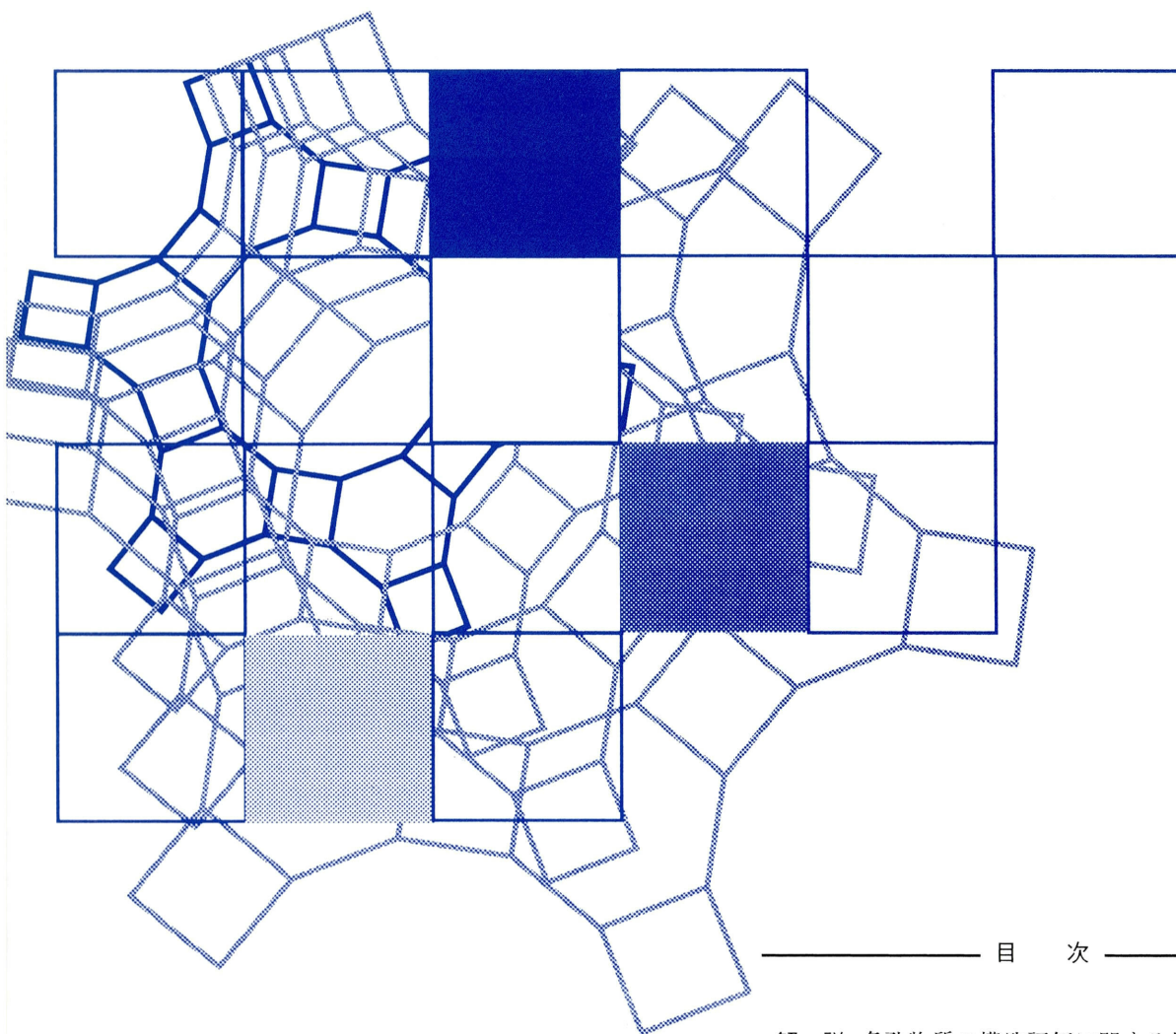


Vol.23
No.3
2006

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

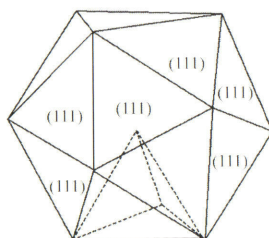
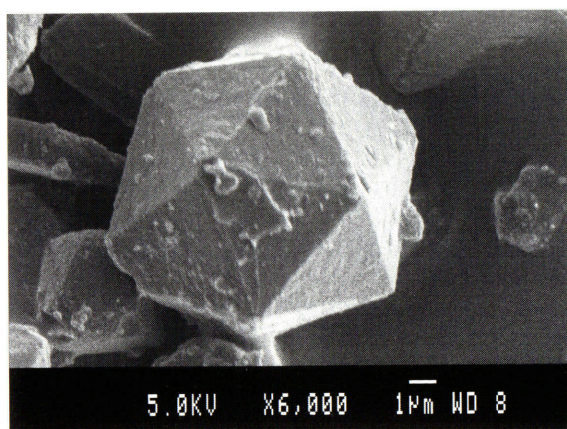


目 次

- 解 説 多孔物質の構造評価に関する最近の進展
..... 阪本康弘, 宮坂慶一,
室山知宏, 阮 娟芳, 寺崎 治 ... 85
ゼオゼオ FCC触媒に用いられるゼオライトの今昔
..... 西村陽一 ... 94

レポート (97)
お知らせ (105) 法人会員名簿 (115)

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



二十面体の結晶外形を示すメソ多孔体（上）と多重双晶による二十面体のモデル（下）

（写真提供：阪本康弘（ストックホルム大学）

（説明はp.89）

《 解 説 》

多孔物質の構造評価に関する最近の進展

阪本康弘, 宮坂慶一, 室山知宏, 阮 娟芳, 寺崎 治

Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University

メソ多孔体およびゼオライトの構造を評価する上で透過型電子顕微鏡 (TEM) は大きな偉力を発揮する。特に、メソ多孔体はその構造の特異性から TEM による評価が不可欠である。われわれは、電子線結晶学に基づきその三次元構造を決定する方法を開発し、これまでに多くの新規メソ多孔体の構造を決定して来た。本解説では、多孔物質の構造評価に関する最近の進展として、メソ多孔体の構造評価を中心に我々の結果を紹介する。

1. はじめに

メソ多孔体は1990年早稲田大学のグループによって初めて合成され、それに続く Mobil 社のグループおよび豊田中研と早稲田大学のグループによる報告で広く脚光を浴びて以来、10年以上のときが過ぎた。ゼオライトよりも遥かに大きなサイズの細孔を持ったその物質は、その間、様々な構造を持つものが合成され、材料もシリカのみならず金属酸化物、金属、カーボン等、多種に及んでいる。メソ多孔体は、メソスケールでは周期性を持つが、原子スケールではアモルファスというその構造の特異性から、従来のX線を用いた構造評価法とは異なる評価方法が求められる。その点で透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた構造評価は実空間の情報が直接得られるため非常に強力な手段となっている。本解説では、TEMを用いたメソ多孔体の構造評価について我々の最近の研究をオムニバスのいくつか紹介したいと思う。また最後にX線を用いたメソ多孔体の構造評価と、ゼオライトに関する最近の研究も紹介する。

2. 電子線結晶学に基づいたメソ多孔体の構造決定

2.1 透過型電子顕微鏡とメソ多孔体

電子線は、X線に比べて物質との相互作用が4桁程度大きく、その特性を利用してごく微小領域から物質の単結晶情報を容易に取り出すことができる。一方でその大きな相互作用に起因する電子の多重散乱の効果がX線と異なり無視できなくなる。この多重散乱の効果により本来その物質の持つ対称性では許されない、禁制の反射が電子回折図形で観察されるので注意が必要である。また、TEM像には電子回折図形からは得られない位相情報が含まれており、これはTEM観察の大きな利点である。メソ多孔体の三次元構造の再構築にはこのTEM像が大きな役割を果たす。しかし、このTEM像にも電子回折図形と同様、多重散乱の効果が試料厚さ依存して顕著に現れる。また、対物レンズのフォーカス量に依存した変調も加わる。通常の原子スケールの周期性を持った結晶の場合、像から直接に構造を決めるには多くの注意が必要で、それらの効果を考慮に入れた像シミュレーションを行い、実験結果 (TEM像) と比較し構造評価が行われる。一方、メソ多孔体の場合、多重散乱およびフォーカスの効果を次のような理由から低減することができる。メソ多孔体は軽元素 (シリコンと酸素) からなり多くの空隙を持つためその密度は低く、観察されたTEM像から試料の薄い領域を選ぶことによって多重散乱の効果を大きく低減することができる。また、メソスケールの周

受理日: 2006年7月3日

Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory,
Stockholm University, S-10691 Stockholm,
Sweden

e-mail: yasuhiko@struc.su.se

期性のみを持つため、通常の結晶に比べてフォーカス依存性がそれほど大きく無く、大まかなフォーカスの設定によってコントラストの良い像が得られる。以上のことからメソ多孔体のTEM観察は、原子スケールの周期性を持った結晶に比べると像解釈が単純化される。

2.2 電子線結晶学を用いたメソ多孔体三次元構造の再構築

TEM像は物質の持つ三次元構造の投影像として得られる。つまり、TEM像は、物質を構成する原子によって作られる静電ポテンシャルと電子が相互作用した結果、電子線の入射方向への投影ポテンシャルとして得られる。このTEM像（投影ポテンシャル）から三次元構造をどのように得るかがメソ多孔体の構造評価のポイントとなる。その方法として電子線結晶学を用いた方法と電子線トモグラフィを用いた方法の二つの方法が現在良く知られている。後者については後で改めて取り上げる。

電子線結晶学を用いた構造決定は、メソ多孔体が結晶である事を利用する。結晶とは並進対称性を持つ物質であり、格子（lattice）とその格子点上に配置される単位構造（basis）で記述される。ここで単位構造の構成要素は特に原子とは限らない。通常の原子スケールの規則性を持った結晶では、単位構造は一つ以上の原子の集合によって記述されるが、メソ多孔体の場合単位構造をアモルファスシリカ壁からなる連続体と空隙で記述する。

実格子空間の結晶構造は、逆格子空間では結晶構造因子として記述される。電子回折図形（X線回折も同様）からは基本的には結晶構造因子の振幅情報しか得られないため、位相情報は何らかの初期モデルを仮定し、構造の精密化（Refinement）というプロセスを経てその初期モデルに修正を加え最適解を決めていく。しかし、TEM像には結晶構造因子の振幅と位相の情報が含まれているため初期モデルを仮定する必要がない。実際には(i) TEM像をコンピュータ上でフーリエ変換して得られたフーリエ回折図形上の各反射から振幅と位相（結晶構造因子）を取り出す。(ii) 複数の方位から撮影したTEM像から同様にして得られる結晶構造因子のセットを互いに共通な反射を用い規格化することで、全逆格子空間の結晶構造因子を作成する。(iii) 最後に対物レンズに

よる影響を補正した結晶構造因子を逆フーリエ変換することによって実格子空間上の結晶構造（単位胞内の静電ポテンシャル分布）を一意に決定することができる。この後、(iv) この静電ポテンシャル分布をもとに窒素吸着実験から得られる細孔体積とシリカ壁の密度からシリカ壁と細孔の境（しきい値）を決めることにより、メソ多孔体の細孔の配列や、その大きさ、アモルファスシリカの壁の厚さ（三次元細孔構造）を見積もる事ができる。

2.3 メソ多孔体三次元構造再構築の具体例

これまで以上に述べた電子線結晶学をもとに構造を決めたメソ多孔体は、MCM-48とCMK-4（空間群 $Ia-3d$ ）、SBA-6（ $Pm-3n$ ）、SBA-1（ $Pm-3n$ ）、SBA-16（ $Im-3m$ ）、SBA-12（ $Fm-3m$ ）などがある⁴⁻⁶。MCM-48は共連続構造を持ち二つのロッド状の細孔が三次元的にネットワークを組んだ構造を持つ。CMK-4はそれを鋳型に用い作製したカーボンレプリカである。それ以外のメソ多孔体はケージ状の細孔が三次元的に配列したもので、一種類もしくは二種類のケージから形成される、各ケージ間は互いに窓を通じて繋がっている。ここでは最近我々が電子線結晶学を用い明らかにしたAMS-8（ $Fd-3m$ ）、AMS-9（ $P4_2/mnm$ ）、AMS-10（ $Pn-3m$ ）について紹介する。また、MCM-48と同じ共連続構造（ $Ia-3d$ ）を持つKIT-6についても二つのネットワークを繋ぐマイクロ孔が存在する事が明らかになったのでその結果も紹介する。

