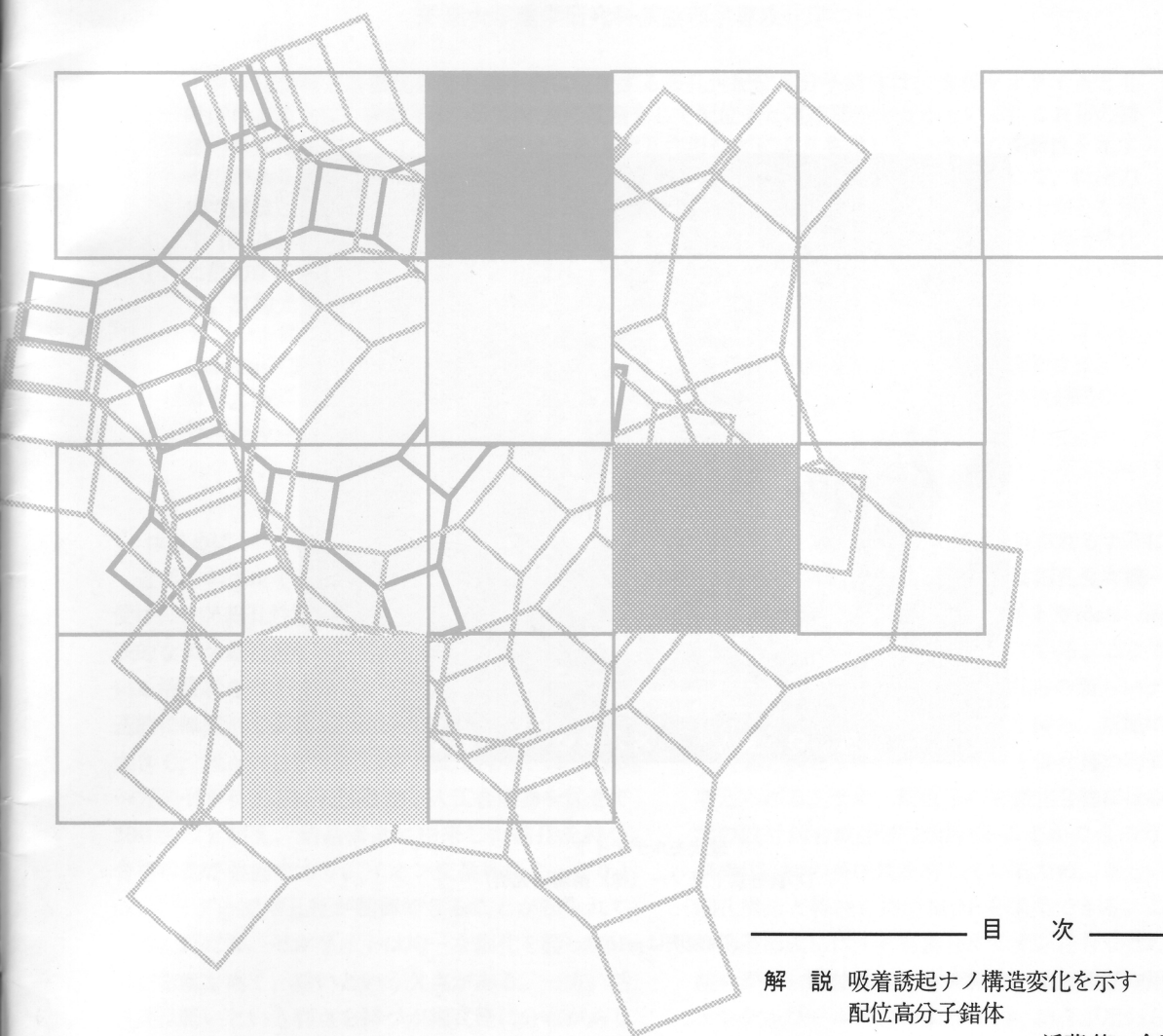


Vol.24  
No.3  
2007

# ゼオライト

## ZEORAITO (Zeolite)

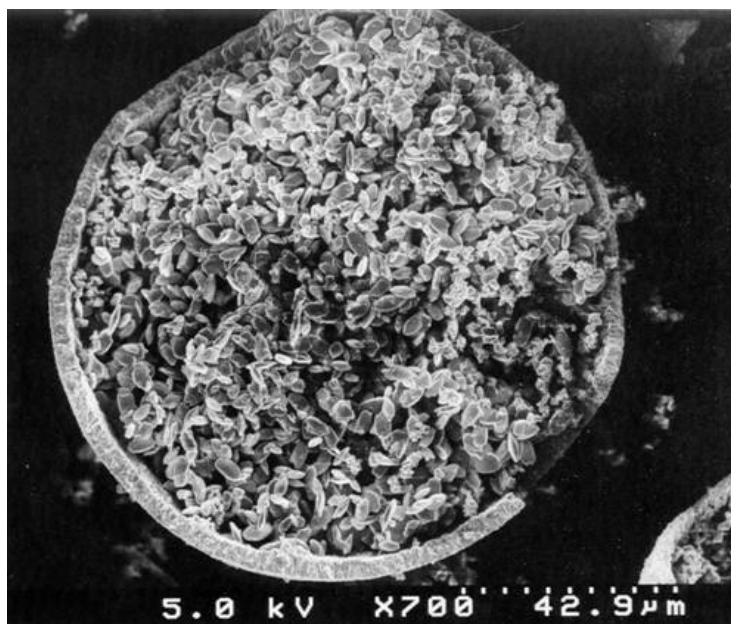


### 目 次

- 解 説 吸着誘起ナノ構造変化を示す  
配位高分子錯体  
..... 近藤 篤, 金子克美 ... 73
- 解 説 マイクロポラス物質の  
放射光構造科学の研究  
..... 高田昌樹, 久保田佳基,  
小林達生, 加藤健一, 田中宏志 ... 80
- ゼオゼオ 日本のゼオライト産地探訪記  
..... 里川重夫 ... 88

ゼオライト学会  
Japan Association of Zeolite

レポート (93)  
お知らせ (94) 法人会員名簿 (107)



球状モルデナイト  
(写真提供：東ソー（株）南陽研究所)

(説明はp.107)



## 《 解 説 》

## 吸着誘起ナノ構造変化を示す配位高分子錯体

近藤 篤, 金子克美

千葉大学理学研究科基盤理学専攻化学コース

無機化合物と有機化合物との中間に位置する多孔性配位高分子錯体は、有機ゼオライトとも呼ばれるように、金属イオンが留め金の役割をして配位子と連結構造をとっている。これらの錯体の中には構成ユニットが水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用などにより集積しているため柔軟性を示すものがあり、その柔軟性に起因するユニークな気体吸着挙動を示す。その典型例として、低圧力側ではほとんど吸着しないが、ある圧力で吸着が開始され、吸着等温線に急激な立ち上がりを示す  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]_n$  ( $\text{bpy} = 4,4'$ -ピピリジン) 結晶について、 $\text{CO}_2$  や  $\text{CH}_4$  吸着に伴う構造変化と熱力学的解析を紹介する。この結晶は正方形ユニットからなる二次元シート型錯体で開孔が無い。放射光を用いた粉末X線回折パターンのリートベルト解析によると、 $\text{CO}_2$  吸着時には二次元シート間距離が約26%も拡張する。また、急激な立ち上がり圧力に温度依存性が見られ、Clausius-Clapeyron式が成立することから、このガス吸着は結晶と分子との包接化合物生成反応と考えることができる。また、*In situ* IRに等吸収点を確認され、 $\text{CO}_2$  吸着が二つの状態間の転移であることが示されており、前述のクラスレート生成に符合する。

## 1. はじめに

近年、エネルギー問題や地球温暖化問題の要請を受け、ナノ細孔性物質への関心が高まっている。代表的なナノ細孔性物質として、古くから利用されている活性炭やゼオライトが挙げられる。活性炭は構造的に無定形で多量の細孔を持ち、吸着量も非常に大きく、我々の日常生活の中で広く利用されている。一方、ゼオライトは天然鉱物と人工合成物を併せて200種類を超え、結晶構造に由来した細孔を持つ。骨格構造が強固であり、イオン交換等によって0.1 nm オーダーで細孔径が制御できることが知られている。ただし、ゼオライトは均一な細孔を持っているが密度が高く、重いという欠点がある。一方、活性炭は軽いという利点を持つが細孔径に分布がありナノレベルでの細孔径制御が難しい。1990年代初期から、有機化合物と無機化合物の中間に位置する多

孔性配位高分子錯体が急速に注目されるようになった<sup>1-13)</sup>。多孔性配位高分子錯体は細孔性有機-無機ハイブリッド錯体、有機ゼオライトやmetal-organic framework (MOF) とも呼ばれている。ここでは以下MOFと呼ぶことにする。これらの新しいナノ細孔体であるMOFは均一な細孔を持ち、空隙率も高く炭素材料とゼオライトの利点を併せ持つ物質群と考えられる。また、配位子の有機化合物には有機化学の設計的合成手法を用いることができるうえに、無機化合物の多様性を有しているため、新しいナノ細孔構造と特性を持つMOFを構築できる。これらの構造形成には、共有結合やイオン結合などの強い結合から、配位結合や水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、ファンデルワールス力のような弱い結合が用いられているために、ゼオライトのような強固な骨格構造を持つもの<sup>14-25)</sup>から、生体内で様々な働きをしているたんぱく質のような柔軟な構造体<sup>26-31)</sup>まで創製できる可能性を秘めている。また、有機化合物と無機化合物の相乗効果により導き出される多様な構造と物性が期待されている。このように魅力あるMOFには、骨格構造形成過程が自己集積的であり、合成が比較的容易であるという利点もある。

受理日：2007年6月30日

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学理学研究科基盤理学専攻化学コース

e-mail: kaneko@pchem2.s.chiba-u.ac.jp

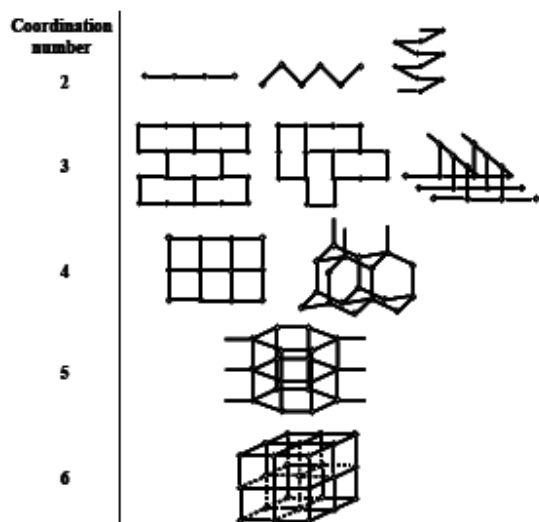


図1 Various structures of MOFs classified by coordination number<sup>12)</sup>.

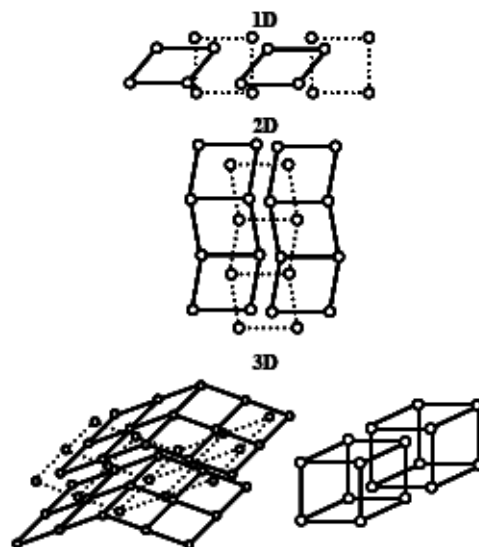


図2 Various combination structures based on square framework units<sup>11)</sup>.

## 2. MOFの構造多様性

MOFは金属イオンに配位子と呼ばれる無機イオンまたは有機分子が配位結合して骨格構造を形成する。金属イオンは配位子を結合する留め金の役割を果たしているため、d電子を有する金属イオンの配位子場はMOFのジオメトリーに大きな影響を与える。遷移金属イオンの種類は少ないが、その配位子場は直線型や三角形型、四面体型や八面体型、さらに四配位平面型などがあるため、多様な骨格構造をとることができる。図1に配位子場の異なる金属を持つMOFの構造モデル図を示す。配位数が違えば骨格構造も異なり、構造の多様性も違ってくる。さらに、配位数が三の場合を見てみると、同じ配位数であるがbrick wall型やherringbone型、bilayer型など多様な構造を取ることがわかる。また、配位子には単座から多座配位子があるうえに、結合部位の数、対称性の異なる配位子を用いるとMOFの骨格構造を多様に変えることができる。図1は結合部位が直線上にある二座配位子の例である。これらのユニットの組み合わせで構造に多様性が生ずる。図2に正方形を基本モチーフとした多様な骨格構造例を示す。正方形骨格を単分子錯体と見ると、方向性のないゼロ次元と考えられるが、それが相互間入して繋がると一次元鎖を形成する。正方形骨格が一次元方向につながったシートが相互間入すると二次元シート構造と

なる。また、折れ曲がった二次元シートが図のように相互間入すると三次元構造体を形成する。さらに、三次元構造体であるジャングルジム型錯体も相互間入して複雑な三次元構造体を取ることができる。

## 3. MOFの吸着性

### 3.1 MOFの分類

MOFは吸着性の観点から、安定細孔型錯体とソフト細孔型錯体の二つに大きく分類できる。安定細孔型錯体は、古典的なゼオライトのように骨格構造が強固かつ安定であり、従来から吸着剤として広く用いられているゼオライトや細孔性炭素材料等と同様な吸着性を示す<sup>14-25)</sup>。一方、ソフト細孔型錯体は構造柔軟性がありゲスト分子の交換や吸脱着に伴い構造変化する。ソフト細孔型錯体はさらに細孔変形型と細孔形成型の二つに分類できる。細孔変形型はゲスト分子を交換すると、新たなゲスト分子の形状や化学的特性に対応して骨格構造を変化させる。しかし、脱ゲストした状態では構造安定性が乏しく崩壊してしまうものが多い。したがって、細孔変形型MOFをガス吸着剤として利用することは難しい。細孔変形型の特殊な例として、脱ゲストにより骨格構造が崩壊するが、再びゲスト分子を取り込むことによりランダムになったMOFユニットが集積し、結晶構造を再構築するものがある<sup>32-34)</sup>。一方、細孔形

成型はゲスト分子が脱離する過程で安定な骨格構造に変化し、ゲスト分子が無くても安定である。また、実効細孔が存在するため溶液やガス吸着性能を示す<sup>26-31)</sup>。本文で説明する吸着誘起MOFはこの細孔形成型の特殊な例であり、外的刺激により実効細孔を形成するものである。

### 3.2 MOFの細孔

細孔のサイズはその細孔径によりマクロ孔（細孔径 $>50$  nm）、メソ孔（ $50 >$  細孔径 $>2$  nm）、ミクロ孔（細孔径 $<2$  nm）に分類できる。MOFの細孔径は一般的に用いられる配位子のサイズに依存し、そのサイズはミクロ孔領域であることが多い。しかし、近年大きな配位子を用いたり、多核構成ユニットを利用してメソ孔領域の細孔を有するMOFも報告されている<sup>35,36)</sup>。細孔径が大きくなるにつれて、空隙率（原子の占める体積を除いた残りの空間体積）は大きくなり、現在では空隙率90%を誇るものが創製されている<sup>37)</sup>。物理吸着の場合、細孔とガス分子との相互作用は分散力が支配的であり、引力は分子一表面間の垂直距離の三乗に反比例するため、ミクロ孔への吸着がメソ孔への吸着より先行する。

細孔空間の性質は、空間を取り囲んでいる有機配位子の影響を大きく受ける。その典型例としては、親水性配位子により囲まれた空間は親水性を示し、疎水性配位子に囲まれた空間は疎水性となる<sup>38)</sup>。また、MOFには金属イオンとイオン性配位子、またはアニオンが含まれているために、電荷の偏りによる極性分子場を成していることもあり、特異的なガス吸着を促進する可能性もある。

### 4. 吸着誘起MOF

$[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]_n$  (bpy = 4,4'-ビピリジン) という化学式を持つ錯体が、ほぼ完全な階段状の $\text{CO}_2$ 吸着等温線を示すことが2001年に見出された<sup>39)</sup>。この結晶は開孔がないにもかかわらずガス吸着特性を示すことから潜在細孔（開孔となる可能性を持つ閉孔）を有すると考えられ、Latent Porous Complexを略してLPCと名付けられた。LPCは $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ などの蒸気や超臨界気体である $\text{CH}_4$ に対して特異的な吸着挙動を示す<sup>39-41)</sup>。例えば、図3の吸着等温線が示すように、 $\text{CO}_2$ は低圧側でほとんどLPCに吸着されないが、ある圧力で突然急激な立ち上がりを

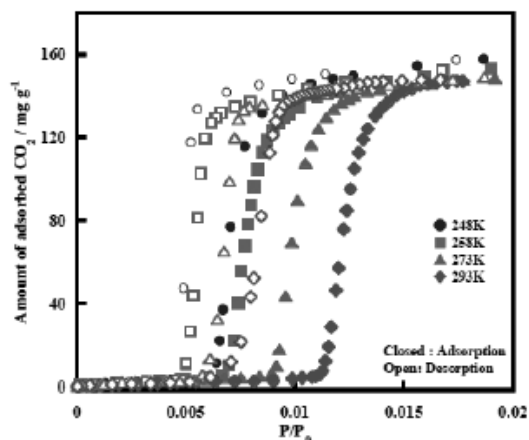


図3 Adsorption isotherms of  $\text{CO}_2$  on LPC at different temperatures.

