

Vol.25  
No.3  
2008

# ゼオライト

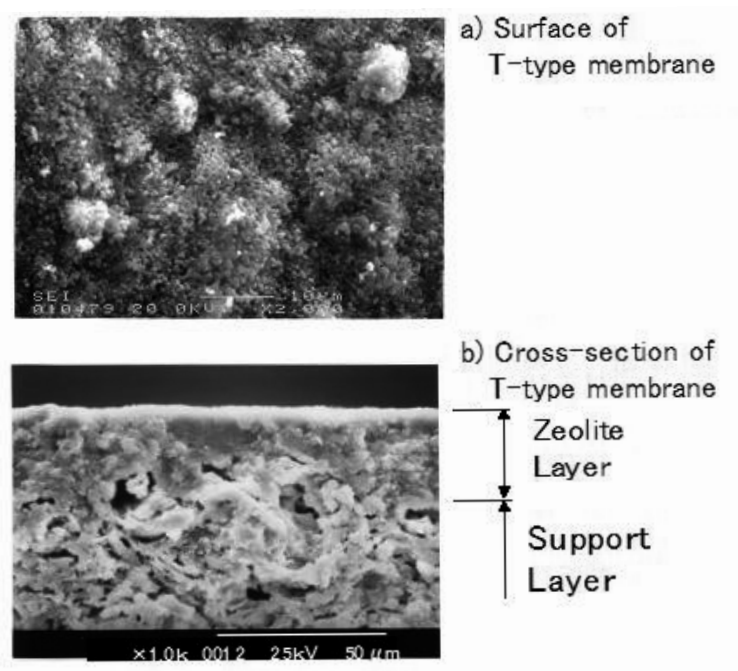
## ZEORAITO (Zeolite)



### 目 次

- 解 説 実機バイオエタノール脱水用  
ゼオライト膜の現状  
..... 近藤正和 ... 93
- 解 説 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  
..... 林 繁信 ... 102
- 解 説 高圧 $^{129}\text{Xe}$  NMRでみるナノ細孔に吸着した  
キセノンの分子間相互作用と局所構造  
..... 上田貴洋, 尾身洋典, 江口太郎 ... 109

お知らせ (117) 法人会員名簿 (131)



T型ゼオライト膜の表面 (a) および断面SEM写真 (b)

(提供：三井造船株式会社)

(説明はp.94～95)

## 《 解 説 》

## 実機バイオエタノール脱水用ゼオライト膜の現状

近藤正和

元 三井造船株式会社

バイオエタノール無水化用蒸気透過 (VP) 膜プロセスが設計される前に、商業上利用可能なゼオライト膜のVP特質が、水/エタノール系で調べられた。ゼオライト膜は、非常に優れたVP膜性能を示した。ゼオライトNaA膜によるバイオエタノールのVP脱水実験が、実験室規模の蒸留と膜の組み合わせプロセスで繰り返し行われた。蒸留処理されたバイオエタノールは、NaA膜性能にほとんど影響を与えなかった。リトアニアのバイオエタノール生産工場向け脱水プラント (生産量60,000 kg/day, 135 °C, 84.8 wt% エタノールから99.8 wt% 以上まで脱水) が、計画された。この装置は、550本/モジュールの長尺円筒型膜モジュール6基から成っていた。2005年3月の初期運転では、生産量は125 °Cの操作条件で設計値を超えていた。供給蒸気に含まれる汚染物質により、膜性能の低下および膜劣化が生じた。2006年9月に、劣化膜がT型膜に入れ替えられ、プラント運転温度が145 °Cまで上げられ、2006年12月まで運転された。その後、ステージ1 (No.1 及び2のモジュール) の膜すべてが、交換された。入口ノズルの近くはT型膜で、それ以外は新規NaA膜が用いられた。このプラントによる無水バイオエタノールは、今までのところ支障なく生産されている。