2.3.1 シリカメソ多孔体AMS-8（空間群 $Fd-3m$ ）

2003年、車、辰巳らによって初めてアニオン性界面活性剤を用いた周期性の良いメソ多孔体の合成が可能となった^{7,8}。このアニオン性界面活性剤を用いた系では、これまで報告されて来た構造はもとより、キラルな細孔を持ったものを始めとしていくつもの新しい構造が発見されている^{7,9}。

AMS-8¹⁰は、アニオン性界面活性剤としてSodium *N*-lauroyl-L-glycine（ $C_{12}GlyS$ ）と共構造規定剤（CSDA）として*N*-トリメトキシシリルプロピル-*N,N,N*-トリメチルアンモニウムクロライド（TMAPS）を用い合成される。この物質は立方晶系（空間群 $Fd-3m$ ）の対称性を持ち（ $a=183\text{ \AA}$ ）、電子線結晶学に基づいた構造解析の結果、大小2種類のケージ（それぞれ大きさ $75\sim76\text{ \AA}$ と $52\sim56\text{ \AA}$ ）が

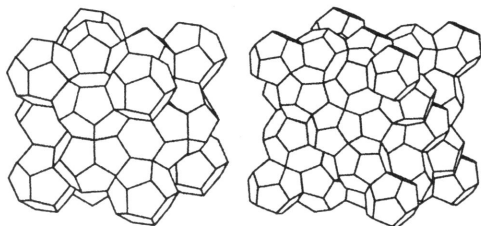


図1 クラスレート構造 (タイプ1とタイプ2)

ダイヤモンド構造に配列した構造を持つ事がわかった。各ケージ間は窓を通じて互いに繋がっており、三次元ネットワークを形成している。この構造はクラスレートではType2構造としてよく知られている構造である (図1)。参考としてクラスレートType1構造は、SBA-1またはSBA-6 (空間群 $Pm-3n$) と同様の構造を持つ (図1)。

2.3.2 シリカメソ多孔体AMS-9 (空間群 $P4_2/mnm$)

AMS-9¹¹⁾は、アニオン性界面活性剤として*N*-lauroyl glutamic acid (C_{12} GlutA)を、CSDAとして3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APS)を用いて合成される。この構造は正方晶系の対称性を持ち ($a=172$ Å, $c=90$ Å), その消滅則から空間群は $P4_2/mnm$ であることがTEM観察の結果明らかになった。図2にAMS-9の高分解能TEM像をそのフーリエ回折図形とともに示す ([001]入射)。構造を決定するにあたりAMS-9が立方晶系よりも対称性の低い正方晶系を持つ事から、等価な反射が減り、より多くのTEM像が必要となった。たとえば、[100]と[001]方向は立方晶系では等価な方向だが、正方晶系では互いに独立な方向であるため両者のTEM像が必要となる。ここでは4方位 ([001], [101], [110], [111]) から撮影したTEM像から抽出した強度の強い16本の独立な反射をもとに三次元再構築を行った。その結果、単位胞あたり30個のケージ (独立な五つのサイト) が配列した構造を持つ事が明らかになった。

2.3.3 シリカメソ多孔体AMS-10 (空間群 $Pn-3m$)

AMS-10¹²⁾は、アニオン性界面活性剤として*N*-myristoyl-L-glutamic acid (C_{14} GluA)を、CSDAとしてTMAPSを用いて合成される。この構造は立方晶系の対称性を持ち ($a=96$ Å), 消滅則から空間群は $Pn-3m$ と決定された。図3にAMS-10の高分解能TEM像をそのフーリエ回折図形とともに示す

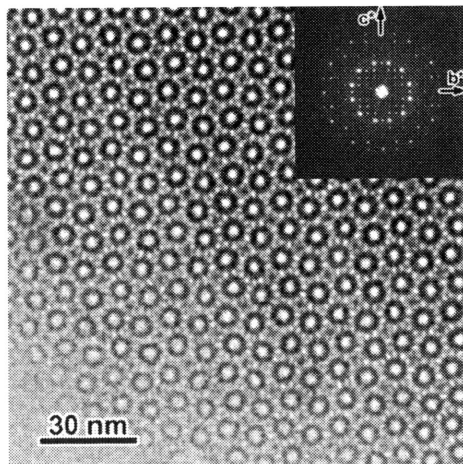


図2 AMS-9の高分解能TEM像とフーリエ回折図形 ([001]入射)

([100]入射)。三次元構造の再構築には、[100], [110], [111]入射のTEM像を用いた。その結果AMS-10が二つの互いに交わらない独立な細孔が三次元的にネットワークを組む共連続構造を持つことが明らかになった (図3)。同じ共連続構造を持つMCM-48 (空間群 $1a-3d$) の二つのネットワーク (細孔) がG-surfaceと呼ばれる極小局面に沿ったシリカ壁で互いに隔てられているのに対して、このAMS-10は、D-surfaceと呼ばれる極小局面に沿ったシリカ壁で互いのネットワーク (細孔) が仕切られている (図4)。それぞれのネットワークは四面体の中心から各頂点に向かうような、四つ又の節を持つロッド状の細孔から形成されている。極小局面としては、もう一つよく知られているものにP-surface (空間群 $Im-3m$)があるが (図4)。この共連続構造を持つメソ多孔体はまだ発見されていない。

2.3.4 シリカメソ多孔体KIT-6 (空間群 $1a-3d$)

MCM-48がカチオン性界面活性剤から合成されるのに対して、共重合体を用いて同様の共連続構造 (空間群 $1a-3d$) を持ったメソ多孔体を合成する事も可能である¹³⁻¹⁸⁾。KIT-6は、共重合体 (P123) とブタノールを用いて合成され非常に大きな細孔径を有する¹⁸⁾。また、電子線結晶学に基づいた構造評価の結果MCM-48と同様に二つの互いに交わらないロッド状の細孔 (細孔径83 Å) が三次元的に配列した共連続構造を持つ事が明らかになるとともに、二つ

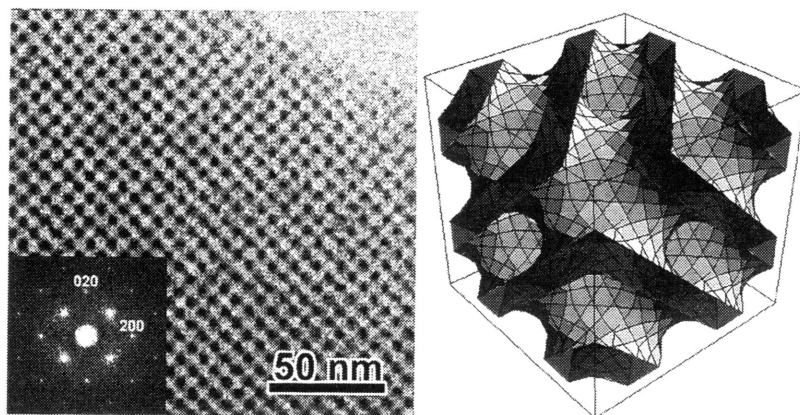


図3 AMS-10の高分解能TEM像とフーリエ回折図形 ([100]入射)。および、その三次元細孔構造。

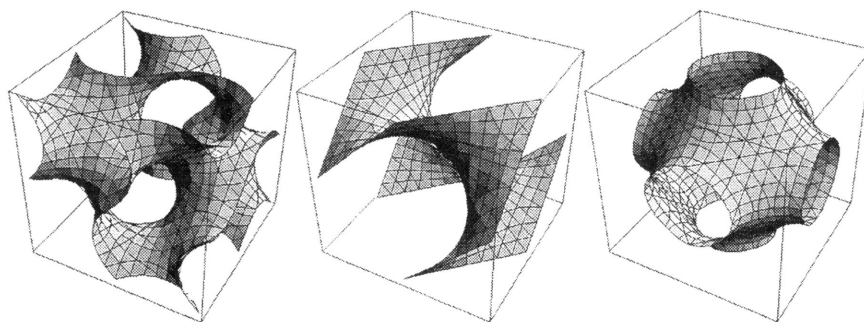


図4 極小曲面G-surface, D-surface, P-surface。

の細孔の間にそれらを繋ぐマイクロ孔 (大きさ17 Å) が存在する事がわかった¹⁹⁾。良く知られているように一次元のロッド状細孔を持つSBA-15は、細孔間にマイクロ孔が存在する事が劉らによるPtを用いたレプリカの観察から明らかされているが²⁰⁾、SBA-15の場合そのマイクロ孔がランダムに配列しているのに対して、KIT-6では3回軸上に周期的に配列している。

2.4 電子線結晶学を用いたセルフコンシステントな構造決定

現在、得られた三次元静電ポテンシャルから、メソ多孔体の持つ細孔の配列、その大きさ、細孔を繋ぐ窓の大きさ (三次元細孔構造) を求めるには、窒素吸着実験から得られる細孔体積 (単位は g/cm^3) とアモルファスシリカの壁の密度 (単位は cm^3/g) が必要である。そのため、焼成前の界面活性剤とシ

リカの複合体など窒素吸着実験が行えないものについては、シリカ壁の構造の評価が行えなかったり、シリカ以外の材料で合成された未知の壁の密度を持つ物質についても三次元細孔構造の評価が行えない。そこで、三次元静電ポテンシャルから、窒素吸着実験のデータやシリカ壁の密度を仮定する事無く、セルフコンシステントに三次元細孔構造を決定する方法を現在検討している。この方法は、静電ポテンシャル分布における等値曲面が持つ曲率エネルギーを評価し、その最小となる曲面をシリカ壁と細孔の界面と考えるというものである²¹⁾。

2.5 電子線トモグラフィを用いた構造決定

三次元構造の再構築を行う手法として電子線トモグラフィは昔から生物系の分野では広く用いられて来た。さらに近年では試料作製装置を含めた実験装置の高性能化と、データ (TEM 像) 取得の自動化、

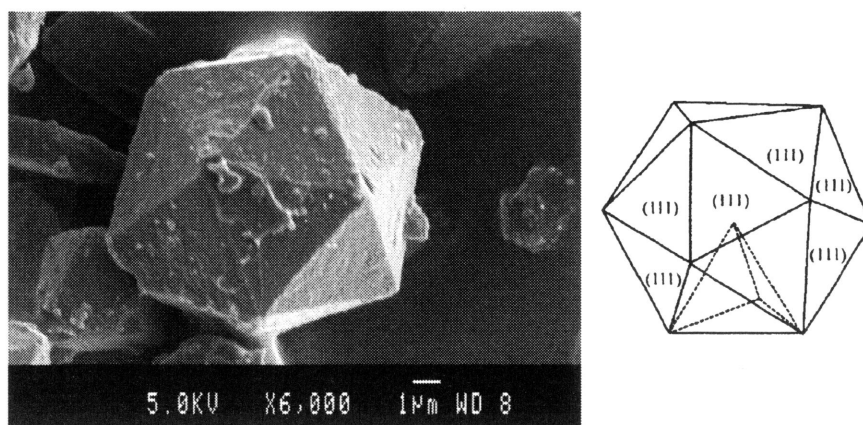


図5 二十面体の結晶外形を示すメソ多孔体と、多重双晶による二十面体形成のモデル。

三次元再構築ソフトの高機能化により、より一般的に使用されるようになってきている。特に無機材料の分野ではP. A. Midgley, J. M. ThomasらによりHAADF-STEMと組み合わせた手法がメソ多孔体の三次元再構築に試みられている²²⁻²⁵⁾。電子線結晶学が物質の周期成分（物質が結晶であること）に着目して数枚のTEM像から三次元再構築を行うのに対して、電子線トモグラフィは、同一試料（領域）をある傾斜軸の周りで回転させ撮影した100枚以上のTEM像から三次元構築を行う。また、HAADF-STEMを用いることによって回折コントラストによる影響を減らし、高角に弾性散乱された電子の情報を得る事ができる。特にシリカなどのマトリックス中に分散した、金属（重い原子）などを効果的に観察する事ができる。

ここに2.3.4で紹介した1a-3d構造を持つKIS-5を電子線トモグラフィを用いて三次元構造の再構築を行った例を紹介する²⁵⁾。三次元構造の再構築は、 -78° から $+79^{\circ}$ まで 1° ステップで撮影した合計158枚のHAADF-STEM像を用いた。その結果、シリカ壁が極小曲面G-surfaceに沿って形成されていることがわかった。また、電子線結晶学に基づいた解析と同じように、二つの独立なネットワークを繋ぐ窓が観察された。ただしその窓の大きさはより大きく、細孔径とはほぼ同じ大きさ（60 Å）である。