示す。この挙動はあたかも閉じていたゲートが開状態へと移ることで引き起こされると考えられ、ゲート効果（ゲート吸着）と名付けられた。脱着は吸着側より低圧側で急激に生ずるので、吸脱着等温線はヒステリシスループを描く。この吸着等温線は国際純正・応用化学連合（IUPAC）が定める六つの吸着等温線の形状のどれにも当てはまらない。*In-situ* IR測定から、 $\text{CO}_2$ 吸着に伴いLPCが二状態転移しており、ビピリジン分子や $\text{BF}_4^-$ のコンフォメーション変化とも密接に関係していることがわかっている。このため、LPCへの気体分子の吸着は、LPCが結晶構造を変えて $\text{CO}_2$ 分子と新たにクラスレート化合物を生成する化学平衡として考えた方が適切である。この挙動は、所定分子に合わせて開閉するバルブのようであり、ナノ分子バルブ現象と表現してもよいであろう。このゲート吸着機構を解明するために、 $\text{CO}_2$ クラスレート生成に伴うLPC結晶構造の変化とその反応の熱力学的解析を目的として、元素分析、気体吸着、粉末X線回折（XRPD）、拡張X線吸収微細構造（EXAFS）および熱分析の各測定を行った<sup>31)</sup>。LPCの構造は、二次元の層構造が半周期ずれて積層しており、銅イオン(II)に配位した $\text{BF}_4^-$ が上下の層のビピリジンと相互作用することによってピラーの役割を果たしていると考えられる（図4）。上下方向からはストレートな細孔構造はなく、また層間距離も短いため、横方向からも分子が入ることのできるチャンネルはない。銅イオン(II)周りの、ビピリジンの窒素四個と $\text{BF}_4^-$ のF原子二個で配位した構造は、

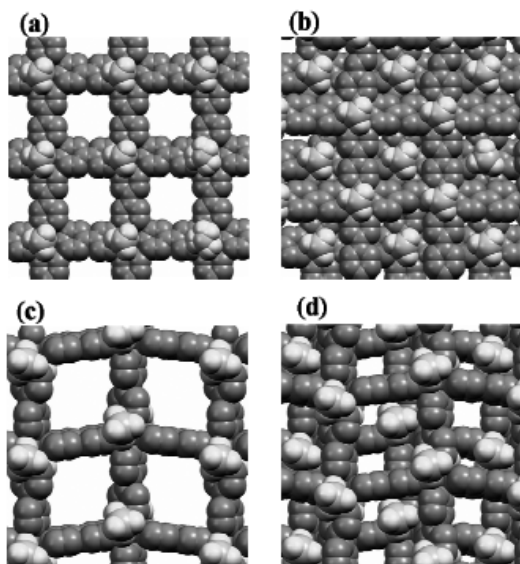


図4 Representation of LPC before (a, b) and after  $\text{CO}_2$  adsorption (c, d). Hydrogen atoms are omitted for clarification.

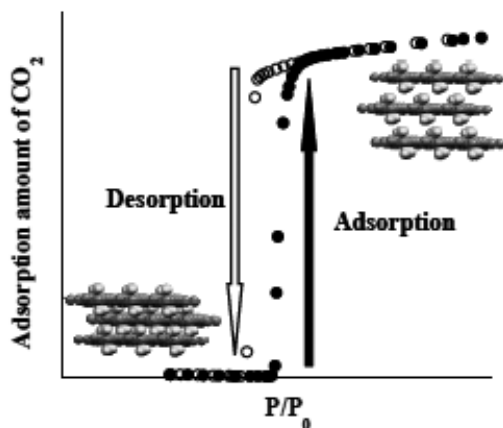


図5 Structural change model for gate adsorption and desorption.

EXAFSの測定により確かめられた。また、 $\text{CO}_2$ とのクラスレート生成後のXRPDパターンをRietveld解析して得たモデル構造を見ると、層間隔が $\text{CO}_2$ 吸着前より0.12 nm拡張した構造に変化する。また、ピリジン分子のピリジン環も回転して、上下方向にも分子の通ることができるチャンネルが形成されている。このように、 $\text{CO}_2$ 圧力が吸着ゲート圧より高くなると層間距離が拡張し、潜在細孔が外部と通じ

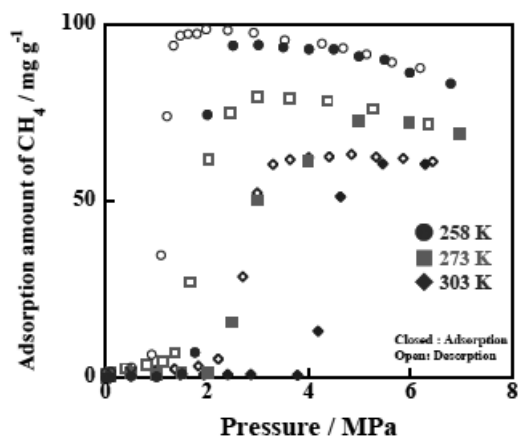


図6 Methane adsorption isotherms on LPC at different temperatures.

るようになって、一挙に $\text{CO}_2$ 分子が入り込みクラスレートを生成する。クラスレートは、脱着ゲート圧以下になると結晶内の $\text{CO}_2$ 分子が一挙に脱離して層間隔が減少し、元の構造に可逆的に戻る(図5)。この反応は二状態間の可逆平衡モデルで記述できる。異なる温度における $\text{CO}_2$ 吸着等温線(図3)からわかるように、飽和吸着量は温度が変化してもほとんど変化せず、LPC中の銅原子一個当たり約二分子の $\text{CO}_2$ が吸着する。温度が高くなるにつれてゲート吸着圧およびゲート脱着圧はともに高压側に移行する。さらに図3の結果から、クラスレート生成のエンタルピー変化として、吸着側から-23.9 kJ/mol、脱着側から-23.2 kJ/molが得られる。これは195 Kにおける $\text{CO}_2$ の昇華エンタルピー変化25.2 kJ/molに匹敵する値である。さらに吸着等温線の吸着ゲート圧での立ち上がりや脱着ゲート圧での急激な落ち込みは、クラスレート生成が平衡的に生じていることを示す。ミクロに見れば $\text{CO}_2$ と結晶格子との協同効果によるものであるが、マイクロメートルサイズの結晶が可逆的にこの構造変化を起こすことは興味深い。このように、LPCの $\text{CO}_2$ 吸着に関するナノ分子バルブ現象は、結晶の構造変化とクラスレート生成反応に基づくものである。

## 5. メタン貯蔵メカニズムとメタン貯蔵材としての可能性

クリーンエネルギーとしての $\text{CH}_4$ ガスを貯蔵するための方法として、冷却による液化、高压による圧



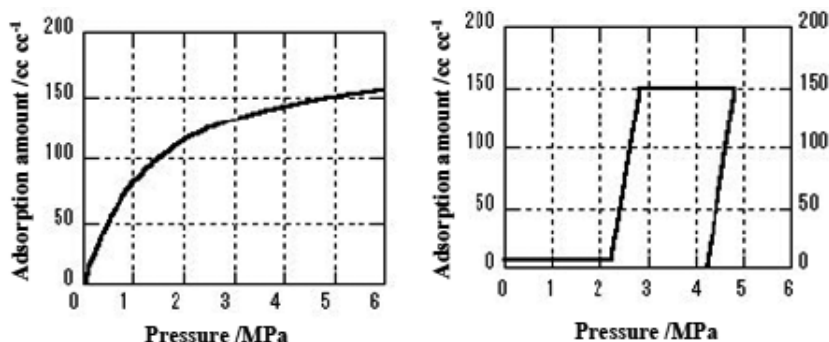
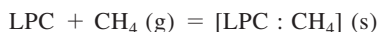


図7 Schematic representations of methane adsorption isotherms on (left) activated carbon and (right) LPC.

縮，そして細孔性物質への吸着の三つが上げられる。その中でも吸着は最も安全で省エネルギーな方法として注目されている。しかし， $\text{CH}_4$ は室温で超臨界気体であり一般的に吸着貯蔵が困難な気体の一つとされている。超臨界気体は凝縮できず，吸着相は気相と明瞭な境界が無く，ナノ細孔中でも高密度に濃縮されないためである。図6にLPCへの $\text{CH}_4$ の高圧吸着等温線を示す。 $\text{CH}_4$ においても低圧ではほとんど吸着せず，ある圧力で急激に気体を吸着し，脱着過程においてもある圧力で急激にガスを放出する。このように，一般的に貯蔵が困難な超臨界 $\text{CH}_4$ を吸着するのは， $\text{CH}_4$ 分子とLPCとの強い相互作用を示しており， $\text{CH}_4$ 分子とのクラスレート生成の可能性を示している。 $\text{CH}_4$ の吸脱着ゲート圧力を見てみると，温度が低いほど低圧へと移動している。ゲート吸着がクラスレート生成反応だとすると，次の化学平衡式が成り立つ。



ここで， $[\text{LPC} : \text{CH}_4] (\text{s})$ はLPCと $\text{CH}_4$ のクラスレート化合物である。van der WaalsとPlatteeuwは2成分系においてもClausius-Clapeyron式を適用することができると示している<sup>42)</sup>。そこで，上式をClausius-Clapeyron式に当てはめ，温度の逆数に対する圧力の対数をプロットすると吸脱着両方でそれぞれ直線となる。また，直線の傾きからクラスレート生成エンタルピーが得られ，吸着では  $(13.0 \pm 1.2)$  kJ/mol，脱着では  $(12.5 \pm 1.5)$  kJ/molであった。 $\text{CH}_4$ の蒸発エンタルピーは8.2 kJ/molであり，クラスレート生成反応によりさらに安定化していると考えられる。このため厳密に言う，ゲート吸着とい

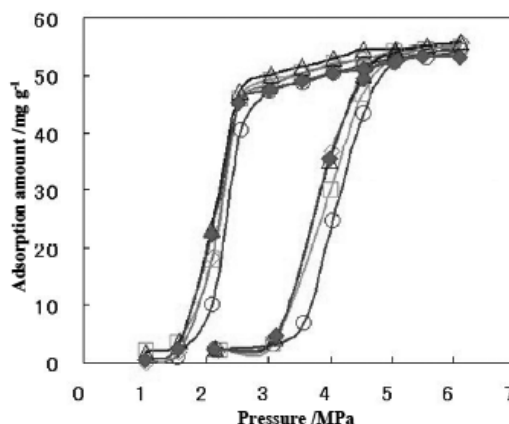


図8 Reproducibility of methane adsorption on LPC at 303 K. ○: 10th, □: 20th, ◇: 30th, △: 40th, ◆: 50th.

うよりはゲート吸収と呼ぶべきであるが，本稿ではより一般的な意味をも持つ「吸着」を用いている。

$\text{CH}_4$ 吸着は $\text{CO}_2$ 吸着と同様にゲート吸着圧力とゲート脱着圧力が異なるため，顕著なヒステリシスが見られる。そして，このヒステリシスは $\text{CH}_4$ 貯蔵上有利である。図7に高表面積を持ち，平均細孔径1.1 nmを持つ活性炭素繊維（ACF）とLPCの273 Kでの $\text{CH}_4$ の吸着等温線の概略図を示す<sup>43)</sup>。細孔性物質をガス吸着剤として使用するには，当然吸着したガスを取り出す必要がある。LPCでは3 MPaから2 MPaに減圧するとほぼ全量を有効に取り出すことができるが，ACFでは5 MPaから1 MPaに減圧しても吸着量の半分も取り出せない。このためLPCの実効的な貯蔵量はACFのそれを大きく上回っている。図8に303 Kでの $\text{CH}_4$ の繰り返し吸着の結果を示す<sup>43)</sup>。等温線の形状，最大吸着量共に50回の繰り返し吸着



を経てほぼ変化無く、よい繰り返し性が得られる。上述のように、結晶格子がゲート現象に伴って著しく膨張あるいは収縮するにもかかわらず、繰り返し性が良いことは注目に値する。また、このことからLPCはガス吸着剤として期待できる物質であることがわかる。

MOFはその多様性と設計性、さらには骨格構造の柔軟性により有望なガス吸着剤となる可能性を秘めている。そして、ゲート吸着性を示す構造変化型錯体は圧力変化時に分子篩性を発現するために、分子サイズに依存する従来の分子篩効果や量子分子篩効果とも異なる、新しい分離機能を有している。このゲート吸・脱着現象を配位子やアニオンによって制御できる可能性もあり、今後の展開に期待が持てる。

## 文 献

- 1) B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1546 (1990).
- 2) C. L. Bowes and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **8**, 13 (1996).
- 3) C. Janiak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1431 (1997).
- 4) S. R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 1460 (1998).
- 5) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. A. Withersby, and M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **183**, 117 (1999).
- 6) P. J. Hagrman, D. Hagrman, and J. Zubietta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2638 (1999).
- 7) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 53 (1999).
- 8) S. Leininger, B. Olenyuk, and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **100**, 853 (2000).
- 9) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 319 (2001).
- 10) B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **101**, 1629 (2001).
- 11) L. Carlucci, G. Ciani, and D. M. Proserpio, *Cood. Chem. Rev.*, **246**, 247 (2003).
- 12) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 13) N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1504 (2005).
- 14) O. M. Yaghi, G. Li, and H. Li, *Nature*, **378**, 703 (1995).
- 15) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999).
- 16) C. J. Kepert and M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 375 (1999).
- 17) M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, and S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **12**, 1288 (2000).
- 18) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science*, **291**, 1021 (2001).
- 19) K. Seki, *Chem. Commun.*, 1496 (2001).
- 20) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, and J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 383 (2001).
- 21) Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You, S.-M. Peng, and G.-H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1384 (2002).
- 22) S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, and M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2568 (2002).
- 23) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, and M. Takata, *Science*, **298**, 2358 (2002).
- 24) L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3062 (2003).
- 25) E. Y. Lee, S. Y. Jang, and M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6374 (2005).
- 26) K. Biradha, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3392 (2002).
- 27) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 428 (2003).
- 28) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, and M. J. Rosseinsky, *Science*, **306**, 1012 (2004).
- 29) S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13519 (2005).
- 30) T. K. Maji, G. Mostafa, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17152 (2005).
- 31) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Nano Lett.*, **6**, 2581 (2006).
- 32) C. J. Kepert, T. J. Prior, and M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5158 (2000).
- 33) K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H.-C. Chang, and T. Mizutani, *Chem. Eur. J.*, **8**, 3586 (2002).
- 34) A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, L. Carlucci, P. Mercandelli, D. M. Proserpio, H. Tanaka, K. Kaneko, and H. Kanoh, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25565 (2006).
- 35) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, *Nature*, **423**, 705 (2003).
- 36) X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, and H.-C. Zhou,

- J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16474 (2006).
- 37) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science*, **295**, 469 (2002).
- 38) L. Carlucci, N. Cozzi, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, and S. Rizzato, *Chem. Commun.*, 1354 (2002).
- 39) D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 50 (2001).
- 40) H. Noguchi, A. Kondoh, Y. Hattori, H. Kanoh, H. Kajiro, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13851 (2005).
- 41) H. Noguchi, A. Kondo, Y. Hattori, H. Kajiro, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 248 (2007).
- 42) J. H. Waals and J. C. Platteuw, *Adv. Chem. Phys.*, **1**, 2, 1(1952).
- 43) 平成15年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「新規吸着材を利用した自動車搭載用メタン貯蔵システムの開発」成果報告書.