キーワード：蒸気透過，ゼオライト膜，長尺円筒型モジュール，脱水，バイオエタノール

## 1. はじめに

カーボンニュートラルであるバイオ燃料の関心が、世界的に急速に高まっている。各国における地球温暖化対策として、また世界的なエネルギー需要増大、原油価格高騰の対処法からもバイオ燃料の導入が有意義と考えられている。なかでもバイオエタノールは、ブラジルとアメリカですでにガソリンへの混合燃料として利用され、欧州でもガソリンへの添加が、始められている。ガソリンへの混合燃料として利用されるバイオエタノールは、無水エタノールに精製されるのが一般的である。

バイオエタノールの無水化には、共沸蒸留、膜分離および吸着分離による方法があり、それぞれ一長一短を有する。ブラジルでは共沸蒸留、アメリカでは吸着分離が、主に用いられているのに対し、欧州

では所要エネルギーの省エネルギー性から、膜分離の利用が検討されている。膜利用の形態は、蒸留と膜とのハイブリッドで、蒸留塔からの留出蒸気を膜により脱水・精製する蒸気透過 (VP) 法である。このハイブリッドプロセスは、吸着分離のような共沸蒸留代替観点からの省エネルギーのみでなく、蒸留塔塔頂留出エタノール濃度を低く抑制することで、還流凝縮エネルギーを1/10以下に大幅に削減する<sup>1)</sup>。VP用の膜として、耐熱性、耐薬品性、機械的強度および高い膜性能が要求され、従来の高分子膜では適用が難しかったが、ゼオライト膜の商業化により、蒸留・膜の商業ハイブリッドプロセスの実現が可能となった。

北欧リトアニアのアルコール飲料メーカーで、余剰となった飲料用アルコールの無水化 (濃度99.8 wt% 以上, 30,000 kg/日) が計画され、2004年12月に無水化用の世界最大級の膜面積を有するゼオライト膜モジュール6基 (550本/モジュール, 有効膜面積16 m<sup>2</sup>/モジュール) がphase 1プラントとしてこの飲料メーカーに納入された。2005年3月

受理日：2008年4月1日

〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東4-11-22

e-mail: xgb75346@biglobe.ne.jp

EU 地域向けガソリン添加用無水バイオエタノール製造のため、このプラント (phase 1) が稼動しはじめ、この実績により同年9月にはphase 1プラントと全く同じ脱水能力を有するバイオエタノール製造プラント (phase 2) が増設された。この飲料メーカーのバイオエタノール製造プラントは、2006年12月に一部 (第一ステージ) の膜が新膜に交換されたものの、現在も支障なく稼動中で、無水バイオエタノールを製造している。

また、2007年4月にリトアニアの5倍弱の製造能力を有する無水バイオエタノール製造プラントが、フィンランドSt1で建設されはじめた。このバイオエタノール製造プラントでは、濃度99.7 wt%以上に無水化されたバイオエタノールが126,000 kg/日製造される計画である。このプラントに用いられるゼオライト膜モジュールは、リトアニア用モジュールの約4倍の規模 (1,760本/モジュール、有効膜面積50 m<sup>2</sup>/モジュール) で、このモジュールを8基備えたプラントは、2008年4月に運転開始予定である。

本稿では、脱水膜として実用化されているゼオライト膜の浸透気化 (PV) およびVP特性、モジュール構造、リトアニアで稼動中のバイオエタノール脱水用ゼオライト膜の現状を述べる。

## 2. PV (VP) 分離

PV (VP) の原理は極めて簡単である。処理対象成分と親和性のある分離膜を用い、膜の供給側に混合物を流し、その透過側を減圧もしくは不活性ガスを流すことで、各成分の透過速度差により分離が行われる。

ミクロ孔を有するゼオライト複合膜では、ミクロ孔膜の立場で分離の過程が以下のように説明できる。混合物中のある分子が十分大きなサイズで、ミクロ孔に入り込むことができない場合、分子ふるいによる分離が起こる。両成分分子が共に孔を通過できるサイズの場合、分離は孔への吸着性と孔中の拡散性の違いによって生じ、特に、ある成分が選択的に吸着し、他の成分分子が孔に入ることをブロックするとき、高い分離能が生じる。これとは別に、高分子膜と同じように、吸着拡散モデルで説明される場合もある。このモデルによれば、膜分離の過程は、供給側で膜へ選択的に吸着、膜中を選択的に拡散、透過側で膜から蒸気で脱着という三つの過程から成り