3. 多孔体の構造評価に関する他の研究

3.1 多重双晶粒子を形成するメソ多孔体

一鎖二親水基型界面活性剤を用いて合成したメソ多孔体に見られる、興味深い結晶外形を図5に示す。このような十面体や二十面体の結晶外形は結晶学的点群とは整合しない。宮坂らは電子線結晶学を用いた三次元構造評価を行い、このメソ多孔体がケージ状の細孔が面心立方構造（空間群 $Fm-3m$ ）に配列した構造を持つこと、また、特異な結晶外形は面心立方構造の多重双晶により形成されていることを示した²⁶⁾。このとき外表面と双晶面はすべて(111)面からなる。

3.2 ポリマーを用いたレプリカの作製

P. Sozzani らによってシリカメソ多孔体を鋳型に用いたポリマーレプリカが作製された²⁷⁾。このポリマーレプリカは、シリカメソ多孔体のメソ細孔のみならず、 $7\sim 8\ \mu\text{m}$ の大きさの結晶外形もそのまま保持しているこれまでに無い新しい物質である。また、合成後局所的に熱を加えることによって容易に加工できる事もこのポリマーレプリカの特徴である。彼らは、2次元ヘキサゴナル構造を持つメソ多孔体を鋳型として用い、そこにスチレンおよびメチルメタクリラートをラジカル反応を用いメソ細孔内に 100°C 下のもとゆっくりと（2～3日）分散させ、高分子化した。その後フッ酸処理（5%, 0°C ）することによりシリカを取り除き、ポリスチレン（PS: Polystyrene, $M_w = 99,200$ ）およびポリメチルメタ

クリレート (PMMA: Polymethylmethacrylate, Mw = 61,300) からなるポリマーレプリカを作製した。TEMによる観察からポリマー・シリカの複合体が二次元ヘキサゴナル構造を維持している事、シリカ除去後のポリマーレプリカが周期性は維持していないものの、細孔のレプリカであるポリマーのネットワークが互いに絡み合い構造を維持している事が明らかになった。このポリマーレプリカは、非常に高いガス吸着能力を持ち、二酸化炭素の吸着 (198 K) が重量比で 15 % および 25 % (それぞれ 400 torr, 700 torr) に達する。また、DNA などの生体分子を細孔内に封入する事も可能で、その方面での応用も大いに期待される。

3.3 メソ多孔体の薬剤伝達システムとして試み

近年、メソ多孔体を薬剤や生理活性物質の担体として利用する試みが行われている。現在、薬剤伝達物質としてリン酸カリウムセメントやポリマーなど種々の担体について精力的に研究が行われ、有望なシステムと考えられているが、細孔やときには化学組成の不均一性がその用途を制限し、壁と物質間の相互作用、細孔構造と放出挙動間の関係などの基礎的な理解を妨げている。一方、メソ多孔体は均一な大きさの細孔を持ち、表面修飾が容易で、毒性が無く生体適合性を有することなどから、薬剤の機能を失わずに予測可能な吸蔵、拡散の制御が可能となる²⁸⁻³⁰⁾。メソ多孔結晶の構造的な特徴、たとえば、細孔の配列、細孔の大きさや形などは薬剤の放出挙動に大きな影響を及ぼす。最近の報告では、三次元細孔構造を持った立方晶系のメソ多孔体が一次元細孔を持ったものよりも薬剤の拡散が早いことが報告されている³⁰⁾。このことから、より制御された薬剤放出挙動のためには、そのメソ多孔体の三次元構造および修飾された壁と薬剤の相互作用を明らかにすることが必要である。

3.4 X線を用いたMCM-41とその界面活性剤・シリカ複合体の構造評価

メソ多孔体の細孔径や細孔の形は構造評価の対象となるパラメータのうちで最も重要なものの一つである。評価方法として窒素吸着実験や上で紹介した電子線結晶学を用いる方法があるが、解析の際のモデル依存性が大きいこと、界面活性剤・シリカの複

合体では適用できないことなど困難な点が多い。一次元細孔を持つMCM-41は、構造が比較的単純であることからモデル化しやすく、X線回折パターンからその細孔径や細孔の形を予測する試みが多数報告されている³¹⁻³⁶⁾。ただしその多くは一次元細孔を円筒としてモデル化し、解析的もしくは数値計算を用いX線回折パターンを説明するものである。一方、焼成前の界面活性剤とシリカの複合体はその細孔が円形よりも六角形に近い形を示すことがTEMによる観察から明らかになっているが、壁厚や細孔径を評価する上で、窒素吸着実験が利用できないことや、投影ポテンシャルとして観察されるTEM像からは、前記したようにその壁厚や細孔径を見積もることが容易でない。室山らは、MCM-41を円形と六角形の細孔でモデル化しX線回折プロファイルを解析的に取り扱い構造の評価を行った³⁷⁾。解析的に取り扱うことにより、最小二乗法によるX線回折パターンのフィッティングが可能となり界面活性剤・シリカの複合体を含めその細孔径および細孔の形を比較的容易に評価することができる。この方法によって得られた結果は、窒素吸着実験から得られたMCM-41の細孔径と良く一致することがわかっている。

3.5 TEMを用いた層状ゼオライトTi-YNU-1の構造評価

最後にTEMを用いたゼオライトTi-YNU-1の構造評価について紹介したい。MFI型チタノシリケート(TS-1)は、液相酸化触媒として非常に高い触媒性能を持つ一方で、細孔サイズ(10員環)が小さいために触媒としての利用が比較的小さい分子に限られている。この問題点を解決しようとより大きな細孔を持った多孔体として、Ti-Beta^{38,39)}、Ti-MOR⁴⁰⁾、Ti-ITQ-7⁴¹⁾、Ti-MCM-41⁴²⁾などが合成されているが、安定性や触媒活性の点で改善の余地がある。そのような中、MWW型ゼオライトを用いそのMWWシートの間を架橋し、より大きな細孔をMWW型ゼオライトの触媒性能を保持したまま作製しようという試みがある。Ti-YNU-1はその中でも大きな比表面積(654 m²/g, 0.20 mL/g)と高い触媒活性を持つ⁴³⁾。

阮らはその細孔構造、特にMWWシート間がどのように架橋されているかを調べた⁴⁴⁾。X線回折の結果から、Ti-YNU-1のMWWシートの積層方向であ

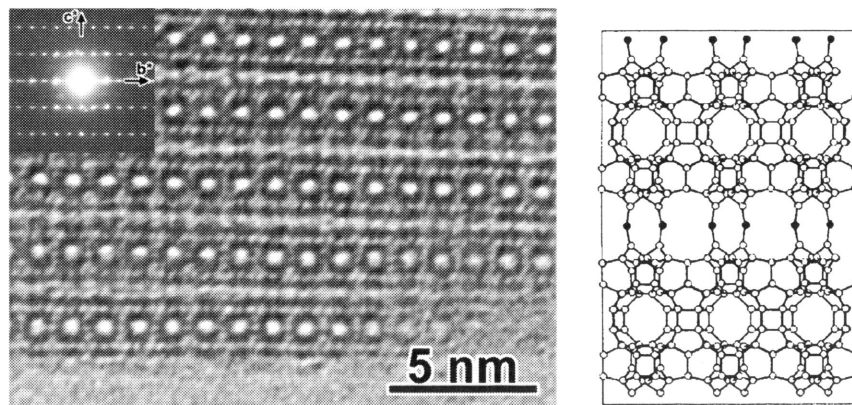


図6 Ti-YNU-1の高分解能TEM像と電子回折図形 ([100]入射), およびその構造モデル。

る c 軸方向の格子定数 ($c = 27.571 \text{ \AA}$) が, その前駆体 ($c = 26.926 \text{ \AA}$) や3D Ti-MWW ($c = 25.098 \text{ \AA}$) と比べて大きい値を持つことを明らかにするとともに, TEMを用いた細孔構造の直接観察から, MWWシートがSiもしくはTiによって架橋された12員環構造を持つことを明らかにした (図6)。この結果は, NMRの結果を矛盾無く説明し, 原子レベルのコンピュータシミュレーション結果とも良く一致する。

4. おわりに

メソ多孔体およびマイクロ多孔体 (ゼオライト) の構造評価に関する我々の最近の研究を紹介した。これらの物質の構造評価には電子顕微鏡観察がますます重要になっている。同時に近年の電子顕微鏡の分野の進歩も著しく, 本解説では取り上げなかったが, 電界放出型の電子銃を装備した走査型電子顕微鏡 (FEG-SEM) を用い金属コーティング無しにメソ多孔体の表面細孔構造を観察することが可能となっている⁴⁵⁾。分解能は 15 \AA をきりメソ孔を直接観察できるほどである。また, 分析手法もEDS (エネルギー分散型X線分光) のみでなくFEG-TEM/STEMとEELS (電子エネルギー損失分光法) を組み合わせ試料の元素マッピングを行うことも可能になってきた。試料作製技術も進歩しており, 急速凍結装置と専用ホルダーを組み合わせることにより液体試料を凍結固定したCryo-TEM観察が可能となる。今後はこれらの新しい技術をメソ多孔体およびマイクロ多孔体の構造評価に適用することで, それらの構造のみ

ならず機能発現の原理や結晶成長のメカニズムについて新たな知見が得られるものと期待される。

謝 辞

本研究は以下の方々との共同研究により行ったものである。御指導御協力を頂いたことに深く感謝申し上げます。大砂 哲 (ストックホルム大学客員教授 (CREST, 早稲田大学)), 劉 崢博士 (AIST), 車順愛教授 (上海交通大学), 辰巳 敬教授 (東京工業大学)。また本研究は以下の研究助成のもとに行ったものである。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」, 日本学術振興会日中韓フォーサイト事業「新規メソポラス材料の合成と構造解明」, Sweden Research Council, JST-VINNOVA/SSF・日本スウェーデン研究交流「新規経皮吸収型薬剤伝達システム (TDDシステム) : 薬剤の放出制御機能を有するナノ構造結晶の設計と開発」。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 4) A. Carlsson, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, and S. H. Joo, *J. Electron Microsc.*, **48**, 795 (1999).
- 5) Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Zhao, J.

- M. Kim, G. D. Stucky, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Nature*, **408**, 449 (2000).
- 6) Y. Sakamoto, I. Díaz, O. Terasaki, D. Zhao, J. Pérez-Pariente, J. M. Kim, and G. D. Stucky, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3118 (2002).
- 7) S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Nature Mater.*, **2**, 801 (2003).
- 8) 横井俊之, 辰巳 敬, ゼオライト, **22**, 57 (2005).
- 9) S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Nature*, **429**, 281 (2004).
- 10) A. E. Garcia-Bennett, K. Miyasaka, O. Terasaki, and S. Che, *Chem. Mater.*, **16**, 3597 (2004).
- 11) A. E. Garcia-Bennett, N. Kupferschmidt, Y. Sakamoto, S. Che, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5317 (2005).
- 12) C. Gao, Y. Sakamoto, K. Sakamoto, O. Terasaki, and S. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4295 (2006).
- 13) X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, L. Peng, and D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3876 (2002).
- 14) Y. T. Chan, H. P. Lin, C. Y. Mou, and S. T. Liu, *Chem. Commun.*, 2878 (2002).
- 15) H. Yang, Q. Shi, X. Liu, S. Xie, D. Jiang, F. Zhang, C. Yu, B. Tu, and D. Zhao, *Chem. Commun.*, 2842 (2002).
- 16) K. Flodström, V. Alfredsson, and N. Källrot, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4402 (2003).
- 17) S. Che, A. E. Garcia-Bennett, X. Liu, R. P. Hodgkins, P. A. Wright, D. Zhao, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3930 (2003).
- 18) F. Kleitz, S. H. Choi, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 2136 (2003).
- 19) Y. Sakamoto, T.-W. Kim, R. Ryoo, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5231 (2004).
- 20) Z. Liu, O. Terasaki, T. Ohsuna, K. Hiraga, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Chem. Phys. Chem.*, **2**, 229 (2001).
- 21) K. Miyasaka and O. Terasaki, in preparation.
- 22) P. A. Midgley, J. M. Thomas, M. Weyland, and B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.*, 907 (2001).
- 23) P. A. Midgley and M. Weyland, *Ultramicroscopy*, **96**, 413 (2003).
- 24) J. M. Thomas, P. A. Midgley, T. J. V. Yates, J. S. Barnard, R. Raja, I. Arslan, and M. Weyland, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6745 (2004).
- 25) T. J. V. Yates, J. M. Thomas, J. J. Fernandez, O. Terasaki, R. Ryoo, and P. A. Midgley, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 540 (2006).
- 26) K. Miyasaka, L. Han, S. Che, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, to be published.
- 27) P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, R. Simonutti, P. Valsesia, Y. Sakamoto, and O. Terasaki, *Nature Mater.*, **5**, 545 (2006).
- 28) M. Vallet-Regí, A. Rámila, R.P. Del Real, and J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.*, **13**, 308 (2001).
- 29) B. Muñoz, A. Rámila, J. Pérez-Pariente, I. Díaz, and M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.*, **15**, 500 (2003).
- 30) I. Izquierdo-Barba, A. Martínez, A. L. Doadrio, J. Pérez-Pariente, and M. Vallet-Regí, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **26**, 365 (2005).
- 31) S. Inagaki, Y. Sakamoto, Y. Fukushima, and O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **8**, 2089 (1996).
- 32) K. J. Edler, P. A. Reynolds, J. W. White, and D. J. Cookson, *Chem. Soc., Faraday. Trans.*, **93**, 199 (1997).
- 33) Z. Tun and P. C. Mason, *Acta Cryst.*, **A56**, 536 (2000).
- 34) J. Sauer, F. Marlow, and F. Schüth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5579 (2001).
- 35) G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. I. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. M. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **240**, 187 (1994).
- 36) L. A. Solovyov, S. D. Kirik A. N. Shmakov, and V. N. Romannikov, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 17 (2001).
- 37) N. Muroyama, T. Ohsuna, R. Ryoo, Y. Kubota, and O. Terasaki, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10630 (2006).
- 38) M. A. Cambor, A. Corma, A. Martínez, and J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589 (1992).
- 39) T. Tatsumi and N. Jappar, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7126 (1998).
- 40) P. Wu, T. Komatsu, and T. Yashima, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10316 (1996).
- 41) M.-J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, and M. A. Cambor, *Chem. Commun.*, 761 (2000).
- 42) A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997).
- 43) P. Wu, D. Nuntasri, J. Ruan, Y. Liu, M. He, W. Fan, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19126 (2004).
- 44) J. Ruan, P. Wu, B. Slater, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6719 (2005).
- 45) S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, S. H. Joo, R. Ryoo, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2182 (2003).

