>14)</sup>はこのローモンタイトと石油ガス鉱床成立の関係を検討し、以下のような結論を得た。

石狩層群には夾炭層が含まれており、石狩炭田で採掘の対象となっていたことが知られている。数千mの深さまで埋没した所ではこの夾炭層中の有機物が熟成し、勇払油ガス田の石油やガスの起源となったといわれている。この堆積盆の地層中にもともと存在した水（地層水）は、地下深部において有機物の熟成に伴い放出された有機酸を溶かして酸性になり、さらに中新世初期に石狩平野に貫入した火山岩体により温められて熱水となって上昇した。この酸性熱水は埋没初期に礫岩のマトリックス部をセメントしていた方解石を溶かし、その後この方解石の跡を埋めて、また地層形成に伴い生じた地層中の割れ目を埋めてローモンタイトを晶出した（図4）。その生成温度は同時に熱水から晶出したと考えられる石英や方解石の流体包有物温度から100℃～170℃位と見積られる。この時期の熱水活動によりできたローモンタイトは石狩平野地表の露頭でも観察されている。しかし地表での産出が局所的、散点的なのに対して勇払油ガス田地下で広範にローモンタイト産出が認められることは、本地域地下に地層形成に伴う割れ目が豊富に存在したことを示しているといえる。

この地域ではローモンタイトの晶出、セメンテーション後である鮮新世以降の時代に大規模な構造運

動があり、石狩平野地下にみられる大覆瓦構造ができた。この変動に際し、ローモンタイトで埋められた割れ目が再開口し（図5）、現在見られるようなフラクチャー貯留層の発達へと至ったものである。

## 5. おわりに

日本国内の石油・天然ガス鉱床は東北日本の限られた地域にのみ分布し、その規模も海外の大規模油ガス田とは比べるべくもない。しかし貴重な国産資源であり、その探鉱、開発のために様々な解析、評価作業が実施されている。ゼオライトという石油探鉱に一つつながりのなさそうな事柄についても、ここで述べたような検討が行われている。このようなことが効率的な資源開発に役立つことを期待したい。

## 文 献

- 1) D. S. Coombs, *Royal Society New Zealand Trans.*, **82**, 65-109 (1954).
- 2) M. Utada, *Tokyo Univ. Gen. Educ. Sci. Paper*, **15**, 173-216 (1965).
- 3) A. Iijima and M. Utada, *Sedimentology*, **7**, 327-357 (1966).
- 4) A. Iijima, in *Natural zeolites: Occurrence, Properties, and Applications* (ed. D. L. Bish and D. W. Ming), 347-402, *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Volume 45 (2001).
- 5) 星 一良, 佐賀 肇, 箕輪英雄, 稲葉 充, *石油技術協会誌*, **57**, 77-90 (1992).
- 6) W. E. Galloway, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **85**, 379-390 (1974).
- 7) S. Bloch and K. P. Helms, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **79**, 97-115 (1995).
- 8) R. L. Coffman, in *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use* (ed. D. W. Ming and F. A. Mumpton), 39-49, *Intern. Com. Natural Zeolite*, Brockport, N.Y. (1995).
- 9) 大久保 進, 星 一良, 加藤邦弘, 洲崎照夫, *石油技術協会誌*, **61**, 61-70 (1996).
- 10) R. C. Surdam, L. J. Crossey, E. S. Hagen, and H. P. Heasler, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **73**, 1-23 (1989).
- 11) 石油公団, 平成10年度国内石油・天然ガス基礎調査基礎試鑑「三陸沖」調査報告書, 石油公団, 49 (2000).
- 12) Y. Yanagimoto and A. Iijima, *J. Petrol. Geol.*, **26**, 351-372 (2002).
- 13) R. Matsumoto and A. Iijima, *Sedimentology*, **28**, 239-259 (1981).
- 14) Y. Yanagimoto and A. Iijima, *Resource Geology*, **54**, 465-476 (2004).

The Effect of Zeolite Mineralization on the Property of Hydrocarbon Reservoir Rocks  
— A Few Examples from Domestic Oil and Gas Fields —

Yutaka Yanagimoto  
JAPEx Research Center

Zeolite minerals commonly occur in Tertiary formations in Japan. Some were formed in the proceeding of burial with the increase of ground temperature in the presence of formation water. Others were formed by hydrothermal water originated from magmatic activity. There occur zeolite minerals also in oil and gas bearing sedimentary basin. The occurrence of each zeolite mineral in these basins has been used to estimate the thermal gradient of present or past time. However, there are some occurrences recently studied, in which zeolite minerals have different significances in oil and gas bearing sedimentary basin. In the MITI Sanriku-oki borehole drilled offshore Iwate Prefecture, the occurrence and origin of laumontite was investigated and interpreted as follows. The laumontite in this borehole occurs in the dissolution void after calcite cement. The formation water was mixed with organic acid in the depth, migrated upward, altered by the reaction with minerals and calcite cement and finally saturated with laumontite. Secondary porosity formed after dissolution of calcite cement is only partly filled with laumontite, and a good reservoir property persists. In Yufutsu oil and gas field, Hokkaido, laumontite veins abundantly occur in the fractured granitoid and conglomerate reservoirs. By detailed observations and analyses, the laumontite-cemented fractures were reopened under the duplex movement and provided fair pore space for later accumulation of oil and gas.

Keyword: laumontite, reservoir, secondary porosity, cement mineral

## 《 解 説 》

## ゼオライトを用いたタンパク質のリフォールディング

角田達朗\*, 知久浩之\*\*, 坂口謙吾\*\*, 水上富士夫\*

\*産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センター,

\*\*東京理科大学理工学部応用生物科学科

遺伝子の解読が進んだ現在, その遺伝子の持つ情報に従って合成されるタンパク質の機能解明が重要になっている。評価・解析のために限らず, タンパク質を合成しようとする場合, 生物の力を借りることになる。分子生物学の進歩により大腸菌を用いたタンパク質合成法は, 周辺技術の進歩も大きく比較的簡便でスケールアップも容易であり, 経済性が認められる。しかしながら, この手法により合成したタンパク質は正しい高次構造を取れないことが多く, アミノ酸鎖を巻き戻す(リフォールディング)ことが必要になる場合が多い。リフォールディング手法は, 近年盛んに研究されているものであるが, 透析や希釈などの従来法によるものが多く, 長い処理時間を必要とし, なおかつ汎用的であるものはほとんどない。そこでゼオライトの吸着性能を利用して, タンパク質を巻き戻す手法を新たに開発した。本手法には, 処理時間が短く, なおかつ処理方法がタンパク質の違いに依存しない利点がある。アミノ酸鎖を一旦引き延ばしてゼオライトに吸着させ, その後剥離剤を用いることでリフォールディングを起こさせるものである。剥離剤に用いるバッファー組成の調整のみで, 多様なタンパク質に対応できる可能性がある。大腸菌によるタンパク質合成を経済的に成立させるためには, 汎用的なリフォールディング手法の確立がなくてはならず, 今後の発展が期待される分野である。ゼオライトの新しい利用法として, 新規なリフォールディング法を紹介する。

## 1. はじめに

生体内で実際に作用し機能しているのは, 遺伝子ではなくその情報から作成されるタンパク質である。人の遺伝子の塩基配列の解読が済んだ現在, そこから作成されるタンパク質の機能について解明していくことが, 今後, 重要となる。人のタンパク質は3万種類近く存在すると言われているが, そのほとんどは何のための何をするタンパク質であるかが解明されていない。すなわち, タンパク質の機能・構造の解明・解析は, 病気の治療や創薬に直結することになる。このため, 種々のタンパク質を様々な方法

で合成・生産し, それらの構造を調べ, 生体内における作用機構と役割を解明することが活発に行われている。これがゲノムの時代からプロテオームの時代に, といわれている所以である。タンパク質の機能解明には, タンパク質試料が大量に安価に入手できることが望ましく, それに寄与できる手法がゼオライトを用いたタンパク質のリフォールディング手法である。研究そのものが始まったばかりであることから, 深い議論よりも周辺状況との関係などを中心に紹介させていただく。

## 2. タンパク質合成の概略

タンパク質は分子量数万から十数万を越える生体高分子であり, その合成はもっぱら生物細胞を用いて行われる。これらの技術を支えるのが, 生命現象を分子の構造と機能, そしてそれらの相互作用を解明しようとする分子生物学である。分子生物学の発展と関連分野の技術革新により, 遺伝子の組換え技術が確立され, 比較的容易に目的のタンパク質が合

受理日: 2006年4月11日

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5  
産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センター

e-mail: t.tsunoda@aist.go.jp

成できるようになった。タンパク質を構成するアミノ酸は20種類に限定される。生体内のタンパク質には20種以外のアミノ酸を含むものもあるが、それはタンパク質が合成された後で酵素によって修飾された場合である。すなわち、タンパク質の一次構造はこの20種のアミノ酸のペプチド結合による配列で規定される。二本鎖のDNAの一方の鎖を鋳型にして転写される分子がRNA（正確にはmRNA）である。一本鎖のRNAにおける塩基配列の3塩基（コドン）が一つのアミノ酸に対応する。RNAを構成する4種の塩基は、アデニン（A）、グアニン（G）、シトシン（C）、ウラシル（U）であり、その3塩基の配列（コドン）と20種のアミノ酸が対応している。その関係はコドン表に示される。タンパク質合成の場合はリボソームであり、リボソームがRNAの塩基配列を読み取り、対応するアミノ酸を合成し、つなげてタンパク質を合成していく。この過程を翻訳と読んでいる。タンパク質の合成を開始させる、また終止させるコドンが存在しており、遺伝情報に従ったタンパク質が合成される。この分野の詳細は多くの書籍等にわかりやすい記述があるので、それらを参照されたい。

大腸菌を用いたタンパク質合成の実際は、まずプラスミドと呼ばれる環状DNAの中に目的タンパク質の合成情報の入った配列を組み込む。この用途に用いるプラスミド（ベクターと呼ばれる）は、多くの種類が用意されており、目的に合わせて選択が可能である。また、外部からの試薬による信号でタンパク質合成を開始するような機構やこのプラスミドを取り込んだ大腸菌が抗生物質に対する耐性を有するように機能する機構も備えている。抗生物質の入った培地で培養する際、抗生物質耐性を持たせた遺伝子組換えを施した目的の大腸菌のみが繁殖することができ、外部から混入する雑菌などを排除することができるわけである。このプラスミドを菌内に入れた大腸菌をある程度の数に増やした後、タンパク質合成開始の信号を送ると、大腸菌内にタンパク質が合成されることになる。つまり、この方法では、目的タンパク質をコードする遺伝子の塩基配列が解明されていれば、その一次構造の合成は可能であり、またその後の処理や操作に必要な部位を付加することも可能ということになる。