立っている<sup>2-4)</sup>。

いずれの場合も膜の両側における各成分の蒸気圧差が、膜透過の駆動力であるため、膜透過流束は温度が高いほど大きい。透過物が液から蒸気へと相変化するPVに対し、VPでは相変化は起こらない。相変化に必要な蒸発潜熱が膜に隣接した環境から補われるため、PVでは供給液温度低下が生じるが、VPでは供給側の温度低下は起こらない。膜分離システムとしては、膜モジュールのほかに、PVではこの蒸発潜熱を補給する加熱システム (VPでは必要ない)、透過側を減圧にするためのシステムおよび膜透過蒸気を回収するためのシステムで構成される。

膜の性能はPV、VPともに透過流束 $Q$  (kg/m<sup>2</sup>h) と分離係数 $\alpha$ の二つの指標で表される。分離係数 $\alpha$ はA、B成分系の場合、供給側と透過側のA、B成分の濃度をそれぞれ $X_A$ 、 $X_B$ および $Y_A$ 、 $Y_B$ とすると、 $\alpha_{A/B} = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$  で表される。

## 3. ゼオライト複合膜

### 3.1 製膜

ゼオライト膜を実用化するためには、安価な高性能膜の量産が必要とされる。高性能膜を作製するためには、ゼオライト結晶を支持体全体に均一に緻密にしかも薄く析出させねばならない。支持体表面形態に最適な種結晶サイズおよび塗布量を見出すとともに、水熱合成時の支持体溶出を抑えることで、工業用的高性能ゼオライト膜が得られた。

NaA型ゼオライト膜<sup>5-7)</sup>の水和ゲルはケイ酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウムおよび純水で作られる ( $Al_2O_3:SiO_2:Na_2O:H_2O = 1:2:2:120$ )。一方、T型ゼオライト膜<sup>8-11)</sup>の水和ゲルは湿式シリカ、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび純水で作られ ( $Al_2O_3:SiO_2:(Na_2O + K_2O):H_2O = 1:54:20.79:863$ )、24時間熟成される。

ゼオライト膜は、種結晶が塗布された多孔円筒状ムライト支持体 (気孔率約40%, 平均細孔径1  $\mu m$ ) をこの水和ゲル中へ浸漬し、100℃で水熱処理 (A型膜は3.5時間、T型膜は30時間) することにより、支持体外表面に形成される。

図1に、水熱合成法により製膜されたNaA型膜とT型膜の表面及び横断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。得られたNaA型膜の表面は、2~4  $\mu m$

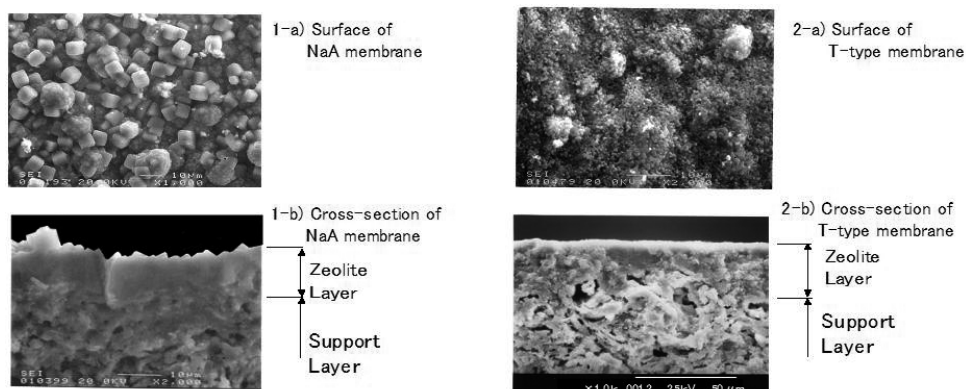


図1 ゼオライト複合膜の表面および断面SEM写真 (1-NaA型, 2-T型ゼオライト膜)