Structural characterization of meso- and micro-porous materials

Yasuhiro Sakamoto, Keiichi Miyasaka,

Norihito Muroyama, Juanfang Ruan, and Osamu Terasaki

Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, Sweden.

Silica mesoporous materials have attracted a lot of attention in different field ranging from chemistry, to engineering or even pharmacy since the first mesoporous material were reported in early 1990's. Mesoporous materials have two main structural characteristics: disorder on atomic scale (short-range), but well-defined order on mesoscopic scale (long-range). Their features rise in poor resolved X-ray diffraction patterns with little structural information. On the other hand, transmission electron microscopy (TEM) has been a very powerful tool to characterize the structure with mesoscale order. We have developed a method based on electron crystallography that gives an electrostatic potential distribution of the three dimensional (3D) mesoporous structures. Based on the 3D electrostatic potential distribution, direct information of the detailed structures inside the mesoporous materials such as diameter, shape and connectivity of the pores can be obtained.

Here we show our recent results performed in Stockholm. The main topics are (i) structural characterization of new mesoporous materials, AMS-8 (space group $Fd\bar{3}m$), AMS-9 ($P4_2/mnm$), and AMS-10 ($Pn\bar{3}m$), using TEM with electron crystallography, and future work concerning 3D reconstruction, (ii) some other examples of TEM studies for mesoporous materials, e.g. multiply twined particle of mesoporous material, polymer replica of mesoporous material with two dimensional hexagonal structure, and drug delivery system using mesoporous materials, (iii) analytical approach to determine the pore shape and size of MCM-41 using XRD data, (iv) structural characterization of zeolite Ti-YNU-1 using XRD and TEM.

Keywords: Electron microscopy, Electron crystallography, Mesoporous material, Zeolite

【ゼオゼオ】

FCC触媒に用いられるゼオライトの今昔

1. はじめに

FCC（流動接触分解法）は重質油を軽質化するプロセスとして石油精製における重要な装置の一つである。1930年代にU. Houdryにより触媒を使用する固定床式接触分解装置が実用化されて以来70年以上が経過するが、この間、FCCは装置、触媒の両面で多くの革新的な技術開発が進められ、現在も石油精製の中核プロセスとして隆盛を保っている。接触分解プロセスが商業化されて以降、ゼオライトの添加は最大の技術革新であり、ゼオライトはその後のFCCプロセスの進歩に極めて大きく寄与してきた。特に、USYの利用による残油分解、修飾MFIによるプロピレンの増産、あるいはオクタン価向上など、接触分解におけるゼオライトの果たしてきた役割は特筆されるべきことである。

FCCプロセス、触媒のこれまでの進歩については多くの総説や解説さらに単行本などに詳しく記されている¹⁾。ここでは初期のゼオライト含有接触分解触媒開発の経緯と、日本におけるゼオライト含有FCC触媒商業化について紹介する。なお、接触分解触媒発展の経緯については筆者もいくつか発表しており、内容がそれらと重複することをご容赦いただきたい。

2. 接触分解触媒へのゼオライトの利用

接触分解触媒にゼオライトを使用しようとする試みはさきわめて古く、1930年代にはすでにHoudry社からゼオライトの合成およびその接触分解触媒への応用に関する特許が出されている²⁾。また、UOP社のC. Thomasは無定形シリカアルミナ触媒の固体酸特性をゼオライトの特性から説明している³⁾。しかし、当時はゼオライトと呼ばれる物質の結晶構造も明らかでなく、パームチットと呼ばれる無定形物質ではないかと推察している。1950年代末にEssoからクラッキング、異性化などへのゼオライトの応用に関する特許が提出されているが⁴⁾、白金担持ゼオライト触媒を使用しており、また、工業的な実績

は出されていなかった。その後1960年代の始めにMobilにより細孔径を規定したゼオライトをマトリックスに担持させる特許が提出され⁵⁾、同時に希土類交換X,Y型ゼオライトを含む接触分解触媒(Durabead 5)を用いたTCCによる実績も1964年に発表された⁶⁾。その発表には、それまでの無定形シリカアルミナ触媒に比べてゼオライト添加触媒はガソリン収率が大きく改善され、コーク生成が減少している結果が示されている。また、装置増強なしにガソリンが増産されること、原料油の購入量が低減可能など多くの経済的メリットがあることも記されている。この工業実績結果は米国石油業界で大きな反響を生み、ゼオライト含有接触分解触媒は急速に普及し、特許が公開された5年後には米国の分解装置の85%以上はゼオライト含有触媒で占められたと報告されている。

Mobil社のC. J. Plank, E. J. Rosinskiによるゼオライト含有接触分解触媒の開発の詳細については、Plankが1983年のACS Symposium Seriesにて詳しく発表している⁷⁾。また、Plankの報文および特許の要約を含め、接触分解触媒へのゼオライトの利用に関する経緯を著者（西村）は別にまとめているので⁸⁾、ここではPlankらの特許の概要を記す。

この特許の内容は、① 6～15 Åの均一な細孔を有する結晶性アルミノシリケートを用いる、② この結晶性アルミノシリケートを無機マトリックスに分散させる、③ 複合イオン交換により、一部水素型として、触媒中のナトリウムイオンを出来るだけ少なくする、の3点に要約することが出来る。この特許に示されている要件はゼオライト含有接触分解触媒の基本となるものであり現在も変わっていない。

この特許の価値が如何に高いかについては、発明者であるC. J. Plank, E. J. Rosinskiの両名が米国のNational Inventors Hall of Fameの30, 31番目のメンバーに選ばれていること、また多くのFCC触媒のメーカーは1965年頃から相前後してこの特許のライセンスを受けて触媒の製造販売を行ってきた

などからも知ることが出来る。

3. 日本におけるFCC 触媒用ゼオライトの工業化

日本においては、触媒化成工業株式会社 (CCIC と略す) が昭和34年からUOPの技術を基にFCC 触媒 (無定形シリカアルミナ触媒) を工業化していた。ガソリン需要が低かった当時、ガソリン収率向上を目的としたゼオライト含有触媒に関してはユーザーを含めてあまり関心が高くなかったが、米国でゼオライト含有触媒の使用が開始されわずか5年で米国の市場の85%以上を占めるようになり、日本の石油精製でもゼオライト含有FCC 触媒が検討されるようになった。このため、CCICにおいても昭和40年代の始めからFCC用ゼオライトの開発を始めた。この間の開発経緯については、触媒化成工業 (株) 創立15年史に詳しく記載されている。

筆者も東大生産研にて故高橋浩先生とともにゼオライト合成研究を昭和39年から行っており、高橋先生とともにCCICにおけるゼオライト合成研究にかかわった。このため、触媒化成工業15周年史および筆者の記憶をもとに、CCICにおけるFCC用ゼオライトの開発について要約する。

当初、CCICは東大生産研で開発した無定形シリカアルミナ触媒を原料としたゼオライト (FAU) の合成研究を行い、昭和42年にはパイロットプラントまで完成させた。しかし、このゼオライトは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 (ケイバン比) が低いため、活性、耐熱性に問題があり、FCC用ゼオライトとしては不適であることが判明した。このため、シリカゾルを原料とする高ケイバン比のY型ゼオライトの製造開発を進め、昭和45年3月にゼオライト25t/Mの設備を完成させている。同時にゼオライト含有FCC 触媒の工業化開発を行い、それまでの無定形シリカアルミナ触媒 (LA, HA) に希土類交換ゼオライトを5%含有させた触媒 (SZ-C, SZ-H) の生産を昭和44年1月から開始した。

CCICは高ケイバン比のY型ゼオライトの合成からそのFCC 触媒化まで、自己技術で開発商品化を進めてきたが、接触分解へのゼオライト含有触媒の使用に関しては、前述のMobil Oil Corp.の特許⁴⁾に抵触する懸念があったので、CCICは昭和43年にMobil社とZeolite Catalyst License 契約を締結し、ゼオライト含有FCC 触媒の製造販売を開始した。

この間、不純物が少なく、結晶性の高いゼオライトの合成、あるいはダイラタンシーの高い結晶性微粒子であるゼオライトのイオン交換、洗浄などに多くの苦労があり、開発製造担当者の大きな努力と創意工夫により工業化が完成されたことが触媒化成15周年史に記されている。その一部を以下に記す。

詳細は省略するが、準安定相であるフォージャサイト型 (FAU)、A型 (LTA) ゼオライトは、加熱結晶化時に攪拌するとsodaliteあるいはphilipsiteなどに転移することは東大生産研のピーカーテストですで見出されていた⁹⁾。このため、パイロットの段階でも恒温槽のなかに5インチのパイプを静置した結晶化槽が設計された。加熱はスチームの吹き込みで行なった。しかし、攪拌を全く行なわなかったにもかかわらず、P型やグメリナイトなどの不純物が多く混在し、Y型ゼオライトの純度が低いものしか合成できなかった。その原因を調査した結果、加熱槽にスチームを吹き込む際に発生するスチームハンマーと呼ばれる振動が結晶化槽に伝わり、結晶母液を僅かに振動させたためと判明した。このため、加熱方法を改良して解決した。また、結晶終了後の結晶化槽の洗浄が不十分だとわずかに残った乾燥ゲルがグメリナイトなどの種となり、Y型ゼオライトの純度を低下させることもわかった。実験室では問題にならないことが、実生産では大きく影響すること、それらを解決して多くの重要な製造ノウハウを持ったことにより、経済性を含めた工業触媒として進歩してきた。

4. 残油分解触媒の工業化

ゼオライト含有接触分解触媒がこれまで普及した大きな要因の一つは、結晶性の高いゼオライトを安価に供給することが可能になった点が上げられる。よく知られているように、最近の主流触媒である残油分解触媒にはUltra-stable Y (USY) が用いられている。VGOを原料としていた1960年代、70年代のFCC 触媒には5~10%のRE-Yが添加されていたが、高い耐金属性、耐水熱性を要求される残油分解触媒には20~40%と大量のUSYが添加されている。1970年代後半から高まったFCCによる残油分解指向に対応して、CCICにおいても残油分解触媒の開発を進め、昭和56年に製品 (MRZシリーズ) を工業化した。この間の事情についてはCCICの社