タンパク質の合成には、大腸菌のほかに酵母や昆

虫細胞、哺乳動物細胞等の発現系が用いられる。それぞれの発現系には、おのおの特徴がある。昆虫細胞や哺乳動物細胞による合成では、得られるタンパク質は糖鎖の付加やリン酸化、アセチル化などの翻訳後修飾も施されて可溶性であることが多い。しかし、この方法は分離精製の操作が非常に煩雑で熟練を要するものであり、培養規模あたりのタンパク質発現量が少ないという欠点がある。結果としてコスト高となるばかりか、全工程に要する時間も月単位である。これに対して、大腸菌による合成は操作が簡単な上、目的タンパク質を得るのに要する期間は数週間程度で、培養規模あたりに得られるタンパク質も多く、経済性が認められる。このため、現在は目的タンパク質の合成を担う遺伝子コードを組み込ませた大腸菌を用いる方法がタンパク質合成の主流となっており、生産プロセスも確立されつつある。

しかしながら、大腸菌によるタンパク質合成にも問題点がある。大腸菌にタンパク質を合成させると言うことは、大腸菌が必要としない、あるいは本来合成しないタンパク質を作らせるということであり、すべてがうまくいくというものではない。大腸菌によるタンパク質発現では、翻訳後修飾はなく、高次構造も本来の形になることは少ない。ここでタンパク質の高次構造について触れておく。タンパク質の構造は、アミノ酸配列のみで規定されるものではなく、階層構造を有しており、一次構造から四次構造までが定義されている。一次構造はアミノ酸配列やその配列間のS-S結合などを含む。二次構造は $\alpha$ -ヘリックス、 $\beta$ -シート、 $\beta$ -ターンなどの水素結合による主鎖の局所的構造を指す。三次構造は二次構造が折り畳まれて形成される立体構造である。四次構造は三次構造を取った分子複数個により形成されるサブユニット構造を指す。タンパク質の機能は、一次構造すなわち、アミノ酸の配列・鎖長によって規定されるものでなく、三次、四次構造（高次構造）によって決まることは周知のことである。高次構造は機能発現と密接に関係しており、高次構造を変化させることで、機能を発揮したり停止したりなどの現象も数多く確認されている。

人など高等生物のタンパク質を大腸菌発現系で合成した場合、アミノ酸の結合順序や数すなわちアミノ酸鎖長に関しては設計どおりのタンパク質が得られるものの、その立体構造には秩序が無く高次構造

が制御されていない、すなわちアミノ酸鎖がもつれ絡まった、いわゆるインクルージョンボディと呼ばれる不溶性タンパク質が得られる。これはアミノ酸鎖の形成速度が鎖の折り畳みに対して速いことや合成されるアミノ酸鎖の数が多いことなどが原因となっている。当然のことながら、この不溶性タンパク質インクルージョンボディは、所定の機能・性能を持たず、活性を示さない。このため、大腸菌による生産プロセスでは、インクルージョンボディを解きほぐし、高次構造を整え、秩序だった立体構造を持つ可溶性タンパク質に変換する操作、すなわちインクルージョンボディのリフォールディング（巻き戻し）が必要である。この種のリフォールディング技術は、大腸菌生産タンパク質のみならず、熱履歴等ある種の原因で失活したタンパク質の再生にも応用できる重要な技術と考えられる。大腸菌発現系を用いたタンパク質合成の経済性確保のためには、それに適合したリフォールディング技術の確立が必要である。

### 3. リフォールディング法の現状

前節で示したように、大腸菌発現系にはリフォールディング技術を欠くことは出来ない。

Monash大学のホームページ上にリフォールディング実証例のデータベースが公開されている(<http://refold.med.monash.edu.au/>)。平成18年3月現在430件のタンパク質のリフォールディング例が紹介されているが、そのうちの80%以上が、透析および希釈とその複合による方法である。透析や希釈は最も古くから良く用いられているリフォールディング法である。前者は、タンパク質を界面活性剤や変性剤を含む水溶液に溶かし、これを界面活性剤や変性剤を含まないバッファー（緩衝液）で透析することで、界面活性剤や変性剤の濃度を下げて、タンパク質をリフォールディングするものである。変性剤はアミノ酸鎖間の水素結合を切る作用をしており、界面活性剤はそれぞれのアミノ酸鎖を絡まない状態にしていると理解できる。それらの成分が減少することで、タンパク質のリフォールディングを起こさせている。後者ではタンパク質を界面活性剤や変性剤を含む水溶液に溶かした後に、これを単に希釈して行くことで界面活性剤や変性剤の濃度を下げリフォールディングさせることが行われている。言

うまでもなくデータベースが示すように、個々のタンパク質の状態に合わせて、透析や希釈の条件、特にバッファーの組成などを設定しており、多種多様なタンパク質に対して同一条件というわけには行かない。汎用性を狙った典型例として、Hampton Research社製FoldItキットなどをあげることが出来る。Hampton Research社のキットによる操作法では、Ligand binding domains from glutamate and kainate receptors, Lysozyme, Carbonic anhydrase Bなど限られたタンパク質でリフォールディングが起こることが確認されている<sup>2)</sup>に過ぎず、十分な適用例があるとは言い難い。基本的な機構は同様であるが、界面活性剤Sodium N-lauroyl sarcosinate溶液にグルタチオンS-トランスフェラーゼ融合タンパク質を溶かし、それを1~2%のTriton X-100（界面活性剤）で希釈し巻き戻す<sup>3)</sup>など希釈剤を用いた例もある。

リフォールディングに吸着分離カラムを用いることも試されている。尿素・塩酸グアニジンで変性させたタンパク質、チオレドキシンをゲル濾過にかけると、ゲル濾過中にその巻き戻りが起こる<sup>4)</sup>。しかし、リフォールディングは必ずしも十分ではなく、他のタンパク質では満足できる結果が得られないことが多い。この方法は基本的に透析や希釈と同様、バッファーの交換によるものである。バッファー交換だけでなく、構造が壊れたタンパク質の巻き戻しを促進するタンパク質の一種である分子シャペロン\*の機能を複合させた方法も提案されている。分子シャペロンGroELを固定したカラムに、8 Mの尿素で可溶化したタンパク質を吸着させ、塩化カリウムと尿素をそれぞれ2 M含む溶液で溶離すると、溶離タンパク質の巻き戻りが起こる<sup>5)</sup>。しかし、Cyclophilin Aなど極めて限られたタンパク質で認められているに過ぎない。そもそも分子シャペロンとタンパク質の組合せは限定的なものであるからである。また、リフォールディング促進に関与すると考えられるタンパク質3種、GroEL、DsbA

---

\* 単にシャペロンとも言う。細胞内で合成されたタンパク質の折り畳みを助ける一群のタンパク質。現在では、折り畳みに限らず様々な細胞の制御にも関わっていることが明らかになっている。

(大腸菌の disulfide oxidoreductase) および PPI (human proline cis-trans isomerase) を同時に固定した樹脂に、塩酸グアニジンで変性したタンパク質 Scorpion toxin Cn5 を混ぜると、このタンパク質の巻き戻りが樹脂上で起こる<sup>6)</sup>ことも報告されているが、これについては Scorpion toxin Cn5 などの特定タンパク質にしか適用できない欠点に加え、タンパク質3種を固定した樹脂の調製が煩雑で価格的にも高く付くという問題もある。カラム上の固定物質として巻き戻しタンパク質の代わりに金属キレートを用いる場合もある。ニッケルキレートを固定した樹脂に、塩酸グアニジンと尿素を含む水溶液で溶解変性した His6-タグ融合タンパク質を吸着させ、変性剤を含まないバッファーで洗うと、該融合タンパク質の巻き戻りが起こる<sup>7)</sup>。本法の適用がこのタンパク質に限られることと、樹脂の調製が煩雑で高価格になることは同じである。

人工シャペロンとして  $\beta$ -シクロデキストリンやシクロアミラーゼを用い、このシャペロン溶液に界面活性剤で変性したタンパク質を混ぜると、界面活性剤の人工シャペロンによる取り込み除去が生じ、この過程でタンパク質が巻き戻るとの報告<sup>8-10)</sup>もある。しかし、carbonic anhydrase B などで成功しているに過ぎず、シャペロンは使い切りであるため、タンパク質を大量に処理することは非現実的である。

種々の方法が提案されているが、それらのほとんどはリフォールディング率が低いうえに、ある限定されたタンパク質（とくに分子量の低い特定タンパク質）に対して偶発的に好ましい結果が得られたに過ぎないことも多く、種々のタンパク質に適用可能な一般性、普遍性のある、しかもリフォールディング率の高い効率的な方法となっていない。合成タンパク質の経済性を確保するためには、鎖長の長短を問わず種々の高次構造未形成並びに変性・失活タンパク質に適用可能な一般性、普遍性の高い、低コストの高効率リフォールディング法の開発が望まれることになる。

#### 4. ゼオライトを用いたリフォールディング法

タンパク質の吸着に対して、今までに用いられてきた無機材料としては、主としてリン酸系の材料がある。リン酸カルシウムゲルとその結晶形であるハイドロキシアパタイトが代表である。ハイドロキシ

アパタイトは2本鎖DNAと1本鎖DNAに異なる親和性を示し、その分離に用いることができた<sup>11)</sup>。これがタンパク質精製の吸着体としても用いられる。タンパク質を吸着した後、リン酸イオンの濃度勾配によってそれを溶出することができ、タンパク質の精製に利用可能である。一方、ゼオライトの吸着機能は、気体液体の脱水・乾燥など広範に利用されているものである。工業分野においては、吸着のみならず分離・精製材としての利用も著しい進歩を見せている。しかしながら、生体材料への利用例は必ずしも多いものではない。ゼオライトによるタンパク質の吸着に関する報告<sup>12-17)</sup>は、数例を認めることができるが、吸着機構に踏み込んだ検討は認められない。そこで、DNA、RNA、タンパク質等バイオポリマーのゼオライト等金属酸化物上への吸着状況を詳細に調べた<sup>18-20)</sup>。その研究の過程で、大腸菌等の発現系で生産した高次構造未形成タンパク質あるいは熱履歴等ある種の原因で失活したタンパク質を  $\beta$ -ゼオライトで処理すると、それらタンパク質が本来の機能・活性を示すようになることを見出し、タンパク質のリフォールディングを都合よく行わせている現象を確認した<sup>21)</sup>。