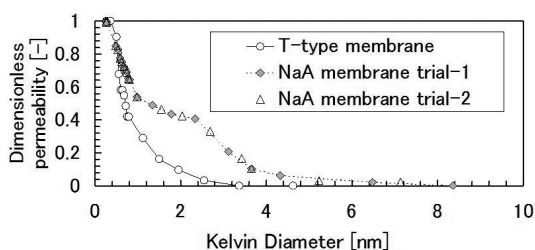


図2 湿りガス透過法によるゼオライト膜のKelvin 径計測結果

の結晶により密に覆われ、ランダム結晶配向であり、膜厚は10  $\mu\text{m}$ 程度である。T型ゼオライト膜の表面は0.1  $\mu\text{m}$ 径  $\times$  1.3  $\mu\text{m}$ 長程度の細円柱状結晶により粗く覆われており、A型膜と異なり多少の結晶配向が認められる。膜厚は20～30  $\mu\text{m}$ 程度である。電子線マイクロアナライザー (EPMA) による膜横断面方向のSi/Al比の分布から、支持管の外側表面は表面のゼオライト結晶層とその下の中間層で構成された複合膜である<sup>10-12)</sup>ことが分かった。

### 3.2 ゼオライト複合膜の特性

実用化されたゼオライト膜は、結晶粒界が存在する多結晶膜である。低分子の透過・分離には、ゼオライト固有の細孔、結晶粒子の界面に存在するマイクロ孔およびゼオライト結晶と支持体孔との界面のマイクロ孔の寄与が考えられる。

図2に湿りガス透過の動力学法<sup>13)</sup>によるNaA型膜とT型膜の測定結果を示す。2 nm以下の孔径に対し物理的意味を失うKelvin式の制約上、正確な孔径分布測定値ではないが、マイクロ孔の比較には有効な方

法である。

膜の平均細孔径を50 %無次元透過係数のKelvin径と定義すると、A型膜、T型膜の平均細孔径はそれぞれ1.4 nm, 0.8 nmである。一方、凝縮水が窒素透過をブロックすることにより、NaA型膜では0.75以上、T型膜では0.61以上の相対湿度(蒸気圧/飽和蒸気圧)で窒素透過は観察されない。これらのことから、T型膜のマイクロ孔分布はNaA型膜より狭いといえる。

表1にNaA型膜とT型膜のPV (VP) 性能を示す。今までに報告されている水選択性高分子膜に比べ、NaA型膜とT型膜は共に有機物/水混合物のPV (VP) 分離で、非常に優れた水選択透過性を示す。

PV分離によるゼオライト膜の種々の純成分透過流束が、図3に相対比較されている。図中には比較のために、70 wt%エタノール水溶液での水成分透過流束も表示されている。吸着挙動と同じで、NaA型およびT型ともに、溶媒の極性が高いほど、膜透過流束が大きい。また、T型膜のマイクロ孔がA型膜より小さいにもかかわらず、T型膜のアルコール透過流束がA型膜より高いのは興味深い。

A型ゼオライトはSi/Al比が1であり、 $(\text{AlO}_4)^-$ 四面体とその対イオンのため親水性が強く、高い水分吸着能を有する。一方、T型ゼオライトのSi/Al比は3～4で、A型ゼオライトほど強くはないが親水性で、高い水分吸着能を有する。有機物/水系のPVおよびVPで、両膜の優れた水選択透過性は、マイクロ孔への水分子の細孔充填(あるいは毛管凝縮)に起因し、マイクロ孔が水分子で閉塞され、他の分子が透過できず、水分子のみが透過することで、生じている



表1 ゼオライト膜のPVおよびVP性能

zeolite NaA membrane for water/organic mixtures				
separation system	temp [K]	feed water [wt%]	Q [kg/(m <sup>2</sup> ·h)]	$\alpha$ [—]
methanol (PV)	323	10	0.319	2,100
ethanol (PV)	348	10	1.691	10,000
(VP)	408	10	13.71	15,000
(VP)	408	5	8.403	30,000
(VP)	408	0.5	0.767	3,500
i-propanol (PV)	348	10	2.278	10,000
acetone (PV)	323	10	0.816	5,600
dioxane (PV)	333	10	1.091	9,000