---

## Molecular Adsorption-Induced Structural Change in a Metal Organic Framework

Atsushi Kondo and Katsumi Kaneko

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Chiba University.

Metal-organic frameworks (MOFs) in which metal ions play a role for linking ligands, have merits of both of organic and inorganic compounds. MOF has fundamental framework units assembled in a different way to give a unique three dimensional (3D) framework structure. Some MOFs that have weak bondings such as hydrogen bonding and  $\pi$  -  $\pi$  interaction exhibit unique adsorption behavior stemming from the structural flexibility. Unusually soft nature of the lattice frame structure of  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]_n$  (bpy = 4,4'-bipyridine) crystals is shown. The Cu-complex crystals have no open nanoporosity and thereby this compound is named latent porous crystal (LPC). The  $\text{CO}_2$  adsorption isotherm of LPC has a rectangular shape hysteresis loop. The adsorption starts at  $P/P_0=0.01$  at 273 K, giving almost a vertical adsorption branch, which is named gate adsorption. In a similar way,  $\text{CO}_2$  is evolved suddenly, leading to the vertical desorption branch (gate desorption) at  $P/P_0=0.007$ . The gate adsorption and desorption is accompanied with a remarkable lattice expansion and shrinkage in the direction of c-axis by 26 %. The temperature dependence of the gate pressure is expressed by the Clausius-Clapeyron equation, indicating the clathrate formation. The gate behavior for supercritical  $\text{CH}_4$  is also observed. The adsorption and desorption isotherm does not vary after 50 cycles, indicating the unusual flexibility of the lattice.

Keywords; Gas adsorption, Metal organic framework, Dynamic structural change, Clathrate formation

## 《 解 説 》

## マイクロポーラス物質の放射光構造科学の研究

高田昌樹<sup>\*,\*\*,\*\*\*</sup>, 久保田佳基<sup>\*\*\*\*</sup>, 小林達生<sup>\*\*\*\*\*</sup>, 加藤健一<sup>\*</sup>, 田中宏志<sup>\*\*\*\*\*</sup>

\* 理化学研究所 播磨研究所 放射光科学研究センター,

\*\* 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門,

\*\*\* 東京大学 大学院新領域創成科学研究科,

\*\*\*\* 大阪府立大学 理学系研究科 物理科学専攻,

\*\*\*\*\* 岡山大学 大学院理学研究科, \*\*\*\*\* 島根大学 総合理工学部

高輝度X線である放射光を用いた高精度の粉末X線回折データは、マキシマムエントロピー法という解析法と組み合わせることで、新規物質の電子密度レベルでの構造を明らかにしてきた。近年、金属錯体をベースとする多孔性配位高分子に、気体分子が細孔内で1次元配列をして吸着するという特異な構造を持つ事を明らかにする事にも成功し、マイクロポーラス物質の新しい研究展開をもたらした。この構造科学の観点から、最近の我々の研究成果について紹介する。

## 1. はじめに

近年、金属錯体をベースとした新しいタイプの多孔性配位高分子が盛んに化学合成されている。これらの物質群は、方向性のある結合手を持つ遷移金属イオンとそれをつなぐ有機分子を、室温、1気圧で水やアルコールなどの溶媒中で混ぜ、自己集合化現象を利用することにより、容易に化学合成できる。この多孔性配位高分子は「丈夫で安定、軽量」で、均一な規則的に配列した多孔性骨格をデザインできる設計性に優れている。産業化も容易であり、天然ガスなどの燃料の低圧で安定な大量吸蔵や燃料電池への応用やCO<sub>2</sub>など温暖化ガスの選択的吸着、有害物質の分離への応用が考えられ、次世代の素材として大きな期待が寄せられている物質である。これまで、様々な大きさと形状の細孔構造を持つ配位高分子が合成され、メタン、水素、酸素などの燃料ガスの高効率な吸蔵材料への実用的な応用研究が、京都

大学の北川 進教授らのグループを中心に行われてきた<sup>1,2)</sup>。

我々は、2002年より、北川グループと、配位高分子のポーラス空間の機能を探るため、気体分子が細孔の壁面構造のどの位置にどのような形態で吸着されるのかを解明する研究を行ってきた。研究開始当時、以前試験的に行ったゼオライトの吸着構造の研究の経験から、気体分子は細孔壁面の反応性の高い位置に、不規則に分布して吸着されるものと予測した。北川グループにも、細孔中の気体分子の明確な描像はわからないかもしれないが、壁面のどのあたりに吸着しやすいかは解明できるであろうという展望を述べていた。しかし、この予測は、完全に覆され、気体分子が、細孔の中で1次元的に規則的に配列するという予想だにしなかった結果を得た<sup>3)</sup>。そして、この構造決定が契機となり、気体吸着による、新しい機能性材料設計の研究が行われるようになった。この構造決定には、我々が長年開発してきた放射光という高輝度X線を用いた粉末回折法による高精度な先端計測技術と、独自に開発してきたマキシマムエントロピー法 (MEM) とリートベルト解析を組み合わせたデータ解析方法とが威力を発揮した<sup>4)</sup>。

受理日：2007年7月26日

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

理化学研究所播磨研究所 高田構造科学研究室

e-mail: takatama@spring8.or.jp

本報では、気体吸着した多孔性配位高分子の構造決定を中心に、我々が進めてきた放射光を用いたマイクロポラス物質の構造科学の研究について解説する。

## 2. MEMによる電子密度可視化

物質の原子配列を決定するには、通常、X線回折データを用いた構造解析法が用いられる。一般には、目的物質の単結晶を育成しX線回折強度を測定する単結晶X線回折が汎用されている。粉末X線回折も同様に広く用いられ、1987年ごろの高温超伝導体の構造決定ではリートベルト解析とともに、大いに注目を集めた。一方、我々は1990年ごろよりマキシムエントロピー法 (Maximum Entropy Method: MEM) という情報理論を導入した、従来の構造解析法とは異なる新しい解析法の開発に取り組んできた<sup>4,5)</sup>。この方法は従来の構造解析とは以下に説明するように解析の方向性が異なっている。

原子レベルでの構造を観察する方法の一つとして、高分解能電子顕微鏡法がある。これは、物質で回折された電子回折像 (逆空間) を、電子顕微鏡の中で電磁レンズにより原子レベルでの実像 (実空間) に結像してくれる。すなわち、“実空間”での構造観察の手段である。一方、通常のX線構造解析では、X線が電磁レンズに対応するものを持たないため、測定された回折データの強度を、仮定した構造モデルから計算した回折強度と比較検討することで構造を決定する。すなわち、“逆空間”での構造研究である。一方、MEMはこの逆空間を実空間に変換するひとつの統計学的手法であり、回折データから結晶物質の電子密度分布をイメージングすることができる。すなわち、高分解能電子顕微鏡法と同様の“実空間”での構造研究とも言えるものである。電子顕微鏡との比較において、MEMはX線回折データに対する仮想的な結像レンズの役割をコンピューターによる解析で果たしている。(図1) しかも、この仮想的な結像レンズは、電子顕微鏡と違ってレンズの収差がほとんど無く、未観測の高次の波まで、結像に用いる波の情報を基に推定してくれる。また、物質とX線との相互作用は単純で、X線は物質中の電子によってのみ散乱される。よって、X線回折データを結像すれば、結合電子の分布などの情報を含む電子密度の分布のようすが、結晶の平均構造として得られ

るわけである。この様に、MEMでは、単なる原子配列としての構造情報だけではなく、物質の電子の分布までの精密な構造情報を実空間で与えることができるため、新規物質の物性と構造の精緻な関係を明らかにする上で大きな助けになる。そこで、我々は、物性と関連した電子密度レベルでの精密構造の研究、すなわち「精密構造物性」の研究手法としてMEMを用いた電子密度解析法と、それに適したX線回折実験法の開発研究を行ってきた<sup>6)</sup>。

特に放射光という、実験室系の高輝度X線の100万倍から1億倍に達する超高輝度X線の登場により、X線回折データの統計精度は飛躍的に向上し、粉末回折データからでも、電子密度解析が可能になった。その契機となったのが、1995年のMEM/リートベルト法という粉末X線回折データを用いるMEM電子密度イメージングの方法の開発である<sup>4,7)</sup>。この方法により、金属内包フラーレンの世界初の構造解析に成功した<sup>7)</sup>。その後、様々な新規物質の電子密度を次々と明らかにし<sup>8-12)</sup>、この方法が、構造物性の研究に、非常に強力な手段であることを示してきた。とりわけ、単結晶を得ることの難しい新規物質合成の初期の段階では、粉末試料から得た詳細な3次元電子密度は、3次元的な物性予測に大きな助けとなる。MEMによる電子密度可視化の詳細については他の解説に譲り<sup>4,13)</sup>、4章で、このMEM/リートベルト法がどのように、多孔性配位高分子の気体吸着の構造決定への役割を果たしたかを説明する。

## 3. 吸着現象の*in-situ* 放射光粉末回折実験

解析に用いる粉末回折データはSPRing-8の粉末回折ビームラインBL02B2で測定した。本研究を遂行するために、図2の模式的に示すようなガス吸着その場観察システムを構築した<sup>3)</sup>。通常、このビームラインは試料を直径0.1~0.3 mmのキャピラリーに装填して回折実験を行う。よって元々閉鎖系の試料ホルダーであるキャピラリーをスウェジロックで支持する形のガス導入装置を作製するだけで、*in-situ* 吸着用試料ホルダーを作ることができる。その装置の写真を図中に示してある。試料へのガス導入装置は非常に簡便な小型のもので、そのまま、回折形のクロスゴニオに装着でき、試料周りは通常の粉末回折実験と全く同じ実験配置で、ガス吸着のその場観察を行うことが可能である。



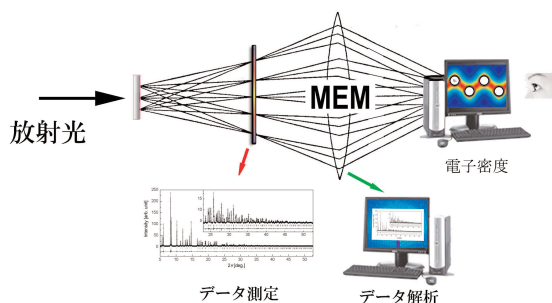


図1 MEMによる回折データのイメージング

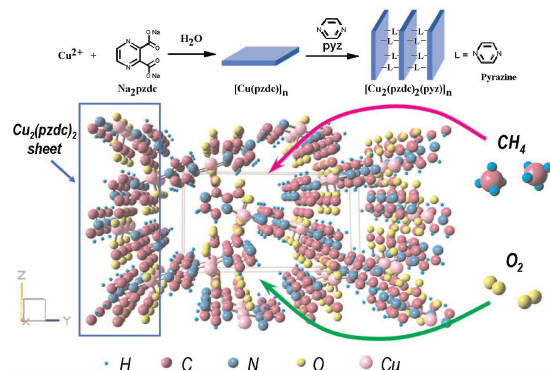
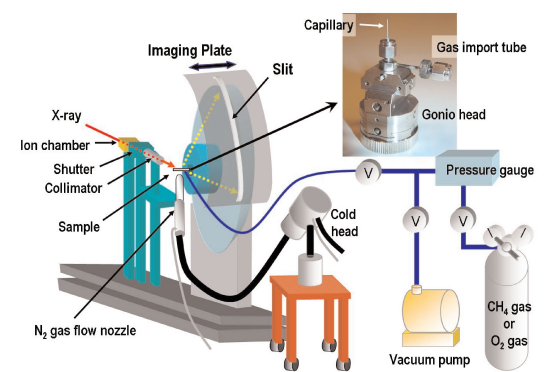
図3 CPL-1:  $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$  の構造モデル

図2 SPring-8のBL02B2に設置された大型デバイセラーカメラの模式図。気体吸着その場観測装置を取り付けてある。この装置により、物質の気体反応や吸着現象のその場観察が可能となった

実験に用いた多孔性配位高分子は、図3に示したような均一な $4 \times 6 \text{ \AA}$ の1次元細孔をもつ多孔性配位高分子で、銅2価イオン、ピラジン、2,3-ピラジンジカルボン酸からなる、 $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ 、通称CPL-1 (Coordination Polymer 1 with Pillared Layer Structure) と呼ばれる物質である。この物質は、 $[\text{Cu}(\text{pzdc})]_n$ の金属錯体の2次元シートがピラジン分子を架橋分子として1次元細孔構造を形成し、低温、1気圧以下の条件で酸素分子を吸着する。

構造決定には単結晶を用いたX線回折実験が一般であるが、

- ① 気体吸着による体積変化により結晶が壊れる心配がない。
- ② 試料の合成が単結晶よりも容易である。
- ③ X線回折強度が吸収や消衰効果による補正をほとんど必要としない。

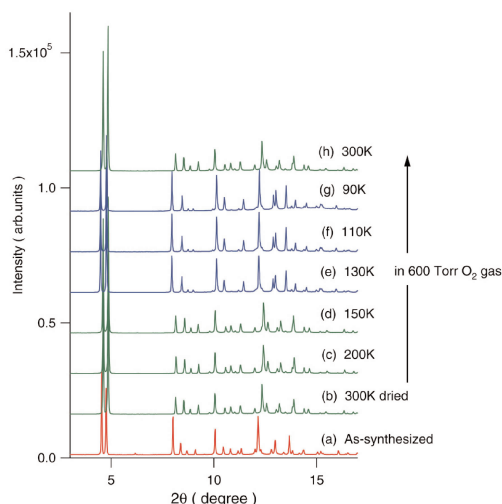


図4 CPL-1に酸素ガスを流しながら (600 Torr) 測定した粉末回折パターンの温度変化

といった点で、粉末回折実験は有利である。

図4は測定された粉末回折パターンの温度変化である。まず、試料を373 Kまで加熱し真空引きにより、試料中の水分子を完全に取り除いた。その後、試料を室温に戻し、キャピラリー中の試料へ加える酸素圧力を1気圧よりも低い600 Torrに保ち、低温窒素ガス吹き付け装置により90 Kまで冷却しながら回折パターンを測定した。図を見て明らかのように、130 Kを境に回折パターンの相対強度が大きく変化している。酸素を加えないで真空中で同じプロセスで測定した場合には、回折パターンの相対強度はほとんど変化しなかった。よって130 Kを境にしたこの強度変化は酸素吸着による構造変化によるものと



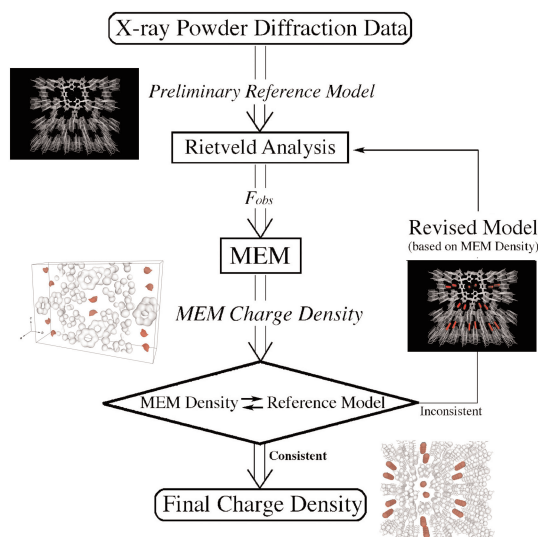


図5 MEM/リートベルト法のフローチャート

考えられる。

#### 4. MEM/リートベルト法による吸着された酸素分子の可視化

前述したように、MEMは、測定されたX線回折データから詳細な電子密度分布をイメージング（回折データのイメージング）することができる。しかし、正確には、全く未知の状態からではなく、結晶の単位胞（ユニットセル）の情報や、その中の全電子数の情報を既知の情報として、解析の中で束縛条件として用いる。また、ある程度の構造情報がある場合は、観測された回折データの初期位相情報として用いる。MEMによるイメージングの考え方は、簡単な構造モデル（初期位相）からスタートして、観測データに基づく詳細な電子密度の可視化により、最終的な構造モデルを精密化できる、“構造予測性”という特性にもつながっており、その特性がMEM/リートベルト法の発案の契機となった。そして、この方法の登場は、複雑な構造を持ち平均構造の原子配列モデルを予測するのが非常に困難な金属内包フラーレンの様な化合物の構造解析にとってブレイクスルーとなった<sup>7)</sup>。また、粉末回折データに含まれる結合電子や水素等の散乱能の弱い電子の分布の情報を、観測データのありのままにイメージングすることも容易にした<sup>4)</sup>。