以下に、ゼオライトを用いたリフォールディング法とその事例について紹介する。基本的なスキームを図1に示す。大腸菌発現系で得られた不溶性のタンパク質いわゆるインクルージョンボディを変性剤により溶解する。この溶液にゼオライトを混合し、ゼオライトに変性状態のタンパク質を吸着させる。溶液とゼオライトを遠心分離などの方法により分離し、界面活性剤を含む溶液と置換して、ゼオライトから吸着タンパク質を剥離させる。剥離の際、リフォールディングが完了し、その後はアフィニティークラムなどを用いてタンパク質を精製し、活性の測定を行う。

#### 4.1 インクルージョンボディの作成と変性剤による溶解

ここではDNA複製に関与するタンパク質RPA70 (replication protein A 70) について示す。大腸菌に遺伝子を運搬する役割のベクターに、このタンパク質をコードする配列を遺伝子操作により組み込む。このベクターを一度、プラスミドコピー用の大腸菌に導入する。この大腸菌を培養して、先のベクター

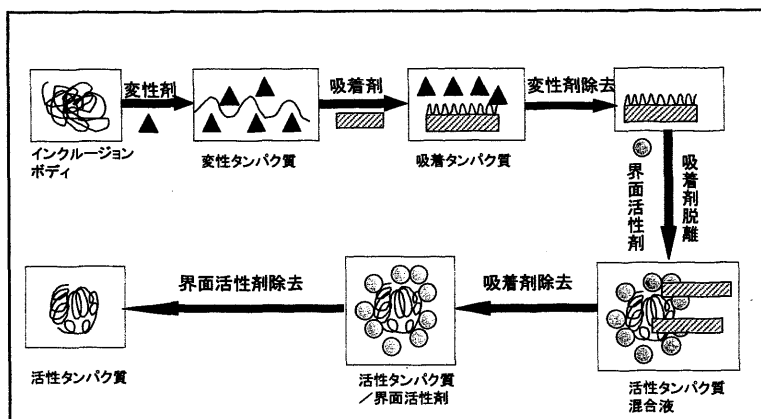


図1 リフォールディングの基本的スキーム

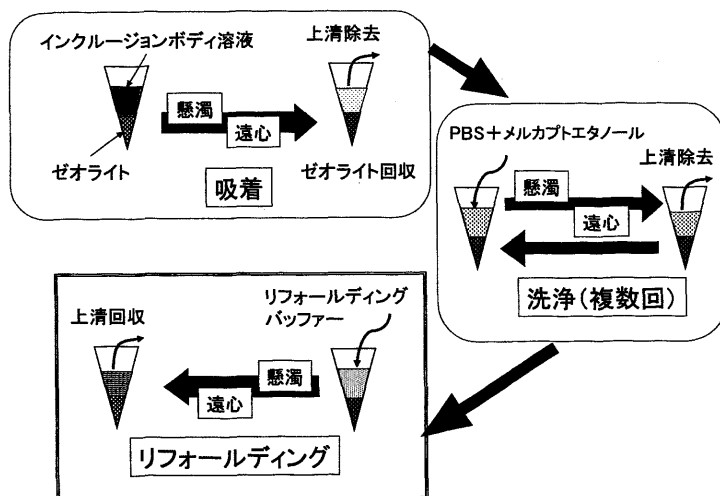


図2 リフォールディング操作の実際

を増やし回収する。通常、タンパク質の発現前にベクターを増やす操作を行っている。このベクターを今度はタンパク質発現用の大腸菌に導入し、寒天培地の上でコロニーを形成させる。所定のタンパク質が発現していることが確認できたコロニーから大腸菌を液体培地に移し、タンパク質を発現させる。所定の培養時間の後、遠心分離によって菌体を回収する。菌体を洗浄後、大腸菌の膜を溶解させる酵素を加えると共に、超音波により菌体を破碎し、菌体内のタンパク質を遊離させる。これを遠心分離することにより、インクルージョンボディが回収される。インクルージョンボディに対しても洗浄処理を行った後、6 M 塩酸グアニジンと 20 mM  $\beta$ -

mercaptoethanol, PBS (phosphate-buffer saline) を加え溶解する。塩酸グアニジンはアミノ酸鎖間の水素結合を切る働きをし、もつれ合ったアミノ酸鎖を解くことになる。

#### 4.2 ゼオライトへの吸着とリフォールディング操作 (図2)

変性剤により溶解されたタンパク質溶液にゼオライトを加え、タンパク質を吸着させる。用いたゼオライトは、東ソー製  $\beta$ -ゼオライト (Na-BEA,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 27) をはじめ多様なものを用いた。ゼオライトの種類は、結果と共に表1に示す。ゼオライト溶液をチューブに入れて、巡回ミキサー

表1 リフォールディングタンパク質の活性回復ゼオライト依存性

タンパク質吸着剤	活性 (fmol)
Na-BEA	258
Ga-BEA	143
Fe-BEA	59.6
H-Y	16.4
MCM-22	14.4
H-USY390	10.7
K-LTL	2.90
カネマイト	2.46
HOM (pore 6mm)	2.38
ZSM-5	2.22
ハイドロキシアパタイト	1.76
K-FER	1.71
RUB-15	1.63

タンパク質：RPA70, リフォールディングバッファー組成：50 mM HEPES, pH7.5, 1 % Tween20, 0.5 % PEG20k, 20 mM メルカプトエタノール

(20 rpm 程度) で30分から3時間程度、緩やかに懸濁状態を維持する。その後、遠心分離によりゼオライトを沈降させ分離する。タンパク質の吸着したゼオライトを20 mM の $\beta$ -mercaptoethanolを加えたPBSで再度懸濁し遠心分離する操作を4回繰り返し洗浄する。次にタンパク質を脱離させる溶液（リフォールディングバッファー）を加える。組成は、50 mM HEPES (pH 7.5)(4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid), 0.5 M NaCl, 0.5 % (w/v) polyethylene glycol (PEG) 20000, 20 mM  $\beta$ -mercaptoethanol, 1 % (v/v) Tween 20を用いた。先と同様に10時間程度回転ミキサーで懸濁状態を維持し、タンパク質を脱離させる。途中、適宜アフィニティーカラムによるタンパク質の精製を行い、大腸菌が本来有するタンパク質（不純物）などを除去する。

#### 4.3 タンパク質の定量と活性評価

タンパク質の定量には主にブッラドフォード法<sup>22)</sup>を用いた。操作の各段階で溶液中のタンパク質を定量することで、吸着や脱離の状況を確認した。リフォールドしたタンパク質の活性は、ゲルシフト法により評価した。今回用いたタンパク質RPA70は、DNAの複製に関与するタンパク質のため、その活性があればDNAと結合する。このためポリアクリルアミド電気泳動を利用して、タンパク質とDNA

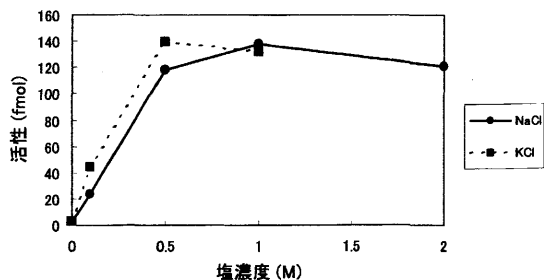


図3 リフォールディングバッファーにおける塩濃度の影響。  
タンパク質：RPA70,  
リフォールディングバッファー：NaCl or KCl  
+ 50 mM HEPES, pH 7.5 + 1 % Tween20  
+ 0.5 % PEG20k + 20 mM メルカプトエタノール

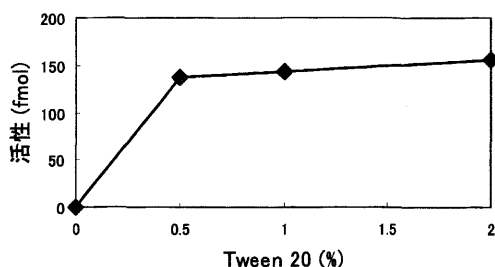


図4 リフォールディングバッファーにおける界面活性剤濃度の影響。  
タンパク質：RPA70,  
リフォールディングバッファー：Tween20  
+ 50 mM HEPES, pH 7.5 + 0.5 % PEG20k  
+ 0.5 M NaCl + 20 mM メルカプトエタノール

の結合の状況が評価できる。すなわち、タンパク質にDNA結合活性がある場合、DNAにタンパク質が結合し、見かけ上分子量が増大し移動度が小さくなる。これにより電気泳動が遅くなりバンド（ゲル上での位置）がシフトするので、活性が判定できる。バンドの検出は、同位体を用いたオートラジオグラフィによって行われる。

#### 4.4 リフォールディング操作の結果

表1に用いたゼオライトとリフォールディングされたタンパク質の活性を示す。タンパク質はRPA70で、ゲルシフト法によりDNA結合活性を評価した。ゼオライトの種類により大きな差があり、 $\beta$ -ゼオライトの性能が飛び抜けて高いことが分かる。骨格構造への置換元素の影響なども認められる。ここで、先のリフォールディング操作条件設定までの検討を

表2 リフォールディング促進因子の影響

リフォールディング因子	活性 (fmol)
なし	0.434
0.5% PEG20K	122
0.5% PEG8000	109
1.0% PEG3350	97.6
1.0% PPG2000	12.0
5.0% PPG400	5.85
5.0% Ficoll70	0.395
10.0% Ficoll400	0.360
10.0% スクロース	0.129
0.1% $\beta$ -シクロデキストリン	0.112
10.0% グルコース	0.087
10.0% グリセロール	0.0225
10.0% ポリリン酸	0
5.0% myo-イノシトール	0

タンパク質：RPA70,  
リフォールディングバッファー：  
リフォールディング促進因子成分,  
+50 mM HEPES, pH7.5+1 % Tween20,  
+0.5 % PEG20k+20 mMメルカプトエタノール  
進PEG：ポリエチレングリコール, PPG：ポリプロピレングリ  
コール)

