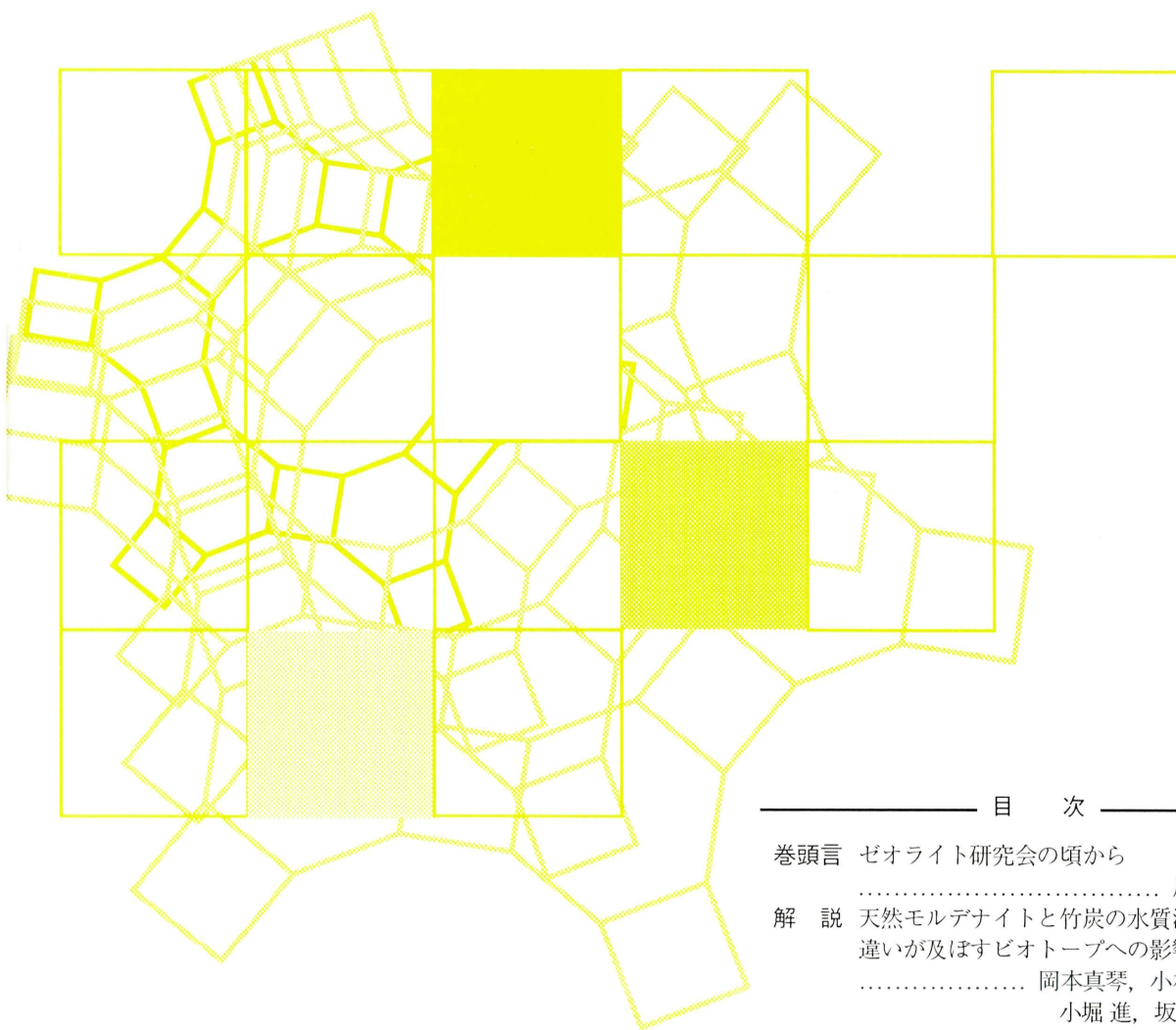


Vol.24
No.1
2007

ゼオライト

ZEORAITO (Zeolite)



目 次

巻頭言	ゼオライト研究会の頃から	
解 説	天然モルデナイトと竹炭の水質浄化能の違いが及ぼすピオトープへの影響	辰巳 敬 ... 1
解 説	多孔性金属錯体の現状	岡本真琴, 小林大誠, 小堀 進, 坂本栄治 ... 2
解 説	高エネルギー放射光X線回折によるゼオライト前駆体のネットワーク構造解析	田中大輔, 北川 進 ... 11
解 説	高エネルギー放射光X線回折によるゼオライト前駆体のネットワーク構造解析	協原 徹, 小原真司, Gopinathan Sankar, 斉藤誠二郎, 範 偉, 小倉 賢, 大久保達也 ... 17
平成18・19年度理事会および総会		22

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

会則 (25) レポート (26)
お知らせ (27) 法人会員名簿 (31)



「アメリカのゼオライト鉱床」
 (写真提供：岡本真琴（九州国際大学）)

(説明はp.31)



《 巻頭言 》

ゼオライト研究会の頃から

東京工業大学資源化学研究所

辰巳 敬 (ゼオライト学会 会長)



ゼオライト学会の前身のゼオライト研究会は1984年の1月11日に発足しました。この日、神田の学士会館で設立総会が開催されたのです。前年の1983年の7月に第6回の国際ゼオライト会議が米国のReno（ネバダ州）で開かれまして、恩師の故富永博夫先生が出席されたのですが、出発の前に、どうやら次は日本が引き受けることになりそうだから手伝うように、というご下命をいただきました。阪大産研にいらっしゃった小泉光恵先生が招致演説をされたと聞いていますが、首尾よく1986年第7回の日本開催が決まり、それから後は、組織委員会の発足ならびにそれを支えるための組織としてのゼオライト研究会の設立と、急速な展開がありまして、当時富永研究室の助手であった私も否応なく巻き込まれることになりました。

当時はまだ国際会議を開くというのは大変な覚悟と体制が必要という時代でありました。財政的な裏付けがしっかりしていなければいけない、従って、国際会議開催にあたってその場に臨んで寄付を募るよりも前広に組織作りをし、研究会の法人会員になっていただき、その会費を積み立てるのがよい、というのが富永先生の戦略であったかと思います。大胆に言えば、ゼオライト・ニュースレターも「研究会が発足したからには何か活動の証が会員に対して必要であろう」と考えられた富永先生が小野先生と八嶋先生に編集をお願いした、といった側面が無きにしてもあらずだったのではないのでしょうか。因に、ニュースレターという色彩が希薄になり、解説中心の雑誌となった後も、その名前は英語名としては続いてきましたが、今年からは削除することになりました。小泉先生をChairman、富永先生をGeneral Secretaryとして開かれたこの第7回国際ゼオライト会議は成功をおさめました、もともとその会議のためにつくられた組織としてのゼオライト研究会はその後大きく発展し、乾先生のご提案によるゼオライト学会への名称変更を経て今日に至っています。

ゼオライト学会の活動は、上記ゼオライト誌の年4回の発行の他に、年次のゼオライト研究発表会、ゼオライト夏の学校、ゼオライトフォーラムの開催ならびにほぼ3年ごとの国際会議の開催が中心です。昨年のZMPC2006は米子

で前会長の丹羽先生をChairmanとして開催されましたが、昨年の実施報告（ゼオライト, 23[4], 157 (2006)）にもあるように、特に目を引いたのは国内からの参加者が251人に対し、海外からの参加者が195人もあったことです。国内からの参加者には留学生や外国人のポストドクも少なからず含まれていますので真の意味で国際会議であったと言えます。もちろん参加者や論文の数だけでなく質も高かったことはいうまでもなく、1989年のCMPC以来続けてきた国際会議が、この分野での重要な国際会議として内外において認知され定着してきたものと確信しています。なお、今回は早稲田大学の黒田先生をChairmanとして2009年に開催されることが決まっています。

ゼオライト学の特徴は大変学際的なところにあります。地質学、鉱物学、合成化学、構造科学、結晶科学などの基礎から触媒、吸着剤、イオン交換体などの機能材料としての応用まで幅は広く、また、そこに集う人たちの学問分野も異なります。そういう意味で、ゼオライト学会は単なる情報交換の場としてだけではなくこの学際的な分野の研究を強力に推進していく場としての役割を既に果たしていますし、今後もその役割をより強めていく必要があるように思います。近年のインターネットの発達により情報へのアクセスは大変容易になりましたが、人と人のつながりは新しいものを生む原動力であり、学会を通じての研究交流の意義は何ら変わるところはありません。また、ゼオライトを扱っていないがまだ学会に加わられていない方も多く見られますし、そのような方や周辺領域の方のゼオライト学会に対する関心を高め、その方たちを取り込んでこの分野を一層発展させていくために、インターネットの力を利用して情報発信に努めて行きたいと思います。

ゼオライト学会は小さな学会です。事務局は当初東工大小野研究室に置かれ、引き続いて鳥取大丹羽研究室に移され、いわば手作的にまた献身的に維持されてきましたが、昨年後半から神田のオフィス・ソフィエルに委託する体制となりました。両研究室の方々の長年の学会事務運営への貢献に対して改めて感謝の意を表します。

《 解 説 》

天然モルデナイトと竹炭の
水質浄化能の違いが及ぼすビオトープへの影響

岡本真琴*, 小林大誠**, 小堀 進***, 坂本栄治**

* 九州国際大学地学, ** 近畿大学産業理工学部, *** NPO 法人直方川づくりの会

我々はこれまで実験室規模の循環装置を用いて、天然鉱物や竹炭等をレキとした水質浄化実験を行ってきた結果、天然モルデナイトを含む岩石が最も硝化を促進させ、有機成分中に含まれる窒素成分のうちアンモニア塩であるものの水質浄化に優れているということを見い出したり。

本研究では、この浄化方法をより実用化段階へ近づけるために、ビオトープ内に設置した大型の水質浄化実験装置において、硝化が最も早い天然モルデナイトとイオン交換能のほとんどない竹炭における物性の比較を行い、各々の処理水がビオトープへどのような影響を及ぼすのか検討を行った。その結果、天然モルデナイトには、硝化を促進させる効果があり、有機物（有機成分中に含まれる窒素）が減少することによる大腸菌群の菌数減少の効果があることも確認された。将来的には、天然モルデナイトを使うことで、生物多様性のある豊かな水辺が復元できるとともに、人々が気軽に水辺で楽しむことができる近自然工法による親水公園やより豊かなビオトープを作り出すことが可能であると考える。

1. はじめに

近年、河川は生活排水や農業排水などに起因する富栄養化による水質汚染が問題となっている。原因として社会基盤の整備の遅れや農業の際の過剰施肥などが挙げられる。各自治体では公共下水道の設置などによる水質の浄化に向けた取り組みが行われている所であるが、本来川には自浄作用がある。それらの作用を促して、生物多様性のある豊かな水環境に戻せば、現在よりも水質改善がなされるであろう。

この富栄養化の原因としてあげられるのが、おもに窒素分である。これは有機態窒素と無機態窒素として表すことができ、窒素循環の流れとして有機態窒素-アンモニア態窒素-亜硝酸態窒素-硝酸態窒素などに変化する。窒素は、植物の三大栄養素の一つであるが、植物が栄養として取り込むには取り込

まれやすい形である硝酸態窒素である必要がある。そのためには窒素分の酸化を促進させなければ植物が利用することができず、窒素分の減少、水質の浄化は進まない。

現在の水質浄化技術として挙げると、さまざまなものがあるが、問題点は各々固有にある。今後の浄化技術は資源循環型、持続型、自立型であることが重要であるとされる²⁾。そのことを踏まえ、簡便でかつ、半永久的に使用できるものとして天然の岩石・鉱物をレキとして用いた「レキ間浄化法」がある。レキ間浄化法は大規模なコストが必要ではないため、より経済的に使用することが可能である。

本研究では、これまで天然岩石を用いて、実験室規模で水質浄化実験を行ってきた。その結果より、天然岩石の中でも天然モルデナイトが他の岩石と比べ硝化能力が高く、水質浄化に優れているということを見い出した^{1,3)}。

そこで本研究では、実験室規模からより実用化段階に近づけるため、福岡県直方市に設置された尺岳川ビオトープの水質浄化実験施設において、水質浄化材として天然モルデナイトと竹炭を使用し、各々

受理日：2007年1月9日

〒805-8512 北九州市八幡東区平野 1-6-1

九州国際大学 経済学部

e-mail: okamoto@econ.kiu.ac.jp

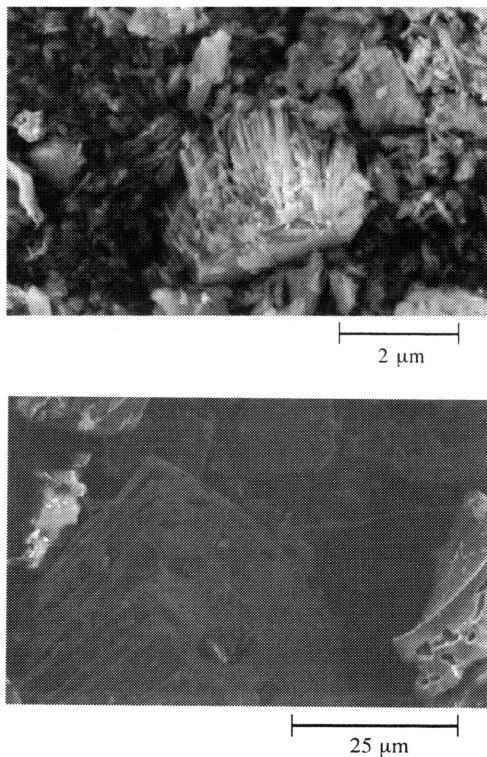


図1 SEM Images of samples (upper: zeolite, lower: bamboo coal).