史“触媒化成三十年の歩み”に記されているが、他社に先駆けて安価な残油分解触媒を商品化したことは特筆に価する。

CCICは安価な残油分解触媒の工業化に関して製造部門、研究部門は勿論のこと、施設関係、購買部門も含めた全社的な体制で開発を進めた。当時、筆者はCCICにおいてこの触媒開発に関与していたので、“三十年の歩み”に記されていることを中心に開発工業化の要点を記す。残油分解触媒の開発は、①過酷なUSY化处理に耐えうるような結晶性の高いY型ゼオライトの合成およびUSY化处理コストの低減、②大量のゼオライトを添加するため、安価なY型ゼオライト製造法の確立、③大量のゼオライト添加による触媒の耐摩耗性の改良、などを主眼に開発が進められた。①に関しては、原料調合組成の精密管理、熟成条件の改良、またシードの改良などにより、②に関しては、高価なシリカゾルから安価な副生シリカなどへの転換、原料中の余剰シリカの回収再利用によるシリカ利用率の向上、③については、それまでのシリカアルミナマトリックスから、新しく開発した粘土鉱物／アルミナ／ゼオライト／バインダー（珪酸液）からなる新しい触媒調製法を確立した。新しい触媒調製法では、スプレードライヤーへのスケールの付着を始め付着物の落下によるスプレアの閉塞、粒度の不揃いなど生産上の大きな問題があり、その解決に製造担当者は日夜大変苦勞をしたが、スプレーノズルの改良ノズル位置の変更など装置の改良および噴霧液濃度の最適化による液の安定化など、製造技術の改善により問題点を克服し新製品を完成させた。新しい調製法では、触媒粒子の耐摩耗性が向上するとともに、高濃度で噴霧乾燥するため、乾燥エネルギーが大幅に減少し、安価原料の使用とともに大きなコストダウンを行なった。その結果、急速な円高の状況下でも競争力のある触媒製造が可能になった。

5. まとめ

1960年代の始めにPlankらの開発したゼオライト含有接触分解触媒は50年近く経過した今日でも石油精製の主力触媒として活躍している。これまで、FCC触媒の活性種として多くのゼオライトが検討さ

れてきたが、オクタン向上触媒、あるいはオレフィン増産触媒など一部に使用されているMFIを除いて、いまだにフォージャサイト（FAU）型ゼオライトが用いられている。このことは、FAUが分解触媒として如何に優れているゼオライトであるかを示している。特に修飾や粒度調整などを含めたFAU型ゼオライトの最近の進歩は素晴らしいものがある。このようなFCC触媒の発展は、基礎的な研究の充実とともに、コストダウン、品質改良を含めて製造技術の改善による成果が極めて大きく、その努力は賞賛すべきことである。本稿では省略したが、FCCプロセスは触媒の改良とともにゼオライトの特性を十分に生かすためのFCC装置の革新的改良も行なわれて進歩してきたことも付け加えておく。

徒然なるままに古い文献、資料および筆者の記憶をもとに接触分解に用いられるゼオライトの開発に関して記したが、不足している点、また間違いもあることと思うので、それらをご指摘いただければ幸甚に思う次第である。最後に、触媒化成工業株式会社発行の社史“創立十五年史”および“触媒化成三十年の歩み”を参考に本稿を作成したことについて同社に謝意を表する。

（元 触媒化成工業株式会社・西村陽一）

文 献

- 1) ゼオライト含有FCC全般に関する代表的文献として、P. B. Venuto and E. T. Habib, Jr., "Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts" Marcel Dekker, Inc. (1979); 増田立夫, 機能性ゼオライトの合成と応用, p.83, CMC出版 (1996); 触媒に用いられるゼオライトに関しては、西村陽一, ゼオライト, 15, 89(1998).
- 2) J. R. Bates, USP 2,283,172 (1942).
- 3) C. L. Thomas, ACS Symposium Series, 222, 241 (1983).
- 4) E. M. Gladrow and P. T. Parker, USP 2,971,9024 (1961).
- 5) C. J. Plank and E. J. Rosinski, USP 3,140,249 (1964).
- 6) C. J. Plank, E. J. Rosinski, and W. P. Hawthorne, IEC Prod. Res. & Dev., 3, p.165 (1964).
- 7) C. J. Plank, ACS Symposium Series, 222, 253 (1983).
- 8) 西村陽一, 触媒化成技報, 12[1], 3 (1995); 西村陽一, 触媒化成技報, 12[3], 3 (1995); 西村陽一, 触媒化成技報, 13[1], 3 (1996).
- 9) 西村陽一, 触媒, 35, 174 (1993).

《 レポート 》

国際天然ゼオライト学会『Zeolite'06』参加報告

INZA(International Natural Zeolite Association) Council Member

九州国際大学 経済学部 地学 岡本 真琴

4年に一度の行事となった国際天然ゼオライト学会主催国際会議が、去る7月16日から21日まで、アメリカ・ニューメキシコ州の中央部にある小さな町のSOCORROにて、NMT（ニューメキシコ工科大学）中心の組織委員会によって開催された。今回で第7回目の本学会は、『天然ゼオライト』を使うことがキーワードとなっており、八つのセッションから構成されていた。各セッションは、1人～数人の招待講演と組織委員会によって採択された、主に若い研究者中心の複数の口頭発表、及びそれ以外の参加者からなるポスター発表で構成されていた。これらは各分野のセッションごとに異なっている。

また、今年はIZAの一分野である『International Committee of Natural Zeolite (ICNZ)』から独立して、最初の国際会議であった。そのため、『By Law』が全員参加の総会に当たる『Business meeting』でほぼ満場一致で可決して発効した。また、試行期間であった前回からの4年間で、正式に就任していた学会長、副会長、評議員6名が自らの意志で卒業し

て、新たに役員選考（Nomination）小委員会で推薦された委員が現会長によって提案され、満場一致で採択された。地域別には、会長が前回（第6回会議）組織委員長であったギリシャのミサリデス教授、副会長にはイタリア・ナポリ大学アレサンドロ教授が、財務・会計には前回から引き続き現職であるゼオライト企業のチェルネフ氏が就任した。8人の評議員には、アメリカから3人と最も多く新人が就任して、他にメキシコ、キューバ、アルゼンチンと続き、前回からの継続委員でイギリスと日本（岡本）が承認された。

日本からの参加者は2名のみであった。東京大学名誉教授である湊秀雄先生と私（岡本）だけで、同じセッションである『Environmental Mineralogy』に参加し、湊先生は招待講演であり、私はポスター発表となった。今回の参加者総数は約150名であり、共著者数を入ると200名を超える規模の学会となり盛会であった。

日本人は、地元の大学院に研究留学している女性



筆者近影



歓迎会

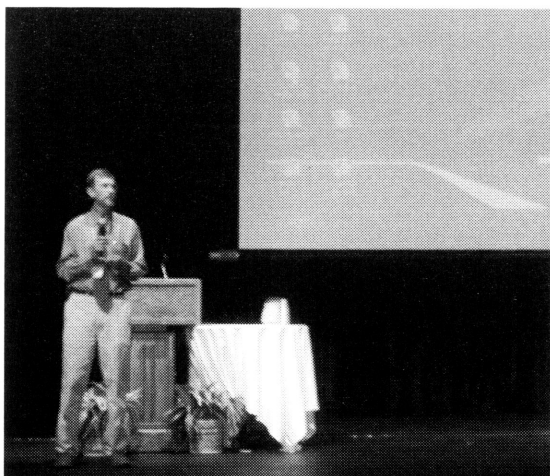
も参加されていたのを含めて3名であり、どちらにせよ少数だった。

今回の会議は、写真にもあるように、歓迎会から始まり、翌日には組織委員長であるNMT地質環境科学科主任教授の開会挨拶で各セッションが始まった。この大学の歴史は古く、近くの鉾山と共に栄えたので、創立200年を超えていると聞いた。学会3日目には、ちょうど中日だったので、1日巡検として4台のバスに参加者が分乗して出掛けた。天然のクリノタイライト (Clinoptilolite) 鉾山の露天掘りを見学した後は、近くの牧場でロデオを楽しみながら、昼食会が行われた。学会4日目の冒頭に、湊先生の招待講演があったが、この時既に新設した学

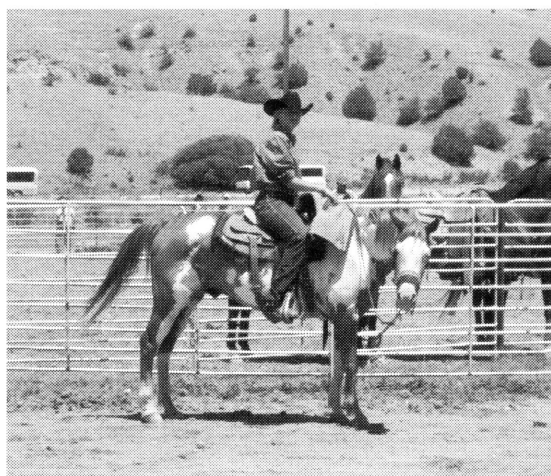
会賞であるF. Munpton 賞 (昨年に逝去されたアメリカの天然ゼオライト研究の第1人者であるF. Munptonの業績を称えて創設した、本学会の貢献者に送られる記念すべき賞) を受賞されることが内定していて、夜の懇親会では学内の休憩所で表彰式が開催された。この時、併せて若い大学院生やポストドク研究者の表彰も行われ、研究促進の意識も評価されていた。壁にある張り紙が発表した若手達の評価点である。

このようにして、あっという間に1週間の学会は盛会の内に幕を閉じたが、NMTの方々によって企画実施された有益な機会であった。

最後に、会議に参加した筆者の感想であるが、参



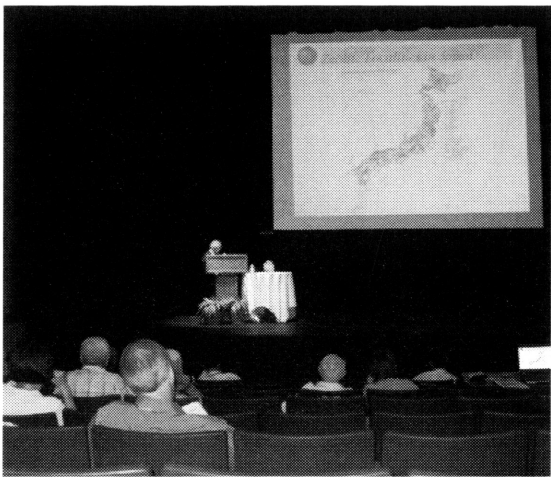
開会挨拶



1日巡検



大学構内



湊先生

加者の大部分が若い学生だったこともあるが、これからの学会を担う新しい息吹を感じた上に、ゼオライト研究の一分野である『天然ゼオライト』を有効活用する事の重要性を再認識させられた。また、目に見えない『ナノサイズ』を扱うには、シミュレーションは必要不可欠である。

今回は、2010年7月初旬頃、ブルガリアの首都ソフィアにて第8回天然ゼオライト国際会議が開催さ

れる予定であり、その2年前には次期組織委員会がホームページに詳細を公表する予定である。

今回興味や関心はあったけれど、発表申込の締切が過ぎていた等の諸事情で参加できなかった多くの会員にも、大変有益な機会が提供されるという国際会議であったと伝えたい。日本ゼオライト学会の会員からも積極的な参加を期待して、今回の報告を終える事にする。



懇親会



表彰式

ZMPC2006 プレシンポジウム「Tokyo Symposium on Nanoarchitecture of Porous Materials」参加報告

東大院工・大久保研究室 博士課程1年 剣持勇一

2006年7月29日、筆者の町内では夏祭りが開かれ隅田川では花火大会が開かれる暑い夏の日、六本木の国際文化会館にて Presymposium of ZMPC2006 が開かれました。最高気温32度、湿度70%、晴れ時々曇り、梅雨明けを翌日に控えた絶好の学会日和のなか、70名の参加者（外国から10名の参加、国内からの60名のうち学生が55名）が集まり、ホールは熱気に包まれていました。タイトル

は「Tokyo Symposium on Nanoarchitecture of Porous Materials」というもので、現在多孔体分野で活躍中の諸先生方の貴重な講演を拝聴できました。

早稲田大学の黒田一幸先生の開会の辞において、Victor Lin 先生が航空機トラブルにより今回のご講演が中止になった旨の残念な連絡がありました。

はじめに、産業技術総合研究所の遠藤明先生が、「Synthesis of Ordered Mesoporous Materials

through the Evaporation Induced Self Assembly Process」という題で、EISA プロセスによるメソポーラスシリカの合成についてご講演されました。筆者は、メソポーラスシリカ薄膜に関する研究をしているため、自分の研究にも直結する内容であり、大変興味深く聞くことができました。途中で、黒田先生などによる質問が入り、内容を深く理解して有意義なディスカッションをしようという Presymposium の精神を色濃く感じました。

続いては、米国の Purdue 大学の Hugh Hillhouse 先生が、「Understanding the Structure of Mesoporous Films Using Grazing-Angle-of-Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS)」という題で、講演されました。X線散乱についての理解が不十分な筆者にとっては、ついていくのが大変な講演でしたが、GISAXS がメソポーラスシリカ薄膜の解析に非常に有効であることがわかりました。