紹介する。まず、リフォールディング時の溶液組成について、塩類の濃度および界面活性剤の濃度の影響を調べた。それぞれのパラメータのみを変化させ、回収された、すなわちリフォールドされたタンパク質の活性を図3、図4に示す。界面活性剤や塩類の共存は、必要量までは効果が期待されるが、ある値を越えるとタンパク質そのものの活性にダメージを与えるようになり、必要以上の共存は避けなければならない。そういった意味での最小量をこれらの結果から掴むことができた。また、表2には、やはり同様にリフォールディング促進因子と考えられるPEGとそれ以外の添加した物質の効果を示した。これらの検討は、生化学の実験においてバッファーの作成時等に経験的に効果が期待され、広く用いられているものを対象として検討を加えたものである。それぞれの効果が明確になっていないものもあり、それらの情報と合わせてより詳細な検討が必要であることは言うまでもない。ただ、実験的には条件を変化させることは困難ではなく、時間的な問題に帰着できる。

先にも示したが、タンパク質のリフォールディングには、透析および希釈、それとこれらを組み合わせた方法が一般的である。RPA70に関しては、可溶

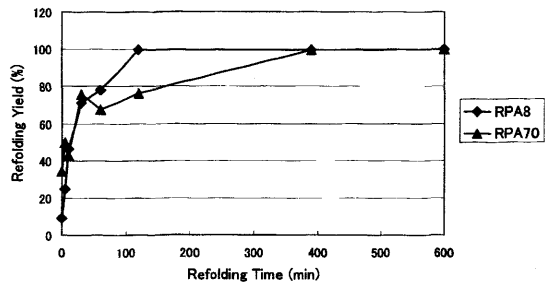


図5 リフォールディングの処理時間依存性。

タンパク質：RPA8, RPA70,

リフォールディングバッファー：

50 mM HEPES, pH7.5, 1 % Tween20, 0.5 M NaCl

0.5 % PEG20k, 20 mMメルカプトエタノール

性のタンパク質、すなわちきちんとフォールディングしたタンパク質の大量入手が困難なため、天然型との活性比較はできないが、透析による方法とゼオライトによる方法の結果を比較した。リフォールドできたタンパク質の割合は、それぞれ57.6 %と32.5 %であった。一方、それぞれの比活性は60.5 nmol/mgと357.0 nmol/mgになった。結論として、ゼオライトによる方法は、リフォールドできた割合は低かったが、最終的に重要な比活性は優位であった、ということになる。大腸菌によるタンパク質産生は、スケールアップが容易であり、リフォールドできる割合や回収できる割合よりも、きちんとした活性を有するタンパク質が取れるかどうか重要になる。さらに、ゼオライトからの脱離によるリフォールディングに要する時間を検討した。結果を図5に示す。リフォールディングバッファーを加えて2時間程度でリフォールディングが終了していることが分かる。この時間は透析や希釈法に要する時間と比較すると10分の1程度である。処理に要する時間的な優位性は、ゼオライトによる方法にあることが分かる。この手法を他のタンパク質にも適用し、11種について有効であることを認めた(表3)。さらに、表中のRPA8 (replication protein A 8) について、本法によるリフォールディングタンパク質と天然型とをNMR測定で比較したところ、一次元、二次元スペクトルとも極めてよく一致した。これは、本法では生化学的のみならず構造的にも活性な、すなわち本来の正しい高次構造を取るタンパク質が得られることを示している<sup>23)</sup>。

上記適用例は、タンパク質の種類の多さやその多

表3 リフォールディングの適用例

タンパク質	由来	分子量	リフォールディング前の状態	可溶化	活性	タンパク質回収率
RPA8	ショウジョウバエ	12kD	インクルージョンボディ	○	— (NMR)	45%
P53	ヒト	44kD	インクルージョンボディ	○	○	<10%
RadA ( $\Delta 1-169$ )	イネ	50kD	インクルージョンボディ	○	○	<10%
RadA	イネ	66kD	インクルージョンボディ	○	○	<10%
RPA70	ショウジョウバエ	67kD	インクルージョンボディ	○	○	33%
DNA ligase I	ヒト	105kD	インクルージョンボディ	○	○	24%
DNA polymerase $\alpha$ p180 core domain	マウス	110kD	インクルージョンボディ	○	○	<10%
DNA polymerase $\delta$ ( $\Delta 1-50$ )	イネ	119kD	インクルージョンボディ	○	○	<10%
Topoisomerase I	ショウジョウバエ	135kD	インクルージョンボディ	○	○	26%
XPG	ショウジョウバエ	139kD	インクルージョンボディ	○	○	17%
DNA polymerase $\alpha$ p180	マウス	180kD	インクルージョンボディ	○	○	<10%

様性を考えると決して十分な量ではないが、現在も有効事例は増えつつあり、また、分子シャペロンのように個々のタンパク質に対して、厳密に試薬を準備することもないので、おそらく、操作条件を変えることなどで、多様なタンパク質に対応できる汎用的操作となる可能性が極めて高い。先にも示したように、条件の最適化を行うことで、ゼオライトを用いた方法を、大腸菌発現系を用いたタンパク質合成の経済性確保のために寄与できるものと考えている。

## 5. 終わりに

現在のところ、ゼオライトと変性タンパク質との相互作用について、ハイドロキシアパタイトとの相互作用ほどの解釈はできていない。ゼオライトの骨格構造の他、内包されるカチオンや残存するテンプレートの影響も認められる。そもそもタンパク質のフォールディングに関する研究が盛んになったのもそれほど古いものではなく、詳細な検討は現在進行形である。このあたり、詳細に触れることができなかったことはご容赦願いたい。処理に要する時間や最適化のための条件振りが、実験的に困難なことは少なく、今後の進展は確実である。ゼオライトの生体高分子への利用という新しい分野の発展を期待し

たい。

## 文 献

- 1) たとえば、前野正夫、磯川桂太郎、「はじめの一步のイラスト生化学・分子生物学」 羊土社、(1999); 田村隆明、山本 雅、「分子生物学イラストレイテッド」 羊土社、(1998)など。
- 2) N. Armstrong, A. de Lencastre, and E. Gouaux, *Protein Sci.*, **8**, 1475 (1999).
- 3) J. V. Frangioni and B. G. Neel, *Anal. Biochem.*, **210**, 179 (1993).
- 4) W. Shalongo, R. Ledger, M. V. Jagannadham, and E. Stellwagen, *Biochemistry*, **26**, 3135 (1987).
- 5) M. M. Altamirano, R. Golbik, R. Zahn, A. M. Buckle, and A. R. Fersht, *Natl. Acad. Sci. USA*, **94**, 3576 (1997).
- 6) M. M. Altamirano, C. Garcia, L. D. Possani, and A. R. Fersht, *Nat. Biotechnol.*, **17**, 187 (1999).
- 7) K. Hancock, *Life Science News* (Japan Ed.), **3**, 6 (2001).
- 8) D. Rozema and S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2373 (1995).
- 9) D. Rozema and S. H. Gellman, *J. Biol. Chem.*, **271**, 3478 (1996).
- 10) S. Machida, S. Ogawa, S. Xiaohua, T. Takaha, K. Fujii, and K. Hayashi, *FEBS Lett.*, **486**, 131 (2000).
- 11) N. Okuyama, T. Ogawa, and M. Ebihara, *Gypsum &*

- Lyme*, **210**, 65 (1987).
- 12) Y. C. Huang, Y. C. Yu, and T. Y. Lee, *Enzyme Microb. Technol.*, **17**, 564 (1995).
- 13) Y. C. Huang, Y. C. Yu, and T. Y. Lee, *Biotechnol. Prog.*, **14**, 332 (1998).
- 14) D. Klint and H. Eriksson, *Protein Expression Purif.*, **10**, 247 (1997).
- 15) D. Klint, G. Karlsson, and J.-O. Bovin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2560 (1999).
- 16) D. Klint, P. Arvidsson, Z. Blum, and H. Eriksson, *Protein Expression Purif.*, **5**, 569 (1994).
- 17) S. Ghose and B. Mattiasson, *Biotechnol. Appl. Biochem.*, **18**, 311 (1993).
- 18) F. Mizukami, H. Izutsu, T. Osaka, Y. Akiyama, N. Ujii, K. Moriya, K. Endo, K. Maeda, Y. Kiyozumi, and K. Sakaguchi, *J. Chromatogr. A*, **697**, 279 (1995).
- 19) M. Matsui, Y. Kiyozumi, T. Yamamoto, Y. Mizushima, F. Mizukami, and K. Sakaguchi, *Chem. Eur. J.*, **7**, 1555 (2001).
- 20) K. Sakaguchi, M. Matsui, and F. Mizukami, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **67**, 306 (2005).
- 21) H. Chiku, M. Matsui, S. Murakami, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Sakaguchi, *Anal. Biochem.*, **318**, 80 (2003).
- 22) M. M. Bradford, *Anal. Biochem.*, **72**, 248 (1976).
- 23) H. Chiku, A. Kawai, T. Ishibashi, M. Takehara, T. Yanai, F. Mizukami, and K. Sakaguchi, *Anal. Biochem.*, **348**, 307 (2006).
- 

### A Protein Refolding Technique using Zeolites

Tatsuo Tsunoda\*, Hiroyuki Chiku\*\*, Kengo Sakaguchi\*\*, and Fujio Mizukami\*

\* Research Center for Compact Chemical Process, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

\*\*Department of Applied Biological Science, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo

We presented a simple and effective refolding method using a zeolite. This method involves in a three-step procedure. First step is the denature and solubilization of inclusion body proteins. Second step is the adsorption of solubilized protein onto the zeolite. Final step is the desorption of the protein from the zeolite and the protein is refolded successfully under well-controlled conditions. The refolded proteins are biochemically active, and NMR spectrum supports that refolding is correctly performed. This method can be simple and widely applied to any denatured proteins. In the postgenomics era, this refolding technique contributes to the good combination with recombinant system of *Escherichia coli* that produces economically many proteins.