によって浄化された水の比較検討を行った。また通過した後の水が、水生生物にどのように影響を及ぼすのかを検討した。

今回の実験に併せて、シロガヤツリ草を植栽した。これは、縣ら⁴⁾のこれまでの研究の結果、シロガヤツリが植物生産が高く、水質浄化に最も優れていることが明らかとなっている。今回は水質浄化植物を用いて、浄化を行うファイトレメディエーション（植物を用いた環境修復技術）を用いて、ビオトープ内にある水路上に、最適な植物であるシロガヤツリを植栽した上で、天然ゼオライトと竹炭がシロガヤツリの生育に及ぼす違いを各々検討した。

2. 実験方法

2.1 水質浄化材の物性

今回用いた水質浄化材は、Caに富む天然モルデナイトと竹炭を使用した。天然モルデナイトは、福島県福島市桑折町飯坂鉱山産出で、純度約75%のモルデナイト（以下、ゼオライトと記す）と福岡県産出

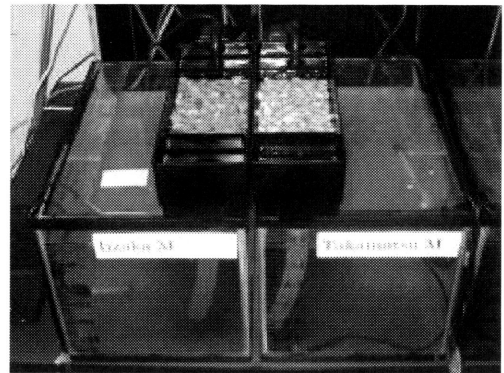


図2 Apparatus of Experiment.

の竹炭である。浄化材のSEM写真を図1にそれぞれ示す。

上段のゼオライトには、モルデナイト特有の無数の針状の結晶が確認でき、竹炭においては多数の細孔が確認することができる。今回の実験に先立ち、実験室規模で浄化実験を行った。実験装置を図2に示す。実験は、好気性雰囲気下において循環型水槽に河川水30 L、水温25℃、流速3 L/min、24時間毎に分析、20日間実験を行った。このとき使用したレキはゼオライト、そして対照としてのガラスビーズである。粒径は、9.5 mm～12 mmにそろえ、ガラスビーズはビードレックス社のものを使用した。図3に実験室で行った結果を示す。

このゼオライトは、ブランク（対照実験）であるガラスビーズより NH_4^+ の減少が早く、 NO_3^- の増加が早いという、硝化能力が大きく、優れた浄化能力をもっていることが確認された。

竹炭はこれまでの研究³⁾により細孔を持っていることと、陽イオン交換能がほとんどなく、物理吸着のみであることが明らかになっている。本実験では、ゼオライトとの水質比較のために使用した。

2.2 尺岳川ビオトープの概要

ビオトープとはbioとtopeが組み合わさった言葉であり、生物の生息空間と訳すことができる。

今回の実験を行った尺岳川ビオトープは流水系であり、一般的な止水系のビオトープとは違い、水質浄化施設が併設されているため、生息する多様な生物種がその水質に適応した生態系を作り上げる、特殊なビオトープであるということが言える。

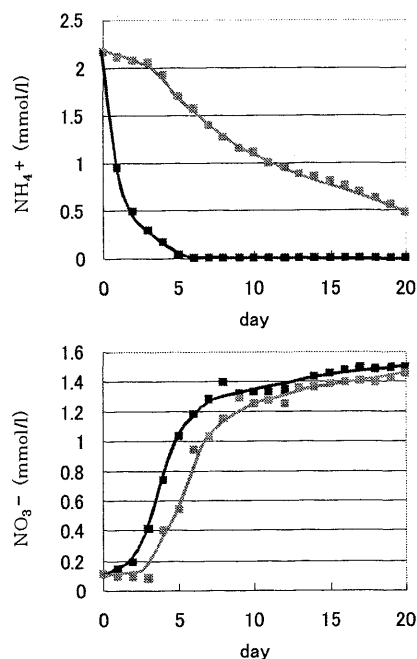


図3 Changes of N-NH_4^+ (upper) and N-NO_3^- (lower). ■: Glass bead. ■: Iizaka mordenite).

尺岳川ビオトープの所在地は、福岡県直方市、遠賀川支流の尺岳川沿いにあり、2001年8月に尺岳川エコパークの一部として完成した。概略図を図4に示す。施設付近には住宅地があり、生活排水が尺岳川へと流れている。当施設は、水質浄化実験施設として使用される他に、付近の小学校での、ビオトープを用いた環境教育の場としても利用されている⁵⁾。本実験で使用する水は生活排水が含まれている尺岳川の水を使用しており、ビオトープ内へは、尺岳川からポンプにより毎秒約5Lで汲み上げ、2分割されたゼオライト槽と竹炭槽を通過させている。通過させた水は、それぞれの水路を通り池で合流させ、その後再び尺岳川に合流させている。

2.3 水質浄化実験装置と水路

水質浄化実験装置を図5に示す。装置は縦26 m、横6 m、深さ0.8 mで2分割して、右側にゼオライト(約17 t)、左側に竹炭(約3 t)をそれぞれ敷き詰めている。ゼオライト槽、竹炭槽ともに槽の上部を通過しないようになっており、また各々を通過する水は、同量となるように随時調整をしている。

2.4 シロガヤツリ

ゼオライト槽と竹炭槽の槽通過後の処理水は水路を流れるが、その水路上には、福岡県保健環境研究所が水質浄化に適した植物として推奨しているシロガヤツリを植栽した。シロガヤツリは、カヤツリグサ科カヤツリグサ属の多年草本植物で、マダガスカル島原産で帰化している⁶⁾。これは、水中からの窒素成分除去に優れていることが縣ら⁷⁾に明らかにされており、環境浄化植物といえる。今回は各々の処理水がシロガヤツリの成長と窒素成分除去を観察するために株数、排水口の水量、日当たり、処理水口からの距離を同一条件にし、植栽した。

2.5 基礎実験

まず、基礎実験として、尺岳川ビオトープ内水質浄化装置において、汲み上げた水が各槽を通過するために必要な時間を原水にNaCl混合による電気伝導度測定により行った。この結果、水の装置内滞留時間はゼオライト槽側では約7時間、竹炭槽側では約9時間であった。

2.6 分析項目

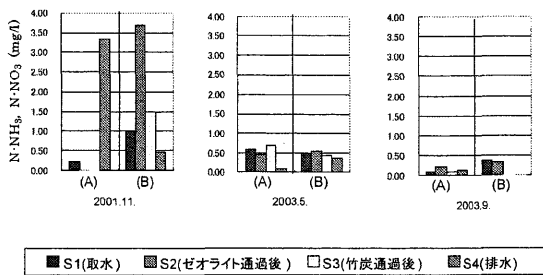
毎回、入水後(図4のS1)、ゼオライト槽通過後(図4のS2)、竹炭槽通過後(図4のS3)、尺岳川合流前(図4のS4)の4地点を固定して採水した。

pH、電気伝導度(EC)、溶存酸素(DO)、酸化還元電位(ORP)はHORIBA製マルチ水質モニタリングシステム(U-23)にて現場にて測定、そしてサンプルを実験室に持ち帰り、 N-NH_4^+ (窒素成分の NH_4^+ で、以下N-と表す)などの陽イオンはキャピラリー電気泳動、 N-NO_2^- 、 N-NO_3^- などの陰イオンは島津製作所製イオンクロマトグラフィー、化学的酸素要求量(COD)は KMnO_4 の消費量、全窒素(T-N)はペルオキシ二硫酸カリウムによる比色測定、大腸菌群はLB-BGLB法より統計学的に求めた。そして、ゼオライト槽と竹炭槽からの水における生物の違いを見るため、生物調査を排水口付近の水路で行った。さらにシロガヤツリの成長比較も行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 pH

入水後(S1)と各槽通過後(S2, S3)のpHは、実験開始から数日経過してもpH7前後であり、著

図6 Changes of $N-NH_3$ (A) and $N-NO_3$ (B).

しい変化が認められなかった。すなわち、水がレキを通過しても pH が変化しないことがわかった。

3.2 $N-NH_3$, $N-NO_3$

無機性窒素の形態である $N-NH_3$, $N-NO_3$ の値を図 6 に示す。実験開始 4 ヶ月後の 2001 年 11 月では $N-NH_3$ が入水後に比べ、検出限界値以下となり、各槽通過後減少した。それと同時に、 $N-NO_3$ は増加している。増加量はゼオライト槽で著しく硝化が進んでいたことがわかる。これはゼオライトの持つイオン交換能が働いているためであると考えられる。竹炭には、このような作用はほとんどないため³⁾、ゼオライトより小さくなり、レキでの差が現れる結果になったと考えられる。

しかし、2 年後の 2003 年 5 月になると、 $N-NH_3$, $N-NO_3$ とともに濃度がほぼ同じ値を示している。2003 年 9 月になると $N-NO_3$ は S3 において検出されなくなった。これは、2003 年 7 月に 2 回の大雨による川の増水によりビオトープが冠水したためであると考ええる。なお、2001 年 11 月において排水部の S4 で $N-NH_3$ が大幅に増加しているが、これはビオトープ内にある樹木の葉が水路内に落ちたもしくは水路付近の通路に敷設した木材のチップや枯葉などが水路に落ちたため、 $N-NH_3$ が高くなったと考えられる。

3.3 全窒素 (T-N)

図 7 に全窒素量を示す。2002 年 11 月では S1 とそれほど変化がない。このときの窒素分の形態は図 6 より日付が異なるため、一概に比較することはできないが、無機成分で硝酸態窒素であると考えられる。T-N の変化がないため、各実験槽によって硝化が促進されたものを含む水がそのまま流れたと考えられる。2003 年 5 月では S2 が落ちていた。8 月になると、

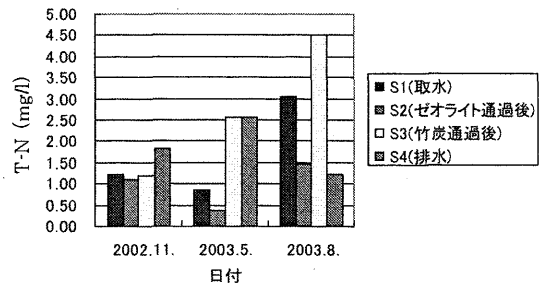


図7 Changes of T-N.

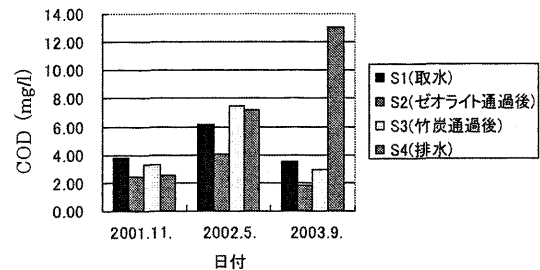


図8 Changes of COD.

S1 に比べ、S4 が小さくなっている。夏期であるため、窒素分を豊富に含んだ水に藻類が繁殖したためであると考えられる。そのため、冬期である 2002 年 11 月時点では値が変わらなかったと考えられる。S2 が減少したのはゼオライト槽内において嫌気性状態となっていたことから脱窒素が促進されたのではないかと考えられる。

3.4 COD

COD の変化を図 8 に示す。実験開始当初からあまり変化はなく、ほぼ一定であるが、S2 と S3 の 2 地点を比較すると、いずれも S2 の方が S3 より小さくなっていることがわかる。COD は有機物の相対量を示す指標であるが、有機物の量ではないため、量的にはいえないが、ゼオライトがより有機物の量を減少させる効果があると考えられる。

3.5 大腸菌群

大腸菌群の算出は、統計学的に求めたため、桁が同じである場合、ほぼ同じと今回は考えた。大腸菌群の変化を図 9 に示す。

2001 年 12 月では S1 に比べ、S2 が減少している。S3 においては、あまり変わらないことがわかる。

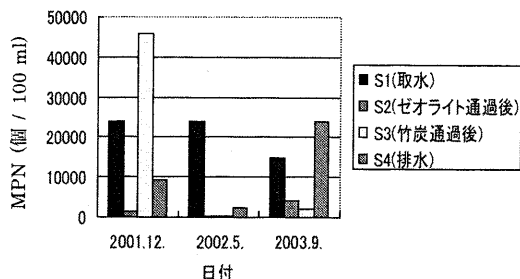


図9 Changes of colon bacilli (MPN: Microbacteria Party Number) at each sampling point.