T type zeolite membrane for water/organic mixtures

separation system	temp [K]	feed water [wt%]	Q [kg/(m <sup>2</sup> ·h)]	$\alpha$ [—]
methanol (PV)	323	10	0.359	27
ethanol (PV)	348	10	1.43	2,100
(VP)	408	10	11.6	3,500
i-propanol (PV)	348	10	2	10,000

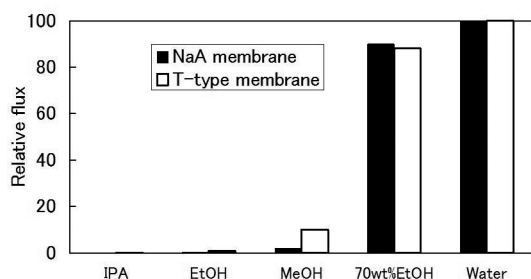


図3 純成分に対するゼオライト膜のPV特性（透過流束の相対比較，70 wt%EtOH水溶液での水透過流束も表示）

と考えられる。

図4にNaA型ゼオライト膜の水透過流束に対する水蒸気分圧の関係を示す。T型膜では，メタノール水溶液を除き，同様の関係が得られた。用いられたPVにおける水蒸気分圧は，Antoine式およびWilson式より計算された。透過側圧力が供給側に比べ無視できる場合，PV・VP（飽和あるいは過熱度が低い条件）でのNaA型膜およびT型膜の水透過流束は，有機溶媒の種類にかかわらず供給側水蒸気分圧に比

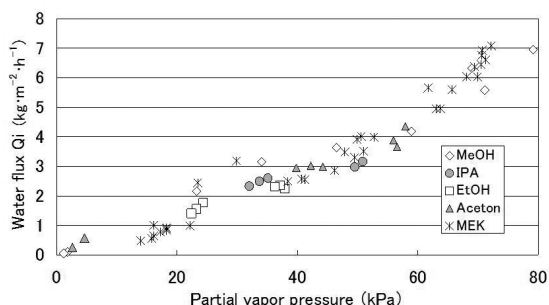


図4 NaA型ゼオライト膜の水透過流束に及ぼす供給側水蒸気分圧の影響

例する。一方，VPの過熱度が大きくなると，透過流束および分離係数は低下する<sup>7,10)</sup>。これは膜中に存在するマイクロ孔で，水分子により細孔充填（あるいは毛管凝縮）しないマイクロ孔が出現するためと考えている。

操作温度75℃，供給エタノール濃度90 wt%で膜透過側圧力0.133 kPa～2.6 kPaにおける透過流束と分離係数は，透過側圧力に比べ供給側水蒸気分圧が大きいと，ほとんど一定であり高い水選択性を示す。一方，供給エタノール濃度が99 wt%の場合には，透過側圧力を0.133 kPaから2.6 kPaへと上げていくと，供給側水蒸気分圧が小さいため，透過側圧力の影響を受けるようになり，透過流束と分離係数は透過側圧力の上昇とともに減少する<sup>7,12)</sup>。

### 3.3 機械的強度および耐熱性

膜の透過側圧力を0.133 kPaにし，操作温度50℃で95 wt%エタノール水溶液の供給液側圧力を1 MPa，0.1 MPaと交互に繰り返し変化させた場合のゼオライト複合膜の様相と各供給液圧力におけるPV分離を調べた結果，膜の異常および膜性能への供給液圧力の影響は認められなかった。これらの結果から，ゼオライト複合膜は実用上十分な機械的強度を有すると言える。