Keywords: refolding, zeolite, protein, inclusion body, recombinant, *Escherichia coli*

## 【ゼオゼオ】

## 初めてゼオライトを自分で合成したころ

今を去ること28年前、そのころ日本でゼオライトを研究していた人たちの多くは、応用面の研究者で、研究に使用するゼオライトは買ってくるものだと思います。その一人であった私が、ゼオライトとは自分でも作れるものだと悟ったのは、以下の顛末による。

1978年の春、助教授になって独立した研究室を持ってまだ3年目の私に、当時三井石油化学にいらした藤田泰宏氏から電話がかかってきた。藤田さんとは化学会と石油学会の委員会でよく存じ上げていた仲だったが、「あなたゼオライトが専門でしたよね。ところでゼットエスエムゴ (ZSM-5) というゼオライトはどんなものか知ってます？」当時から不勉強だった私は、「いいえ、知りません。」と言ったところ、「モータールから出ているトルエンのアルキル化の特許の前文に、あなたの論文が引用されているけど、これは特許にしたの？」「いいえ。」「だめだねえ。だから大学の先生は…。まあ、とりあえずコピーを送ってあげるから。」といったやり取りがあった。

早速、物知りの小野嘉夫先生に、「ZSM-5って、どんなゼオライトか知ってる？」と聞いたところ、ちょっとあきれ顔をして、それでも「これを触媒として使うと、メタノールからガソリンが、それも高オクタン価ガソリンが高収率で得られ、石炭や天然ガスからガソリン合成が可能になったと評判のゼオライトだよ。」と教えてくれた。丁度このころは第一次石油ショックの後で石油の値段が高騰していたときでもあり、一部ではすでにかかなりの注目を集めていたようだ。また、「でもモータールは、このゼオライトを市販もサンプル提供もしていないから手に入らないよ。(その後10 gのサンプルを希望者に提供してくれた)」とのことだった。

やがて送っていただいた日本特許<sup>1)</sup>を見ると、メタノールによるトルエンのアルキル化でキシレンを合成するもので、触媒に用いるH-ZSM-5をMg, P, Bなどで修飾すると、生成キシレン中のパラ異性体の割合が、90 %以上になるというものであった。その中で、こ

れまでにこのアルキル化で最もパラ異性体の割合が多かったのは、Y型ゼオライトを触媒に用いたものだが、たった50 %でしかなかったという箇所に、我々の論文<sup>2)</sup>が引用されていた。当時特許は、文献としての価値は不当に低く見られており、そこに記された条件で実験しても結果の再現はできないというのが、大学側研究者の多くの見方であった。でも、自分たちの論文が引用されたことから、大いに興味を持ったのは事実である。しかし、ZSM-5は手に入らないというし、そのうち市販されるだろうからしばらく待つか、といった思いでいた。ところが、それから2ヶ月ほどたって、研究室に遊びに来た某石油会社の研究所に勤務するM氏（もう時効だとは思うが念のため）にその話をしたところ、「ZSM-5は簡単に作れますよ。今自分たちでも作っていますよ。」と言うではないか。これまで、無定形のシリカやアルミナ、シリカ・アルミナなどは自分で作ったことはあっても、ゼオライトのような精緻で複雑な構造の結晶が、素人に合成できるはずがないと思い込んでいた私は驚いた。彼は「誰でも作れるレシピを送ってあげます。」と言って帰っていった。送られたレシピどおり、引っ張り出したオートクレーブに処方どおりの薬品を仕込み合成を行った。反応後、室温まで冷やすのもそこそこにオートクレーブのふたを開けると、なんと白い固体ができていたのではないかと。早速ろ過洗浄して、XRDをとると、まさしく特許に出ていたところに回折線が観測されていた。あのときの感激は今でも思い出される。当時修士1年の坂口行彦君（故人）に、これを触媒に使ってメタノールによるトルエンのアルキル化を行ってもらった。彼は猛烈な頑張り屋で、短期間で数多くの実験を行った。そして、特許に記載どおり、Mg, P, Bで修飾したり、高温でスチーミングすると、生成キシレン中のパラ異性体の割合が90 %を超えることを確かめた。ここで、特許に対する考えを大いに改めなければならないことを痛感した。以後、ZSM-11, MCM-22,  $\beta$ , モルデナイト, フェリエライト, MCM-41, SBA-15などなどのゼオライトやメソポーラスシリカ、さらにメタロ

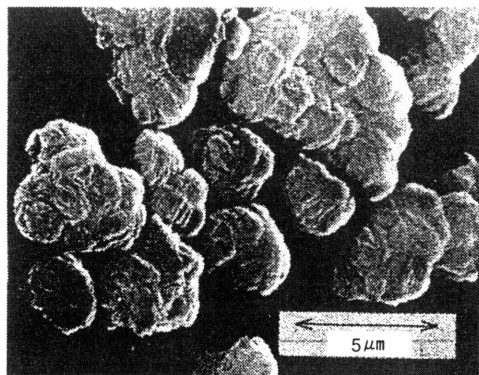
シリケートおよびSAPOなどの合成には、特許文献を大いに参考にするようになった。ここで合成したZSM-5のSEM写真とXRDパターンは、1979年の触媒学会誌に小野先生、難波征太郎先生と連名で書いたZSM-5の紹介記事<sup>3)</sup>に載っている。今見ると結晶はきれいな六角柱とは似ても似つかぬ岩石状だし、XRDにも非晶質の混入が疑われる。でも、この調製法をベースにして、少しだけ変えたレシピを吉村 敦君（三井化学）にまとめてもらったものを、1981年に触媒学会誌<sup>4)</sup>に紹介した。これ以後私の研究室では、触媒に使うゼオライトなどは自分たちで合成することが基本になった。

その後、C<sub>1</sub>化学が盛りとなり、各地でZSM-5が合成条件を変え、有機テンプレートを変えて作られた。面白いことに、高シリカゼオライトではZSM-5は最も作りやすいゼオライトの一つで、私などが何か違った構造のゼオライトをつくらうなどと試みても、出来た物はやっぱりZSM-5であったということに終始した。やっぱり合成は難しいと実感したのもこのころである。1984年に創立された「ゼオライト研究会（後にゼオライト学会）」の初期の研究発表会では、ゼオライトの応用、その中でも触媒作用に関する発表が半数を超えていたのが、昨年ではゼオライトあるいはメソポーラス化合物の合成に関するものが半数になっている。時代とともに研究の中心が移っていくことがよく分かる結果である。その中で、ZSM-5のあの合成の容易さが、ゼオライト合成の分野への入り口を広くしたものと信じている。現在のゼオライト合成研究の隆盛を促したものは、ZSM-5の応用面での興味深さとともに、これを門外不出としたモービルの功績は大

きいのではないかと、うがった見方をしている。

このZSM-5ゼオライトは、当時私のようなゼオライトの触媒作用の研究者にとっては、まさに救世主の出現のようであった。それまで、触媒に使えるゼオライトといえばY型とモルデナイトだけといってもよかったところに、高シリカで酸素10員間の細孔入口径を持つZSM-5という全く違った魅力ある特性を持つゼオライトが出現したので、そろそろ研究の種も出尽くしたといった感じであった舞台が、急に活気付いた。日本では折からのC<sub>1</sub>化学ブームもあり、研究の対象に取り上げる人たちが急増した。さらにその後、各種の高シリカゼオライトやメソポーラスシリカといういくつもの新材料の発明に繋がり、現在の活況に至っている。

メタノールによるトルエンのアルキル化で、パラキシレンを選択的に合成する研究は結構長いものとなった。もともとメタノールをアルキル化剤に用いてトルエンをアルキル化しキシレンを合成する反応は、あまり知られていなかったらしい。1968年のAdvances in Catalysisにモービルの研究者（Venuto氏ら）による非常に詳しいゼオライトの触媒作用に関する総説<sup>5)</sup>が載っている。ここには酸触媒作用を中心に、ありとあらゆる反応が列挙されていて、もちろんトルエンのアルキル化も載っている。しかしアルキル化剤にメタノールを用いたものは見当たらない。それに当時は、キシレン異性体の分析が難しく各異性体を正確に定量したものは見られなかった。我々は、メタノールがアルキル化剤になるのかなどとは深く考えず、また最新版の「ガスクロマトグラフィー」（日本語）という本<sup>6)</sup>に、「キシレン異性体の分離」という項を見つけ分離カラムを作ることができた（当時はガスクロの分離カラムは自分で作るのが主流であった）ことで、たぶん触媒屋としては初めてこの反応を行うことができたものと思っている。ここで得られた結果をまとめたのが、冒頭に示した論文で、1970年のJournal of Catalysisに出ている。ここでパラキシレンが多く生成する理由として、ゼオライトのように狭い細孔内では、置換基であるアルキル基の移動が不自由なため、アルキル化の方が異性化よりも起こりやすくなり、オルト-パラ配向性が保持されてオルトあるいはパラ異性体が多く生成すると説明した。でも、反応条件によりオルトが多くなったりパラが多くなったりする理由は今でも分からないでいる。



最初のころに合成したZSM-5のSEM写真

ZSM-5を触媒に用いたときも、修飾により強い酸点が弱められたため狭い細孔内では異性化が抑えられ、結果としてパラキシレンが多く生成すると結論した。なおこの時点では、なぜオルトキシレンの生成も抑えられるのかは分からなかった。この結果は1980年に東京で開催された第7回国際触媒会議の補欠論文<sup>7)</sup>として採用され、実際には最終日の最後から2番目に口頭発表させてもらった。この会議の初日の特別講演者は、モービルのWeisz氏で、この中でZSM-5の細孔内の拡散速度は、パラキシレンが他の異性体の1万倍も早く、これがパラ選択性の原因であるとの発表をした<sup>8)</sup>。当然私の発表には、モービルのHaag氏から質問があったが、時間が無いので後でということになり、次の日のPost Symposiumの合間に1時間ほどかけて討論をした。こう書くと格好がよいが、実際はHaagさんの一方的なペースで終始し、ほとんど反論できなかった。これ以後英語がますます嫌いになった。でも納得できずに、自分の意見の正当性を証明する方法を求めて以後四苦八苦した。まずオルトキシレンが生成しにくいのは、アルキル化の遷移状態がパラキシレンを生成するのに比べて大きくなるためというのを、より大きな置換基を持つエチルベンゼンのエタノールによるアルキル化で確かめた<sup>9)</sup>。実際ZSM-5ではオルトジエチルベンゼンはほとんど生成しない。次のパラキシレンの異性化が、弱い酸点上ではアルキル化より起こり難くなることの証明は、ZSM-5細孔の有効径を変えずに酸点の強度を変える修飾法が見つからず行き詰まった。1989年に山岸孝司君(出光興産)の努力によってアトムプランティング法で種々のZSM-5型のメタロシリケートができるようになった<sup>10)</sup>。これを用いて、エチルベンゼンのエタノールによるアルキル化でパラ異性体が選択的に生成する理由が、生成物の細孔内拡散速度の違いよりも、遷移状態規制で選択的に生成したパラ異性体の逐次的な異性化の抑制であることを証明できた<sup>11)</sup>。このエタノールによるエチルベンゼンのアルキル化は、金 鍾鎬君(全南大学)の研究成果である。メタノールによるトルエンのアルキル化でも同じ理由でパラキシレンが選択的に生成することを、大田秀明君(丸善石油化学)が確かめたのは1993年になっていた<sup>12)</sup>。これで私自身はやっと納得できたのだが、その頃はもうすでにこんなことに興味を示す人はほとんどいない状態になっていた。この