しかし2002年5月以降は、S2とS3の相違はなくなっている。大腸菌群は、2001年12月では100 ml 当たりS1が24,000個、S2が1,500個、S3が46,000個とゼオライトが竹炭より減少しているが、長期間経過すると、 $S4 > S1 > S2 \geq S3$ とS2とS3に著しい相違がなくなっている。しかし、S1と比較すると、いずれも減少していたことから、ゼオライト、竹炭共に大腸菌群減少の効果があると考えられる。

3.6 ORP, 水路

水路の状況を図10に示す。2003年5月では、水路の川床の色についてゼオライト槽側では茶色で、そのときのORPは+10 mVと酸化性を示し、もう一方の竹炭槽側は黒色で-14 mVと還元性を示した。ここで言う河床部の酸化性及び還元性は、二枚貝等の底生生物が生存する可能性を考えるとときには重要な項目であり、より豊かな生物多様性を生み出すには、酸化性雰囲気であるゼオライト槽側の水路の方が、より好ましいと考えられる。

3.7 生物調査

図11 (2004年9月14日撮影) に、ゼオライト (写真の右側) と竹炭 (写真の左側) の各槽の排水口の様子を示す。ゼオライト槽側の排水口の石垣には多数のカワニナ (巻貝) が付着しており、竹炭側にはカワニナは極端に少なかった。このことは、硝化を促進するゼオライト側の方が植物の一種である藻類の繁茂を促し、それを餌とするカワニナの繁殖を促進させる食物連鎖の一例を示していることを強く示唆している。

このように、竹炭処理とゼオライト処理では生物相、すなわち、食物連鎖を基本とする生物多様性

表1 Results of a biological survey.

	ゼオライト側	竹炭側
アメリカザリガニ	15	12
スジエビ	6	25
ミナミヌマエビ	6	1
ヒメアメンボ	1~2	
ヤゴ		
シジミ		
タニシ		
カワニナ		

表2 Comparison of *Cyperus alternifolius* L.

	竹炭側	ゼオライト側
重さ (kg)	10.02	11.23
枝数 (本)	127	166

(ビオトープ) に大きく影響を及ぼす。

次に、2003年5月の生物調査における結果を表1に示す。どちらにおいてもエビ類の品種が確認された。特に個体数が多かったのは、ゼオライト槽側ではカワニナ、ヌマエビで、竹炭槽側ではスジエビ、アメリカザリガニであった。このうち、水質がきれいなところに住む生物としてよく用いられているミナミヌマエビを取り上げると、ゼオライト側の方が竹炭側より多く、水質が改善されていることがわかった。なお、この時期は、まだ生物の多様性があるとまではいえなかった。

3.8 シロガヤツリ

2004年1月28日に水路から取り出したシロガヤツリの写真を図12に示す。2株とも同じ条件の場所のものを比較した。右のゼオライト側の方が左の竹炭側よりも茎が長く、葉が大きく出ており、成長していることがわかる。今回は、シロガヤツリの成長を数値化するため、水路に植栽しているシロガヤツリから9株を選び出し、シロガヤツリをプランターから取り出し、重量を求め、9株の平均値を算出した。そして枝数も根元から切断し求めた。結果を表

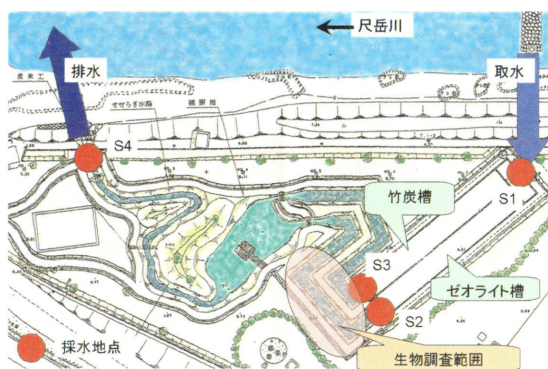


図4 Outline map of Shakutake Biotope.



図5 Water Purification tank (left: bamboo coal, right: zeolite).



図10 Condition of a watercourse on May, 2003. (left: Bamboo coal, right: zeolite).



図11 Condition of a watercourse (It was taken on 14th Sept., 2004). (left: Bamboo coal, right: zeolite).



図12 Changes of *Cyperus alternifolius* L. (left: bamboo coal, right: zeolite).



図15 Condition of a watercourse on Sept., 2004.

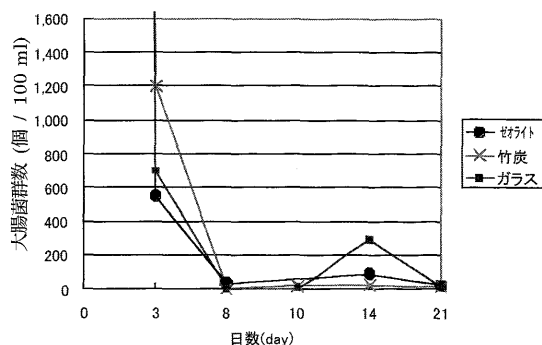


図13 Changes of colon bacilli.

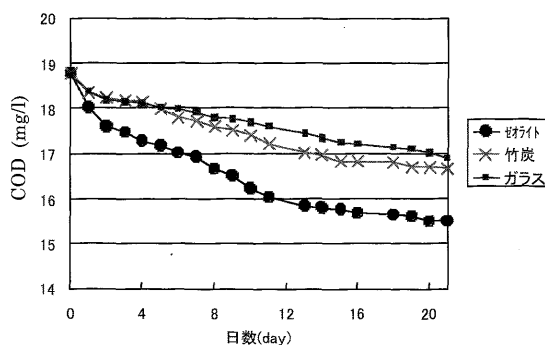


図14 Changes of COD.

2に示す。

得られた数値から比較すると、重さはゼオライト側約11 kgに対し、竹炭側約10 kg、枝数はゼオライト側約160本、竹炭側約130本でいずれの場合もゼオライトの方が成長していることが判明した。これより、ゼオライトにより硝化が促された窒素分がシロガヤツリに取り込まれたことが確認された。

T-N, T-NO₃などの分析値の差（すなわち、微分値）が小さくても、植物の育成（すなわち、積分値）には、肉眼的に大きく影響する。植物の育成に伴う栄養塩の吸収による水質浄化（ファイトレメディエーション）の目的においても、ゼオライト効果は確実である。

3.9 確認実験

ゼオライト槽におけるCOD、大腸菌群の減少の原因は槽の濾過効果によるものかを確認するために、実験室規模において循環型装置で確認実験を行った。このときの実験条件は2.1 水質浄化材の物性の際に使用した条件と同一とした。ただし確認実験では、大腸菌群も測定を行った。この時の結果のうち、大腸菌群のグラフとCODのグラフを図13、および図14に示す。

大腸菌群は、基準にしているガラスビーズと比べ、ゼオライトが最も減少が早い。CODを見ると、同様に減少していることから、ゼオライトのもつイオン交換により、有機物の正電荷をとらえ、硝化を促進することが判明した。その結果CODが減少し、大腸菌群の成長に必要な栄養分が減少したため、菌数も連動したと考えられる。

大腸菌群数が一時的に増加しているのは、菌数の

増殖時間と有機物の量に関連があると考えるが、今回は3種類の浄化材の条件を同一としたため、その部分は考慮に入っていない。

今回の結果より、有機物の挙動と大腸菌群数の挙動が同様であったことより、有機物と大腸菌群には関連があると考えられる。なお、実験装置は循環型であることから、濾過効果はあると考えられるが、その効果は小さく、むしろ有機物の分解・減少に伴うものであると考えられる。

3.10 現状

これまでの結果より、長期間経過すると浄化材は、ゼオライトと竹炭で差がなくなっている。これは浄化材本来の機能を果たさなくなっているかと推測される。大雨による冠水や汲み上げ時に取り込んだ泥などが、ゼオライト及び竹炭の表面に付着、堆積したため、ゼオライトの硝化促進機能が発揮されなかったためだと推測される。ゼオライトの機能を生かすためには、浄化槽内のゼオライト表面に堆積する泥などを除去すれば、継続した水質浄化機能が維持できるものと考えられる。

4. 総括

今回の実験結果を以下にまとめる。

- ① 天然ゼオライトは無機態窒素であるアンモニウム態窒素を硝酸態窒素に変える硝化作用が大きく、水質浄化に役立っていた。
- ② 全窒素より、槽内部において嫌気性になり還元反応が起き、N₂として脱窒素が起きているのではないかと考えられる。
- ③ CODやORP、水路の水の色より、竹炭槽内部

において有機物堆積による嫌気性状態になっていた。水底の色が黒色になり、ORPも還元状態を示したことから裏付けられる。ゼオライト槽では有機物減少の酸化性状態であった。このために、ゼオライト槽においては大腸菌群が生育しにくい環境を容易に作り出すと考えられる。

- ④ シロガヤツリについては、窒素分の顕著な減少を水質データより観察することができなかったが、同条件による成長比較を行ったところ、ゼオライト槽側の成長が顕著であった。すなわち、硝酸性窒素がより多いゼオライト槽側で、シロガヤツリが成長したことがはっきりとわかる。このように、ファイトレメディエーションを利用した水質浄化には、特に天然ゼオライトが有効であることを確認した。
- ⑤ 河川水をゼオライト槽側に通すことにより原水の水質を改善させて、より豊かなビオトープ（水生生物の多様性）を創生できることを明らかにした。

図15に2004年9月現在のビオトープの状況を示す。流水開始後、冠水などの紆余屈折を経て来たが、豊かな水辺空間の様相を呈している。流通系や循環系のビオトープにおいて、ゼオライト槽を通すことにより、より豊かな生態系を作り出すと共に、大腸菌群の抑制効果により人々が安心して水と親しめる良好な水環境を創出することが可能である。

5. おわりに

本研究のフィールドである尺岳川ビオトープは、2003年の出水で流域近辺が多量の被害を受け、その対策として地上げ、堤防の構築などで、やむを得ず取り壊さざるを得なくなった。

ビオトープとしての生物相の遷移を観察するにはこれからと云う時に誠に残念なことである。しかし、これまでの結果から、流水系のビオトープを構築す

るにはゼオライトの有効性が判明したので、本結果を踏まえて、自然観察を目的としたゼオライト処理した人工河川「春の小川」が直方市溝堀の導流堤に2004年10月に作られた。生態系の遷移の観察と自然観察（環境教育）の場としての利用の緒についたところである。いずれにしても、ますます重要になってくるとされる水環境の保全に対して、天然ゼオライトの持つ諸特性が、今後より一層積極的に活用されることを切に期待したい。

短期間であったが、天然ゼオライトを使用した尺岳川ビオトープを建設して頂いた直方市および九州地方整備局遠賀川河川事務所に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 岡本真琴, 佐藤雄星, 坂本栄治, 天然ゼオライト岩における水質浄化能の比較, ゼオライト, 20, 55-65 (2003).
- 2) 吉田 隆, 植物による環境負荷低減技術, 株式会社エヌ・ティー・エス, 141-144 (2000).
- 3) 佐藤雄星, 岡本真琴, 小堀 進, 坂本栄治, 天然モルデナイトと竹炭の水質浄化能における相違, 第18回ゼオライト研究発表会講演予稿集 (2002).
- 4) 縣 和一, 武内康博, 青木則明, 山路博之, 河鍋征人, 宮崎 彰, シュロガヤツリの植物学的特徴と栽培法, 西日本グリーン研究所研究報告 2, 27-36 (2000).
- 5) 小堀 進, 佐藤雄星, 坂本栄治, 尺岳川エコパーク (第2報), 環境教育の場としてのビオトープ構想, 日本環境教育学会第13回大会 (仙台) 発表要旨集, 131 (2002).
- 6) 清水建夫, 日本の帰化植物, 平凡社, 296-297 (2003).
注) シロガヤツリは外来種であるために、種が拡散しない様に注意する必要がある。
- 7) 縣 和一, 武内康博, 中村 透, 脇山浩吉, 汽水域におけるシュロガヤツリの水上栽培と水質浄化, 西日本グリーン研究所研究報告 2, 1-7 (2000).
- 8) 有賀亮造, 窒素・燐削減技術マニュアル, 公害研究対策センター, 110-133 (1984).
- 9) 愛知真木子, 環境中の硝酸イオンがツユクサ (*Commelina communis* L.) の硝酸イオン蓄積量に及ぼす影響, 生物機能開発研究所紀要 3, 23-27 (2003).

Comparison of the Ability on Water Quality Purification between Natural Mordenite and Bamboo Coal in the Biotope, Japan

Makoto Okamoto*, Taisei Kobayashi**, Susumu Kobori***, and Eiji Sakamoto**

* Division of earth science, Kyushu International University,

** School of humanity-oriented science and engineering, Kinki University,

*** NPO corporation, a secretary of the society on Nougata Kawadukuri

We have investigated with removal capability with many physical properties of natural mordenite as fundamental knowledge of the method of removing the nitrogen ingredient contained in river water. In this study, we have surveyed removal capability with many physical properties in the aerobic atmosphere circulation equipment of a laboratory scale and full scale of the artificial biotope using these natural mordenite rocks and bamboo coal. We measured pH, COD, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- and T-N, etc. of actual river water under the same experiment conditions. We have also compared purification ability of the water quality in natural mordenite and bamboo coal, which is without ion exchange ability, and glass, which does not have adsorption ability at all. Moreover, the water quality purification capability of natural mordenite was also evaluated including many of those properties.

We showed clearly that natural mordenite was more advantageous to the removal of ammonium ion by oxidization of NH_4^+ and the removal of nitrogen than bamboo coal without ion exchange ability, and glass which does not have adsorption ability and exchange ability at all, when natural mordenite had high positive ion exchange ability as the result of various experiments. We also elucidated that the ability of water quality purification of natural mordenite as a resources is more excellent to bamboo coal even within the artificial biotope.