図5に、解析のフローチャートを示す。図のよう

に、この方法は、リートベルト解析のプロファイル分離の機能を利用して、MEMによりイメージングされた電子密度から、基となった初期構造モデルを改良し、構造の精密化を繰り返していく方法である。

図4での90 Kのデータ解析を例に説明する。酸素分子がどの位置に吸着されているかは未知であるので、MEMによる構造予測性を利用して、その位置を明らかにする。まず、リートベルト解析の初期構造モデルとして、既知のCPL-1の単結晶構造解析による構造モデルを用いた。このモデルに酸素分子は含まれていないので、リートベルト解析の結果は図6(a)のように、モデルに基づく計算パターンと観測された粉末回折パターンとの一致は悪いものになる。このリートベルト解析の粉末回折パターンフィッティングの結果を基に、重なり合った反射の観測強度をモデルによる各反射の計算強度の比率で振り分ける。このようにして観測強度をそのまま用いて見積もられた観測構造因子を用いてMEMにより電子密度分布をイメージングする。そのようにして得られた電子密度が図7(a)である。細孔近傍の電子密度の断面を等高線図で示してある。本来、真空であるはずの細孔の中心付近に、局所的な電子密度が存在する。図5のフローチャート中には、同じ電子密度を3次元の等電子密度面表示で示している。赤で示したのが、細孔中の仮定していない電子密度分布で、酸素分子に対応するものと考えられる。よって、この部分に酸素分子を新たに仮定することにより、構造モデルを改良し、それを基にリートベルト解析を再び行う。この過程を繰り返し、モデルとMEM電子密度がほとんど一致するまで構造モデルの精密化を行う。これにより、図6(b)の一致の良いリートベルトフィッティングの結果が得られ、その結果、各反射の観測強度の見積もりも適正に行われ図7(b)に示すスムーズで酸素分子の形態が鮮明な電子密度分布が得られる。この様に、MEM/リートベルト法は、MEMの構造予測性を利用したセルフコンシステントな“構造精密化”の方法であり、この様な吸着分子の構造を解析する際に威力を発揮することがお分かりいただけたと思う。

図8に、CPL-1に吸着された酸素分子の電子密度(b)とそれによって得られた構造モデル(a)を示す。この様に、当初の予想とは異なり、各孔の細孔に酸素分子（赤色で示してある）が一列に並んで規則的

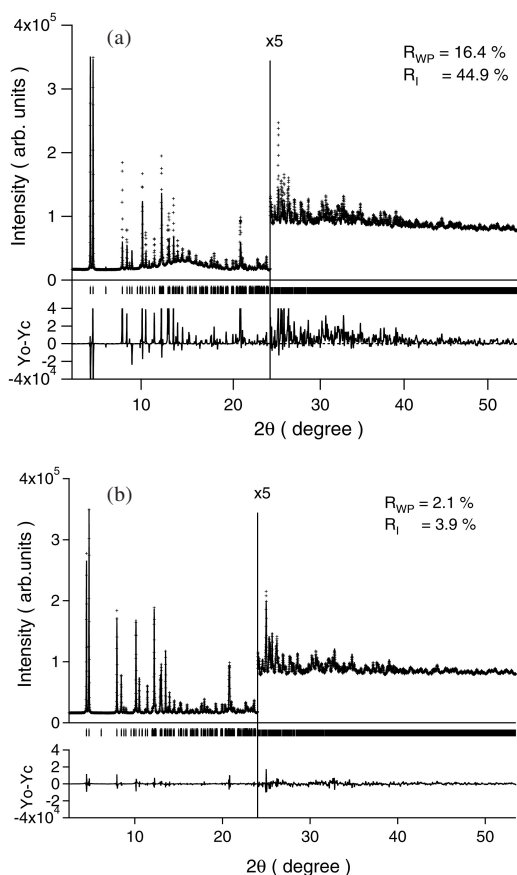


図6 CPL-1に酸素吸着させた粉末回折パターンのリートベルト解析のフィッティングパターン。(a)酸素分子を仮定しないPreliminaryなモデルでの解析結果。(b)酸素分子も仮定した最終構造モデルに基づくフィッティング結果

配列していることが、世界で初めて可視化された<sup>3)</sup>。得られた電子密度分布は全電子密度分布そのものである。よって、酸素分子の電子密度分布の電子数を直接計算する事ができる。この並んでいる酸素分子一個の電子の数を得られた電子密度から求めると16であった。すなわち、酸素分子からの電荷移動はなく、物理吸着であるという事が明らかになった。酸素分子はそれ自身が磁性を持つことが知られている。この結果を基に、この酸素分子の並んだ固体の磁性を調べたところ、反強磁性的な性質を発現することを確認した<sup>3)</sup>。これは、気体分子を固体中に配列させると、気体分子自身に備わっている物性を利用した機能デザインを行うことが可能であることを初めて示したもので、MEMによる回折データのイメー

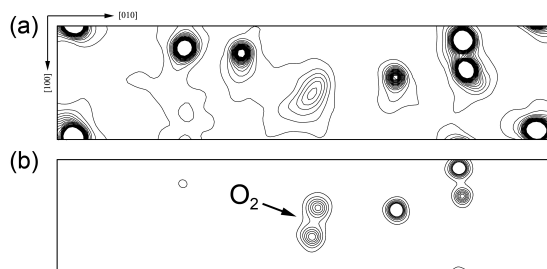


図7 CPL-1のMEM電子密度分布。(a) 図6(a)の解析結果に基づくMEM電子密度。(b) 図6(b)のフィッティング結果に基づくMEM電子密度

ジングが、気体吸着を利用した新しいポーラス構造科学の展開を生み出したと言える。

## 5. 細孔に配列した気体分子の多様な形態

水素は電子を一つしか持たない最もX線散乱能の低い元素であるので、これまでX線を使って水素の構造決定することは難しいとされてきた。しかし、MEM/リートベルト法の利用によってCPL-1の細孔に吸着させた水素分子を直接観察することにも成功した<sup>14)</sup>。図9は粉末回折データから得られた90 Kでの水素分子を吸着したCPL-1の電子密度分布である。細孔内に青色で示した水素分子の電子密度が可視化されている様子がわかる。水素分子は細孔の中央ではなく、酸素分子の時よりも少し壁側に寄った位置に、酸素と同様に一次元に規則的に配列していることがわかる。そして、水素分子は銅原子に配位結合した酸素原子（図9中赤で示している原子）の近くに存在していることがわかった。その他、窒素分子、二酸化炭素分子など、様々な気体分子が、物理吸着の状態、このナノポーラス構造の中で一次元配列の規則構造をもっていることが次々と明らかにされた。

しかし、アセチレン分子の場合は少し違っていた。CPL-1のひとつの細孔の中で吸着した酸素分子や水素分子、窒素分子、二酸化炭素分子は、2列の一次元構造を形成するが、アセチレン分子は図10に示すように1列で分子が横向きの1次元配列という異なる形態で吸着されている事が明らかになった<sup>15)</sup>。図10の下に、電子密度の断面図が等高線で示してある。これを見ると、アセチレン分子と細孔の内壁の酸素原子との間に電子密度の重なりが明確に存在し、ア

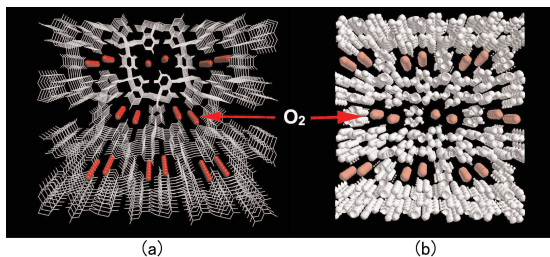


図8 CPL-1に酸素を吸着させた時のMEM電子密度を等電子密度面 ( $1.0 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ ) で示したもの、構造モデルと並べて書いてあり、酸素分子は赤で示してある

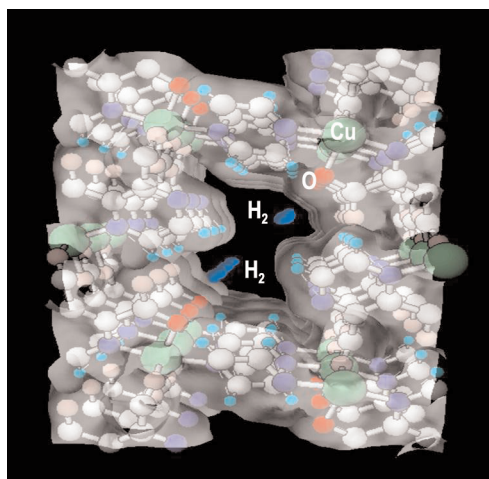


図9 CPL-1に水素を吸着させた時のMEM電子密度。水素分子の電子密度は青で示してある。構造モデルを電子密度に重ねて描いてある

セチレン分子が、CPL-1に水素結合の形で化学吸着しているという特異な状況である事が明らかになった。このことはアセチレン分子の反応性が強いことに起因していると思われるが、この吸着状態を、アセチレン分子の空間密度に換算すると、明らかになった構造はアセチレンの密度は約400気圧に相当し、アセチレン単独では爆発限界とされる2気圧の200倍になる。よって、この結果はアセチレンガスの高密度貯蔵の新しい形を示したと考えている。

このアセチレン分子の吸着等温曲線には、図11に示すように、途中にプラトーが見られる。これは吸着現象で中間状態が存在することを示唆している。この中間状態の構造を決定する事は、この化学吸着のダイナミクスの研究の足がかりとなる。そこで、我々は、粉末回折データを測定し、同様の方法で中

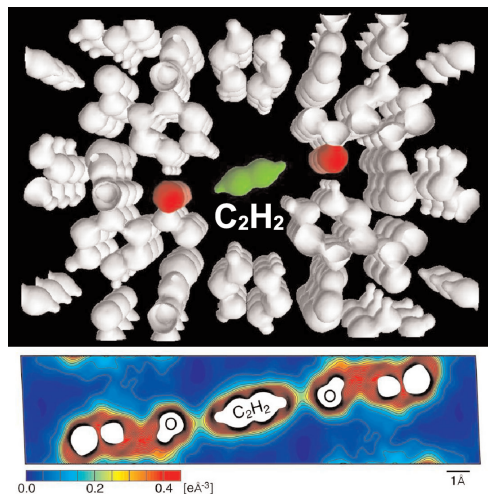


図10 CPL-1にアセチレン分子を吸着させた時のMEM電子密度。下に断面の等高線図をアセチレン分子近傍について示してある

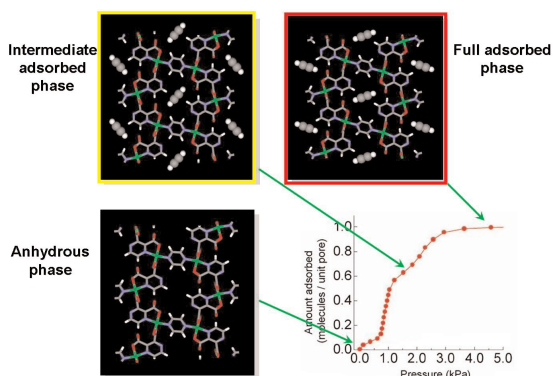


図11 CPL-1にアセチレン分子を吸着させた時、等温吸着曲線。中間状態の存在がわかる。それぞれの状態での構造モデルを一緒に示してある

間状態の吸着構造を決定した。その結果、図11中に挿入してあるように、アセチレン分子の配向が細孔の中で吸着量によって異なる構造となっていることがわかった<sup>16)</sup>。そして電子密度を詳細に見てみると図12にあるように中間状態では、アセチレン分子とCPL-1の間には共有結合の様なものの存在を示唆する明確な電子密度のオーバーラップはなかった。よって、まず吸着の初期段階では、アセチレン分子は、CPL-1の細孔の中で比較的緩く吸着され、飽和した際に、ラチェットが掛かるように、化学結合し



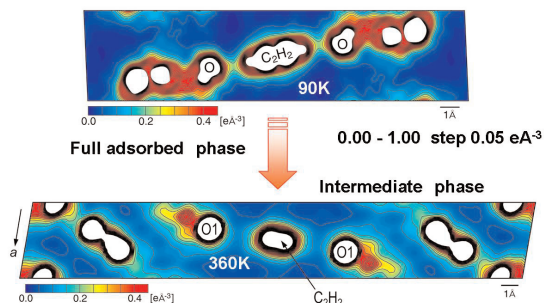


図12 アセチレンガスの飽和吸着状態と吸着の中間状態の電子密度. アセチレン分子近傍のみについて、等高線図で示してある

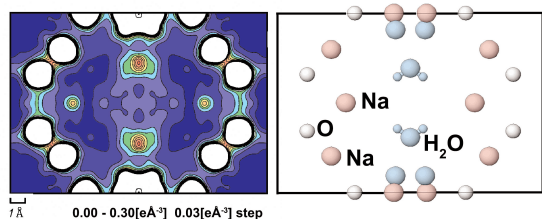


図13 Na-LTAのMEM電子密度. (110)面の断面を等高線図で示してある. 吸着された水分子が、分子の形も含めて鮮明に可視化されている

て、アセチレン分子が固定されるのではないかと考えられている。

同様のポーラス構造を持つゼオライトにおいてもMEM/リートベルト解析は有効であり、実は、1999年ごろ、寺崎 治グループとの共同研究で、Na-LTAゼオライトの電子密度マッピングの研究を行った事がある。その際に、十分に脱水されたと考えていた粉末試料の放射光粉末回折データから求めた電子密度を、構造モデルとともに図13に示す<sup>17)</sup>。(110)電子密度面を等高線図で示してある。どの段階で水が吸着されたかは特定できなかったが、明確に細孔内に占有率約20%で不規則に吸着した水分子が、分子の形も含めて鮮明に可視化されているのがわかる。この解析でも、水の使用は、仮定していなかった。

## 6. まとめ

以上示してきたように、放射光粉末回折データのMEM/リートベルト解析は、多孔性配位高分子やゼオライトのポーラス構造に吸着された気体分子の形

態を、物理吸着か化学吸着か？細孔のどのあたりに吸着されるか等の相互作用の情報をも解明する、強力な構造科学の研究手法である事が、お分かりいただけたと思う。最近では新しいナノ構造を持つ $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7)の細孔にドーピングした酸素イオンや電子の可視化にも成功している<sup>18)</sup>。また、MEM電子密度から実験的な静電ポテンシャルを求める方法も開発に成功し、様々な物質の構造科学研究に応用を始めたところである<sup>19)</sup>。尚、本稿で紹介した研究で用いたMEMのプログラムは、我々によって開発された“ENIGMA”で<sup>20)</sup>、希望者には公開されている。使用を希望される方は、筆者にご連絡頂きたい。本稿が、ポーラス構造の研究を進める上で、放射光やMEMの活用を考える契機となれば幸いである。

## 謝 辞

多孔性配位高分子の気体分子吸着の研究は、京都大学北川 進教授の研究グループとの共同研究である。又、ゼオライトの研究は名古屋大学坂田 誠教授の研究グループとの共同研究である。本研究は、文部省科学研究費補助金の援助のもとに行われた。

## 文 献

- 1) 田中大輔, 北川 進, ゼオライト, **24**, 11 (2007).
- 2) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1725 (1997).
- 3) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, and M. Takata, *Science*, **298**, 2358 (2002).
- 4) M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Z. Kristallogr.*, **216**, 71 (2001).
- 5) M. Sakata and M. Sato, *Acta Crystallogr.*, **A46**, 263 (1990).
- 6) M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, Y. Kubota, Y. Kuroiwa, and M. Sakata, *Adv. in X-ray Anal.*, **45**, 377 (2002).
- 7) M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, and H. Shinohara, *Nature*, **377**, 46 (1995).
- 8) C. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and H. Shinohara, *Nature*, **408**, 426 (2000).
- 9) E. Nishibori, I. Terauchi, M. Sakata, M. Takata, Y.