さらに、台湾の清華大学の Chia-Min Yang 先生が、「Structural modulation of triblock copolymer templated silica mesophases by post treatments and interfacial modification」と題して、SBA-15 などのメソポーラスシリカのメソ孔とマイクロ孔の利用についての講演をされました。界面活性剤の除去方法を変えることや、除去後の Post 処理により、メソポーラスシリカのマイクロ孔やメソ孔の形状をある程度変化できることが示されました。

1 時近くになり、昼休みとなり、同じ研究室の仲間と六本木ヒルズまで昼ごはんを食べに行きました。初六本木ヒルズに浮かれる筆者。「ヒルズでご飯食べるなんて、ヒルズ族みたいだね。」後輩曰く「そんなこともないと思います。」…わかっています。

午後の最初は、東京大学の小倉 賢先生が、「Nano-combination of zeolites and mesoporous materials through aluminosilicate building units」と題して、メソ孔とマイクロ孔の両方を持つ物質の合成につい

ての一連の研究成果を講演され、最後にレゴ合成の夢を語られました。

続いて、男の子が生まれたばかりの物質・材料研究機構の Ajayan Vinu 先生が「Development of Novel Mesoporous Materials and their Applications to Biomolecule Adsorption」と題して、メソポーラス CN や BN についての講演をされました。メソポーラス CN や BN の合成方法から、その生体分子固定への応用まで説明していただきました。

最後は、米国のカリフォルニア大学の Yushan Yan 先生により、「Pure-Silica-Zeolite Low-Dielectric-Constant Films: Past, Present, and the Future」と題して、ゼオライト薄膜に関する一連の研究についての講演がありました。メソポーラスシリカ薄膜が Low-k 膜への応用が期待されていることは知っていましたが、それ以上の特性をゼオライトフィルムが秘めているとは知りませんでした。企業との共同研究が始まっていることから実用化が間近である印象を受けました。

講演終了後、懇親会が開かれました。ここでの公用語はもちろん英語でした。懇親会には学生の姿が数えるほどしかおらず、先生方と直接話ができる貴重な機会なので、ほかの学生ももっと参加して欲しいと思いました。結局、メインディッシュのディスカッションとトークで皆さんお腹いっぱいになってしまったようで、サイドディッシュである料理が大量に余ってしまったのが少々もったいなかったです。

Presymposium は「See you, Yonago.」を合言葉に終了しました。今回の Presymposium において、最近の多孔体分野のトピックをまとめて聞くことができ、非常に濃密な時間をすごすことができました。このような貴重な場を設けてくださった、講師の先生方、ホスト役の黒田先生をはじめとする関係者の方々に心より感謝申し上げます。

ZMPC2006 参加報告

大陽日酸 (株) 山梨研究所 藤江和彦

ZMPC2006が7月30日～8月2日の4日間、鳥取県米子市の米子コンベンションセンタービッグシップで行われた。JR米子駅からほど近い会場は、ビッグシップの名が示すとおり、船と波止場をモチーフとしており、メイン会場(Hall-A)が船の胴体、船首がHall-C、波止場の一階が受付、二階がHall-Bになっていた。各会場とも木を曲線的にうまく用いており、ぬくもりを感じる雰囲気の良い会議場だった。

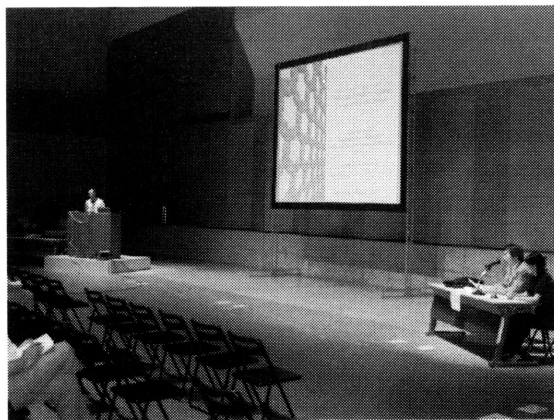
講演は初日夕刻からのCorma教授による講演を初めとして、5件のPlenary講演が行われた。また、二日目からはオーラルセッションの中に14件ものKeynote講演が行われた。Keynote講演は3会場に別れて行われたが、全て時間をずらして設定されていたためKeynote講演のはしごをする出席者も多かったようである。ポスター発表は二日目と三日目の昼食後に行われた。発表件数が多かった事もあり、会場がメイン会場・船体後部・船体左舷・波止場1・2階に分散し見て回るのが忙しかったが、興味深い発表が多数あり有意義な時間をすごすことが出来た。今回とりわけ特徴的だった点は、アジアや中南米からの発表者が多数見受けられた事であり、その発表レベルが高いことにも驚かされた。

具体的な講演の内容は講演要旨集やCD-ROMに記載されているので、ここではその他の各イベントに関して紹介する。二日目の夕方はZMPC史上初(!)のエキスカージンに参加した。行き先は牡丹で有名な由志園。遠足という名に相応しく、観光バス4台を連ね、鳥取県から県境の江島大橋(高さ45m)を渡って島根県に入り、中海に浮かぶ朝鮮人参で有名な大根島に一時間ほどで到着した。日本人の参加者は2割程度と少なく、多くは外国からの参加者になった。自分の乗ったバスでは、バスガイドさんが一生懸命日本語でガイドを試みたが、かわいそうにほとんど通じてなかった。英語が出来ない自分が恥を忍んで、通訳をすべきだったかと少し後悔もした。

目的地の由志園では温度調節をした“牡丹の館”で色とりどりに咲く大輪の牡丹を楽しむことが出来た。一年中牡丹を楽しんでもらうため苦勞をしているようである。由志園は牡丹だけでなく、お庭もすばらしく、細長く配置された池を中心に、日本庭園や枯山水が絶妙に配置されていた。この景色に外国人の方だけでなく日本人にも絶好の記念撮影タイムとなった。料理も松江藩七代藩主不味公(おまいこ



米子コンベンションセンター「ビッグシップ」



メイン会場でのYaghi教授によるPlenary講演
(司会は大久保教授)

う) 由来とも言われる“しぐれご飯”が絶品であり、またどじょうすくいをはじめとする地元古典芸能の披露には拍手喝さいであった。

三日目の夜には、米子ワシントンホテルプラザでバンケットが行われた。元外交官の米子市長による流暢な歓迎の挨拶等につき、Hoelderich教授の乾杯の音頭でバンケットがスタートした。料理は和洋中華を取り混ぜ30種以上が食べ切れないほど並べられた。そのうえ、蕎麦、蟹のてんぷら、などの実演料理が目と耳と鼻とお腹を満たしてくれた。海老の鉄板焼きを食せなかったのが今もって心残りでもある。アルコールもビールやワインだけでなく、地元吟醸酒が10種類以上揃い、飲み比べをした外国人の方にも好評であった。食事が一段落したところで、奥村先生の知り合いのプロバイオリン奏者による生演奏が華やいだ雰囲気をさらに盛り上げ、その後には会場の外にテーブルに乗り切らないほどのケーキとアイスクリームが用意されていた。国内外を含め数度バンケットに出たが、これだけ豪勢なものは初めだった。

以上のように、今回のZMPCでも、各講演に刺激を受け、また各イベントを満喫することが出来た。企業の人間にとって、海外の国際学会に参加する事は、日程的にも金銭的に会社側から許可を得る事は大変である。そのため、日本国内で3年に一度ゼオ



由志園で和食と古典芸能に興じる参加者

ライトの国際学会を開催していただく事は、世界の著名な研究者やその研究内容を理解したり、ゼオライト研究の現在の方向性を知ることが出来たりし、大変有意義である。次回は2009年に東京で行われる方向との事で、だいぶ気は早いが今から期待したい。

最後に、ホスピタリーにあふれ、素晴らしい学会運営をされた、鳥取大学丹羽先生、片田先生、研究室のメンバーならびに島根大学岡本研究室のメンバーに感謝します。

“ISDAM-2006”を終えて

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 森 浩亮

2006年8月4日に、International Symposium on Design of Advanced Materials Using Nano Space (ISDAM 2006) がゼオライト学会主催のもと、大阪大学の山下弘巳先生のお世話で、吹田キャンパス 銀杏会館にて開催されました。本会は、7月30日から8月2日にわたって米子のBIG SHIPで行われた、International Symposium on Design of Zeolite and Microporous Crystals (ZMPC 2006) のポストシンポジウムで、先生方による最先端の研究についての

ご講演や、学生間の活発な討論を通じた新たな人的交流も期待して企画されました。私も世話人の一人として運営に携わらせて頂きましたので、その紹介をいたします。

海外からの招待講演者の先生方は皆ZMPC 2006に参加されているため、閉会翌日の3日に米子からバスで移動していただきました。その途中、播磨の大型放射光施設 (SPring-8) に立ち寄り、実験ホール、および放射光普及棟の見学を行いました。放射

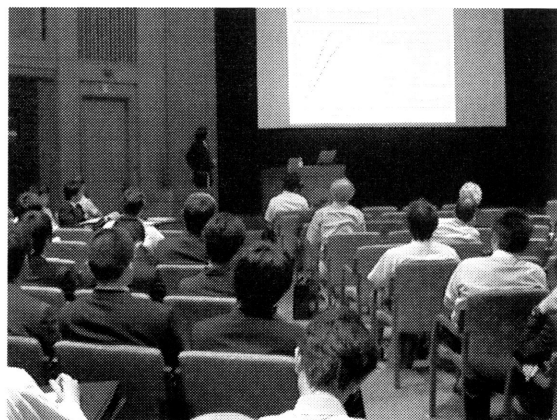
光普及棟には、放射光関連の装置の模型、実験装置のほか、体験型の展示物や研究成果パネルなどが展示されています。その後、姫路城観光を経て大阪へ移動しました。この日はとても暑かったのですが、やはり世界遺産の姫路城は海外の先生方も非常に興味があったようで、天守閣に登りきった際には、とても清々しい表情をされていました。

本シンポジウムの参加者は、日本、イタリア、チェコ、イギリス、オランダ、韓国などから100名以上あり、触媒研究の第一線で活躍されている先生方から、Plenary Lecture 1講演 (Professor Jiří ČEJKA: J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech), Keynote Lecture 12講演、および若手研究者、学生中心のポスター発表が約80件行われました。ナノ空間を利用した先進材料の設計、および触媒・光触媒への応用を中心に御講演頂き、個人的にも参考にな

ることも多かったです。ポスター発表では上記内容に加え、固体材料・ナノ界面に関する研究など多岐に渡っておりました。また発表者は修士課程の学生が中心だったのですが、早い時期に英語発表の経験と意見交換の場を提供でき、貴重な経験になったと思っております。

京都大学田中庸裕先生の最後のご挨拶のように、来年以降も、今回とは少し形式が変わると思いますが、関西の学生が広く集えて交流が持てる会を継続して企画していく予定にしています。どうか、そちらもご考慮頂きますようお願いいたします。

最後に、講演を引き受け下さった先生方、参加いただいた学生の皆様、それからシンポジウムの企画・運営に多大なご協力をいただきました組織委員の方々に謝意を表します。



講演風景



講演頂いた先生方



ポスター発表風景



参加者集合写真

“IMMS2006” 参加レポート

大阪府立大学大学院工学研究科 物質・化学系専攻 松岡雅也

The 5th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS2006) が、2006 年8月4日から8月7日までの4日間、中国・上海のFudan 大学で行われた。会場は、Fudan 大学創立100周年記念として昨年に建設された真新しいGuanghua Tower（写真：高さ142 m）で行われた。Guanghua Towerは、大理石張りのイベントホールと400名の大会議場を有しており、高層ビル群の建設ラッシュに沸く上海を象徴するような学会会場であった。

会議は、Prof. D. Zhao (Fudan 大学) がChair, Prof. S. Qiu (Jilin 大学) がCo-Chairを務められ、33に上る国・地域から397名（一般219名・学生178名）が会議に参加した。日本からの黒田先生（早稲田大学）の講演を含む5件のPlenary講演がなされ、この他、全体で7件のKeynote講演、43件の口頭発表、420件のポスター発表がなされた。発表内容は、規則性メソポーラス薄膜やキラルメソポーラス物質の創製、有機・無機ハイブリッド化の試み、メソポーラス物質への不斉触媒活性点の導入など非常に多岐にわたっており、学際領域を含め、この分野における急速な発展が実感できた。また、シリカナノチューブを用いて構築した電界効果トランジスタ (MOSo/FETs) を利用し