Keywords: water quality purification, natural mordenite, bamboo coal, bio-tope

《 解 説 》

多孔性金属錯体の現状

田中大輔, 北川 進

京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 機能化学研究室

金属イオンと架橋配位子が形成する結晶性固体のフレームワーク中に細孔が存在する「多孔性金属錯体」は、ゼオライトや活性炭などの古くからよく知られている多孔性物質とは異なった特性を有しており、錯体化学者のみならず幅広い分野の研究者から近年高い注目を集めている。特に、多孔性金属錯体特有の三つの特性（高い規則性と空隙率、細孔表面の修飾性、構造柔軟性）は、この物質群を際だって特徴付けるものである。本解説はこの三つの特徴を軸に多孔性金属錯体の研究の現状を紹介する。

1. はじめに

金属イオンと有機配位子の複合体である金属錯体は、無機化合物の元素の多様性と有機化合物の優れた分子性、設計性が相乗的に組み合わせられたユニークな特性を持つために、非常に古くから興味が持たれ、研究されている物質群である。特に近年は、有機配位子と無機イオンの幾何学的、電子的な特性を利用して集合構造を制御する超分子化学的手法の発達に伴って、ナノレベルで設計された金属錯体の空間的、電子的機能に由来する新材料の研究が主流となりつつある。その中でも、金属イオンと架橋配位子が形成する結晶性固体のフレームワーク中に細孔が存在する「多孔性金属錯体」は、ゼオライトや活性炭などの古くからよく知られている多孔性物質とは異なった特性を有しており、錯体化学者のみならず幅広い分野の研究者から近年高い注目を集めている（図1）¹⁾。

他の多孔性物質には見られない多孔性金属錯体独自の特徴は以下の三つにまとめることができる。

高い結晶性と空隙率を併せ持つ

細孔表面の特性を自由に設計することができる
分子の吸脱着に伴ってその結晶構造を大きく変化させることができる

これらの性質は、多孔性金属錯体を他の多孔性物質と比較したときに際立って特徴付けるものであり、多孔性物質としての多孔性金属錯体の研究はこれらの特性を利用する形で進められている。本解説ではこれら三つの特徴を通して、多孔性金属錯体とはどのような物質なのか、またどのような機能が明らかとされているのかを、我々の研究成果を中心に俯瞰する。

2. 多孔性金属錯体の高い結晶性と空隙率

多孔性金属錯体のフレームワークは、金属イオンと有機配位子の配位結合によって形成される。これは共有結合やイオン結合などに比べると弱い相互作用で、共有結合の解離生成などとは異なり可逆に進行するものが多い。そのため、金属イオンの配位形態と架橋配位子の幾何学的な構造が決まれば、自己集合的に均一なミクロ孔を有する結晶構造が形成される。また、その構造は有機物一分子が壁となって細孔を仕切っているため無駄が無く、重量あたりの細孔表面積が既存の多孔体に比べて飛躍的に大きくなることがある。現時点で細孔表面積が最も大きい多孔性金属錯体は2005年にFéreyグループが報告したMIL-101と呼ばれる物質で、その面積は5900 m² g⁻¹と代表的な多孔性物質である活性炭のそれを

受理日：2006年12月25日

〒615-8530 京都市西京区京都大学桂

京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 機能化学研究室

e-mail: tanaka@sbchem.kyoto-u.ac.jp

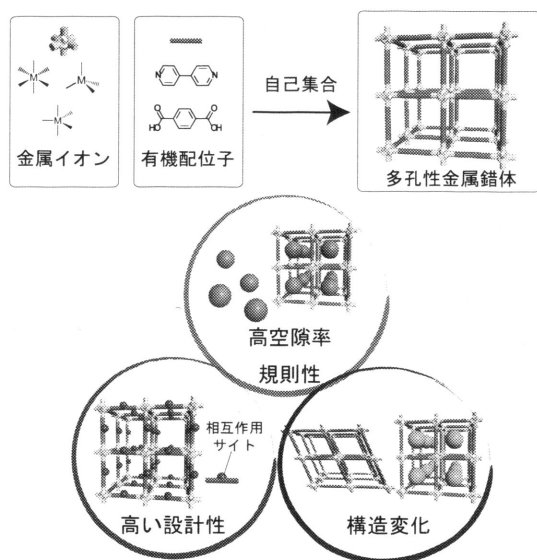
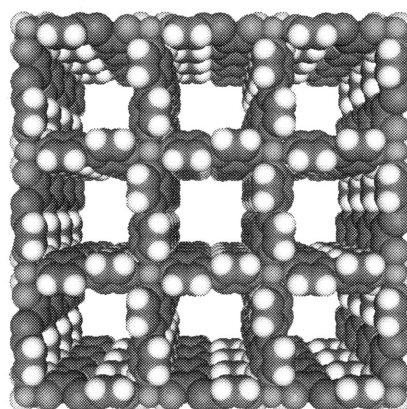


図1 多孔性金属錯体の特徴

大きく凌ぐものであった²⁾。

これらの特徴は、ガス分子を大量かつ安定に貯蔵する吸着材として利用する際に有用となってくる。1997年、筆者らは世界ではじめて細孔内にゲストが存在しない状態でも安定に構造を維持し、かつ窒素、酸素、メタンを可逆的に吸脱着する多孔性金属錯体を合成、構造決定した³⁾。当時、天然ガスの貯蔵、運搬技術がエネルギー問題解決のキーテクノロジーの一つとして脚光を浴びており、我々の研究を皮切りに世界中で多孔性金属錯体のガス吸着能に関する研究がおこなわれることとなった。我々はその後の研究から、2000年にCu(II)イオンと4,4'-ビピリジン(bpy)で構成される2次元シートがSiF₆⁻で連結されたジャングルジム型構造を持つ多孔性金属錯体[CuSiF₆(bpy)₂]_nを報告し(図2)、この錯体の細孔サイズがメタンを充填する上で非常に適したものであり、高いメタン吸蔵能が発現することを明らかとし、多孔性金属錯体の貯蔵材への応用に関する研究に大きなインパクトを与えた⁴⁾。

実際、我々の一連のメタン吸蔵に関する報告以降、多孔性金属錯体のガス貯蔵材への応用は急速に現実味を帯び、現在ではよりクリーンなエネルギーである燃料電池の水素貯蔵材への実用化を目指し、世界中で盛んに基礎研究が行われている⁵⁾。ここでも多孔性金属錯体の高い均一性と空隙率に由来する優れ

図2 多孔性金属錯体 [CuSiF₆(bpy)₂]_nの結晶構造

た水素吸蔵特性が、特に低温領域において報告されている。ドイツ最大の化学会社BASFは電気化学的手法で多孔性金属錯体の大量合成にも成功しており⁶⁾、貯蔵材として多孔性金属錯体が実用化されるのはそれ程遠い将来の話では無いかもしれない。

3. 細孔表面の高い自由度と設計性

多孔性金属錯体のフレームワークは金属イオンと架橋有機配位子から形成される。構成要素であるこれらの分子を適切に細孔表面に存在させることで、配位不飽和な金属イオンサイトや有機物の各種置換基に由来する酸・塩基点を高密度かつ規則的に導入することができる。このように表面修飾された多孔性金属錯体は、分子の選択的な取り込みや触媒活性などの機能を持つことも報告されており、分離材や不均一触媒などへの応用も検討されている。

例えば、Cd(II)と2-スルフォニルテレフタル酸(2-stp)、トリエチレンジアミン(ted)からなる多孔性金属錯体[Cd₂Na₂(2-stp)₂(ted)]_nは、合成時にNa⁺を加えることで、2-stpのスルフォニル基がNa⁺を補足して、細孔表面に非常に高密度にナトリウムイオンを導入することができる(図3)。このNa⁺サイトは酸点として働き、アセトンを探プローブとしたNMRの測定からこの錯体がHXゼオライトと同程度の酸性度を有していることが示された⁷⁾。

また、一般に各種多孔性物質に酸点を導入する際には金属イオンが用いられ、有機物は酸点構築に不向きとされてきた。しかしながら近年の理論化学や分子認識化学の研究から、電子吸引性基のついた一

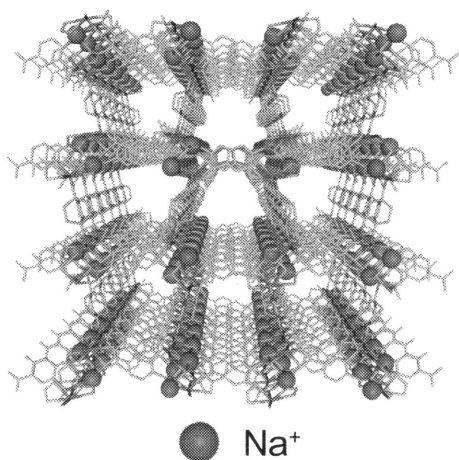


図3 Na⁺イオンが露出した[Cd₂Na₂(2-stp)₂(ted)]_nの細孔表面

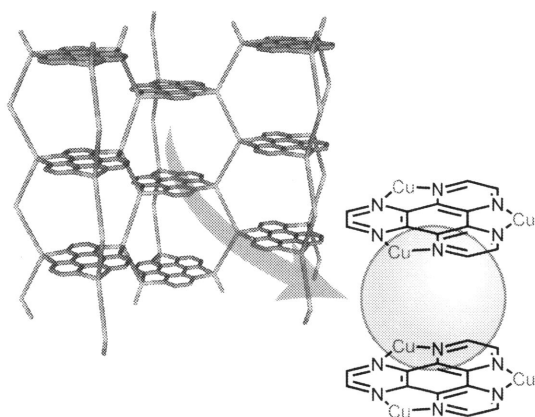


図4 [Cu(I)₃(CN)₃{HAT(CN)₃(OEt)₃}]_nの細孔構造

部の有機 π 電子系が有用な酸点として働くことが提唱され始めている。筆者らは電子欠乏型の π 系であるヘキサアザトリフェニレン（HAT）誘導体と、Cu(I)の反応から、細孔表面にHATの π 平面が露出した[Cu(I)₃(CN)₃{HAT(CN)₃(OEt)₃}]_nを合成した(図4)。この多孔性金属錯体はHATの π 平面由来の酸点を有しており、細孔サイズに適合しなおかつ塩基点を持つゲスト分子のみを選択的に吸着した⁸⁾。このように有機物を酸点として用いることは、有機配位子が細孔表面の大半を占める多孔性金属錯体に酸点を導入するうえで有効なアプローチであるといえる。また、この多孔性金属錯体は結晶化の際に特異なモルホロジーを形成することも見出しており、

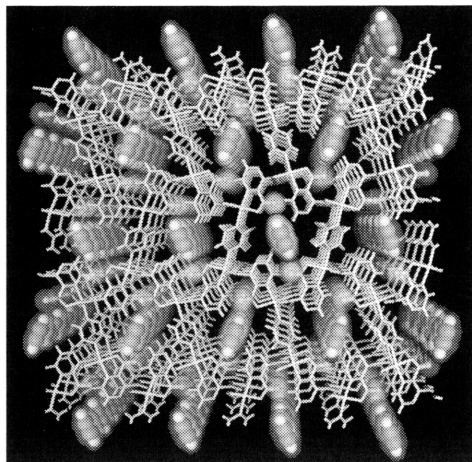


図5 CPL-1に取り込まれたアセチレンガスの構造

結晶の形と多孔性金属錯体の機能の相関という、この分野では未開拓のアプローチに関しても提案している⁹⁾。

一方で、細孔表面に塩基点を持つ多孔性金属錯体もユニークな吸着特性が期待される。特に、筆者らがCPL (Coordination Pillared Layer structure) シリーズと呼んでいる一連の化合物は[Cu₂(pzdc)₂L]_n (pzdc=ピラジン-2,3-ジカルボン酸 L=架橋配位子)の組成を持ち、細孔表面にpzdcのカルボニル基由来の塩基点が規則的かつ高密度に導入されている。その中でもL=ピラジンのCPL-1は4×6 Å²の1次元細孔を有し、室温で二酸化炭素及びアセチレンガスの吸着実験をそれぞれ行くと、アセチレンに対して高い選択的吸着挙動を示す。アセチレンと二酸化炭素はサイズ、沸点ともに同程度であるが、アセチレンは酸性のプロトンを有している。このことからCPL-1のアセチレンに対する強い親和性は、このプロトンとCPL-1の塩基点に由来するものであることが予想された。これを結晶構造から明らかにするために、放射光を用いた高輝度X線回折データを基にMEM/Rietveld法によるCPL-1のアセチレン吸着状態における構造解析を行った。この解析より得られた結晶構造から、アセチレン分子はそのプロトンがCPL-1の塩基性酸素原子に強く補足され、非常に高密度に細孔中に吸着していることが明らかとなった(図5)。アセチレンは室温で2気圧以上に加圧すると分解爆発を起こすことが知られているが、細孔中の塩基点に強くトラップされたアセチレンは、爆

発限界の実に200倍もの濃度で濃縮されても安定に存在していた¹⁰⁾。このように高密度に吸着質を補足し安定化できるのは、規則的かつ高密度に相互作用点を導入できる多孔性金属錯体特有の機能であるといえる。