- Ito, T. Sugai, and H. Shinohara, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19215 (2006).
- 10) K. Kiriwara, T. Nakata, M. Takata, Y. Kubota, E. Nishibori, K. Kimura, and M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3468 (2000).
- 11) S. Aoyagi, K. Kato, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Suematsu, M. Sakata, and M. Takata, *Angew. Chem. Int'l Ed.*, **43**, 3670 (2004).
- 12) K. Kato, M. Takata, Y. Moritomo, A. Nakamoto, and N. Kojima, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 201902-1 (2007).
- 13) 高田昌樹, 坂田 誠, 電子顕微鏡 **38**, 104 (2003).
- 14) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, and T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 920 (2005).
- 15) 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).
- 16) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, and T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4932 (2006).
- 17) K. Hasegawa, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Togashi, J. Yum, and O. Terasaki, *Jap. J. Appl. Phys.*, **38**(Suppl.38-1), 65 (1999).
- 18) S. W. Kim, S. Matsuishi, T. Nomura, Y. Kubota, M. Takata, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nano Letters*, **7**, 1138 (2007).
- 19) H. Tanaka, Y. Kuroiwa, and M. Takata, *Phys. Rev. B*, **74**, 172105-1 (2006).
- 20) H. Tanaka, M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, T. Iishi, and M. Sakata, *J. Appl. Cryst.*, **35**, 282 (2002).

# Structural Materials Science of Micro-Porous Materials using Synchrotron Radiation X-ray Diffraction

Masaki Takata<sup>\*,\*\*,\*\*\*</sup>, Yoshiaki Kubota<sup>\*\*\*\*</sup>, Tatsuo C. Kobayashi<sup>\*\*\*\*\*</sup>,  
Kenichi Kato<sup>\*</sup>, and Hiroshi Tanaka<sup>\*\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>RIKEN, Harima Institute/SPRing-8, <sup>\*\*</sup>JASRI/SPRing-8,

<sup>\*\*\*</sup>Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo,

<sup>\*\*\*\*</sup>Department of Physical Science, Osaka Prefecture University,

<sup>\*\*\*\*\*</sup>Department of Physics, Okayama University,

<sup>\*\*\*\*\*</sup>Department of Material Science, Shimane University

Synchrotron radiation high brilliance X-ray is very powerful for the charge density study of novel functional materials by the combination with the new data analysis method, that is, the Maximum Entropy Method. Recently, we succeeded in determination of various particular one-dimensional ordered features of absorbed gas molecules in the micro pores of the metal organic coordination polymers. Our findings are leading to a novel structural science of the micro-porous material.

Keywords: Synchrotron Radiation, Charge Density, Structural Materials Science,  
Coordination Polymer, Gas Absorption



## 【ゼオゼオ】

## 日本のゼオライト産地探訪記

## 1. はじめに

天然ゼオライトについての研究は学術研究分野の一つであるが、筆者は天然ゼオライトに関する学術研究を行った経験はない。天然ゼオライトとの関係は、合成研究の参考程度にその生成条件を調べてきた程度である。しかし、研究を進めていくうちに合成はそっちのけで「ゼオライトはどのようなところから産出するのか」ということに興味を持つようになった。日本は世界でも有数のゼオライト産出国である。いつのまにか複数の天然ゼオライトの産状を見てきた。そこで、本稿では天然ゼオライトとの出会いから各ゼオライト産地を訪れた時の模様などを紹介したい。尚、訪問地の場所の詳細地図は掲載しないが、ご興味のある方は本文中の所在地の記載を参考に地図等でご確認いただきたい。本年11月7日（水）、8日（木）に秋田で開催が予定されている第23回ゼオライト研究発表会の翌日（11月9日（金））に、秋田のゼオライト鉱山見学が予定されている。本稿が参考になれば幸いである。

## 2. ゼオライトの成因

ゼオライトを合成する場合、所定の化学組成に原料を調合して压力容器で水熱処理する。天然ゼオライトの場合も基本的には同じであるが、原料が天然の岩石であることと結晶化方法が単純な水熱処理だけでなく、2次的、3次的な変成作用等を受けて生成している場合が多い点異なる。日本におけるゼオライトは北海道から本州、四国、九州と広く分布するが、いずれもグリーン・タフ（緑色凝灰岩）地域に限られている。また、天然の成因には熱水により生成するゼオライトの他に、湖底などに堆積して生成するタイプがある。その詳細は専門誌や専門図書である「ゼオライトの科学と応用、富永博夫編、講談社サイエンティフィク」を参照していただきたい。ここでは天然ゼオライトは成因により産出される状態が全く異なることだけを述べて、以下の各地のゼオライト産地探訪へと筆を進めたい。

## 3. 大結晶ゼオライト（静岡県焼津市、神奈川県山北町）

天然ゼオライトとの出会いは本学会主催の天然ゼオライト採取バスツアーへの参加である。これは1997年3月に、千代田化工建設（現在、秋田大学教授）の中田真一先生が企画され、東京大学名誉教授の歌田實先生が解説されるという1泊2日の本格的なバスツアーであった。筆者は温泉旅行に行けるという気楽な気持ちで参加した。当時、筆者はゼオライト触媒の応用研究を行っていたが、以前に粘土鉱物の人工合成研究を行っており、粘土鉱山には何度か見学に行ったことがあった。そこで、「鉱山見学＝山の中＝温泉」というイメージがあり気軽に参加した。

最初に行った場所は静岡県焼津市の大崩海岸であった。岩石の隙間に熱水が入り込んで生成した熱水成因のゼオライトが見られるということであるが、ゼオライトの生成ポイントまで行くとゼオライトの白い結晶がポツポツと海岸線の岩場にへばりついている様子が見えた（写真1）。一見、カモメの糞かと思うような白い物体は、よく見ると何か細かいものが束になっているように見え、それらをハンマーで割って採取しルーペで観察するとある種のゼオライトであることがわかった。実験室で合成したゼオライトは電子顕微鏡やX線回折装置で分析しないとわからないのに、専門の先生によれば天然のゼオライトは肉眼で判別できるとのことで感激したことを覚えている。ここでは主にローモンタイト、メゾライトを採取することができた。海岸での採取の後はお約束通り箱根の千代田化工建設の温泉施設に御厄介になり、温泉と料理を肴にゼオライト談議で盛り上がった。

翌日は丹沢湖の奥の中川温泉のさらに先の林道へと向かった。ここでも岩石の隙間に入り込んだ熱水によりゼオライトが生成しているということであったが、ここでは海岸のように岩に張り付いた白いゼオライトは見つからず、岩石の隙間を細かく観察する必要があった。面白かったのは道路を造るために



写真1 焼津では海岸の岩場でゼオライトを探す

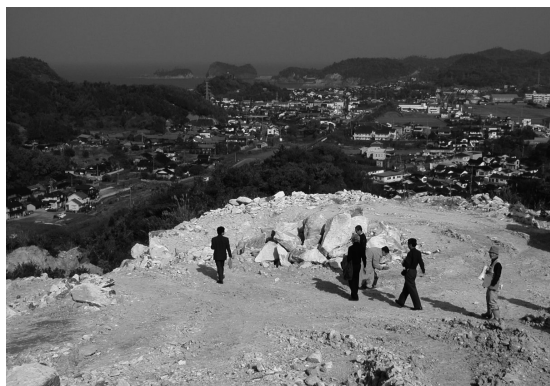


写真3 白いゼオライト鉱山から日本海を望む



写真2 丹沢では道路わき瓦礫からゼオライトを探す

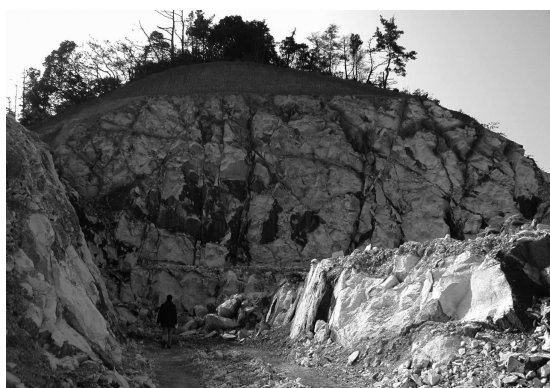


写真4 山頂付近の薄い表土の下にゼオライト層がある

砕いた岩の中を探すとゼオライトが見つかりやすいということであった(写真2)。つまり、ゼオライトが生成しているところは割れやすい、もしくは既に割れた所であるので、割れた瓦礫を探すのがゼオライト採取のポイントだそう。ここでは約1 mmのチャバサイト結晶が15 cm四方に生成している岩石を発見した。また、岩石の隙間に数cmに渡りスティルバイトが生成しているものも見つけた。これらはいずれもハンマーで割って採取してきた。いずれも応用研究で利用できるゼオライト資源ではないが、観賞用ゼオライトとして今も研究室に大切に保管して、いつでもルーペで観察できるようにしている。

#### 4. 石見ゼオライト(島根県瀬摩郡仁摩町)

最近、石見銀山が世界遺産に登録されたという話題がテレビで報道された。その石見地方には銀ならぬゼオライトが産出されるのはご存知だろうか。

2001年11月に島根県松江市で開催された第17回ゼオライト研究発表会の翌日に、島根大学の岡本康昭先生のお世話で島根県のゼオライト鉱山見学バスツアーが開催された。焼津・丹沢の天然ゼオライトツアーでいろいろ新しい発見があったこともあり、その時も参加することとした。ゼオライトツアーといってもゼオライト鉱山の近くには石見銀山跡がある。ゼオライト鉱山見学の合間には石見銀山跡の見学もさせて頂いた。かつて重労働が強いられた坑道跡や、繁栄の名残を感じさせる街並みなど今では世界遺産となった名所を観光させていただいた。

話はゼオライトに戻るが、松江を朝出発して日本海沿いにバスを走らせ午前中に瀬摩郡仁摩町の現場に到着した。ここは海岸に近い比較的平坦な土地であるが、そこにポツコリと盛り上がった小山があり(写真3)、その中身がモルデナイトであった。写真4は頂上付近を写したものであるが、ゼオライト層

(白っぽく見えるところ)の上に表土層が薄くかかっている様子が良くわかる。このように大量にゼオライトが産出する場合は、工業用途として採掘、加工することが可能である。このツアーでは採掘現場の後にゼオライトの加工工場(株式会社イズカ)も見学させていただいた。加工工場では大きな粉碎機や分級機などがあり、天然ゼオライトが工業製品であることを実感した。ここで生産されるゼオライトの主成分はモルデナイトであるが、製品としてはイズカライトという名前で販売されている。

## 5. 北海道のゼオライト(北海道豊浦町, 仁木町, 長万部町)

本学会が主催しているゼオライト国際会議ZMPCシリーズをご存知のことと思うが、ZMPC2003(札幌開催)は中国でのSARS流行の影響を受けて、開催を断念した幻の国際会議である。実はZMPC2003のポストツアーの場所選定のために、2002年9月に札幌周辺のゼオライト産地の調査を行なった。冒頭に述べたように筆者は天然ゼオライト学者ではないので、調査といっても早稲田大学の山崎淳司教授の調査にお供させていただいた。

一般にゼオライトはグリーン・タフ地帯で火山のあるところに存在することが多く、北海道も南東部にもいくつかの地区でゼオライト産出の記録がある。最初に向かったのは内浦湾周辺で熱水成因のゼオライトの出るJR室蘭本線の札文駅、小幌駅周辺である。ゼオライトが発見されたという情報を元に産出場所を探しに行くが、道路が無くなっている場所や、立ち入り禁止(熊の出現など)になっている場所など、ここでは思うような調査ができなかった。唯一、JR室蘭本線の札文駅の裏に採石場があり、そこに積み上げられていた碎石を一つ一つ調べてみたところ、いくつかの石にゼオライトと思われる白い物体がへばりついているものを見つめることができた(写真5)。山崎教授に鑑定をお願いすると、カルサイトであることが多く、なかなかゼオライトにはお目にかかれなかった。結局、探していく中で僅かにゼオライトを見つめることはできたが、本来の目的であるポストツアーの場所とするにはもう少し大量にゼオライトが見られる場所を探す必要があり、さらにクルマを走らせることになった。

長万部でクリノプチロライトを産出しているとい



写真5 採石場でゼオライトを探す山崎教授

う情報を元に、現地でゼオライトの出そうな場所を探した。長万部では地元の人に「近くに鉱山はあるか」と聞きながら場所を探したところ、「ネコ砂を取っているところはあるよ」と聞いたので「これだ」と思って周辺を探した。一般の人にはゼオライトは鉱物(岩石)ではなく用途で認識されている点が面白いと感じた。ほぼ産出場所は特定できたが、そこは立ち入り禁止になっており鉱山見学はできなかった。その代わり掘り出したゼオライトを粉碎して製品にしている工場を発見した。工場の人から野積みになっている原料ゼオライトを提供していただけだったので、ラボに持ち帰り調べてみると、きれいなクリノプチロライトであった。しかし、ここも学者の先生方をお連れする場所ではなかった。

最後に、余市よりやや南の仁木町周辺の鉱山を探した。文献に記載された土地に行ってみると、既に採掘は中止されており、削られた山肌が残っていた。ちょうどゼオライトがよく見える山肌の前に数十人が集れる平らな土地もあり、鉱山見学するには適当な場所と感じられた(写真6)。近くの余市町にはニッカのウイスキー工場がある(写真7)。ここではウイスキーの製造工程が見学できるほか、できたてのウイスキーの試飲やジンギスカンも楽しめるレストランもあり、ポストツアーにはここが最適だと思われる。日本は世界の6大ウイスキー産地の一つであり、日本の代表的なウイスキー工場を訪問できることは多くの参加者に喜んでいただけるはずである。ようやく目的を達成したと思っていたが、ZMPC2003の中止でこのツアーも幻のツアーになってしまった。





写真6 この山の奥の斜面からクリノプチロライトが産出する



写真8 良質なクリノプチロライトが豊富に産出する



写真7 芳醇な香りのするニッカウキスキー余市工場



写真9 ゼオライト鉱山見学ツアー参加者と  
(前列左から2番目が中田教授、後列右端が筆者)

## 6. 豊富なゼオライト資源（秋田県能代市二ツ井町）

筆者の知る限りでは秋田と宮城は日本の天然ゼオライトの2大産地といえる。これまで大規模なゼオライト鉱床は見えて来なかったもので、いつか秋田のゼオライト鉱山を見たいと思っていた。そんな中、2004年8月に秋田大学の中田真一先生のご厚意で、秋田のゼオライト見学ツアーを開催していただいた。最初はあくまでも個人的なお願いだだったが、中田先生から秋田大学の鉱物関連の先生方に声をかけていただき、秋田大学の諸先生方と総勢9名でゼオライト鉱山2ヶ所と珪藻土鉱山1ヶ所の見学会を行なった。

秋田県のゼオライト鉱床は北部の能代市二ツ井町周辺に広く分布し、周辺にいくつかの工場がある。この時は東北ゼオライト工業株式会社とサン・ゼオライト工業株式会社の2社の採掘現場と工場を見学

させていただいた。どちらの現場も主に碎石、粉碎、分級、焼成といったプロセスで製品を製造していた。サン・ゼオライト工業では米代川沿いの白っぽい山肌の斜面で採掘をしており、これが全てゼオライトということであった（写真8）。その山を少しずつ崩しながらゼオライトを採掘しており、米代川を挟んで反対側の加工工場で製品化して出荷していた。碎石現場ではゼオライトの塊がごろごろ転がっており、一部をサンプリングさせていただいたが、ゼオライト含有量が多くとてもきれいなゼオライトであった。今は主に家畜の飼料などに使われているということであるが、資源量としては豊富に存在しており、さらなる用途開発等が期待される。ちなみにここで産出されるゼオライトはクリノプチロライトである。