たDNA単分子の検出 (Prof. P. Yang, California Univ.) やメソポーラス材料の止血剤・抗菌剤への応用 (Prof. G. D. Stucky, California Univ.) など、生化学分野へのメソポーラス物質の応用研究が多数見られたことも印象的であった。

学会3日目のバンケットは、上海のシンボルであるOriental Pearl Tower直下のHai-Ou-Fang レストランで行われた。豪華な中華料理を前に、中国の伝統雑技やBeijing Operaを楽しみながら、海外研究者との懇親を深める良い機会となった。IMMA Awardには、Prof. T. J. Pinnavaia (Michigan State Univ.) が選ばれ、バンケット時に表彰された。同時に、次期IMMAのpresidentとして黒田先生、vice presidentとしてProf. M. Fröba (Justus-Liebig-University Gießen) が選出されたとの報告がなされた。バンケットの後は、クルージングでHuangpu Riverから美しい上海の夜景を堪能でき、夜遅くまで楽しい時間をすごすことが出来た。

発展著しい進取の気風あふれる上海の地で、メソポーラス物質に関する最先端の研究に多数触れることができたことは、貴重な経験となり、非常によい勉強となった。今後の研究に、この経験を是非役立てたいと考えている。次回 The 6th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS2008) は、2008年9月にベルギーのHouffalize Holiday Villageで開催の予定である。



学会会場のGuanghua Tower (Fudan 大学)



Hai-Ou-Fangでのバンケットの様子

お知らせ

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、下記要領にてタワーホール船堀で開催いたします。

今回は特別講演講師として、ゼオライト合成研究における第一人者で最近も国内三例目となる新規骨格ゼオライトを創製された板橋慶治先生と、近年大変に注目されている金属イオンと有機配位子から成る自己組織化ナノ空間材料創製の先駆けである藤田 誠先生を招聘しております。

多方面から注目を集めている多孔質材料の、最前線の研究成果の報告の場として、充実した研究発表と活発な討論の場とすべく、奮ってご参加ください。

主 催：ゼオライト学会

共 催（順不同）：化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会、日本吸着学会、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

会 期：2006年12月5日（火）～12月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）[交通] 地下鉄都営新宿線船堀駅北口正面。会場までの地図やアクセス手段について詳細は<http://www.towerhall.jp/>をご覧ください。

特別講演（12月5日16:00から）：

板橋慶治博士（東ソー）「私が学んだゼオライトの化学（仮題）」

藤田 誠教授（東京大学）「分子性ゼオライトの自己組織化構築と機能設計（仮題）」

発表形式：PCによるプロジェクター発表のみ。

発表使用機器：会場備え付けの液晶プロジェクターをご利用ください。PCは各自ご用意ください。1日目の午前中にご講演の方は当日の9時から、それ以外の時間帯にご講演の方は適宜休憩時間に、各会場にて必ず試写を行って下さい。データ損傷等による発表不可能な事態には、主催者側では一切の責任を負いかねますので、発表者ご自身で充分ご留意くださいますようお願い申し上げます。

予稿原稿締切：11月1日（水）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）送付先：zeolite@cc.tuat.ac.jp

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

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）。

問い合わせ先：窪田好浩（横浜国立大学大学院工学研究院）

TEL. 045-339-3926 or 3941, FAX. 045-339-3941, E-mail: kubota@ynu.ac.jp

プログラム
第一日目 12月5日 (火)

午前の部

A会場	B会場	C会場
<p>(10:00～)</p> <p>A1 無電解析出法による高規則性NiCoFeメソ構造体の合成 (早大理工^A・早大材研^B・CREST, JST^C) ○小松正樹^A・山内悠輔^A・黒田一幸^{A,B,C}</p> <p>A2 層状ペロブスカイト型化合物から合成したメソ構造体のNb周りの局所構造変化 (秋田大理工^A・産総研^B) ○小笠原正剛^A・阿部康輔^A・白井誠之^B・加藤純雄^A・中田真^A</p> <p>A3 総 液晶テンプレートを用いたメソポーラス金属の合成と構造 (早大理工^A・早大材研^B・CREST, JST^C) ○山内悠輔^A・黒田一幸^{A,B,C}</p>	<p>(10:00～)</p> <p>B1 白金担持規則性多孔体カーボンの調製、キヤラクタリゼーションおよび触媒特性 (横国大院工^A・東工大資源研^B) ○金原規之^A・辰巳敬^B・窪田好浩^A</p> <p>B2 層状ニオブ酸塩K₄Nb₆O₁₇とTiO₂のナノコンポジットの調製とフェノール類の光分解 (東農工大院BASE) ○魏慶明・中戸晃之</p> <p>B3 FeドープTi-MCM41の合成及び光触媒活性 (産総研) ○魯保旺・相澤麻美・王正明・羽鳥浩章</p>	<p>(10:00～)</p> <p>C1 Zn-Fe系層状複水酸化物の有害イオン吸着特性 (早大理工) ○本郷照久・家村武志・山崎淳司</p> <p>C2 銀イオン交換ゼオライト上へのチオールの吸着と反応 (成蹊大理工^A・名大院工^B) ○里川重夫^A・大貫琢郎^A・小島紀徳^A・清水研一^B・小林延光^B・薩摩篤^B</p> <p>C3 固体NMRによるIRMOF-1に吸着したシクロヘキサン分子の動的挙動に関する研究 (阪大院理^A・阪大博物館^B) ○黒川健二・上田貴洋・宮久保圭祐・江口太郎</p>

休憩 (10分)

A会場	B会場	C会場
<p>(11:20～)</p> <p>A4 噴霧乾燥法による金属ドーブメソポラスシリカの合成 (産総研) ○遠藤 明・稲木由紀・藤崎里子・原田敦弘・中岩勝・大森隆夫</p> <p>A5 メソポラスシリカ/カーボンコンボジットの構造解析と吸着特性 (東大院工^A・東工大資源研^B) ○瀬尾 静^A・横井俊之^B・大久保達也^A</p> <p>A6 DGC法を用いたSBA-15からのゼオライト-メソ多孔体コンボジット合成 (東大院工^A・東大生研^B) ○瀧澤健介^A・小倉 賢^B</p>	<p>(11:10～)</p> <p>B4 大孔径$1a-3d$メソポラスシリカの合成・修飾と触媒特性 (横国大院工^A・東工大資源研^B) ○小野 敦史^A・金 春実^A・辰巳 敬^B・窪田好浩^A</p> <p>B5 BEAゼオライトとナノ酸化物複合ナノポーラス系Rh触媒によるN_2Oの分解 (北九州市大工環工) 峯原 伸二・○伊藤 亨亮・重藤真美・ジャンフイ・浅岡佐知夫</p> <p>B6 スルホン化したメソポラス有機シリカの赤外分光法による評価 (豊田中研^A・東工大資源研^B・東大院工^C) ○中島清隆^A・野村淳子^B・堂免一成^C・辰巳 敬^B・稲垣伸二^A</p>	<p>(11:10～)</p> <p>C4 室温でのN_2とCuMFI中のCu^{+}との強い相互作用の解析 (岡山大院自然^A・岡山大理^B) ○杉山博行^A・板谷篤司^B・田中大士^A・黒田泰重^A・長尾 真彦^A</p> <p>C5 ゼオライトへの超臨界気体の高压吸着特性 (豊橋技科大工) ○水野茂樹・山本和正・松本明彦</p> <p>C6 陽イオン交換FAUの窒素およびN_2O吸着挙動 (大陽日酸^A・静岡理工科大^B) ○藤江和彦^A・山崎誠志^B</p>

午後の部

A会場	B会場	C会場
<p>(13:20～)</p> <p>A7 規則的に配列した球状シリカナノ粒子の合成 (東工大資源研^A・東大院工^B・横国大院工^C・ストックホルム大^D) ○横井俊之^A・岩間真理絵^B・渡邊亮太^A・窪田好浩^C・大久保達也^B・阪本康弘^D・寺崎治^D・辰巳敬^A</p> <p>A8 A Rapid Mass Production Synthetic Process of Highly Ordered Nanometer Sized Mesoporous Silica using a Combination of Acid-Base and Evaporation Approach (太陽化学ナノファウンクシヨン事業部) ○Mahendra. P. Kapoor・Wataru Fujii・Masaaki Yanagi・Yuuki Kasama・Hironobu Nanbu・Lekh R. Juneja</p> <p>A9 アミノ酸系界面活性剤を用いるメソポーラスシリカの合成とその構造制御 (横国大院工^A・東工大資源研^B) ○佐藤周作^A・荒陽一郎^A・横井俊之^B・窪田好浩^A・辰巳敬^A</p>	<p>(13:20～)</p> <p>B7 赤外分光法を用いたゼオライト上におけるアルコキシシドの反応性に関する研究 (東工大) ○西岡大輔・Lee Byongjin・寺村謙太郎・久保田純・野村淳子・堂免一成</p> <p>B8 アンモニニアIRMS-TPD法によるSAPOの酸性質測定 (鳥取大) 加藤剛・○鈴木克生・青柳由香理・片田直伸・丹羽幹</p> <p>B9 X型ゼオライト細孔への異種機能性金属錯体の固定化と触媒活性 (名工大院工^A・シナネゼオミツク^B) ○山本徹^A・大畑奈弓^A・北村英樹^B・船橋靖博^A・小澤智宏^A・増田秀樹^A</p>	<p>(13:20～)</p> <p>C7 CuMFI上での室温でのH₂吸着と活性化 (岡山大院自) ○篠木春花・板谷篤司・森俊謙・黒田泰重・長尾真彦</p> <p>C8 強力X線回折によるA型ゼオライトの非晶質化に伴う構造変化の解析 (横国大院環^A・SPing-8^B) ○脇原徹^A・小原真司^B・多々見純一^A・米屋勝利^A・目黒竹司^A</p> <p>C9 層状ケイ酸塩への有機金属種の規則的な固定化 (早大理工^A・CREST, JST^B・早大材研^C) ○望月大^A・黒田一幸^{ABC}</p>

休憩 (10分)

A会場	B会場	C会場
<p>(14:40～)</p> <p>A10 シロキサン系両親媒性分子の自己組織化によるシリカ多孔体の合成 (CREST, JST^A・早大材研^B・早大理工^C) ○下嶋 敦^{AB}・黒田 一幸^{ABC}</p> <p>A11 $O_3P-C_6H_4-SiO_3$骨格を有する無機-有機ハイブリットメソ構造体の合成 (東農工大院工)○大津理人・山崎 務・鈴木 健之・前田和之</p> <p>A12 スルホン化メソポーラスエテニレンシリカの合成と構造 (豊田中研) マニカム サシダラン・○藤田 悟・後藤康友・稲垣伸二</p> <p>A13 フェニルシリル基を骨格に含むアルミノホスフェートの合成 (東農工大院工)○原口紗羅・柳瀬哲也・水戸裕治・鈴木健之・山崎 務・前田和之</p>	<p>(14:30～)</p> <p>B10 塩基性ゼオライトを用いたブレコセンIの合成 (秋田大工資)○成田廣大・高橋 孝・佐藤 寛次・山城 崇・野村正幸・小笠原正剛・加藤 純雄・中田真一</p> <p>B11 CIT-1のポスト処理条件と触媒特性 (横国大院工^A・東工大資源研^B)○土屋 雄作^A・辰巳敬^B・窪田好浩^A</p> <p>B12 プロトン交換ゼオライトによるエチレンからの選択的プロピレン合成 (東工大総理工)○柴田恭典・及川 博・村井 一仁・稲津晃司・馬場俊秀</p> <p>B13 銀イオン交換ゼオライトを用いたtrans-シナモイル誘導体からの-cis-ケイ皮酸類の合成 (秋田大工資)○高橋 孝・佐藤寛次・成田 廣大・吉田亮次・山城 崇・野村正幸・加藤 純雄・小笠原正剛・中田真一</p>	<p>(14:30～)</p> <p>C10 総 層状珪酸塩ilenteを用いたゼオライト化 (広大院工^A・産総研^B・北陸先端大材料^C) ○近江靖則^A・池田拓史^B・竹岡岳志^C・高木 佳織^A・横山敏郎^B・花岡隆昌^B・佐野庸治^A</p> <p>C11 固相反応による新規層状珪酸塩LS-3およびPLS4の合成と構造 (産総研)○池田卓史・茅森俊介・水上 富士夫</p> <p>C12 層状シリケートPLS-1の層間シリル化による新規ハイシリカゼオライトの調製 (東工大資源研^A・JST^B・横国大院工^C) ○稲垣怜史^{AB}・窪田好浩^C・辰巳敬^A</p> <p>C13 層状珪酸塩の高温酸処理による効果 (産総研^A・広大院工^B)○池田卓史^A・茅森 俊介^A・近江靖則^B・水上富士夫^A・佐野庸治^B</p>
<p>(16:10～)</p> <p>特別講演1 板橋慶治 (東ソー)「私が学んだゼオライトの化学 (仮題)」</p>		
<p>(17:10～)</p> <p>特別講演2 藤田 誠 (東大院工)「分子性ゼオライトの自己組織化構築と機能設計 (仮題)」</p>		
<p>(18:10～)</p> <p>懇親会</p>		