これら酸・塩基点を導入した多孔性金属錯体に関しては、選択的吸着に由来する分離材としての研究がされる一方で、その触媒活性についても盛んに研究が行われている。たとえば、CPLの架橋配位子に4,4'-ビピリジンを用いたCPL-2ではその塩基点が活性点となり、細孔中でアセチレン誘導体の重合反応が進行する¹¹⁾。また、構成要素にキラルな配位子を用いることでゼオライトなどに比べて比較的容易にキラル細孔を合成できるため、エナンチオ選択的な触媒反応に関する研究も盛んに行われている¹²⁾。その他にも、通常は触媒活性を示さないアミド基を多孔性金属錯体の細孔中に導入することで、塩基性触媒により進行するクネーベナーゲル反応が高効率で進行するなど¹³⁾、多孔性金属錯体のナノ空間中での触媒反応は均一系の触媒とは異なった活性を示すことも明らかになってきており、今後の発展が期待される。

4. 構造柔軟性に由来する特殊な機能

多孔性金属錯体の合成は水や有機溶媒などの各種溶媒中で行われる。そのため合成直後の多孔性金属錯体の細孔内には、ゲスト分子として合成溶媒が充填された形で安定構造が形成されている。細孔を活用するには、このゲスト分子を取り除かなければならないのだが、多孔性金属錯体を構成している相互作用は比較的弱い配位結合や有機分子間に働く弱い相互作用のために、ゲストを取り除く操作（減圧、加熱など）で構造が崩壊してしまうことが多々ある。筆者らはこの操作で構造が崩壊する多孔性金属錯体を第一世代型、安定な空間構造を保ち、それが利用できる物質を第二世代型と分類した¹⁴⁾。初期の多孔性金属錯体の研究では、いかにして安定な第二世代型の物質を合成するかが大きな問題であったが、ピラードレイヤー形の3次元フレームワークを用いる設計指針や、ノードとなる金属イオン部分に単核の金属イオンではなく金属クラスターを用いるなどといった手法が一般的になるにしたがって、比較的容易に第二世代型の多孔性金属錯体が合成できるように

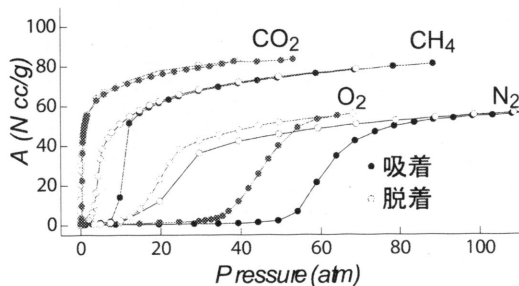
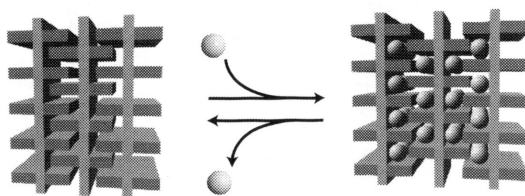


図6 $[\text{Cu}(\text{dhdc})(\text{bpy})]_n$ の構造変化の模式図（上図）と吸着等温線（下図）

なって来ており、中には500℃以上まで安定な化合物も報告されている¹⁵⁾。

一方で、多孔性金属錯体の中には、ゲストの吸着でその結晶構造が可逆的に変化するものが存在することが明らかとなってきた。これは、多孔性金属錯体の構造の不安定さを逆手に取った特性であり、このような動的な構造を持つ吸着材は、ゼオライトのようにかたい構造を持つ吸着材とは質的に異なる吸着挙動を示すことが期待される。筆者らはこれら構造柔軟性を示す多孔性金属錯体を第三世代型と分類し¹⁴⁾、さらにこの錯体骨格をくみ上げる方法についても提案した^{1,16)}。現在この第三世代型の多孔性金属錯体は、無機物や有機物では実現できない金属錯体ならではの新機能物質として注目を集め研究が展開されつつある。

その一つの例として、筆者らはCu(II)と2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (Hdhbc), bpy から合成される多孔性金属錯体 $[\text{Cu}(\text{dhdc})(\text{bpy})]_n$ を報告している¹⁷⁾。この金属錯体は各コンポーネントが形成する2次元レイヤーからdhbcの芳香環が突き出た構造を構成要素とし、隣り合うレイヤー間が芳香環のπスタックによって連結された構造を有している。この構造体は弱い分子間相互作用の一種であるπスタックで構成されているため、ゲストの吸脱着に伴って柔軟にその細孔構造を変化させ、ゲストを取り除いた状態

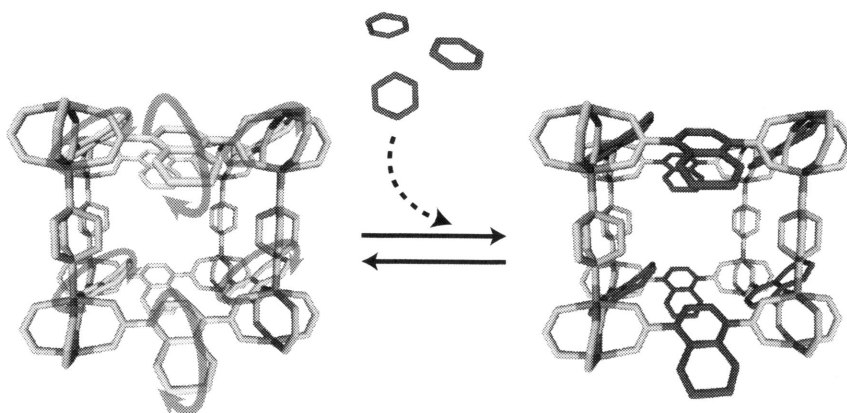


図7 ベンゼンの吸脱着に伴うナフタレン環の回転運動の変化の様子

では細孔が存在しない構造体を形成する。その結果、ガスの種類に応じて異なる吸着開始圧、オープンゲートプレッシャーを持つ吸着挙動が観測された(図6)。この吸着特性は、ガス吸着の圧力を調整することで選択的に気体分子を吸着させるなど、分離材としての応用が期待できる。

また、ゲストの吸脱着によって多孔性金属錯体を持つ各種物性(磁性、誘電特性、光物性など)をコントロールすることも、第三世代型の多孔性金属錯体では可能となる。 Zn(II) と1,4-ナフタレンジカルボン酸(ndc)およびtedからなるジャングルジム型の多孔性金属錯体 $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ はゲスト分子が存在しない状態ではndcのナフタレン部位が非常に高速で回転している。しかしながら、ベンゼンが吸着することでその回転運動が完全に停止していることが固体重水素NMRの測定から明らかとなった(図7)¹⁸⁾。この現象はゲストの吸脱着に伴って可逆的に観測され、ベンゼン蒸気によって回転運動を制御することができることが可能であった。このような非対称な構造を持つ芳香環の運動は、誘電特性などの電子物性に大きな影響を与えるといわれており、ゲストの吸脱着による運動性のスイッチングは、多孔性金属錯体の各種デバイスへの応用の可能性を示す研究結果である。

5. まとめ

本解説では多孔性金属錯体特有の三つの特性(高い規則性と空隙率、細孔表面の修飾性、構造柔軟性)を軸に、現在までに展開されている研究の一部を紹介

介した。これら三つの特徴の紡ぎだす多孔性金属錯体の新機能に関する研究は揺籃期にあり、従来の多孔性材料にはない新現象が続々と見つかることを期待している。

文 献

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 2) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki, *Science*, **309**, 2040 (2005).
- 3) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1725 (1997).
- 4) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2082 (2000).
- 5) J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4670 (2004).
- 6) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Armdt, and J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, **16**, 626 (2006).
- 7) S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, M. Mizuno, K. Endo, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4222 (2006).
- 8) D. Tanaka, D. Masaoka, D. Horike, S. Furukawa, M. Mizuno, K. Endo, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4628 (2006).
- 9) S. Masaoka, D. Tanaka, H. Kitahata, S. Aaki, R. Matsuda, K. Yoshikawa, K. Kato, M. Takata, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15799 (2006).
- 10) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, and Y. Mita, *Nature*,

- 436, 238 (2005).
- 11) T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4112., (2006).
- 12) C. Wu, A. Hu, L. Zhang, and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8940 (2005).
- 13) S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 14) S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1739 (1998).
- 15) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Férey, *Chem. Eur. J.*, **10**, 1373 (2004).
- 16) S. Kitagawa and K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 109 (2005).
- 17) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 428 (2003).
- 18) S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7226 (2006).
-

Recent Developments in Porous Coordination Polymers

Susumu Kitagawa and Daisuke Tanaka

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry,
Graduate School of Engineering, Kyoto University

Porous coordination polymers constructed from transition metal ions and bridging organic ligands afford unique porous materials because of their high regularity and surface area, ability to exhibit a variety of pore surface, and flexible frameworks. In this account, we introduce the properties and functions of porous coordination polymers originated in those three characteristics.

Keywords: Coordination Compounds, Crystalline Materials, Pore Surface Modifications, Flexible Solid

《 解 説 》

高エネルギー放射光X線回折によるゼオライト前駆体の
ネットワーク構造解析

協原 徹*,****, 小原真司**, Gopinathan Sankar***,

斉藤誠二郎*, 範 偉*, 小倉 賢*,****, 大久保達也*

* 東京大学大学院工学系研究科, ** 高輝度光科学研究センター, CREST-JST,

***The Royal Institution of Great Britain,

**** 横浜国立大学大学院環境情報研究院, ***** 東京大学生産技術研究所

第三世代放射光源を用いて測定した高エネルギーX線回折データをフーリエ変換することにより, 今までの分析装置では計測困難であった非晶質アルミノシリケート前駆体のゼオライトへの結晶化過程における実空間のサブナノメートルオーダーの構造を明らかにした。具体的には, 代表的Al含有ゼオライトであるLTA, FAU, MOR, MFI型ゼオライトを研究対象とし, 非晶質アルミノシリケート相のネットワーク構造と最終生成物であるゼオライト結晶の構造には相関がある, すなわち結晶化前の非晶質アルミノシリケート相がすでに最終生成物に類似したリング構造を持っていることを明らかにした。本手法は, これまで用いられてきた中性子回折や他の分析装置では解析困難であった水含有系での非晶質アルミノシリケート前駆体の構造解析に新しい知見をもたらすものであり, ゼオライトの生成メカニズムの解明に向けて大きく貢献するものと考えられる。

1. はじめに

ゼオライトは, 反応性の高いアルミノシリケートゲルや溶液を所定の温度 (~250℃) で水熱合成することにより得られる。アルミノシリケートゲルや溶液中には様々なアルミノシリケート前駆体が存在しており, どのような構造の前駆体が核生成・結晶成長に寄与しているか, 現在に至っても十分に解明されていない。そのため, 研究レベルのみならず, 工業レベルでも原料組成, 温度, 合成時間等, 様々な因子の生成物に対する影響が解明されないまま, 経験的な知識をもとに合成されることがほとんどである。故に, 原子レベルの反応機構の理解に基づいた, ゼオライト結晶化メカニズムの解明が望まれている^{1,2)}。

ゼオライト結晶化にとって四級アルキルアンモニウムカチオンや有機アミンなどの構造指向剤 (Structure Directing Agent: SDA) や水和カチオンが重要な役割を担っていることはよく知られている。SDAや水和カチオンの役割とは, 非晶質原料をSDAや水和カチオン無しの場合とは異なる非晶質ネットワーク構造に変化させ, 結果としてゼオライトを生成させる, というものである^{1,2)}。つまりゼオライト生成メカニズムの理解には非晶質ネットワークの構造, さらには非晶質ネットワーク構造の変化過程の理解が重要である。そこで我々は既往の研究でなされてきたEXAFS, NMR, ラマン分光法等に加え, 新たに高エネルギーX線回折法により非晶質アルミノシリケートネットワーク構造を理解する手法を紹介する。これは近年発達した第三世代放射光源を用い, 回折データ (構造因子 $S(Q)$) をフーリエ変換することにより, 今までの分析装置では計測困難であった実空間のサブナノメートルオーダーの構造変化を明らかにするものである³⁻⁵⁾。研究対象はSDA無し

受理日: 2007年1月25日

〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7
横浜国立大学大学院環境情報研究院

e-mail: wakihara@ynu.ac.jp

表1 測定サンプルの相及び組成

ゼオライト	相	Si : Al : Na : O
LTA	非晶質 結晶	1.2 : 1.0 : 1.0 : 4.4 1.0 : 1.0 : 1.0 : 4.0
FAU	非晶質 結晶	1.4 : 1.0 : 1.0 : 4.8 1.2 : 1.0 : 1.0 : 4.4
MOR	非晶質 結晶	10 : 1.0 : 1.0 : 42 10 : 1.0 : 1.0 : 42
MFI	非晶質 結晶	18 : 1.0 : 1.0 : 38 22 : 1.0 : 1.0 : 46

で合成可能である代表的Al含有ゼオライトLTA, FAU, MOR, MFIとした。

2. 測定サンプル及び解析方法

一般的なSi, Al源, NaOHを用い, SDA無しでアルミノシリケートゲルを作製した。また, それらを実験室で水熱合成することによりLTA, FAU, MOR, MFI結晶を得た³⁾。これらサンプルの相, 組成は表1に示す通りである。得られたサンプルをペレット化し, 常温真空条件下透過法で測定を行った。また, 比較のために非晶質シリカの回折パターンも測定し, 比較・解析を行った。実験はSPring-8の高エネルギーX線回折ビームラインBL04B2にて行った。なお, 本実験では分光結晶Si(220) から得られる61.6 keV ($\lambda=0.20 \text{ \AA}$) のX線を用い, フーリエ変換により得られる実空間関数の分解能向上のため $Q=25 \text{ \AA}^{-1}$ ($Q=4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ : 回折角, λ : X線の波長) まで回折パターンの測定を行い, 構造因子 $S(Q)$ に規格化を行った⁶⁾。実空間関数の一つである全相関関数 $T(r)$ を(1)式に示す。(ρ : 原子数密度)

$$T(r) = 4\pi\rho r + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q)-1]\sin(Qr)dQ + 1 \quad (1)$$