筆者のわがままで実現した天然ゼオライト見学ツアーであったが、この企画とほぼ同じ内容で11月に



写真10 足元が白くなりゼオライト山に入っていく



写真11 板状に砕ける特徴をもつモルデナイト

見学ツアーが開催される。この機会にぜひ日本の天然ゼオライトの資源量と品質を実感していただければと思う。

## 7. 仙台市内の大規模鉱床（宮城県仙台市青葉区）

最後に訪れたのは前述の日本の2大ゼオライト産地のもう一方である宮城県仙台市の天然ゼオライト鉱山である。ここには本学会の会員でもある新東北化学工業株式会社が保有する大規模なゼオライト鉱山がある。2004年10月に仙台で本誌編集委員会を開催した際に、産総研東北センターの清住先生にアレンジしていただき委員のメンバーとともに訪問した。最初に鉱山入口付近の研究所を訪問し、産出ゼオライトの特性と応用研究についての話を伺った。ここではモルデナイトが産出し、当初は酸処理して触媒として商業化したという話をお聞きした。現在では主に建材等への開発が進められ、その技術開発成果は本誌（Vol.22, No.2など）にも紹介されている。

さて、ゼオライト鉱山は研究所から少し歩いた小高い斜面にあった。斜面を登っていくと徐々に足元が白っぽくなりゼオライト鉱山に入っていくことを実感する（写真10）。辺りが一望できるところで周囲を見渡すと、ちょうどそこがお釜のように小高い丘が囲んでいる。近くに温泉もあり、ここがかつて

は天然のお釜であったことが感じられた。まさに天然のオートクレーブであったのかもしれない。ここで産出されるモルデナイトは板状に割れる特徴があり（写真11）、丁寧に割ると大きなお皿のような形状にもなった。多分、周囲の山にもゼオライトはあるのだろうが、ここは仙台市青葉区という仙台市のベッタタウンで宅地開発が進んでいる。新たなゼオライト資源は住宅の下で温存されるのかもしれない。

## 8. 最後に

これまでに筆者が訪れたゼオライト産地を紹介した。まだ一部の山を見ただけであるが、日本には豊富な資源量のゼオライトが存在しており、鉱物的な魅力だけでなく、実用的な材料としての利用拡大が期待される。ゼオライトという素材に魅力を感じている方は、ぜひ一度、ゼオライトが天然に産出されている様子を観察されることをお勧めする。周辺の地形や地質などがそこで生成するゼオライトに密接に関連していることは興味深いし、何といっても安く手に入る。天然物は品質の安定性が問題になるかもしれないが、それは用途次第と考える。最後にゼオライト鉱山見学がきっかけになり、新しい用途開発が進むことを期待したい。

（成蹊大学理工学部・里川重夫）



## 《 レポート 》

## 「ゼオライトフォーラム2007」報告

防衛大学校理工学研究科 工藤智和

ゼオライト学会主催のゼオライトフォーラム2007が、平成19年6月20日（水）、東京大学生産技術研究所にて開催されました。タイトルは「ゼオライト触媒は今：つくる。つかう。」というもので、企業や大学でご活躍されておられる先生方の、非常に興味深く貴重な講演を拝聴することができ、ゼオライトについて素人の筆者にとって大変勉強になる内容でした。会場には一般、学生合わせて96名もの聴講者が全国から集まり盛況な催しとなりました。

はじめに、東京大学生産技術研究所の小倉 賢先生による開会の辞に続き、住友化学株式会社の瀬尾健男先生が「ゼオライト触媒の石油化学品製造プロセスへの適用」と題しまして、高性能エポキシ化触媒としてゼオライトを組み込んだクメン法PO単産法という独自の技術を講演されました。高性能触媒の開発と効率的熱回収により、エネルギー消費及び環境の面から他プロセスより優位な技術が開発されたというもので、普段お目にかかれない企業での研究を学ぶことができ、貴重な体験でした。

次に、東京工業大学の野村淳子先生が、「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…」という題目で、先生がゼオライトの研究に携わってからこれまでのFT-IRを使った仕事を、非常にわかりやすく講演して頂きました。ゼオライト中での反応中間体はどうなっているのか、大変興味深く魅入られる内容でした。

休憩を挟んで後半の講演ではまず、岡山大学の仲辻忠夫先生より「ゼオライトの自動車後処理触媒への適用」と題した講演がありました。ディーゼル燃焼の排ガスの後処理に触媒としてゼオライトを利用し高効率にNO<sub>x</sub>を浄化できるというもので、環境問題を視野に入れた大いに期待される内容のものでした。

最後に、東京大学の久保達也先生より「ゼオライト生成プロセス：反応ネットワークとして理解」と題し、高エネルギーX線回折法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講演されました。非常に興味深く斬新で、ゼオライト生成メカニズムの解明に大いに期待が持てる内容のものでした。

今回紹介して頂いた講演内容は、ゼオライトの今が感じられるリアルな内容ばかりで、思わず聞き入ってしまうような面白いものばかりでした。講演後は質問が絶えず、活発な質疑応答で盛り上がっていました。筆者は都合により参加できませんでしたが、講演終了後は学内の会場で懇親会が開かれ、講演内容と豊富な料理を肴にして、更なる討論と情報交換に盛り上がりを見せていたとのことでした。

最後に、このような素晴らしい機会を提供して下さい、講師の先生方、ホストの小倉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。

## お知らせ

## 第23回ゼオライト研究発表会

2007年度の「第23回ゼオライト研究発表会」は、下記要領にて秋田市で開催いたします。多方面から注目を集めている多孔質材料について最前線の研究成果が報告され、充実した研究発表会となることを期待しております。活発な討論の場とすべく多数の皆様のご参加をお願いします。

主 催：ゼオライト学会

共 催（順不同）：日本化学会、触媒学会、日本吸着学会、日本粘土学会、日本地質学会、石油学会、化学工学会、日本イオン交換学会、日本ゾルーゲル学会、日本セラミックス協会、日本エネルギー学会、日本膜学会、グリーンプロセスインキュベーションコンソーシアム、日本素材物性学会、NPO 法人秋田土壤浄化コンソーシアム

協 賛：有機合成化学協会

後 援：国立大学法人秋田大学

会 期：

研究発表会：2007年11月7日（水）～11月8日（木）

理事会：11月6日（火）

総会、懇親会：11月7日（水）

ゼオライト産地・加工工場視察研究会：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 <http://www.castle-hotel.co.jp/>）

特別講演：

林 繁信先生（産総研計測フロンティア）

「固体NMRによる多孔質材料のナノ空間における分子の運動の解析」

岡本康昭先生（島根大）

「ゼオライト細孔内クラスターの合成、構造、触媒特性」

発表形式：液晶プロジェクター利用の発表のみとします。PCは各自ご用意下さい。

予稿原稿締切：2007年10月1日（月） 送付先： [zeolite@ac3.as.akita-u.ac.jp](mailto:zeolite@ac3.as.akita-u.ac.jp)

登録費：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（予稿集代を含む。当日申し受けます。）

懇親会：11月7日（水）講演終了後、同会場にて。参加費5,000円（学生3,000円）の予定。

ゼオライト産地・加工工場視察研究会：11月9日（金）交通費、食事代等実費分 4,000円程度

※諸事情によりプログラムを変更する可能性がありますので、研究発表会直前に必ずWeb版にて確認していただきますようお願いします。<http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/>

問い合わせ先：中田真一

E-mail: [zeolite@ac3.as.akita-u.ac.jp](mailto:zeolite@ac3.as.akita-u.ac.jp) Fax. 018-837-0404 Tel. 018-889-2437

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1 秋田大学工学資源学部附属環境資源学研究センター

プログラム  
第一日目 11月7日 (水)

午前の部

A会場	B会場	C会場
<p>(9:00～)</p> <p><b>A1</b> 規則性細孔構造を持つ炭素材料の合成 (産総研) ○片岡 祥・山本拓司・竹内康隆・遠藤 明・大森隆夫</p>	<p>(9:00～)</p> <p><b>B1</b> 多孔性金属錯体の合成と触媒性能 (横国大院工) ○笠原 稔・窪田好浩</p>	<p>(9:00～)</p> <p><b>C1</b> ゼオライトを用いたタンパク質のリフォーミング (その1) (産総研<sup>A</sup>・富士フイルムライフサイエンス研<sup>B</sup>・東京理大理工<sup>C</sup>) ○富樫秀彰<sup>A</sup>・奈良貴幸<sup>A</sup>・関川千里<sup>A</sup>・河田明義<sup>A</sup>・川上雅之<sup>B</sup>・柳沼仲次<sup>B</sup>・角田達朗<sup>A</sup>・坂口謙吾<sup>C</sup>・水上富士夫<sup>A</sup></p>
<p><b>A2</b> メソポーラスカーボンを鋳型とするTEOS気相輸送法によるメソ多孔体の合成 (東農工大院工) ○島内優一・大出祥子・山崎 務・鈴木健之・前田和之</p>	<p><b>B2</b> Catalytic Applications of Sulfonic Acid Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas Prepared by Different Synthetic Methods (Interface Solution Div., Taiyo Kagaku Co., Ltd.) ○Mahendra P. Kapoor・Wataru Fujii・Takuji Yokoyama・Yuuki Kasama・Masaaki Yanagi・Hironobu Nambu・Lekh R. Juneja</p>	<p><b>C2</b> ゼオライトを用いたタンパク質のリフォーミング (その2) (産総研<sup>A</sup>・富士フイルムライフサイエンス研<sup>B</sup>・東京理大理工<sup>C</sup>) ○奈良貴幸<sup>A</sup>・富樫秀彰<sup>A</sup>・関川千里<sup>A</sup>・河田明義<sup>A</sup>・川上雅之<sup>B</sup>・柳沼仲次<sup>B</sup>・角田達朗<sup>A</sup>・坂口謙吾<sup>C</sup>・水上富士夫<sup>A</sup></p>
<p><b>A3</b> 規則性球状シリカ粒子のカーボンレプリカを鋳型に用いたメソポーラス遷移金属酸化物の合成 (東工大資源研) 太田 誠吾・○横井俊之・渡邊亮太・野村淳子・辰巳 敬</p>	<p><b>B3</b> メソポーラスチタニア担持シリウムの構造と触媒作用 (横国大院工<sup>A</sup>・横国大院環境情報<sup>B</sup>) ○吉武英昭<sup>A</sup>・江口由香里<sup>B</sup></p>	<p><b>C3</b> メソポーラスシリカを用いたナノ空孔固定化酵素の構築 (産総研) ○伊藤徹二・石井 亮・松浦俊一・濱川 聡・花岡隆昌・水上富士夫</p>
<p><b>A4</b> ポリエチレンオキシド鎖を有するポルフィリン誘導体からの無機-有機ハイブリッドメソ構造体の合成 (早大理工<sup>A</sup>・CREST, JST<sup>B</sup>) ○那須慎太郎<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>AB</sup></p>	<p><b>B4</b> スルホン化したカーボン-シリカ多孔体の調製と酸触媒特性 (東工大応セラ研<sup>A</sup>・産総研計測フロンティア<sup>B</sup>) ○中島清隆<sup>A</sup>・岡村麻衣<sup>A</sup>・林 繁信<sup>B</sup>・原 亨和<sup>A</sup></p>	<p><b>C4</b> メソポーラスシリカへのタンパク質の固定と機能確認 (産総研<sup>A</sup>・東京理大理工<sup>B</sup>) ○久松可南子<sup>AB</sup>・卜部陽子<sup>AB</sup>・塩見 徹<sup>AB</sup>・伊藤徹二<sup>A</sup>・川合 章子<sup>A</sup>・角田達朗<sup>A</sup>・坂口謙吾<sup>B</sup>・水上富士夫<sup>A</sup></p>

休憩 (10分)

A会場	B会場	C会場
<p>(10:30～)</p> <p><b>A5</b> メソ多孔ナフタレン-シリカの合成と構造制御 (豊田中研<sup>A</sup>・CREST, JST<sup>B</sup>・奈良高専<sup>C</sup>) ○溝下倫大<sup>A,B</sup>・後藤康友<sup>A,B</sup>・マヘンドラ P. カプール<sup>A</sup>・嶋田豊司<sup>B,C</sup>・谷孝夫<sup>A,B</sup>・稲垣伸二<sup>A,B</sup></p> <p><b>A6</b> <math>O_3P-C_6H_4-SiO_3</math>骨格を有するZr系ハイブリッドメソ構造体の合成 (東農工大院工)○大津理人・山崎 務・鈴木健之・前田和之</p> <p><b>A7</b> 鎖状ケイ酸塩を構築単位としたナノ構造体の合成 (早大理工<sup>A</sup>・CREST, JST<sup>B</sup>)○石田侑己<sup>A</sup>・木幡幸子<sup>A</sup>・望月 大<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>A,B</sup></p> <p><b>A8総</b> <math>Na_2Si_2O_5</math>ポリタイプを前駆体として作製するメソポーラスシリカの細孔配向制御 (JFCC ナノ構造研)○佐々木優吉・田中久美子・吉田絵美・市原康広・西川敬則</p>	<p>(10:40～)</p> <p><b>B5</b> K[sodalite]の熱処理による相転移挙動およびカーボンブラック燃焼特性評価 (日本自動車部品総合研究所<sup>A</sup>・東大生研<sup>B</sup>) ○水谷圭祐<sup>A</sup>・小倉賢<sup>B</sup></p> <p><b>B6</b> ディーゼルエンジンから排出されるすすの燃焼触媒の開発 (東大院工<sup>A</sup>・東大生研<sup>B</sup>)○木村理一郎<sup>A</sup>・S. P. Elangovan<sup>A</sup>・小倉賢<sup>B</sup>・大久保達也<sup>A</sup></p> <p><b>B7</b> 塩基性<math>\beta</math>ゼオライトを用いたカルコンおよびフラバノンの合成 (秋田大工学資源)○成田廣大・高橋 孝・稲部ひとみ・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><b>B8</b> DMEからの低級オレフィン合成用ZSM-5触媒の経時劣化抑制を目的とした組成最適化 (東北大院工)○山崎裕一郎・児玉教佑・渡辺裕輔・小俣光司・山田宗慶</p>	<p>(10:30～)</p> <p><b>C5</b> 金属イオン交換ゼオライトによるTBMの常温吸着脱硫 (成蹊大理工)○大貫琢郎・加藤 茂・小島紀徳・里川重夫</p> <p><b>C6</b> 金属錯体内包L型ゼオライトを用いた液相/気相酸化反応 (名工大院工)○山本 徹・大畑奈弓・澤木琢・増田秀樹</p> <p><b>C7</b> MFI型ゼオライトによる水相中希薄チオフェノール選択除去 (北大院工)○大堀武蔵・田島健次・佐藤康治・多湖輝興・増田隆夫</p> <p><b>C8</b> ゼオライト厚膜型センサによる塩基性分子の検知—酸強度・細孔径の効果— (名大院工)○楊道金・清水研一・薩摩篤</p>



午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(13:00～)</p> <p><b>A9総</b> 層状ケイ酸塩から誘導されるメソポーラスシリカに関する研究 (産総研<sup>A</sup>・早大理工<sup>B</sup>・CREST, JST<sup>C</sup>) ○木村辰雄<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>B,C</sup></p> <p><b>A10</b> 新規アニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカの合成 (横国大院工<sup>A</sup>・東大資源研<sup>B</sup>) ○藤田恭平<sup>A</sup>・横井俊之<sup>B</sup>・辰巳敬<sup>B</sup>・窪田好浩<sup>A</sup></p> <p><b>A11</b> トリエトキシシリル基を末端に有するPEO-PPO-PEOトリブロックコポリマーを用いたシリカメソ構造体の設計 (早大理工<sup>A</sup>・物材機構<sup>B</sup>・東大院工<sup>C</sup>・CREST, JST<sup>D</sup>) ○浦田千尋<sup>A</sup>・山内悠輔<sup>B</sup>・望月大<sup>A</sup>・下嶋敦<sup>C</sup>・黒田一幸<sup>AD</sup></p>	<p>(13:00～)</p> <p><b>B9総</b> ゼオライト-ナノ酸化物複合体の触媒作用 (北九州市大環工) 伊藤亨亮・ジャン・フィ・○浅岡佐知夫</p> <p><b>B10</b> シングルスایت光触媒含有ゼオライトを利用するナノサイズ金属触媒の調製 (阪大院工) 白仁田沙代子・三浦祐生・森浩亮・犬道徹太郎・○山下弘巳</p> <p><b>B11</b> PVC含有ポリオレフィンの接触分解触媒の開発 (室蘭工大) ○清野章男・神田康晴・杉岡正敏・上道芳夫</p>	<p>(13:00～)</p> <p><b>C9総</b> ナノ細孔におけるキセノン吸着構造と分子間相互作用の高圧 <sup>129</sup>Xe NMRによる研究 (阪大院理<sup>A</sup>・阪大博物館<sup>B</sup>) ○上田貴洋<sup>A,B</sup>・江口太郎<sup>A,B</sup></p> <p><b>C10</b> <sup>1</sup>H-NMRによるメソ多孔体FSM-16中の無機固体酸塩CsHSO<sub>4</sub>におけるプロトンの観測 (産総研計測フロンティア) ○千葉亮・林繁信</p> <p><b>C11</b> <sup>129</sup>Xe NMRを用いたゼオライトの吸着特性解析法の展開 (阪大院医) ○河田陽子・佐治修吾・安達裕子・芳賀沙織・木村敦臣・藤原英明</p>
休憩 (10分)		