ように、長期にわたって自分が納得できるまで研究を続けられるのは、大学の研究者の特権かもしれない。

最後に特許についてだが、その内容の確かさについて見直したことは前述したが、数年前に、改めて特許の原点とも言える経験をした。ある席上で、企業の方に「こんな技術は実用化できませんか?」と聞くと、「その特許はとってありますか?」と聞きなおされたので、「いいえ」と答えると、「そんなものは危なくて使えません。」と強く否定された。「特許で守られていない技術など、もし実用化に成功しても、すぐに誰かに真似られるだけです。」まさに特許の本質を突いた言葉だが、私には改めて特許というものを再認識させられた気がする。特に大学側の研究者に言いたいのだが、何か新しい発見や発明を行ったときには、それを世の中でお役に立たせるためには、まずは特許を取っておくことを肝に銘ずるべきである。

(日本大学大学院総合科学研究科・八嶋建明)

## 文 献

- 1) 現在手元に無く、特許番号等は不明。ただし、米国特許U.S. 3,965,207およびU.S. 3,965,209などに、同様に引用されている。
- 2) T. Yashima, H. Ahmad, K. Yamazaki, M. Katsuta, and N. Hara, *J. Catal.*, **16**, 273 (1970).
- 3) 小野嘉夫, 難波征太郎, 八嶋建明, 触媒学会誌, **21**, 356 (1979).
- 4) 吉村 敦, 難波征太郎, 八嶋建明, 触媒学会誌, **23**, 232 (1981).
- 5) P. B. Venuto and P. S. Landis, "Advances in Catalysis", Vol.18, D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz (eds), Academic Press, New York, p.259 (1968).
- 6) 池川信夫, 船阪 渡編著, 「最新ガスクロマトグラフィー II 応用編」, 広川書店, p.422 (1965).
- 7) T. Yashima, Y. Sakaguchi, and S. Namba, *Proc. 7th Int. Congr. Catal.*, Tokyo, p.739 (1980).
- 8) P. B. Weisz, *Proc. 7th Int. Congr. Catal.*, Tokyo, p.3 (1980).
- 9) J. H. Kim, S. Namba, and T. Yashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1051 (1988).
- 10) K. Yamagishi, S. Namba, and T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 459 (1989).
- 11) J. H. Kim, S. Namba, and T. Yashima, *Zeolites*, **11**, 59 (1991).
- 12) S. Namba, H. Ohta, J. H. Kim, and T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **75**, 1685 (1993).

## お知らせ

## 第14回ゼオライト夏の学校

本年で14回目となるゼオライト夏の学校を下記の通り企画致しました。今回からは、講義は多孔体に関する基礎から応用まで初学者にわかりやすくお話しいただく予定です。ポスター発表も企画致しましたので、多数のご参加をお待ちしております。

主 催：ゼオライト学会

協 賛：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、日本吸着学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本膜学会、有機合成化学協会（順不同、予定）

日 時：2006年8月31日（木）午後

～9月2日（土）午前

会 場：鈴鹿サーキットフラワーガーデンホテル  
（三重県鈴鹿市稲生町7992、TEL. 0593-78-1111）

交 通：近鉄白子駅から送迎バス有（10分）

講 義（敬称略）：

〈多孔体の基礎〉有機の構造規定剤を用いるゼオライト合成（横国大）窪田好浩／メソポーラス物質の合成と高機能化（豊田中央研）稲垣伸二／金属担持ゼオライトの2元機能触媒作用（東工大）小松隆之／透過型電子顕微鏡法を用いたナノ空間材料の微細構造解析（JFCC）佐々木優吉

〈最近のトピックス〉無機多孔体を鋳型として用いた特異構造ナノカーボンの合成（東北大）京谷隆／AIPO系ゼオライトの水蒸気吸着特性とその応用（三菱化学科学技術研究センター）武脇隆彦  
ポスター発表：20件程度

定 員：50名

参加費：一般 40,000円、学生 20,000円（テキスト・宿泊・食事代を含む）当日会場にて徴収いたします。

申込締切：2006年7月28日（金）

参加申込方法：以下の情報を明記の上、西山（阪大）までメールにて申してください。

① 氏名、② 性別、③ 年齢、④ 所属と住所（学生の場合、研究室名と学年）、⑤ 電話番号、⑥ メ

ールアドレス、⑦ ポスター発表の希望の有無

第14回ゼオライト夏の学校世話人：

西山憲和（大阪大学）TEL. & FAX. 06-6850-6256、

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

吉田 智（東ソー）E-mail: s\_yosi@tosoh.co.jp

## 第22回ゼオライト研究発表会

2006年度の「第22回ゼオライト研究発表会」は、一昨年度と同じ東京都江戸川区の「タワーホール船堀」で開催いたします。ゼオライト、メソ多孔体、およびそれら類縁化合物に関連した研究成果の発表を期待します。充実した研究発表と活発な討論の場に、奮ってご参加ください。

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、日本吸着学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本膜学会、有機合成化学協会（順不同）

日 時：2006年12月5日（火）～6日（水）

会 場：タワーホール船堀（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1、TEL. 03-5676-2211。地下鉄都営新宿線船堀駅北口正面）会場までの地図は <http://www.city.edogawa.tokyo.jp/shisetsu/bunka/bunka1.html> をご覧ください。

※ JR 総武線新小岩駅、錦糸町駅、営団地下鉄東西線葛西駅よりバスの発着もごございます。

テーマ：ゼオライト、メソ多孔体、およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：① 特別講演（討論を含めて60分）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）  
発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみとします。PCは各自ご用意下さい。対応が難しい場合には、申し込み時に御相談ください。

講演申込：7月3日（月）よりゼオライト学会のホ

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, 次の分野からひと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)

申込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いたします。通知が未着の場合には, 問い合わせ先までご連絡ください。

\* Web 申込が利用できない場合には, 7月10日まで問い合わせ先までご連絡ください。

講演申込締切: 7月21日 (金)

申込URL: <http://www.soc.nii.ac.jp/zeolite/event/22form.html>

予稿原稿締切: 11月1日 (水) (9月中旬に執筆要領を送ります。)

予稿送付先: [zeolite@cc.tuat.ac.jp](mailto:zeolite@cc.tuat.ac.jp)

登録費: 会員 (主催ならびに共催等の学協会個人会員, およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む) 5,000円, 学生 2,000円, 非会員 10,000円 (予稿集代を含む。当日申し受けます。)

懇親会: 12月5日 (火) 講演終了後, 同館内にて。参加費 5,000円 (学生 3,000円) の予定

問い合わせ先: 窪田好浩 (横浜国立大学工学部物質工学科) TEL. 045-339-3926 or 3941, FAX. 045-339-3941, E-mail: [kubota@ynu.ac.jp](mailto:kubota@ynu.ac.jp)

## Zeolite '06

国際ゼオライト学会 (IZA) の天然研究部門として存在していた ICNZ (International Committee of Natural Zeolite) が独立分離して, 新たに小さな学会を設立したのは, 2002年の前回の国際会議であったが, この会議は既に6回の開催を経て現在に至っている。

る。

天然ゼオライトの産状, 物性, 有効活用に関する国際会議として, 今からちょうど30年前の1976年に, アメリカのアリゾナ州 Tucson で開催されたのを契機として, 同分野の研究者が一同に集まる機会を設定するために, 不定期で開催されてきた。2回目は1985年に, ハンガリーの首都であるブダペストで, 3回目は1991年に, キューバの首都であるハバナで, 4回目は1993年に, 再びアメリカのアイダホ州 Boise で開催された。この時, 次回からは4年に一度の定期的な会議にしようかという提案がなされ, 5回目は1997年に, イタリアのナポリ地方 Ischia で, 6回目は2002年に, ギリシャの第2都市である Thessaloniki で開催されて, 今回三度アメリカに戻ってきた。それは, 新規に学会として独立したことを意味しており, 名称も『INZA (International Natural Zeolite Association)』と改訂されて第1回目の国際会議になる。その意味でも, 天然分野に関する研究を行っている各位には, 又と無い機会であると共に, 応用研究を志向している各位にも, 十分に有益な会議となっている。最近2回の会議参加国及び参加者数は, 30か国以上から平均で200人前後であり, 天然分野としては盛会であるといえる。また, 若手研究者の参加が多く, 大学院生やポストドクまで多彩な顔ぶれである。

さて, 今回の国際会議は上述した様に, 独立してすぐでもあり, 体制が整備されていない状態での船出となったため, 周知が後手に回っている感否めないが, 今後4年間で, 次回に向けた拡大対策は少しずつ改善されるものと楽観できる。それは, 2002年学会発足から4年間掛けて, 会則から役員までを整備してきており, ロゴのマーク一つにしても, 何度も評議員会をMLで開催して決議した。詳細は, 以下の学会ホームページを参照願いたい, 要点のみ記載すると, 世界各地から地域・州に分けて評議員を8名選出しており, 4年毎に半数を改選する。他に, 会長, 副会長, 会計が選ばれて, 事務局を構成している。また, リエゾンとして2名の EX OFFICIO が存在して, IZC との関係で1人, 本会議の責任者が1人である。今後は, オリジナルのジャーナルを発行していく事になるが, その前に学会として立ち上げが成功するかの試金石と受け止められる。また, 今後は ZMPC の様に, 会議直前のアプス

トラクト受付による『recent research report』等でも参加できるよう、提案していく。

第7回目の開催となった今回の国際会議は、7月16日から21日まで、アメリカ・ニューメキシコ州の小さな町であるSocorroで、New Mexico Institute of Mining and Technoの協力で実施される。6月16日までに参加登録を行えば通常価格よりも格安となっており、学生寮の提供と、Albuquerque airportからの送迎も含まれている。若手研究者には、参加するだけでも収穫が多い会議と強く薦めたい。

**INZA URL:** <http://icnz.lanl.gov/committee.html>

**Zeolite '06 URL:** <http://www.ees.nmt.edu/Zeolite06/schedule.php>

**INZA council member:** 岡本真琴 (九州国際大学 経済学部 地学)

in: developing new adsorbent materials, from mesoporous adsorbents to chiral stationary phases; applying molecular modeling to predict adsorption properties; developing new processes for both gas and liquid separations; exploring new fields of applications, e.g. for energy systems, environmental applications, life sciences, and others.