この式は実空間関数の分解能は測定する Q_{\max} に依存していることを示している (Q_{\min} はほぼ0)。なお, 通常のX線回折で用いるCuK α X線 ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) で $2\theta=120^\circ$ まで測定しても $Q_{\max}=7.1 \text{ \AA}^{-1}$ 程度である。以上より, 実空間分解能の向上のためには短波長, すなわち高エネルギーX線を用いることが必須であることを理解していただけたと思う。

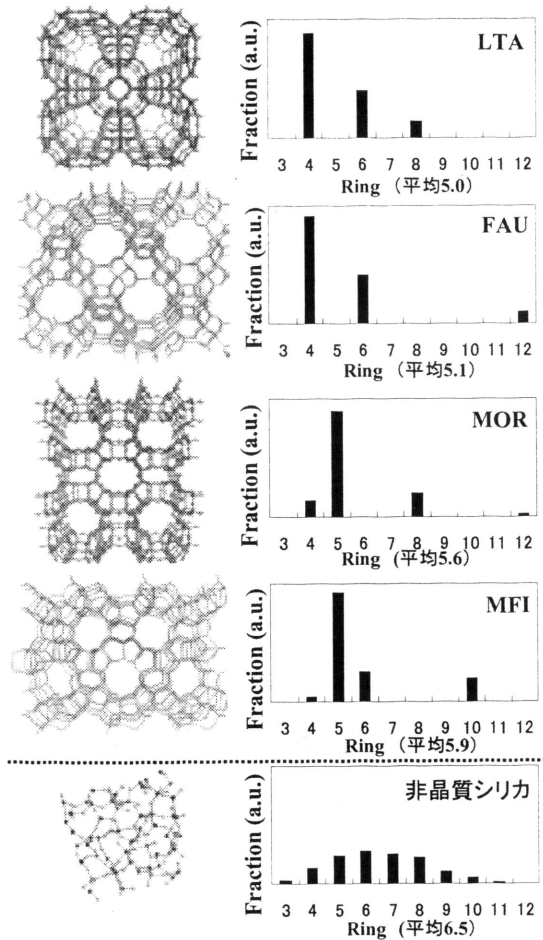


図1 ゼオライトと非晶質シリカの構造及びリング分布

また, 本研究では逆モンテカルロ法 (RMC法)⁷⁾を用い, 非晶質ネットワーク構造のリング分布を可視化することも試みた。RMC法とは, その物質の原子数密度を反映した箱の中の数千から数万の原子をモンテカルロステップにより動かし, 実験値 (本研究では構造因子 $S(Q)$) とその時々粒子配置からの計算値との差が最小となるような粒子配置を構築する手法である (詳細は文献⁸⁻¹⁰⁾を参考にされたい)。RMC法はリング分布に関する情報を含んだ3次元ネットワーク構造モデルの構築法の一つとして注目されている。本研究ではLTAを対象とし, RMC法による結晶化前後のリング分布の変化を比較した。

3. 非晶質アルミノシリケート, ゼオライトの構造解析

図1に結晶ゼオライトと非晶質シリカ^{11,12)}の構造

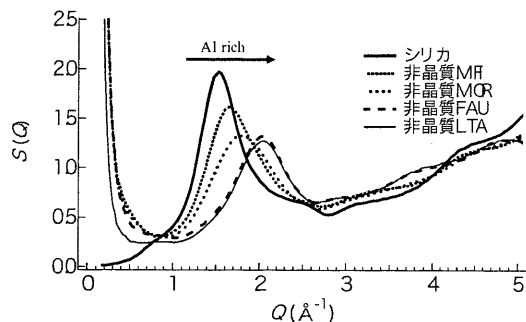


図2 非晶質アルミノシリケート及び非晶質シリカの構造因子 $S(Q)$

及びリング分布を示す。なお、非晶質シリカの構造はRMC法により得られたものである。非晶質シリカは6員環を中心とした幅広いリング分布を持つネットワーク構造であるが、高Si/Al比ゼオライトであるMORやMFIは5員環を、低Si/Al比ゼオライトであるLTAやFAUは4員環を多く構造内に含んでいることが分かる。なお、通常の水熱合成法で得られるゼオライトのSi/Al比は $LTA(Si/Al=1) < FAU < MOR < MFI$ であり、平均リング構造が小さいゼオライトほどSi/Al比が小さいという傾向があることが分かる。

図2に非晶質サンプルの構造因子 $S(Q)$ を示す。 $Q = 1.5 \sim 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ に見られる最初のピーク (FSDP: First Sharp Diffraction Peak) は通常のCu K α 線を用いた回折パターンでの $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 付近にあるブロードなピーク (ハローパターン) に対応する。非晶質シリカと比べると、Alを多く含む非晶質サンプルほどFSDPが高 Q 側にシフトしているのが分かる。構造内に小さいリング分布を持つネットワーク構造を有すると高 Q 側にFSDPがシフトするという既往の研究¹³⁾から、Alを多く含むアルミノシリケートほどその構造内の平均リング構造は小さいと考えられる。つまり、非晶質アルミノシリケートの構造は、最終生成物であるゼオライトと同様の傾向を持っていることを示唆する結果が得られた。

図3に $S(Q)$ をフーリエ変換して得られた全相関関数 $T(r)$ を示す。 $1.6 \sim 1.7 \text{ \AA}$ のピークはSi-O(1.6 \AA)、Al-O(1.7 \AA)が重なったものである。 $2.2, 2.6, 3.1 \text{ \AA}$ はそれぞれNa-O、O-O、Si-Si(Al)に対応する。以上のピーク位置はすべての非晶質サンプルにおいて大きな違いは見られない。しかし、 3.5 \AA 以上のピーク、すなわち第二近接Si(Al)-OやSi(Al)-Siが関与する

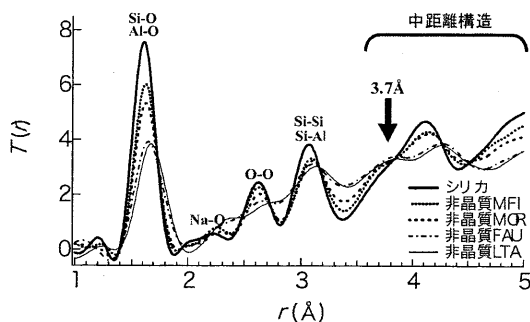


図3 非晶質アルミノシリケート及び非晶質シリカ的全相関関数 $T(r)$

いわゆる中距離構造 (Medium range order もしくは Intermediate range order) には顕著な違いが見られる。ここで、 3.7 \AA 付近のショルダーピークに注目してほしい。非晶質シリカの研究より、このピークは主に4員環の第二近接Si(Al)-O由来のものであると考えられている¹⁴⁾。非晶質シリカと比べると、いずれのサンプルにもショルダーピークが観察される。特に非晶質LTAと非晶質FAUにおいてそのピークは大きい。つまり低Si/Al比のゼオライトへ変化する非晶質アルミノシリケート相には、すでに4員環が多く含まれていることが示唆された。以上より、非晶質アルミノシリケート相のネットワーク構造と最終生成物であるゼオライト結晶の構造には相関がある、すなわち結晶化前の非晶質アルミノシリケート相がすでに最終生成物に類似したリング構造を持っていることが示された。

さらに、リング分布の変化から結晶化メカニズムの考察を行った。図4にFAU型ゼオライト合成用の非晶質アルミノシリケート、非晶質アルミノシリケートを途中まで結晶化させたもの、及び最終生成物であるFAU結晶の $T(r)$ 及びSEM像を示す。SEM像より、非晶質相からFAU結晶が生成している様子が分かる。また、 $T(r)$ より、結晶化途中では4員環の増加は顕著ではなく、結晶化の最終段階で生成することが分かった。もし、非晶質アルミノシリケートの構造が結晶化を通じて変化しない (結晶化途中のサンプルが初期の非晶質アルミノシリケートとFAU結晶の混合物である) とすると $T(r)$ に示される変化はみられないはずである。つまりこの結果は、非晶質アルミノシリケートのネットワーク構造は結晶化とともに変化していることを示唆している。具体的には

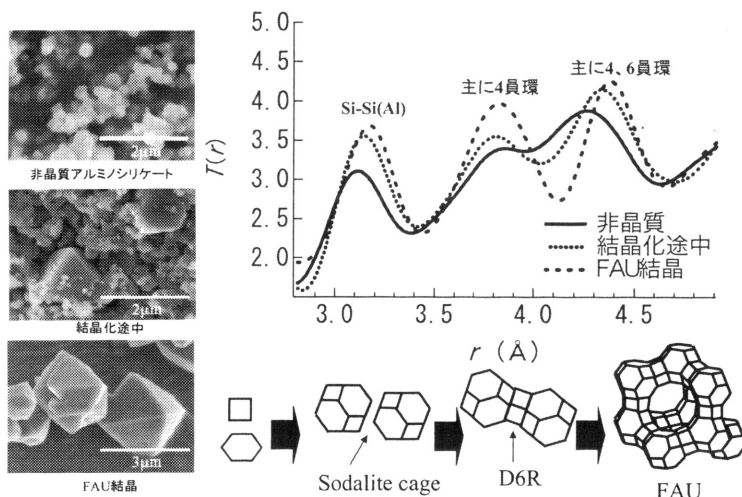


図4 FAUの全相関関数 $T(r)$ (右上), 結晶化過程のSEM像 (左) 及び模式図 (右下)

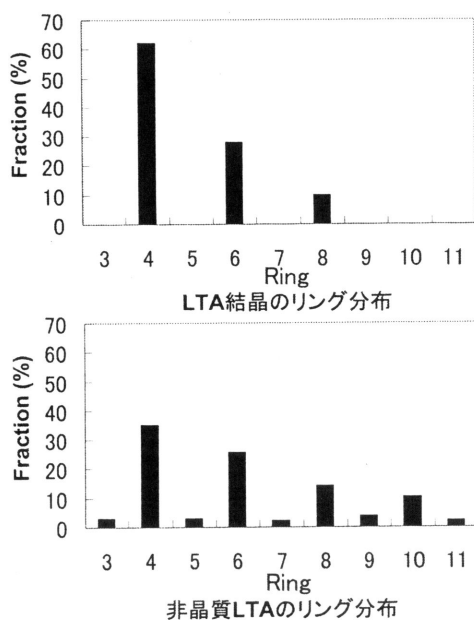


図5 LTA結晶及び非晶質LTAのリング分布

既往のラマン分光を用いた研究結果¹⁵⁾にもあるように、結晶化初期にソーダライトケージ構造が形成され、ソーダライトケージ同士がつながることにより4員環が生成するためと考えている。(図4右下参照)。

図5にRMC法により得られた非晶質LTAのリング分布と結晶構造より計算したLTA結晶のリング分布を示す。なお、Löwenstein則が非晶質構造にも適用されることを仮定して構造計算している¹⁶⁾。これ

より、非晶質LTAは4員環をはじめとする偶数員環を多く含んでいることが分かる。また最終生成物より4員環の割合が少ないことから、結晶化前には歪んだ構造である二重4員環¹⁷⁾(LTA結晶の構造単位)ではなくソーダライトケージが先に生成し、それが連結することにより(この過程で4個の4員環が生成する)二重4員環が生成し、結晶化が進むと考えるとうまく説明できる。以上のように、RMC法を用いることにより、非晶質ネットワーク構造を可視化することが可能である。本手法は、有機テンプレート含有系を含めた様々なゼオライトの生成過程の解明に適用できるものと期待している。

4. おわりに

本研究では、高エネルギーX線回折によりアルミノシリケートゼオライト前駆体の構造を理解する手法を提案した。具体的には、第三世代放射光源を用いて測定した高エネルギーX線回折データをフーリエ変換することにより、今までの分析装置では計測困難であった非晶質アルミノシリケートのゼオライトへの結晶化過程における実空間のサブナノメートルオーダーのネットワーク構造を明らかにした。本手法は、これまで用いられてきた中性子回折や、他の分析装置では解析困難であった水含有系での非晶質アルミノシリケートの構造解析に新しい知見をもたらすものであり、ゼオライトの生成メカニズムの解明に向けて大きく貢献するものと考えられる。

5. 謝辞

本研究のX線回折実験は財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) にて行われた (実験番号 2003B0157-ND1c-np)。また、本研究の一部は科学研究費補助金の援助を受けた。

文 献

- 1) C. S. Cundy and P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103**, 663 (2003).
- 2) C. S. Cundy and P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **82**, 1 (2005).
- 3) T. Wakihara, S. Kohara, G. Sankar, S. Saito, M. Sanchez-Sanchez, A. R. Overweg, W. Fan, M. Ogura, and T. Okubo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 224 (2006).
- 4) S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C. K. Loong, M. Grimsditch, J. K. R. Weber, J. A. Tangeman, and T. S. Key, *Science*, **303**, 1649 (2004).
- 5) V. Petkov, S. J. L. Billinge, S. D. Shastri, and B. Himmel, *J. Non-Cryst. Solids*, **293**, 726 (2001).
- 6) T. E. Faber and J. M. Ziman, *Philos. Mag.*, **11**, 153 (1965).
- 7) R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Sim.*, **1**, 359 (1988).
- 8) R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, R877 (2001).
- 9) 小原真司, 大石泰生, 高田昌樹, 米田安宏, 鈴谷賢太郎, 日本結晶学会誌 **47**, 123 (2005).
- 10) 小原真司, 鈴谷賢太郎: 過冷却液体からの新規酸化物ガラスの創製とその機能および構造, 機能性ガラス・ナノガラスの最新技術 (ブッカーズ (編)), エヌ・ティー・エス, 第4.1編, pp.159-174 (2006).
- 11) S. Kohara and K. Suzuya, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17**, S77 (2005).
- 12) S. Kohara and K. Suzuya, *Nucl. Instrum. Methods B*, **199**, 23 (2003).
- 13) S. Susman, K. J. Volin, R. C. Liebermann, G. D. Gwanmesia, and Y. B. Wang, *Phys. Chem. Glasses*, **31**, 144 (1990).
- 14) T. Uchino, A. Aboshi, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Sakashita, and K. Aoki, *Phys. Rev. B*, **69**, 155409 (2004).
- 15) G. Xiong, Y. Yu, Z. C. Feng, Q. Xin, F. S. Xiao, and C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **42**, 317 (2001).
- 16) W. Löwenstein, *Am. Mineral.*, **9**, 92 (1952).
- 17) R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press (1982).