A会場	B会場	C会場
<p>(14:20～)</p> <p>A12 メソ孔にポスト導入したミセルを用いる厚壁MCM-41の調製 (秋田大工学資源) 中澤佑太・○進藤隆世志・北林茂明・小沢泉太郎</p> <p>A13 繊維状メソポーラスシリカの形態および細孔特性に及ぼすNaCl添加の影響 (産総研) ○久保史織・小菅勝典・菊川伸行</p> <p>A14 アルミノゲルマネートナノチューブの合成 (愛媛大院理工) ○大川政志・平尾好宏・篠原亮・山下浩・前川 尚</p> <p>A15 陽極酸化ポーラスアルミナを用いたメソポーラスPtロードの合成 (早大理工<sup>A</sup>・物材機構<sup>B</sup>・CREST, JST<sup>C</sup>) ○高井あずさ<sup>A</sup>・山内悠輔<sup>B</sup>・永浦友太<sup>B</sup>・井上 悟<sup>B</sup>・黒田一幸<sup>AC</sup></p>	<p>(14:20～)</p> <p>B12 Na-Yゼオライトを触媒とするβアミノ酸誘導体の合成 (岐阜大工) ○小村賢一・筒井仁哉・本郷 隆一・杉義弘</p> <p>B13 MFI型ゼオライトナノクリスタル積層触媒膜を用いた逐次反応の中間体選択生成 (北大理工) ○岩貝和幸・坂元真梨子・多湖 輝興・増田隆夫</p>	<p>(14:20～)</p> <p>C12 トリメシ酸 (TMA) を架橋配位子とする銅錯体 [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> へのキセノン吸着挙動と分子間相互作用の<i>in situ</i>高圧 <sup>129</sup>Xe NMR法による研究 (阪大院理<sup>A</sup>・阪大博物館<sup>B</sup>・産総研<sup>C</sup>) ○森田育宏<sup>A</sup>・上田貴洋<sup>A,B</sup>・宮久保圭祐<sup>A</sup>・Ru-Qiang Zou<sup>C</sup>・除 強<sup>C</sup>・江口太郎<sup>AB</sup></p> <p>C13 フライアッシュ系多孔体のイオン交換能力と (龍谷大理工<sup>A</sup>・足工大<sup>B</sup>・栃木県産業技術センター<sup>C</sup>) ○後藤義昭<sup>A</sup>・西村恵理子<sup>A</sup>・萩原 俊夫<sup>B</sup>・松本泰治<sup>C</sup></p> <p>C14 火力発電焼却灰から合成したzeoliteP1及びMAPのイオン交換特性 (早大理工) ○沼田信太郎・安井万奈・本郷 照久・山崎淳司</p>
(15:45～) 総会		
(16:25～) 特別講演1	固体NMRによる多孔質材料のナノ空間における分子の運動の解析 (産総研計測フロンティア) 林 繁信	
(17:30～) 特別講演2	ゼオライト細孔内クラスタの合成、構造、触媒特性 (島根大) 岡本康昭	
(18:30～) 懇親会	休憩 (5分)	

第二日目 11月8日 (木)			
午前の部			
A会場	B会場	C会場	
(8:30～) A16 FAU型ゼオライトからのBEA型ゼオライト合成過程の検討 (広大院工 <sup>A</sup> ・東ソ <sup>B</sup> ) ○Hery Jon <sup>A</sup> ・井川信彰 <sup>A</sup> ・近江靖則 <sup>A</sup> ・高光泰之 <sup>B</sup> ・佐野庸治 <sup>A</sup>  A17 X型ゼオライトナノ粒子のコロイド分散性に関する評価 (富士化学 <sup>A</sup> ・静岡理工科大 <sup>B</sup> ) ○西野英哉 <sup>A</sup> ・山崎誠志 <sup>B</sup> ・磯部弘 <sup>A</sup>  A18 Ga含有量の異なるSSZ-13ゼオライトの調製 (東工大資源研 <sup>A</sup> ・横国大院工 <sup>B</sup> ) ○吉岡真人 <sup>A</sup> ・稲垣怜史 <sup>A</sup> ・日出真由美 <sup>B</sup> ・横井俊之 <sup>A</sup> ・窪田好浩 <sup>B</sup> ・辰巳敬 <sup>A</sup>  A19 FAU型ゼオライトからのゼオライト合成に及ぼすSDAの影響 (広大院工 <sup>A</sup> ・広大工 <sup>B</sup> ・産総研 <sup>C</sup> ) ○井上貴之 <sup>A</sup> ・板倉正也 <sup>B</sup> ・Hery Jon <sup>A</sup> ・池田拓史 <sup>C</sup> ・近江靖則 <sup>A</sup> ・佐野庸治 <sup>A</sup>	(8:30～) B14 塩基性アミノ酸を用いたメソポーラスナノ粒子の合成 (東工大資源研) ○横井俊之・太田誠吾・渡邊亮太・野村淳子・辰巳敬  B15 Al-MCM-41単分散粒子の合成とキャラクタリゼーション (産総研) ○魯保旺・稲木由紀・遠藤明・大森隆夫  B16 水-エチレングリコール混合溶媒を用いた新規球状メソポーラスシリカナノ粒子の合成 (東大院工) ○下嶋敦・顧金楼・範偉・大久保達也  B17 泳動電着法によるメソポーラスシリカ粒子の金属基板上への固定化 (産総研) ○遠藤明・根岸秀之・稲木由紀・魯保旺・楠啓二・大森隆夫	(8:30～) C15 Ag-MORのイオン交換サイトとAl分布の検討 (防衛大応化) ○西 宏二・定森健次朗・神谷奈津美・横森慶信  C16 MFI型 (ZSM-5) ゼオライトへのアルゴン・窒素吸着による細孔分布および構造解析 (日本ペル) ○仲井和之・白曼雅子・吉田将之・千田洋介・直野博光  C17 EtOH-silicalite-1の構造 (防衛大応化) ○神谷奈津美・松尾浩人・西 宏二・横森慶信  C18 ペンゼン-シリカライト-Iの構造 (防衛大応化) ○工藤智和・神谷奈津美・西 宏二・横森慶信	
休憩 (10分)			

A会場	B会場	C会場
<p>(10:00～)</p> <p><b>A20</b> 六角板状リンデQゼオライトの低温合成 (栃木県産業技術センター<sup>A</sup>・龍谷大理工<sup>B</sup>) ○松本泰治<sup>A</sup>・加藤 栄<sup>A</sup>・後藤義昭<sup>B</sup></p>	<p>(10:00～)</p> <p><b>B18総</b> 配向規制力を有する基板を用いたメソポーラスシリカ薄膜・粒子の作製 (早大理工<sup>A</sup>・キヤノン先端研<sup>B</sup>・CREST, JST<sup>C</sup>) ○鈴木崇志<sup>A</sup>・宮田浩克<sup>B</sup>・黒田一幸<sup>AC</sup></p>	<p>(10:00～)</p> <p><b>C19</b> MSE構造を有する新規ゼオライトの合成とポスト処理 (横国大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>・東工大資源研<sup>C</sup>) ○小山啓人<sup>A</sup>・池田卓史<sup>B</sup>・辰巳 敬<sup>C</sup>・窪田好浩<sup>A</sup></p>
<p><b>A21</b> *BEA型中空ゼオライトの合成 (東工大院理工) ○尤晶環・岩元 弘・岡本 昌樹</p>	<p><b>B19</b> シリコンおよび多孔質アルミナ基板上への3次元細孔構造メソポーラスシリカ薄膜の低温蒸気合成 (阪大院基工) ○丸尾鷹則・永田香織・西山 憲和・江頭靖幸・上山惟一</p>	<p><b>C20</b> MSE型マイクロポーラスYNU-2PおよびYNU-2の精密構造解析 (産総研<sup>A</sup>・横国大院工<sup>B</sup>・東工大資源研<sup>C</sup>) ○池田卓史<sup>A</sup>・小山啓人<sup>B</sup>・辰巳 敬<sup>C</sup>・窪田好浩<sup>B</sup></p>
<p><b>A22</b> Pure silica CHA/STT型ゼオライトの合成とキャラクタリゼーション (RITE<sup>A</sup>・奈良先端大<sup>B</sup>) 魚江康輔<sup>A</sup>・○中谷 剛尚<sup>B</sup>・余語克則<sup>AB</sup>・藤岡祐一<sup>AB</sup></p>	<p><b>B20総</b> 強磁場プロセスによる垂直配向性メソポーラスシリカ薄膜の創製 (物材機構<sup>A</sup>・早大理工<sup>B</sup>・CREST, JST<sup>C</sup>) ○山内悠輔<sup>A</sup>・澤田 真<sup>B</sup>・目 義雄<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>BC</sup></p>	<p><b>C21</b> 1-ブテン-シリカライト-1の構造 (防衛大応化) 矢野 翠・神谷奈津美・西 宏二・○横森慶信</p>
<p><b>A23</b> 固相転移法を用いたFe<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>導入ゼオライト合成 (東大院工<sup>A</sup>・東大生研<sup>B</sup>) ○渡部景一郎<sup>A</sup>・小倉 賢<sup>B</sup></p>	<p><b>B21</b> 塩基性条件下でのメソポーラスシリカ膜の析出 (早大教育) ○佐藤 恵・小川 誠</p>	<p><b>C22</b> ゼオライト層状前駆体の層間への有機基修飾 (東工大資源研<sup>A</sup>・横浜国大工<sup>B</sup>) ○稲垣 怜史<sup>A</sup>・Fan Weibin<sup>A</sup>・横井俊之<sup>A</sup>・窪田好浩<sup>B</sup>・辰巳 敬<sup>A</sup></p>
<p><b>A24</b> AFI結晶相を経由する新規アルミノリン酸塩結晶の合成 (産総研) ○小平哲也・奈幡明子・池田 卓史・水上富士夫</p>	<p><b>B22</b> 規則性ナノ構造ポーラスカーボンの薄膜化 (関西大工<sup>A</sup>・Purdue Univ.<sup>B</sup>) ○田中俊輔<sup>A</sup>・片山 悠 吾<sup>A</sup>・Michael P. Tate<sup>B</sup>・Hugh W. Hillhouse<sup>B</sup>・三宅義和<sup>A</sup></p>	<p><b>C23総</b> 遷移金属酸化物/粘土層状ナノ複合体の合成と機能化 (秋田大工学資源) ○布田 潔</p>



午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(13:00～)</p> <p><b>A25</b> 周期的ナノ構造リン酸塩の合成とプロトン伝導性 (阪大院基工) ○西山ゆうこ・西山憲和・江頭靖幸・上山惟一</p> <p><b>A26</b> 有機分子集合体を用いたリン酸カルシウムのメソ構造制御 (広大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○堀 英樹<sup>A</sup>・井川信彰<sup>A</sup>・木村辰雄<sup>B</sup>・近江靖則<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A</sup></p> <p><b>A27</b> マクロな空隙を有する中空アルミノシリケート：タンパク質—シリカハイブリッド粒子を出発物質とした水熱合成 (東京理大理工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○塩見 徹<sup>A,B</sup>・角田達朗<sup>B</sup>・川合章子<sup>B</sup>・水上富士夫<sup>B</sup>・坂口謙吾<sup>A</sup></p> <p><b>A28</b> 精密に粒径制御された球状シリカナノ粒子を用いた新規メソ多孔体の創製 (東大院工<sup>A</sup>・東工大資源研<sup>B</sup>) ○大塚雄樹<sup>A</sup>・横井俊之<sup>B</sup>・下嶋 敦<sup>A</sup>・若林隼二<sup>A</sup>・辰巳 敬<sup>B</sup>・大久保達也<sup>A</sup></p> <p><b>A29</b> 壁イオン交換法によるフェニル基導入ジルコニウム系複合多孔体の調製 (東工大資源研) ○田中敏弘・徐寅碩・岩本 正和</p>	<p>(13:00～)</p> <p><b>B23</b> マクロ孔を含む結晶性メソポーラスチタニア薄膜の合成 (産総研) ○孟祥举・木村辰雄・大司達樹・加藤一実</p> <p><b>B24</b> シリコンウエハのSDA媒介転移による配向ゼオライト薄膜の作製 (東大院工<sup>A</sup>・Caltech<sup>B</sup>) ○Watcharop Chaikitisilp<sup>A</sup>・Mark E. Davis<sup>B</sup>・大久保達也<sup>A</sup></p> <p><b>B25</b> シリカライトナノクリスタル積層親水性膜によるアセトン水溶液からの水の選択分離 (北大院工) ○中坂佑太・嘉陽田綾香・市川龍也・多湖輝興・増田隆夫<sup>B</sup></p> <p><b>B26</b> MFIメンブレンへのシリカの化学蒸着によるパラキシレン選択的透過性能の発現 (鳥取大工) ○野澤勇介・松原 学・片田直伸・丹羽幹</p> <p><b>B27</b> フィリップサイト (PHI) 膜のエステル化反応への応用 (日大工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○根本雄太<sup>A</sup>・西出利一<sup>A</sup>・井上朋也<sup>A</sup>・長瀬多加子<sup>B</sup>・長谷川泰久<sup>B</sup>・清住嘉道<sup>B</sup></p>	<p>(13:00～)</p> <p><b>C24</b> 種々のポスト処理によるMCM-22およびMCM-49層状前駆体の層間拡張 (東工大資源研) ○辻内 翔・稲垣怜史・横井俊之・辰巳 敬</p> <p><b>C25</b> <i>in-situ</i> 粉末高温X線回折によるゼオライト前駆体の構造変化の観察 (産総研) ○池田卓史・水上富士夫</p> <p><b>C26</b> Ti-MWW層状前駆体の層剥離処理における四級アンモニウム塩の影響 (東工大資源研) ○渡邊涼子・稲垣怜史・野村淳子・辰巳 敬</p> <p><b>C27</b> 表面シリル化メソ多孔性シリカのクロマトグラフィー分離能と吸着エネルギー (豊橋技術大工) ○松本明彦・定久直規・Agus Gunawan・堤 和男</p> <p><b>C28</b> 層状ニオブ酸塩剥離-再凝集体の光誘起電子移動 (東農工大院BASE) ○枝窪仁美・中戸晃之</p>
休憩 (10分)		