Like all previous conferences, FOA9 is intended to provide a unique opportunity for international exchange between scientists and engineers of all disciplines, academia and industry, and between novice and expert. The format and logistics of the conference are especially designed to favor the establishment of personal and professional relationships among participants. Those who have an interest in adsorption will find FOA9 well worth attending.

## FOA9

### 9<sup>th</sup> International Conference on Fundamentals of Adsorption

May 20 - 25, 2007, Giardini Naxos, Sicily, Italy

主催: International Adsorption Society

共催: 日本吸着学会ほか

アブストラクト締切: 2006年9月15日 (金)

URL: <http://www.foa9.ethz.ch/>

The Fundamentals of Adsorption (FOA) conferences, which are organized by the International Adsorption Society (IAS), have been since FOA1 in 1983 a unique meeting opportunity for those interested in adsorption phenomena and adsorption-based technologies. All those involved in the preparation of FOA9, to be held on May 20-25, 2007 for the first time in Italy, aim at keeping up with the high standards of the series in both content and organization.

Adsorption phenomena are operative in most physical, biological, and chemical systems, and are exploited today in thousands of applications, from catalysis to bulk separations. Research is active

## 第25回無機高分子シンポジウム

無機高分子の形状制御による機能発現

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: 2006年6月23日 (金) 10:30 ~ 16:45

会場: 早稲田大学 大久保キャンパス 理工学部  
55S号館第三会議室 (東京都新宿区大久保3-4-1,  
TEL. 03-3203-4141 内線73-2293)

### プログラム:

応用熱応答性磁性ナノ粒子 (Therma-Max) の開発 (マグナビート) 大西徳幸/形状を制御された3Dシリコン微粒子の合成とその応用 (竹本油脂) 野田一平/ハイブリッド型分子複合材料の創製 (京都大学) 中條善樹/高分子が関与した階層的な結晶成長とバイオミネラルに類似した形態デザイン (慶応義塾大学) 今井宏明/歯周病骨欠損治療へのリン酸カルシウム系骨充填材の応用 (松風) 南部敏之/無機高分子複合粒子の構造制御による機能化とその応用 (ホソカワ粉体技術研究所) 福井武久

受付期間: 2006年4月20日 ~ 2006年6月22日

参加要領：Web site (<http://www.spsj.or.jp/>) にて詳細をご確認ください。

問合先：(社) 高分子学会 第25回無機高分子シンポジウム係、〒104-0042 東京都中央区入船3-10-9 新富町ビル6F, TEL. 03-5540-3770, FAX. 03-5540-3737

## 第19回イオン交換セミナー

### イオン交換技術の新たな展開

主 催：日本イオン交換学会

共 催：産業技術総合研究所

協 賛：ゼオライト学会ほか

日 時：2006年7月7日(金) 10:30～16:45

会 場：産業技術総合研究所 臨海副都心センター  
第1,2会議室(〒135-0064 東京都江東区青海2-41-6)

#### プログラム：

〈イオン交換研究の新展開〉イオン交換性層状化合物の剥離ナノシート化とその再積層による機能性材料の構築(物質・材料研究機構) 佐々木高義／イオンの分離、分析を目指した有機化学的アプローチ(宇都宮大) 平谷和久

〈産業技術としての新展開〉セリウム、ジルコニア系吸着剤の特性とその活用事例(日本海水) 伊藤晴彦／イオン交換クロマトグラフィーによる生体物質の分離(東ソー) 中村孝司／モノリス状イオン交換体の合成とその特性(オルガノ) 井上 洋

〈パネル討論〉話題提供(各10分ほど)；島津省吾(千葉大)(大学における研究の現状と今後の課題)／宮田栄二(日本錬水)(企業における技術開発の現状と大学等への期待)／藤井靖彦(東工大・原子力, 学会会長)(学会の果たす役割と今後のあり方)

参加申込締切：2006年6月30日(金)

参加申込方法：Web (<http://www.jaie.gr.jp/>) より申込できます。① 氏名, ② 申込者連絡先(住所, 所属部課, 電話番号, FAX 番号, 電子メールアドレス), ③ 会員(協賛学会のかたは所属学会名), 非会員, 学生の区別, ④ 懇親会参加の有無, ⑤

合計参加費等, 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。

参加費(予約)：本会会員・協賛学協会会員 5,000円, 非会員 8,000円, 学生 無料(予約外は10,000円。ただし学生は予約外も無料です。)

懇親会：17:00～18:30。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)

※ 企業の方は参加者の個人名を必ず明記して下さい。  
6月30日以降は当日会場にてお支払い下さい。

申込先：第19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. 042-721-1554, E-mail: zemi\_19@jaie.gr.jp

## 第50回粘土科学討論会

主 催：日本粘土学会

共 催：ゼオライト学会ほか

日 時：2006年9月7日(木)～9日(土)

会 場：千葉科学大学 マリーナキャンパス 講義棟  
(〒288-0025 千葉県銚子市潮見町3番地)

講 演：一般講演(口頭発表, ポスター発表)／会長講演／シンポジウム

一般講演の申込方法：ホームページ(<http://www.soc.nii.ac.jp/cssj2/index.html>)からお申込みください。講演ごとに1通の参加申し込みフォームをお送りください。講演概要はプログラム編成に使用いたしますが、合わせて日本粘土学会ホームページに討論会プログラムとともに公表しますこと、ご了承ください。なお、発表者の内1名は本学会会員であることが必要です。Webページが使えない場合は、下記あてお問い合わせ下さい。

申込締切：2006年6月20日(火) 必着です。

参加登録料：会員(共催学会員を含む) 3,000円, 学生会員 1,000円, 非会員 5,000円

講演要旨集代：3,000円

講演要旨締切：7月21日(金) 必着

懇親会：9月8日（金）18:30～ 銚子プラザホテル  
（JR 銚子駅前）会費：一般 6,000円，学生 3,000円

問合、講演・懇親会申込先、講演要旨送付先：

〒288-0025 銚子市潮見町3番地，千葉科学大学  
危機管理学部 環境安全システム学科内 第50回粘土科学討論会実行委員会 安藤生大（アンドウタカオ），TEL.&FAX. 0479-30-4642，E-mail: tando@cis.ac.jp

### International Symposium on Ion Exchange in Korea and 22nd Annual Meeting of Japan Association of Ion Exchange

第22回日本イオン交換研究発表会はイオン交換国際シンポジウムとして日韓合同で開催します。

主催：日本イオン交換学会

共催：韓国化学工学会（予定）

協賛：ゼオライト学会ほか

日時：2006年10月19日（木）～10月20日（金）  
なお，10月19日（木）昼に総会，10月21日（土）に見学会を予定しています。

会場：Yonsei 大学（ソウル市）134 Sinchon-Dong,  
Seodaemun-Gu, Seoul 120-749, KOREA  
<http://www.yonsei.ac.kr>

使用言語：英語

講演申し込み方法：Web site (<http://www.jaie.gr.jp/>)  
の講演申込から申し込んでください。口頭発表は日韓で半々に割り振る予定ですので，申し込み多数の場合はポスター発表に変更させていただきます。

講演申込締：2006年7月8日（土）

講演要旨締切：2006年9月9日（土）

書式はWeb site (<http://www.jaie.gr.jp/>) に掲載。  
要旨の送付はWeb site からを予定しています。止むおえない場合は郵送も受け付けます。

講演時間：口頭（12分，質疑3分），ポスター（2時間を予定）。口頭発表の形式およびポスターボードの大きさは後日Web site (<http://www.jaie.gr.jp/>) に掲載します。

参加登録方法：Web site (<http://www.jaie.gr.jp/>)  
にてご登録ください。

参加登録（予約）締切：2006年9月9日（土）

参加費（懇親会費を含む）：予約 会員 20,000円，  
予約 学生 10,000円，予約外・非会員 30,000円

参加費支払方法：郵便振替。参加費は10月2日（月）までに振り込んでください。

加入者番号：00130-0-119845，加入者名：イオン交換研究発表会係

10月6日までに振込が確認されない場合当日受付の会費をいただきますのでご注意ください。

問合先：日本イオン交換学会事務局，〒194-8543  
東京都町田市東玉川学園3-3165，昭和薬科大学薬品分析化学研究室内（担当：鈴木憲子）TEL. 042-721-1554，E-mail: office.jaie@jaie.gr.jp

※（1）「講演申込」および「参加登録」は日韓で別々に行います。

※（2）「要旨の受付」は全て日本側で行います。

### 「公益信託 ENEOS 水素基金」 第1回研究助成金公募案内

1. 助成対象研究分野（以下詳細は，募集要項で確認して下さい）：水素エネルギーの製造・輸送・貯蔵ならびにCO<sub>2</sub>固定化に関連する技術分野で，独創的かつ先導的な基礎研究。
2. 助成対象者：大学，公共研究機関等，営利を目的としない国内研究機関に所属する者。複数の研究者による共同研究も認める。
3. 助成の対象となる研究の実施期間：平成18年9月1日から平成19年8月末日まで。
4. 助成金額・件数：5件程度。総額5,000万円以内（1件1,000万円を限度とする）。
5. 応募締切日：平成18年6月末日。
6. 応募方法：所定の申請書を受託者（下記）宛に提出する。
7. 受託者（申込・問合せ先）：〒105-8574 東京都港区芝3-33-1，中央三井信託銀行 本店法人営業第二部 公益信託課（担当：原口），TEL. 03-5232-8910

8. 募集要項・申請用紙は下記の受託者ホームページからダウンロードして下さい。

[http://www.chuomitsui.co.jp/koueki/k\\_topm.html](http://www.chuomitsui.co.jp/koueki/k_topm.html)

この公益信託は新日本石油株式会社の出捐により今年3月に設定されました。

## 15th International Zeolite Conference

The 15th International Zeolite Conference (15th IZC) will be held in Beijing, China, on August 12-17, 2007. The deadline for abstract submission is July 1, 2006. The Organizing Committee of the 15th IZC invites you to submit your abstract early in order to avoid possible network congestion right before the deadline and to ensure your participation. Abstracts for Oral and Poster Presentations and Recent Research Reports should be submitted online at <http://www.15izc.org.cn/>

The Third Circular is available for viewing and download from the conference website at <http://www.15izc.org.cn/>

extended abstracts 締切：2006年7月1日（土）  
<http://www.15izc.org.cn/> をご参照下さい。

## ZMPC2006

### International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals

July 30 - August 2, 2006

Yonago Convention Center Big Ship  
Yonago, Tottori, Japan

### Organized by Japan Association of Zeolite

Under the auspices of The Kao Foundation for Arts and Sciences (financial support), Tottori Convention Bureau Foundation (financial support), The Chemical Society of Japan, Catalysis Society of Japan, The Japan Petroleum

Institute, Japan Association of Ion Exchange, The Surface Science Society of Japan, The Society of Materials Science, Japan, The Society of Polymer Science, Japan, The Japan Society for Analytical Chemistry, The Society of Powder Technology, Japan, and Tottori University, with cooperation of The Japan Society on Adsorption, The Clay Science Society of Japan, The Society of Chemical Engineers, Japan, The Geological Society of Japan, The Mineralogical Society of Japan, The Crystallographic Society of Japan, The Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists, The Society of Resource Geology, Japan Society for Bioscience, Biotechnology, and Agrochemistry, Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition, The Society for Biotechnology, Japan, Japan Society of Civil Engineers, and The Society of Chromatographic Sciences.