Network Structure of Zeolite Precursors Characterized by High-energy X-ray Diffraction Technique

Toru Wakihara*, Shinji Kohara**, Gopinathan Sankar***,

Seijiro Saito*, Wei Fan*, Masaru Ogura*, and Tatsuya Okubo*

* Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo,

** Japan Synchrotron Radiation Research Institute,

***Davy Faraday Research Laboratory, The Royal Institution of GB

Amorphous network structures formed under hydrothermal conditions, prior to the onset of crystallization of microporous aluminosilicate zeolites (LTA, FAU, MOR and MFI), are determined by employing high-energy X-ray diffraction (HEXRD) technique. It has been shown that the precursors containing Al, in particular with lower Si/Al ratio, have a large fraction of smaller rings compared to the amorphous silica. This ring statistics is similar to that of the final products where LTA and FAU have a large fraction of 4R (R: ring), whereas MOR and MFI have large fractions of 5R. Furthermore, the use of reverse Monte Carlo modeling on HEXRD data suggests that even numbered rings, especially 4R and 6R, which are the dominant aluminosilicate rings in LTA, have already been produced in the precursor. The obtained RMC model provides a better understanding of the nature of amorphous network structure formed during the initial stages of the crystallization process, and is applicable to any type of solid formed via an amorphous intermediate. We believe that this method is likely to show the structural pathway for the formation of microporous materials.

Keywords: amorphous, high-energy, x-ray diffraction, crystallization

平成18・19年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成18・19年度新旧合同理事会が平成18年12月4日（月）に、総会が平成18年12月5日（火）にタワーホール船堀（江戸川区）にて開催された。

平成18・19年度新旧合同理事会

平成18年度理事および平成19年度理事候補者による合同理事会が開催され、以下の議案が審議された。

1. 平成18年度事業報告

岡田企画理事より別掲の事業について報告があり、承認された。

2. 平成18年度会計報告

岡本財務理事より別掲の本会の決算について報告があり、承認された。丹羽会長より別掲の国際交流基金の決算についての報告があり、承認された。板橋監事より決算内容の確認の報告がされた。

- ・ニュースレターの会員への発送費の移管のため、編集発行経費実績が予算超過した。
- ・夏の学校への一般参加者が減ったため、サマースクール経費実績が予算超過した。

3. 平成18年度編集委員会報告

馬場編集委員長よりゼオライトニュースレターの出版状況等の報告があった。投稿論文の受付に関する提案・説明があった。本案を承認し、総会に諮ることとした。

- ・Vol.24より投稿論文の受付を開始したい。
- ・投稿論文の受付を開始するにあたって、誌の名称を「ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)」とする。

4. 平成19年度役員改選

役員推薦委員会の報告に基づき、別掲の平成19年度役員候補者および各担当予定を承認し、総会に諮ることとした。

5. 平成19年度事業計画

岡田企画理事から別掲の事業計画案についての提案・説明があり、承認された。

6. 平成19年度予算

岡本財務理事から予算案についての説明があり、承認された。

- ・特別に学会出版物の電子化作業経費として、1,500,000円を計上する。

7. ゼオライト学会会則改正

投稿論文の受付を開始するにあたって、誌の呼称を変更する案を総会に諮ることとした。

- ・“ニュースレター”を“会誌”と変更する。

平成19年度総会

平成18年度事業報告

1. 第21回ゼオライト研究発表会 平成17年11月21日（月）～11月22日（火）、豊橋商工会議所（豊橋市）、参加人数 220名（学生 79名）、第21回実行委員会（実行委員長：堤 和男（豊橋技科大））
2. 第14回ゼオライト夏の学校 平成18年8月31日（木）～9月2日（土）、鈴鹿サーキットフラワーガーデンホテル（鈴鹿市）、参加人数 53名（学生 39名、一般 6名、講師 6名、世話人 2名）、世話人：西山憲和（大阪大）、吉田 智（東ソー）
3. 平成18年7月30日（日）から8月2日（水）に米子コンベンションセンターで開催された、ZMPC2006 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2006) について、片田氏（ZMPC2006 Organizing Committee, Secretary, 鳥取大）より実施報告があった。（ゼオライト誌 Vol.23, No.4 に実施報告記事掲載。データ等はweb (<http://www.zmpc.org/>) に公開。）

平成18年度ゼオライト学会決算

収 入 (単位 円)	実績	予算	差引
法人会員会費	4,200,000	4,000,000	200,000
個人会員費	1,752,000	1,500,000	252,000
学生会員会費	35,000	40,000	△5,000
預金利息	199	100	99
雑収入	678,387	150,000	528,387
前年度繰越金	3,370,309	3,370,309	0
合 計	10,035,895	9,060,409	975,486

支 出 (単位 円)	実績	予算	差引
ニュースレター編集発行費	3,078,758	2,900,000	178,758
総会開催費	0	50,000	△50,000
研究発表会経費	400,000	400,000	0
ゼオライトフォーラム経費	0	0	0
サマースクール経費	304,700	250,000	54,700
事務局経費	1,486,476	14,00,000	86,476
事務局移転経費	294,039	300,000	△5,961
交通通信費	179,745	300,000	△120,255
理事会経費	50,340	100,000	△49,660
企画委員会経費	28,980	100,000	△71,020
国際交流基金	0	0	0
予備費	1,267,296	3,260,409	△1,993,113
合 計	7,090,334	9,060,409	△1,970,075

次年度繰越金 2,945,561

差引は実績から予算を引いたもの。

平成18年度国際交流基金決算

収 入 (単位 円)	実績	予算	差引
前年度繰越金	15,778,712	15,778,712	0
ZMPC2006事務局から	730,000	0	730,000
預金利息等	4,669	1,000	669
合 計	16,513,371	15,779,712	733,659

支 出 (単位 円)	実績	予算	差引
雑費	0	3,000	△3,000
ZMPC2006事務局へ	1,750,000	1,000,000	750,000
次年度繰越金	14,763,371	14,776,712	△13,341
合 計	16,513,371	15,779,712	733,659

次年度繰越金 14,763,371

会員数

法人会員	40 社
個人会員 (国内)	303 名
個人会員 (国外)	18 名
学生会員	17 名
名誉会員	3 名
(2006 年11 月30 日現在)	

平成19年度役員

(敬称略)

会 長	辰巳 敬 (東工大) *
副会長	猪俣 誠 (日揮)
	黒田 一幸 (早稲田大) *
理 事	馬場 俊秀 (東工大)「編集委員長」
	松方 正彦 (早稲田大)「企画委員長」
	増田 立男 (触媒化成工業)「財務委員長」
	大久保達也 (東大)「庶務」
	西 宏二 (防衛大)「編集」
	武脇 隆彦 (三菱化学)「庶務」
	窪田 好浩 (横浜国大)「企画」
	藤川 貴志 (コスモ石油)「企画」
	岡本 昌樹 (東工大)「財務」
	山崎 誠志 (静岡理工大)「企画」
	北村 勝 (住友化学)「庶務」
	岡田 佳巳 (千代田化工)「企画」
	木村 辰雄 (産総研)「企画」*
	近江 靖則 (広島大)「企画」*
	中田 真一 (秋田大)「企画」*
	山崎 康夫 (日本化学)「財務」*
	畑中 重人 (新日本石油)「財務」*
	陳田 常信 (ズードケミー)「企画」*

監 事 板橋 慶治 (東ソー)
丹羽 幹 (鳥取大) *

平成19年度予算

* 印 新任

平成19年度事業計画

1. 第22回ゼオライト研究発表会
会 期：平成18年12月5日 (火), 6日 (水)
場 所：タワーホール船堀 (江戸川区)
世話人：窪田好浩 (横浜国大) 他

2. 第15回ゼオライト夏の学校
会 期：8月下旬から9月上旬を予定

3. 2006 ゼオライトフォーラム
詳細は未定

4. ゼオライト誌の電子化アーカイブ
ゼオライト学会のニュースレター, 研究発表会予稿集等のゼオライト学会が過去に出版した出版物の電子化を図り, 書類保管場所スペースの低減を図るとともに, HP 上での検索・閲覧等のサービスを通じて学会の利便性を向上させることを目的に行う。

投稿論文の受付

編集委員会からの投稿論文受付に関する提案が, 承認された。

- ・ Vol.24 より, 会員からの論文の投稿を受け付け, 「査読付き論文」としてゼオライト誌への掲載を開始する。
- ・ 誌の名称を「ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)」とする。

収 入 (単位 円)

法人会員会費	4,000,000
個人会員会費	1,600,000
学生会員会費	34,000
預金利息	100
雑収入	150,000
前年度繰越金	2,945,561
合 計	8,729,661

支 出 (単位 円)

ニュースレター編集発行費, 委員会経費	3,050,000
総会開催費	50,000
研究発表会経費	400,000
ゼオライトフォーラム経費	200,000
夏の学校経費	250,000
学会出版物の電子化作業経費	1,500,000
事務局経費	1,500,000
交通通信費	300,000
理事会経費	100,000
企画委員会経費	100,000
国際交流基金	0
予備費	1,279,661
合 計	8,729,661

平成19年度国際交流基金予算

収 入 (単位 円)

前年度繰越金	14,763,371
預金利息等	1,000
合 計	14,764,371

支 出 (単位 円)

雑費	3,000
ZMPC 事務局へ	1,000,000
次年度繰越金	13,761,371
合 計	14,764,371

ゼオライト学会会則

(1984年1月11日制定, 2006年12月5日改訂)

(名称)

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

(目的)

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

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

- (1) 研究発表会、講演会、国際シンポジウム、見学会等の開催
- (2) 会誌の発行
- (3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

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

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

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

(役員の選任および職務)

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

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。
3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。
4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営（企画、庶務、財務、編集など）を分掌する。
5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

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

2. 会長は、必要と認めた場合、理事会を開催することができる。
3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織及び運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、会誌の編集および刊行を担当する。
3. 編集委員会の組織及び運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第10条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

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

(会計)

第11条 本会の経費は、会員が提出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般	年額	5,000円
(学生)	年額	2,000円

2. 法人会員 年額 1口 100,000円

2. 本会の事業年度は、毎年10月1日に始まり、9月30日に終わる。

(事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

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

E-mail: sec@zeo-japan.com

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

改訂 平成2年1月18日

改訂 平成9年1月24日

改訂 平成10年4月1日

改訂 平成17年1月19日

改訂 平成17年11月21日

改訂 平成18年12月5日

《 レポート 》

第22回ゼオライト研究発表会報告

東京大学大学院工学系研究科 下嶋 敦

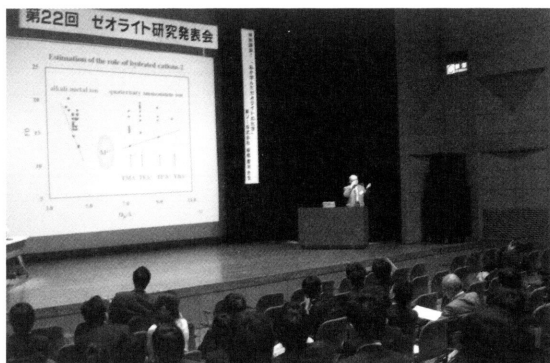
第22回ゼオライト研究発表会は、平成18年12月5日（火）および6日（水）の両日にわたり、東京都江戸川区のタワーホール船堀で行われた。研究発表の傍ら、会場責任者の一人としてこの研究発表会に参加したのでその報告をさせていただく。

研究発表会には190名の参加を頂き、研究発表は一般講演・総合講演を合わせて72件で、例年通り3会場で行われた。発表数は例年よりも若干少なめであったが、これは同時期に開催されていた国外の学会の影響であると考えられる。近年の傾向として、メソ多孔体関連の発表が非常に多くなっていることが挙げられるが、今回はその勢いも落ち着きを見せ、ゼオライト関連の研究があらためて活気を取り戻しているように見受けられ、多くの講演で活発なディスカッションが行われていた。また、筆者の担当したC会場は他の会場からやや離れていたが、層状物質のセッションでは一時立ち見の聴衆で部屋に入れないほどの盛り上がりであった。