A会場	B会場	C会場
<p>(14:50～)</p> <p><b>A30総</b> メゾポーラスシリコンオキシナイドラ イドー調製法、構造解析、反応・安定性 (東工大資源研) ○林 文隆・石津賢一・岩本 正和</p>	<p>(14:50～)</p> <p><b>B28総</b> ZSM-5膜の高温ガス透過分離特性 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) ○澤村健一<sup>A</sup>・ 泉 輝明<sup>A</sup>・高田光子<sup>A</sup>・関根 泰<sup>A,B</sup>・菊地 英一<sup>A,B</sup>・松方正彦<sup>A,B</sup></p>	<p>(14:50～)</p> <p><b>C29</b> LSX中のNa-Kクラスターのフェリ磁性共鳴 (阪大理) ○江上敏彰・中野岳仁・野末泰夫</p>
<p><b>A31</b> 遷移金属―ベンゼントリホスホネートの合 成 (東農工大理工) ○畑澤晴菜・山崎 務・鈴木 健之・前田和之</p>	<p><b>B29</b> 異種種結晶を用いたMER膜の製膜とその浸 透気化特性 (産総研<sup>A</sup>・日大工<sup>B</sup>) ○長瀬多加子<sup>A</sup>・根本 雄太<sup>B</sup>・平野直人<sup>B</sup>・千葉剛伸<sup>B</sup>・西出利一<sup>B</sup>・ 長谷川泰久<sup>A</sup>・清住嘉道<sup>A</sup></p>	<p><b>C30</b> 圧力ドーピング法によるLSX中のカリウム クラスターの新しい強磁性 (阪大理) ○荒木新吾・Nguyen Hoang Nam・ 大津立也・野末泰夫</p>
<p><b>A32</b> 層状ペロブスカイト型化合物を用いた塩基 性メソ多孔体の合成 (秋田大工学資源) ○小笠原正剛・天本 優作・佐々木一樹・加藤純雄・中田真一</p>	<p><b>B30</b> DDR型ゼオライト膜の脱水性能 (日本ガイシ) ○谷島健二・新野真紀子・中 山邦雄・富田俊弘・吉田修一</p>	<p><b>C31</b> Na-LTAとK-LTAの誘電特性とマイクロ波加 熱特性 (豊橋技科大) 酒井雄也・足立裕道・○大串 達夫</p>
<p><b>A33</b> 簡単な手法によるゼオライトの有効活用実 施例 (秋田大工学資源<sup>A</sup>・ジークライト<sup>B</sup>) ○村上 英樹<sup>A</sup>・荻部隆<sup>B</sup></p>	<p><b>B31</b> 多孔質ムライト支持体上へのCDS-I (CDO) 膜の合成 (日大工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○平野直人<sup>A</sup>・西出 利一<sup>A</sup>・長瀬多加子<sup>B</sup>・長谷川泰久<sup>B</sup>・清住 嘉道<sup>B</sup></p>	<p><b>C32</b> ソーダライト中のアルカリ金属クラスター の反強磁性と光学的性質 (阪大理) ○中野岳仁・渡邊邦博・野末泰夫</p>
	<p><b>B32</b> DDR型ゼオライト膜の透過挙動解析 (長岡技科大工<sup>A</sup>・日本ガイシ<sup>B</sup>) ○村田 洸<sup>A</sup>・ 阿部隼人<sup>A</sup>・姫野修司<sup>A</sup>・富田俊弘<sup>B</sup>・鈴木 憲次<sup>B</sup>・谷島健二<sup>B</sup>・中山邦雄<sup>B</sup>・吉田修一<sup>B</sup></p>	

## お知らせ

## 触媒学会

## 第4回「規則性多孔体研究会」セミナー

主 催：触媒学会「規則性多孔体研究会」

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2007年10月12日（金）13:30～17:00

会 場：広島大学工学部B4棟117講義室（広島県東広島市鏡山1-4-1）

アクセス [http://www.hiroshima-u.ac.jp/category\\_view.php?folder\\_name=access&lang=ja](http://www.hiroshima-u.ac.jp/category_view.php?folder_name=access&lang=ja)

地図 [http://www.hiroshima-u.ac.jp/add\\_html/access/ja/saijyo1.html](http://www.hiroshima-u.ac.jp/add_html/access/ja/saijyo1.html)

プログラム：

13:30～15:00 「ゼオライトの酸強度を決めているのは何か」片田直伸（鳥取大工）

15:10～16:40 「遷移金属酸化物を骨格としたメソポーラス材料」野村淳子（東京工大資源）

16:40～17:00 質疑応答

参加費：一般 3000円，学生 無料

懇親会費：一般 3000円，学生 1000円

申込方法：subjectに「第4回規則性多孔体研究会セミナー申込」と明記し，氏名，勤務先，連絡先，懇親会参加有無をご記入の上，10月1日（月）までに下記連絡先へメールにてお申し込み下さい。

事前受付締切：10月1日（月）

申込先：〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1，広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻・佐野庸治，TEL. 082-424-7607，FAX. 082-424-5494  
E-mail: [tsano@hiroshima-u.ac.jp](mailto:tsano@hiroshima-u.ac.jp)

## 第4回環境触媒シンポジウム

## 「地球温暖化・環境問題と対策技術」

主 催：触媒学会環境触媒研究会

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2007年10月17日（水）13:00～17:00

会 場：大阪科学技術センター 小ホール（大阪市西区靱本町1-8-4，<http://www.ostec.or.jp/>）

プログラム：

13:00 開会の挨拶

13:10～14:00 「地球環境問題にかかわる大気反応過程の計測」松見 豊（名古屋大学）

14:00～14:50 「温暖化ガス・亜酸化窒素の除去触媒開発経緯とメカニズムの解明」国森公夫（筑波大学）

15:10～16:00 「地球温暖化対策としてのクリーン開発メカニズム：触媒を用いたN<sub>2</sub>O削減プロジェクト」三浦稔雄（エヌ・イーケムキャット）

16:00～16:50 「フロン分解触媒の開発と実用化」滝田祐作（大分大学）

17:00 閉会の挨拶

17:00～18:30 懇親会 講演会終了後開催

参加費：環境触媒研究会会員・学生 無料，一般 3,000円

参加申込・研究会入会申込：

薩摩 篤（触媒学会・環境触媒研究会 世話人代表）〒464-8603 名古屋市千種区不老町，名古屋大学工学研究科物質制御工学専攻  
TEL. 052-789-4608，FAX. 052-789-3193  
E-mail: [satsuma@apchem.nagoya-u.ac.jp](mailto:satsuma@apchem.nagoya-u.ac.jp)

## 第43回触媒フォーラム

## 環境／エネルギー問題を支える

## 触媒技術とシミュレーション

主 催：触媒学会，触媒学会環境触媒研究会，触媒学会コンピュータの利用研究会

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2007年10月31日（水）10:30～17:00

会 場：名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリ

プログラム：

1. 講演会（10:30～16:30）

「第一原理シミュレーションから見た水素電極反応」池庄司民夫（CREST-JST，産業技術総合研究所）

「クリーンディーゼル対応NO<sub>x</sub>浄化触媒の開発」佐藤尚宏（本田技術研究所）

「酸化物の酸化還元特性とディーゼルパティキュレート燃焼活性」石原達己（九州大学）

「ゼオライトマトリックス上に存在する触媒活性点の構造および電子状態に関する研究」後口 隆（宇部興産）

「クリーン燃料と超深度脱硫触媒の開発」岡本康昭（島根大学）

2. 見学会（16:30～17:30）名古屋大学 触媒関係研究室の見学（薩摩研，田川研，吉田研）

3. 交流会（17:30～19:00）

#### 参加費：

講演会・見学会：触媒学会及び協賛学会個人会員 4,000円，同左団体会員 5,000円，学生会員 1,000円，非会員 8,000円

交流会：3,000円

なお，参加費は当日受付にてお願いいたします。

定 員：80名

申込締切：10月19日（金）（但し定員に達し次第申込を締切ります）

参加申込方法：氏名，所属，連絡先，交流会参加の有無を明記し，E-mailあるいはFAXでお申込み下さい。

申込先：〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町，（株）豊田中央研究所 触媒研究室 新庄博文  
TEL. 0561-71-7177, FAX. 0561-63-6150  
E-mail: e0548@mosk.tytlabs.co.jp

17:00～18:00 「精密ろ過膜の評価法」久保田昇  
11月9日（金）

9:20～11:20 「無機膜の調整法と膜孔径の評価法」都留稔了

11:30～12:30 「浸透気化膜の評価法」吉川正和

13:30～15:00 「気体透過膜の評価法」永井一清

15:20～15:50 「膜透過の分子シミュレーションの基礎」高羽洋充

16:00～17:00 「パソコンを用いた膜透過の分子シミュレーションの実習」高羽洋充

講習会受講料（いずれもテキスト代含む）：

会員・協賛学会員 30,000円，非会員 42,000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：本講習のテキストは上記CDを使用いたし，会場で分子シミュレーションの実習も行います。各自，ノートパソコン（Windows，CDドライブ付）をご持参ください。なおはじめの方でも，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サポートする予定です。（膜学実験法「人工膜編」講習会担当委員・神戸大学 松山秀人）

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

会 期：2007年11月8日（木）～9日（金）

会 場：神戸大学 自然科学総合研究棟3号館125演習室（〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1）

プログラム（講師は予定を含む）：

11月8日（木）

10:30～12:00 「高分子膜の調整法」松山秀人

13:00～14:30 「膜構造の評価法および多孔膜劣化機構」中村一穂

14:50～16:50 「逆浸透膜，ナノろ過膜および限外ろ過膜の評価法」中尾真一

### 膜シンポジウム2007

膜シンポジウム2007を下記の要領にて開催します。本年度の主題は“膜科学と膜工学の接点”とし，異なる専門領域間の研究交流の場として，生体膜，生体模倣膜，人工膜を問わず膜を使った新しい試みをはじめ，膜構造と膜機能に関する基礎から応用までの広範囲にわたる研究発表をお寄せいただき，膜科学ならびに膜技術の発展に貢献いたしたく考えております。発表時間は1件あたり24分（発表15分，討論9分）を予定しており，シンポジウム参加者全員にて充分な討論を行う予定でおります。充実した討論を行うために，発表当日に使用される予定の図，



表などの資料は、原則として講演要旨（和文A4版3頁，英文A4版1頁）に含めて頂くようお願いいたします。発表内容は、十分に討論できる内容であれば未発表，既発表を問いませんので奮ってお申し込み下さい。なお，春に開催される年会に対して，研究討論に重点をおくシンポジウムとして平成元年にスタートしました膜シンポジウムも本年で19回目となります，今年度は例年の京都開催から山口県宇部市での開催になっております。併せて秋の長州路の旅をお楽しみ下さい。

主 催：日本膜学会

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2007年11月14日（水），15日（木）

会 場：山口大学工学部D棟D11教室（〒755-8611  
山口県宇部市常盤台2-16-1）

<http://www.eng.yamaguchi-u.ac.jp/91access/>

研究発表申込締切：8月10日（金）必着

下記事項を記入の上，E-mailで下記宛お申し込み下さい。

① 研究発表題目，② 所属，③ 研究者（発表者に○印，ただし，討論に責任のもてる方），④ 発表内容（200字程度），⑤ 連絡先（氏名，所属，住所，TEL，FaX，E-mail）

講演要旨原稿締切：10月5日（金）必着

執筆要領は研究発表申込者に後日送付いたします。

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14日18時30分より常盤工業会館にて，  
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にお申し込み下さいますようお願いいたします。事前申込みの締め切りは10月31日（水）です。参加費，懇親会費は郵便振替用紙【00140-9-705802 日本膜学会シンポジウム】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  
2007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](mailto:membrane@mua.biglobe.ne.jp)

## 6th International Mesosstructured Materials Symposium (IMMS2008)

September 8-11, 2008

Namur, Belgium

FUNDP

<http://webapps.fundp.ac.be/imms2008/>

### The Invitation

International Mesosstructured Materials Association extends a cordial invitation to all researchers with an interest in mesosstructured materials and related science and technology to participate in the 6th International Mesosstructured Materials Symposium which will be held in Namur, Belgium from 8th to 11th, September, 2008, just after the FEZA conference in Paris from 2nd to 6th September 2008. For those who work in the fields of microporous and mesosstructured materials, it is a good opportunity to combine these two meetings. From Paris to our conference venue, it is only a three hour trip.

### Scope of the meeting

IMMS 2008 is a three day scientific meeting organised jointly by the "Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques" at the FUNDP University of Namur, Belgium and the "Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée" at the University of Haute-Alsace, France.

The aim of this meeting is to review the progress of the latest results in the synthesis, characterisation, comprehension and applications (i.e. electronic, magnetic, photonic, optical, catalytic and biological) of mesosstructured materials. The focus will be on interdisciplinary research (complexity and relations with other disciplines, in particular, biological fields), potential for the future and the promotion of the field in industry (Design and Promise), promotion of young scientists (New Leaders in the Field) and on future directions (New Trends). The organisers would also like to make this meeting a discussion forum to debate the needs of our modern society and human life.

**Call for papers**Topical Sessions:

- I. Oxide Mesostructured Materials
- II. Non-Oxide Mesostructured Materials
- III. Hierarchical Mesostructured Materials
- IV. Biological and Medical Applications
- V. Bioinspired and Other New Synthesis Routes to Mesostructured Materials
- VI. Applications in Catalysis, Separation Processes, ...

**Scientific Program**Will be programmed:· **A Nobel Prize Lecture:**

J. M. Lehn (tentatively)

· **Plenary Lectures:**

A. Stein, D. Y. Zhao, M. Antonietti, R. Ryoo, J. Livage, S. Mann, D. Devos

· **Keynote Lectures:**

G.D. Stucky, S. Inagaki, S. Qiu, M. Lu, C.Y. Mou, K.P. De Jong

· **Invited Talks:**

D. Brunel, X.S. Zhao, L.A. Solovyov, S. Dai, O. Dag, V. Lin, G. Soler-Illia

· **Around 35 Oral Presentations**· **4 Posters Sessions****Important Dates**

Extended Abstract Deadline: December 1, 2007

Notification of the Acceptance: March 1, 2008

Early Bird Registration Deadline: May 1, 2008

Submission of Recent Research Reports:

May 1, 2008

Notification of the Acceptance of RRR:

June 1, 2008

Submission of Full Manuscripts: June 1, 2008

Welcome Reception: September 8, 2008

**Contacts***Conference Secretary (registration) :*

Mrs. Isabelle Virlet

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques,  
University of Namur (FUNDP),

Rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium

Phone: +(32) 81 72 54 16

Fax : +(32) 81 72 54 16

Email : imms2008@fundp.ac.be

*For more information :*

Prof. Bao-Lian Su

Laboratory of Inorganic Materials Chemistry (CMI)

University of Namur (FUNDP)

61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium

Phone: +(32) 81 72 45 31

Fax: +(32) 81 72 54 14

Email : bao-lian.su@fundp.ac.be

Dr. Joël Patarin

Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée,  
UMR CNRS 7016

Ecole Nationale Supérieure de Chimie (ENSCMu)

3 rue Alfred Werner 68093 MULHOUSE Cedex  
(France)

Phone: +(33) 3 89 33 68 80

Fax +(33) 3 89 33 68 85

Email : J.Patarin@uha.fr

**14<sup>th</sup> International Congress on Catalysis**

**July 13-18, 2008**

**COEX, Seoul, Korea**

**<http://www.icc2008korea.com>**

**Key Dates**

Deadline for Abstract Submission:

October 31, 2007

Notice of Acceptance:

February 29, 2008

Deadline for Early Registration with Discount:

April 15, 2008

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成19年9月現在, 五十音順)

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

## 表紙裏写真の説明

## 球状モルデナイト

(写真提供：東ソー (株) 南陽研究所)

均一な球状シリカを原料にして結晶化を行うことで、写真のようなモルデナイト粒子が得られる (写真は粒子の切断面)。

表層にモルデナイトの緻密相を形成し、粒子内部には結晶粒子が析出する。

## 編集後記

昨年（2006）は、『天然ゼオライト』が発見されてからちょうど250周年でした。アイスランドの玄武岩の晶洞の中から、スウェーデンのクロンステッドによって発見されました。それ以来、合成ゼオライトと石炭灰を用いた人工ゼオライトを含めると千種以上の存在が確認されています。これらは、身の回りの生活においても『歯磨き粉』を始め、脱臭剤や洗浄剤、水質浄化剤などに研究成果が生かされています。このような有益な物質も、まだまだ一般社会における知名度は低いようです。専門家のための学問だけではなく、『社会に有益な物質としての認知を広める』ための学問として、普及させていく責務の大きさを今痛感しています。また、本学会誌は来年度で25周年を迎えます。この節目の年に一層の飛躍を込めて、和文を中心とする査読誌として認知を拡大していかなければなりません。

皆様の益々のご貢献をお願いすると共に、社会に還元できる何かを生み出せるような雑誌にするべく、微力ながら編集委員の1人として精進していきたいと思っています。

(M. O.)

## 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*)

小川 宏（東ソー）

Hiroshi Ogawa (*TOSOH Corp., Shunan*)

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（東北大）

Kazumasa Sugiyama (*Tohoku University, Sendai*)

辻 勝行（昭和電工）

Katsuyuki Tsuji (*Showa Denko K. K., 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.3      平成19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