### ZMPC2006 Organizing Committee

c/o Niwa Lab., Department of Materials Science,  
Faculty of Engineering, Tottori University  
Tottori 680-8552, Japan  
TEL./FAX. +81-857-31-5684  
E-mail: [zmpc2006@chem.tottori-u.ac.jp](mailto:zmpc2006@chem.tottori-u.ac.jp)  
<http://www.zmpc.org>

### Timetable

July 29 (Sat) Pre-symposium in Tokyo  
July 30 (Sun) - August 2 (Wed)  
ZMPC2006 in Yonago  
August 4 (Fri) Post-symposium in Osaka  
International Symposium on Design of  
Advanced Materials Using Nano Space  
(ISDAM-2006)

### Plenary Lecture & Keynote Lecture Program

PL Plenary Lecture  
KA, KB, KC Keynote Lecture

### July 30 (Sun)

#### 16:30-17:30 (Hall A)

PL01 Avelino Corma (Universidad Politecnica de Valencia, Spain) Rational and Combinatorial Synthesis of New Zeolites: Catalytic and Electronic Applications

**July 31 (Mon)****9:00-10:00 (Hall A)**

- PL11 Omar Yaghi (University of California Los Angeles, *USA*) Metal-Organic and Covalent Organic Frameworks (MOFs and COFs): Synthesis of a New Class of Porous Materials and their Gas Uptake Properties

**10:20-10:50 (Hall A)**

- KA101 Michael Tsapatsis (University of Minnesota, *USA*) Precursor Silicate Nanoparticle Evolution to Zeolite Crystals

**11:00-11:30 (Hall B)**

- KB103 Ulrich Müller (BASF, *Germany*) Zeolites & Metal Organic Frameworks in Chemical Industry - Partners or Competitors?

**11:40-12:10 (Hall C)**

- KC105 Akira Miyamoto (Tohoku University, *Japan*) Computational Chemistry Methods for the Design of Microporous Materials for Industrial Applications

**14:30-15:30 (Hall A)**

- PL12 Jesús Santamaría (Universidad de Zaragoza, *Spain*) Emerging Applications of Zeolite Films

**15:50-16:20 (Hall A)**

- KA106 Shilun Qiu (Jilin University, *China*) Synthesis and Properties of Zeolite Large Crystal and Membrane

**16:30-17:00 (Hall B)**

- KB108 Shinji Inagaki (Toyota Central R&D Lab. Inc., *Japan*) Mesoporous Aromatic-Silica Hybrid Materials: Synthesis and Functions

**17:10-17:40 (Hall C)**

- KC110 Chung-Yuan Mou (National Taiwan University, *Taiwan*) Gold Nanocatalyst Supported on Mesoporous Silica

**August 1 (Tue)****9:00-9:30 (Hall C)**

- KC201 Yushan Yan (University of California, Riverside, *USA*) Zeolite Thin Films: From Computer Chips to Space Station

**9:40-10:10 (Hall A)**

- KA203 Marco Daturi (ENSICAEN, *France*) Infrared Probe Molecule Development for Correct Acidity

Characterization of Microporous Materials: An Example of Ammonia/ Trimethylamine Interactions with Acid Sites in Y-FAU Zeolite

**10:20-10:50 (Hall B)**

- KB205 Takuzo Aida (The University of Tokyo, *Japan*) Designer Nanoporous Materials

**11:10-12:10 (Hall A)**

- PL21 Johannes A. Lercher (TU München, *Germany*) Towards a Molecular Understanding of Alkane Activation in Zeolites

**14:30-15:00 (Hall B)**

- KB206 Susumu Kitagawa (Kyoto University, *Japan*) Porous Coordination Polymers with Highly Controlled Functional Sites

**15:10-15:40 (Hall C)**

- KC208 Guang Cao (ExxonMobil Research and Engineering Company, *USA*) In-Situ Monitoring of Zeolite Crystallization by Electrical Conductivity Measurement: New Insight into Zeolite Crystallization Mechanism

**15:50-16:20 (Hall A)**

- KA210 Gopinathan Sankar (The Royal Institution of GB, *United Kingdom*) Structure-Function Relationships in Transition Metal Substituted Microporous Materials

**August 2 (Wed)****9:40-10:10 (Hall B)**

- KB303 Kyung Byung Yoon (Sogang University, *Korea*) Patterned Monolayer Assembly of Zeolite Microcrystals on Glass through Ionic Linkages

**11:10-12:10 (Hall A)**

- PL31 Osamu Terasaki (Stockholm University, *Sweden*) Structural Study of Porous Crystals by Electron Microscopy and X-ray Diffraction

**13:10-13:40 (Hall A)**

- KA306 Hirokatsu Miyata (Canon Inc., *Japan*) Structural Control of Mesoporous Silica Films in Macroscopic Scales

※ Program (timetable, list of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations) is available from the conference website at <http://www.zmpc.org/>

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成18年5月現在, 五十音順)

- |                           |                      |
|---------------------------|----------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ (株)           | 21. 東ソー (株)          |
| 2. 出光興産 (株)               | 22. 東燃化学 (株)         |
| 3. 宇部興産 (株)               | 23. 東レ (株)           |
| 4. エア・ウォーター (株)           | 24. (株) 豊田中央研究所      |
| 5. エヌ・イー ケムキャット (株)       | 25. 日揮 (株)           |
| 6. 花王 (株) 素材開発研究所         | 26. 日揮ユニバーサル (株) 研究所 |
| 7. 鹿島建設 (株)               | 27. 日本ガイシ (株)        |
| 8. コスモ石油 (株) 中央研究所        | 28. 日本化学工業 (株)       |
| 9. JFE 技研 (株)             | 29. 日本ケッチェン (株)      |
| 10. (株) ジャパンエナジー 精製技術センター | 30. 日本ビルダー (株)       |
| 11. 昭和電工 (株) 研究開発センター     | 31. 日本ベル (株)         |
| 12. 触媒化成工業 (株)            | 32. 日本モービルカタリスト (株)  |
| 13. 新東北化学工業 (株)           | 33. (株) 物産ナノテク研究所    |
| 14. 新日本石油 (株)             | 34. 水澤化学工業 (株)       |
| 15. ブードケミー触媒 (株)          | 35. 三井化学 (株)         |
| 16. 住友化学 (株)              | 36. 三菱化学 (株)         |
| 17. 大陽日酸 (株)              | 37. 三菱レイヨン (株)       |
| 18. 千代田化工建設 (株)           | 38. ユアサアイオニクス (株)    |
| 19. 帝人ファイバー (株)           | 39. ユニオン昭和 (株)       |
| 20. 東京ガス (株)              | 40. ライオン (株)         |

## 編集後記

ここ数年の間に、会員の方々の研究内容が大きく変わってきている。表紙の「ZEOLITE NEWS LETTERS」から受ける印象も、発刊した時のものとは時間の経過と共に変わってきているように思われる。今年で23巻を迎えた「ZEOLITE NEWS LETTERS」の役割も、当初とは違ってきているはずである。

一方、この冊子は電子情報によって公開されている。これまでは依頼原稿として冊子が編集されてきたが、最近では投稿論文として送付してくるケースも出始めている。そこで投稿規定の見直しや、新たな投稿規定の整備などが必要になってきているし、また原稿の査読をどの程度まで行うのかといったことも問題になってくると思われる。最も大切なことは、「ZEOLITE NEWS LETTERS」の“質”であることは誰もが認めている。そこで色々の立場にある会員の皆様の忌憚のないご意見や提案をお願いしたい。

(T. B.)

## ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

## 委員長

馬場俊秀 (東工大)

## Editor-in-Chief

Toshihide Baba (*Tokyo Institute of Technology, Yokohama*)

## 幹事

西 宏二 (防衛大)

## Managing Editor

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

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 (広島大)

Yasunori Oumi (*Hiroshima University, Higashihiroshima*)

岡本真琴 (九州国際大)

Makoto Okamoto (*Kyushu International University, Kitakyushu*)

岡本昌樹 (東工大)

Masaki Okamoto (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

小倉 賢 (東大生産研)

Masaru Ogura (*The University of Tokyo, Tokyo*)

清住嘉道 (産総研)

Yoshimichi Kiyozumi (*AIST, Sendai*)

里川重夫 (成蹊大)

Shigeo Satokawa (*Seikei University, Musashino*)

杉田啓介 (住友化学)

Keisuke Sugita (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Niihama*)

杉山和正 (東大大学院理)

Kazumasa Sugiyama (*The University of Tokyo, Tokyo*)

辻 勝行 (昭和電工)

Katsuyuki Tsuji (*Showa Denko K. K., Tokyo*)

中野雅雄 (東ソー)

Masao Nakano (*TOSOH Corp., Shunan*)

松本明彦 (豊橋技科大)

Akihiko Matsumoto (*Toyohashi Univ. of Tech., Toyohashi*)

吉川正人 (東レ)

Masahito Yoshikawa (*Toray Ind., Inc., Nagoya*)

涌井顕一 (出光興産)

Kenichi Wakui (*Idemitsu Kosan Co., Ltd., Ichihara*)

ゼオライト Vol.23, No.2 平成18年6月10日発行

発 行 ゼオライト学会

〒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

e-mail: sec@zeo-japan.com

(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