特別講演は、東ソー（株）の板橋先生と、東京大学の藤田先生により行われた。板橋先生のご講演では、「私が学んだゼオライトの科学—合成とキャラクター化—」と題し、定年退職を間近に控えられた先生の長年にわたる研究成果を紹介していただいた。板橋先生はゼオライトの合成、構造、物性に

関する基礎的な研究を重視しておられ、次の世代の研究者である我々を激励していただいた。次の藤田先生は、「分子性ゼオライトの自己組織化構築と機能設計」と題して、先生のグループがこれまでに合成した新規な中空錯体についてご講演いただいた。近年急速に関心が高まっているこの分野の中で、世界をリードしておられる藤田先生の研究に深い感銘を受けた。また、美しい錯体の構造に圧倒される一方、ゼオライトのビルディングユニットとのアナロジーを考えさせられ、非常に刺激される講演であった。

その後開かれた懇親会においては、板橋先生、藤田先生をはじめとする多数の参加者を迎え、特別講演の熱気そのままに議論の輪が広がっていた。また、秋田大学の中田真一先生より、次回研究発表会は例年よりひと月ほど早い2007年11月8日9日に秋田キャッスルホテルにて行われる旨の案内がなされた。世界的にも数少ない天然ゼオライト鉱山や加工工場の見学ツアーも予定されており、いまから大変楽しみである。最後に、本研究発表会の参加者および研究発表会を運営していただいた窪田先生、前田先生、小倉先生、近江先生をはじめとするゼオライト学会関係者の方々に深く感謝いたします。



板橋先生の特別講演



講演会場

お知らせ

平成19年度ゼオライトフォーラム
「ゼオライト触媒は今：つくる。つかう。」

主 催：ゼオライト学会
共 催：触媒学会規則性多孔体研究会
協 賛：日本化学会，触媒学会，石油学会
日 時：平成19年6月20日（水）13:00～17:30
会 場：東京大学生産技術研究所 D棟6階セミナー室 (<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/map/index.html>「駒場リサーチキャンパス」)
京王井の頭線 駒場東大前駅から徒歩約10分，小田急線 東北沢駅から徒歩約7分

プログラム：

「ゼオライトの自動車後処理触媒への適用」仲辻忠夫先生（岡山大学大学院環境学研究科 教授）
「ゼオライトの酸性OH基でプロトン化された反応中間体が観たくって…」野村淳子先生（東京工業大学資源化学研究所 助教授）
「ゼオライト触媒の石油化学品製造プロセスへの適用」瀬尾健男先生（住友化学株式会社石油化学品研究所技術・経営企画室 主幹）
「ゼオライト生成プロセス：反応ネットワークとして理解」大久保達也先生（東京大学大学院工学系研究科 教授）

参加費：無料。講演会終了後，簡単な懇親会を行います（参加費 2,000円）。

申込・問合せ：

小倉 賢（東京大学生産技術研究所 物質・環境部門），〒153-8505 目黒区駒場4-6-1，TEL: 03-5452-6321，FAX: 03-5452-6322
E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

第23回ゼオライト研究発表会

主 催：ゼオライト学会
会 期：2007年11月8日（木）～11月9日（金）
会 場：秋田キャッスルホテル，〒010-0001 秋田市中通1-3-5，TEL：018-834-1141
世話人：中田真一（秋田大）
詳細は次号でお知らせいたします。

第12回SPring-8触媒評価研究会

主 催：SPring-8利用推進協議会研究開発委員会
URL: <http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/>
後 援：ゼオライト学会ほか
日 時：2007年5月14日（月）
13:00～17:10 研究会
17:20～18:20 技術交流会
会 場：名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリ3Fベンチャーホール
URL: <http://www.vbl.nagoya-u.ac.jp/>

プログラム：

13:00～13:10 挨拶（研究会主査・大阪府立大学 安保正一）
13:10～14:00 X線を発生する小型シンクロトロン光源とその産業応用（名古屋大学）竹田美和
14:00～14:50 触媒反応機構解析のための時間分解XAFS（高エネルギー研物質構造研）稲田康宏
15:10～16:00 高分散クラスター触媒の作用機構研究（名古屋大学）清水研一
16:00～16:25 プロパン酸化によるアクリル酸製造のための新規触媒のXAFS測定（東亜合成）屠 新林
16:25～16:50 In-situ turbo XAFSによるセリア系担体上でのPt再分散挙動の実時間観測（豊田中央研究所）田辺稔貴

17:00~17:10 閉会の挨拶 (JASRI) 永田正之
 17:20~18:20 技術交流会 (場所・VBLホール)
 定員: 60名 (聴講 無料, 技術交流会参加費 1,000
 円。定員になり次第締め切ります)
 申込方法: 5月2日 (水) までに参加者の ① 氏名,
 ② フリガナ, ③ 企業名・所属機関, ④ 所属部
 署・職位, ⑤ 住所, ⑥ 連絡先 (電話, FAX, E-
 mail), ⑦ 技術交流会参加の有無を記入して, E-
 mail又はFAXでお送りください。
 申込先: E-mail: syokubai-ken@spring8.or.jp
 FAX: 0791-58-0988
 問合せ先: JASRI 産業利用推進室 杉浦正治
 E-mail: sugiuram@spring8.or.jp)

生) / キャラクタリゼーションII: 酸塩基触媒
 (東工大・馬場先生) / 触媒劣化 (エヌ・イー ケム
 キャット・室井先生)
 6月13日 (水) キャラクタリゼーション実習 (各分
 析機器メーカーにおける実習)
 6月14日 (木) 触媒研究室1日体験 (大学の研究室
 における実習)
 6月15日 (金)
 工業触媒I: 不均一系触媒 (コスモ石油・藤川先
 生) / 燃料電池 (出光興産・松本先生) / 工業触
 媒II: 均一系触媒 (三菱化学・高橋先生) / 環境
 触媒 (名古屋大・薩摩先生)
 問合せ・申込先: 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-
 33, 千葉大学 工学部共生応用化学科 一國伸之
 TEL: 043-290-3380, FAX: 043-290-3401
 E-mail: ichikuni@faculty.chiba-u.jp

第18回カタリシススクール

主催: 触媒学会
 共催: (株) 大倉理研, (株) 島津製作所, 日本電
 子 (株), 日本分光 (株), 日本ベル (株), (株)
 日立ハイテクノロジーズ, ユアサアオイニクス
 (株), (株) リガク

協賛: ゼオライト学会ほか
 会期: 2007年6月11日 (月) ~15日 (金)
 会場: スクーリングは東京大学 (駒場IIキャンパ
 ス)

参加費: 80,000円 (主催/協賛学会員), 100,000円
 (一般)

定員: 50名

申込締切: 5月9日 (水)

時間割:

6月11日 (月)

触媒反応とは何か (東工大・岩本先生) / 吸着と
 反応速度 (筑波大・富重先生) / 触媒反応工学
 (宇都宮大・伊藤先生) / 触媒調製I (千葉大・佐
 藤先生)

6月12日 (火)

触媒調製II (早稲田大・松方先生) / キャラクタ
 リゼーションI: 担持金属触媒 (産総研・白井先

第4回イオン交換国際会議 (ICIE '07)

The 4th International Conference on
 Ion Exchange

主催: 日本イオン交換学会

協賛: ゼオライト学会ほか

会期: 2007年10月15日 (月) ~10月19日 (金)

会場: 千葉大学けやき会館

参加登録申込締切: 早期登録7月6日 (金)

発表形式: 英語による口頭発表とポスター発表

発表申込・参加登録申込の方法:

下記HP上の各申込フォームからお申込みくださ
 い。

日本イオン交換学会HP <http://www.jaie.gr.jp>

参加登録費: 一般 60,000円 (早期登録 50,000円)

Proceedings代とBanquetの料金を含みます。

問合せ先: 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33,
 千葉大学工学部共生応用化学科 島津省吾 (実行
 委員長), TEL/FAX: 043-290-3379

E-mail: icie_chiba@faculty.chiba-u.jp

URL: <http://www.jaie.gr.jp>

投稿論文受付のお知らせ

ゼオライト編集委員会
委員長 馬場俊秀

この度、皆様からの投稿論文を「査読付き論文」として、本誌への掲載を開始致します。

これまでに「日本語論文を投稿できる雑誌が欲しい」とのご要望や、「ゼオライト誌へ投稿してもよいか」といった問い合わせがありました。こうした状況を鑑み、本誌編集委員会で議論を重ねた結果、上記の結論に至りました。

つきましては、投稿規定などの詳細を会告に記載致しますので、会員の皆様方の投稿をお願いする次第です。

本誌は、ゼオライトおよび多孔体の様々な分野での最新のトピックスを中心に、情報交換の場を提供することが主な使命です。そこで、依頼原稿である「解説」「総説」は今後でも継承致します。

何卒よろしくご投稿を賜りますようお願い申し上げます。

「ゼオライト」投稿規定および原稿執筆要項

投稿論文

1. ゼオライト，メソ多孔体およびこれに関連する研究分野で，原著論文に限る。
2. 原則，和文とする。

投稿

1. 投稿資格

投稿者は原則，本学会個人会員および法人会員の企業に属する者に限る。共著の場合には執筆者に本学会会員が含まれていればよい。

2. 投稿方法および投稿先

原稿は原則，電子投稿（PDF ファイルが望ましい）とする。投稿先は，ゼオライト誌編集委員長宛とし，sec@zeo-japan.comへ送付する。また，郵送の場合は「投稿論文在中」と朱書きし，下記の住所へ送付する。

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7

宮沢ビル601 オフィス・ソフィエル内

ゼオライト学会事務局 気付

ゼオライト誌編集委員長 宛

著作権

本誌に掲載された論文の著作権はゼオライト学会に帰属する。

執筆要領

1. 原稿は，A4版に横書とする。
2. 本文の行間はダブルスペースとし，12ポイントのフォントサイズを用いる。フッターには（ページ数／全ページ数）を入れる。
3. 原稿は以下の順に記載する。
 - (1) 論文題目
 - (2) 著者氏名
 - (3) 所属
 - (4) 投稿責任者の氏名および連絡先（e-mailが望ましい）
 - (5) 和文要約
 - (6) キーワード（五つまで）
 - (7) 本文（緒言，実験，結果および考察，結論等）

(8) 引用文献

(9) 表

(10) 図キャプション

(11) 図

(12) 英文要約

4. 引用文献は，引用順に本文末尾にまとめて，下記の例にしたがって記す。雑誌略名は既刊を参照する。本文中引用の文献が複数の場合は，引用箇所右肩に8), 2,3), 4-6), 5,8,12) のように記す。

1) 雑誌

（洋雑誌）M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).

（和雑誌）板橋慶治，笠原泉司，高石哲男，日本化学会誌，318 (1989).

2) 図書

（洋図書）R. M. Barrer, *The Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London (1982).

（和図書）小野嘉夫，八嶋建明編，ゼオライトの科学と工学，講談社，p.143 (2000).

3) 特許

（外国特許）R. M. Milton, Union Carbide Corporation, US Patent, 2882243 (1959).

（日本特許）***，特開平 18-***** (2006).

5. 図ないし表は，1 ページに一つとする。

6. 英文要約には，論文題目，著者氏名，所属，要約（200 words 程度），キーワードを英文で記載する。

その他

1. 掲載が決定した場合、別途事務局に電子ファイルを提出する。
2. 本誌に掲載された論文については，PDF ファイルを著者に贈呈する。
3. 出版に関わる費用のうち，カラーページ分は著者負担とする。

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成19年2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) |

表紙裏写真の説明

「アメリカのゼオライト鉱床」

写真提供：岡本真琴（九州国際大学）

2006年7月に開催された、「Zeolite'06」で巡検に訪れた天然クリノタイライト（Clinoptilolite）鉱床。場所は、アメリカ西部ニューメキシコ州南部Socorroから南へ100 kmのリフトバレー一帯。所有者は、地元の鉱山会社であるSt. Cloud Mine社で、アメリカの一鉱床を形成。

編集後記

ゼオライト学会のホームページには、この学会の目的は、「ゼオライトと多孔性物質の合成、キャラクター化、その応用を研究する人達の情報交換の場を提供すること」と紹介されています。本誌も、会員の皆様と歴代の編集委員のご努力下、「解説」、「トピックス」、「ゼオゼオ」、「レポート」などで最新かつ有益な情報を提供し続けてきました。

昨年12月の当学会総会において、本誌への投稿論文の受付が新たに承認され、編集委員から依頼して投稿頂いたものを「解説」として掲載するだけでなく、会員の皆様からの投稿論文を「査読済み論文」として掲載する運びとなりました。また、投稿論文の受付を開始するにあたり、誌の名称を「ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)」とすることも、承認されました。

今後、本誌が、ゼオライト関連分野の皆様に、最新かつ高品質の情報を交換できる場として、今まで以上に利用されることを心から願っておりますと共に、魅力ある冊子であり続けられるよう微力を尽くしていきたいと思っております。

(K. S.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 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., Numazu*)

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., Tokyo*)

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／ZEORAITO (Zeolite)

Vol.24, No.1 平成19年3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