第二日目 12月6日 (水)

午前の部

A会場	B会場	C会場
<p>(9:30～)</p> <p>A14 Fe含有メソポーラスシリカからのFe-Beta合成 (東大院工^A・東大生研^B) ○渡部景一郎^A・小倉賢^B</p> <p>A15 鉄含有ANAの合成における熟成効果 (東邦大理) ○鈴木秀律・甲本和子</p> <p>A16 チタノシリケートの結晶化メカニズムの解明と新規合成法の開発 (東大院工^A・東工大資源研^B) ○田村昌彦^A・横井俊之^B・大久保達也^A</p> <p>A17 Mg²⁺を用いたフェリエライトの合成 (防衛大応化) ○神谷奈津美・中田優貴・西安二・横森慶信</p>	<p>(9:30～)</p> <p>B14 モルデナイト膜による水蒸気の選択的透過機構 (早大理工^A・早大理工総研^B) 澤村健一^A・○白井 努^A・高田光子^A・関根 泰^A・菊地 英一^{AB}・松方正彦^{AB}</p> <p>B15 MER膜の組成による耐酸性及び浸透酸化性能の比較 (産総研^A・日大工^B) ○長瀬多加子^A・根本 雄太^B・木村賢司^B・西出利一^B・長谷川 泰久^A・清住嘉道^A</p> <p>B16 水熱種付け法を用いたモノリス支持体上へのシリカライト膜の合成 (日本ガイシ) ○鈴木憲次・中村真二・富田 俊弘・吉田修一</p> <p>B17 PH膜の合成と浸透酸化特性－膜の後処理の影響－ (産総研^A・日大工^B) ○清住嘉道^A・根本 雄太^B・木村賢司^B・西出利一^B・長谷川 泰久^A・長瀬多加子^A・井上朋也^A</p>	<p>(9:30～)</p> <p>C14 メソポーラスピフェニレンシリカの蛍光特性 (豊田中研) ○後藤康友・大谷修・岡本 健太郎・猪飼正道・山中健一・稲垣伸二</p> <p>C15 一部H化したNa-Aゼオライトの誘電特性とイオンの挙動 (豊橋技科大) 酒井雄也・○大串達夫</p> <p>C16 MCM-41のメソ細孔内の二酸化マンガンナノ結晶の構造と磁気物性の関係 (静岡理工科大^A・東北大^B) ○山崎誠志^A・伊藤允孝^A・吉良弘^B・田村秀和^B・村上洋一^B</p> <p>C17 金属を担持したゼオライトを用いたの抗菌効果の検討 (東邦大理) ○市川真梨恵・戎野棟一・甲本 和子</p>

休憩 (10分)

A会場	B会場	C会場
<p>(11:00～)</p> <p>A18 アダマンタン誘導体を構造規定剤としたゼオライトの合成 (横国大院工^A・東工大資源研^B) ○日出真由美^A・大沼良介^A・朱慶軍^B・稲垣怜史^B・横井俊之^B・野村淳子^B・窪田好浩^A・辰巳敬^B</p> <p>A19 有機SDAフリーゾーダライトナノクリスタルの合成 (東大工^A・東大院工^B) ○木村理一郎^A・両角一真^B・範偉^B・大久保達也^B</p> <p>A20 TPAOHを用いたZSM-5合成におけるアルカリ金属塩の影響 (防衛大応化) ○西 宏二・平井雄治・帆足拓朗・神谷奈津美・横森慶信</p>	<p>(11:00～)</p> <p>B18 DDR型ゼオライト膜の気体透過特性 (長岡技科大院) ○阿部隼人・芥川 至・桜井聡一郎・姫野修司・富田俊弘・鈴木憲次・谷島健二・中山邦雄・吉田修一</p> <p>B19 ZSM-5膜によるメタノール/水蒸気/水素混合系からのメタノール・水蒸気選択的透過機構 (早大理工^A・早大理工総研^B) 澤村健一^A・○泉 輝明^A・高田光子^A・関根 泰^A・菊地英一^{AB}・松方正彦^{AB}</p> <p>B20 ムライト支持体上シリカライト-1膜におけるAlのマイグレーションの影響およびシリカ中間層による抑制効果 (日大工^A・産総研^B) ○木村賢司^A・西出利一^A・長谷川泰久^B・長瀬多加子^B・清住嘉道^B</p>	<p>(11:00～)</p> <p>C18 HZSM-5の脱双晶化 (防衛大応化) 矢野翠・松尾浩人・神谷奈津美・西 宏二・○横森慶信</p> <p>C19 アゾベンゼン修飾によるメゾ多孔体の細孔径の可変性 (東工大資源研) ○荻野宏美・田中敏弘・岩本正和</p> <p>C20 置換反応をプローブにした修飾メソポーラスシリカ上の官能基間距離評価の試み (横国大院環^A・横国大院工^B) ○宮島知久^A・吉武英昭^B</p>

午後の部

A会場	B会場	C会場
<p>(13:00～)</p> <p>A21 アルカリ金属フリー-AI-BEA*ゼオライトの合成 (東大院工) ○Watcharop Chaikititilip・田村昌彦・横井俊之・大久保達也</p> <p>A22 MCM-68類似の新規マイクロポーラス結晶の合成とポスト処理 (横国大院工^A・産総研^B・東工大資源研^C) ○小山啓人^A・池田卓史^B・辰巳敬^C・窪田好浩^A</p> <p>A23 <i>In situ</i> SAXS/WAXSによるLTA結晶化過程の観察とモデル化 (東大院工^A・University of Delaware^B・The Royal Institution of GB^C) ○範偉^A・小倉賢^A・J. D. Rimer^B・D. G. Vlachos^B・S. Gopinathan^C・大久保達也^A</p> <p>A24 水熱ホットプレス法によって作製されたFAU多結晶体の緻密化過程の解析 (ファインセラミックスセンター^A・大阪府大^B・大阪府工専^C) ○佐々木優吉^A・田中久美子^A・中平敦^B・竹添真一^B・山崎友紀^C</p>	<p>(13:00～)</p> <p>B21 総論 FTIR-ATR, GIXRD, X線吸収分析及びFIB-TEMによる管状A型ゼオライト膜の微細構造と水/エタノール分離機構の評価法の開発 (物産ナノテク研) ○京谷智裕・角井園子・下妻直人</p> <p>B22 MSU-H/陽極酸化アルミナコンポジット膜の合成 (東農工大院工) 一瀬勝也・○相京輝洋・山崎務・鈴木健之・前田和之</p> <p>B23 シングルサイト光触媒を含有したメソポーラスシリカ薄膜の表面超親水性 (阪大院工^A・阪大院基礎工^B) ○山下弘巳^A・島田真^A・西尾真一郎^A・今岡禎晴^A・森浩亮^A・大道徹太郎^A・片山巖^A・西山憲和^B</p> <p>B24 低誘電率膜、低屈折率膜の開発を目的としたメソポーラスシリカ薄膜の合成 (阪大院基工^A・関西大工^B・三菱化学科学技術研究センター^C) ○丸尾鷹則^A・田中俊輔^B・西山憲和^A・江頭靖幸^A・上山惟一^A・元田兼一郎^C・船山勝矢^C</p>	

休憩 (10分)

A会場	B会場	C会場
<p>(14:30～)</p> <p>A25 BEAゼオライトの合成条件の速度論的検討 (北九州市大國環工) ○ジヤンフイ・伊藤 亨亮・浅岡佐知夫</p> <p>A26 前駆体ゼオライトAからの$\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$系におけるセルシアンの生成過程 (栃木県産業技術センター^A・龍谷大理工^B) ○松本泰治^A・加藤 栄^A・後藤義昭^B</p>	<p>(14:40～)</p> <p>B25 疎水性有機物の添加による3次元メソポーラスシリカ薄膜の製膜 (東大院工^A・PRESTO, JST^B・JFCC^C・Purdue Univ.^D) ○大久保達也^{A,B}・Sajo P. Nail^{A,B}・横井俊之^A・範 偉^A・吉川 泉^A・福岡 歩^A・佐々木 優吉^C・Ta-Chen Wei^D・Hugh W. Hillhouse^D</p> <p>B26 トリブロッック共重合体存在下でのメソポーラスフォスフォン酸アルミニウム薄膜の合成 (産総研) ○木村辰雄・加藤一実</p> <p>B27 メソポーラスリン酸シリケート薄膜の蒸気合成とプロトン伝導性 (阪大院基工) ○西山ゆうこ・越智健太郎・西山憲和・江頭清幸・上山惟一</p>	

お知らせ

第42回触媒フォーラム —規則性多孔体と環境触媒—

主 催：触媒学会
協 賛：ゼオライト学会 ほか
会 期：2006年10月24日（火）
会 場：産業技術総合研究所
ホームページ：http://www.shokubai.org/

膜学実験法「人工膜編」講習会

主 催：日本膜学会
協 賛：ゼオライト学会 ほか
日 時：第1日目 11月9日（木）10:30～17:30
第2日目 11月10日（金）9:20～17:00
会 場：東京理科大学 森戸記念館 会議室
〒162-0825 東京都新宿区神楽坂4-2-2（JR 中央線「飯田橋」駅下車、徒歩約15分。毘沙門天向い側通路奥（http://www.sut.ac.jp/info/access/kagcamp.htmlを参照ください）
参加費（テキスト代含む）：日本膜学会会員・協賛団体会員 32,000円／非会員 44,000円／学生 8,000円
テキスト：日本膜学会編膜学実験法「人工膜編」CD版（膜透過の分子シミュレーションソフトウェア付属）
注意事項：本講習会のテキストは、CDで配布いたします。また、会場にて分子シミュレーションの実習を行います。各自、ノートパソコン（Windows、CDドライブ付）をご持参ください。

なお、初めての方でもその場で分子シミュレーションソフトが操作できるように、実習アシスタントが参加する予定です。

定 員：60名
申込先：日本膜学会事務局
〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702
TEL.&FAX. 03-3815-2818
E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp

膜シンポジウム2006

主 催：日本膜学会
協 賛：ゼオライト学会 ほか
会 期：2006年11月21日（火）、22日（水）
会 場：京大会館101号室（〒606-8501 京都市左京区吉田河原町15-9）
参加費：主催・協賛学会員 6,000円（当日7,000円）、非会員 9,000円（当日10,000円）、学生 3,000円、法人（5名まで参加可）25,000円
懇親会：11月21日18時30分より京大会館特別室にて。会費 5,000円（当日 6,000円）
参加申込：E-mailで① 氏名、② 所属、③ 連絡先、④ 懇親会参加の有無を明記の上、下記メールアドレスまでお申し込み下さい。なお、準備の都合上、シンポジウム、懇親会ともできるだけ事前申し込み下さいますようお願い致します。事前申し込みの締め切りは11月6日（月）です。参加費、懇親会費は郵便振替用紙（口座番号「00140-9-705802」）加入者名「膜シンポジウム2006」でお支払い下さい。
申込・問合先：日本膜学会事務局膜シンポジウム2006係 担当・木下
〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702
TEL.&FAX. 03-3815-2818
E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成18年8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. ズードケミー触媒 (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

私にとって初めての学会発表は、第4回ゼオライト研究発表会での口頭発表でした。この1回の発表のあと2004年までの15年間、ゼオライト研究発表会から離れていましたが、暫く振りの発表がきっかけで昨年度から編集委員を拝命しました。久しぶりに第4回の予稿集を見ると、手書きの原稿や図があり時代を感じます。約半数の講演は触媒研究の発表でしたが、昨年の第21回ゼオライト研究発表会では触媒研究の割合は減少しています。一方、合成に関する研究が大幅に増加し、また、新たにメソ多孔体の研究が加わり、研究内容の構成が大きく変化しています。発表件数も55件から112件へと2倍に増加しており、ゼオライト学会の規模が大きくなっていることがわかります。過去15年間での大きな変化・発展をみると、学会員の一人として、これから先15年でどの方向にゼオライト学会を発展させていくのか、いきたいのか、改めて考えさせられました。皆さまはどのようにお考えでしょうか。

(M. O.)

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.3 平成18年9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