表2に電気炉を用いて各種の温度で熱処理したNaA型ゼオライト複合膜のPV分離結果を示す。PV分離は操作温度75℃，95 wt%エタノール水溶液で行われた。

熱処理温度が200℃までは透過流束，分離係数は変化しない。300℃以上の熱処理では，透過流束，分離係数はともに低下した。この結果から，ゼオラ

表2 浸透気化性能に及ぼすNaA型ゼオライト膜の熱処理条件の影響

evaluation : PV with 95 wt% EtOH at 75 °C

Annealing Condition	Membrane Weight [g]	Q [kgm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [-]
As-synthesized	16.1251	1.10	5,900
200 °C, 3 h	15.9683	1.11	5,890
300 °C, 3 h	15.9357	0.625	910
500 °C, 3 h	15.8985	0.306	26

表3 T型ゼオライト膜の酸安定性試験結果<sup>14)</sup>。(酢酸水溶液への浸漬前後での浸透気化分離性能変化)

evaluation: PV with 90 wt% EtOH at 75 °C

Dipping Condition	Q [kgm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [-]
pH4 acetic acid for 7days : before	0.95	530
after	1.25	2,300
pH3 acetic acid for 7days : before	0.97	630
after	1.19	1,300

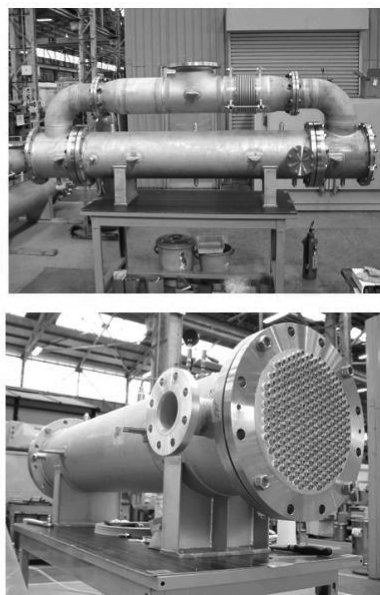
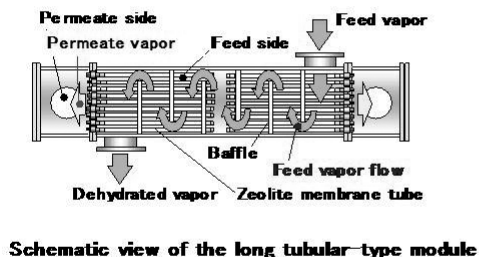


図5 長尺円筒型膜モジュールの概要およびバイオアルコール脱水用蒸気透過膜モジュール (84.8 wt% EtOH, 1,250 kg/h を 99.8 wt% 以上に精製)

イト複合膜は200 °Cまでの耐熱性を有すると言える。

### 3.4 耐酸性

Si/Al 比の大きなゼオライトほど、耐酸性が高いことは良く知られている。ゼオライト膜を酢酸水溶液に浸漬し、その前後の水/エタノール系のPV分離結果で耐酸性を評価した。pH4の酢酸水溶液に24時間浸漬させたNaA型ゼオライト膜は、分離係数が1/100程度まで低下し、透過流束が10倍増加した。この結果から、NaA型膜は、NaA型結晶と同様、酸には弱いことが分かった。

高木ら<sup>14)</sup>は、Si/Al比3~4のT型膜をpH4あるいは3の酢酸水溶液に7日間浸漬し、その前後でのPV

分離膜性能変化を調べた。その結果を表3に示す。

彼らによれば、膜に付着していた未反応ゲルの溶解・離脱が、浸漬3日目まで分離係数及び透過流束を増加させるが、それ以後は安定したと報告している。我々は、未反応ゲルを除去するため、合成直後の膜を洗浄し、さらに半日純水に浸漬させた。この膜を乾燥後、高木らと同じ条件で酢酸浸漬試験を行ったところ、高木らの結果と異なり、酢酸水溶液の浸漬前後でT型膜のPV分離性能に変化は、認められなかった。いずれにせよ、両者の結果は、T型膜に耐酸性があることを示唆している。



Feed 84.8wt% EtOH → Product 99.8wt% EtOH  
 Flow Rate 60kL/day  
 膜面積 16.0m<sup>2</sup>(550本) × 6基/Unit × 2Unit

図6 脱水プラント全景写真

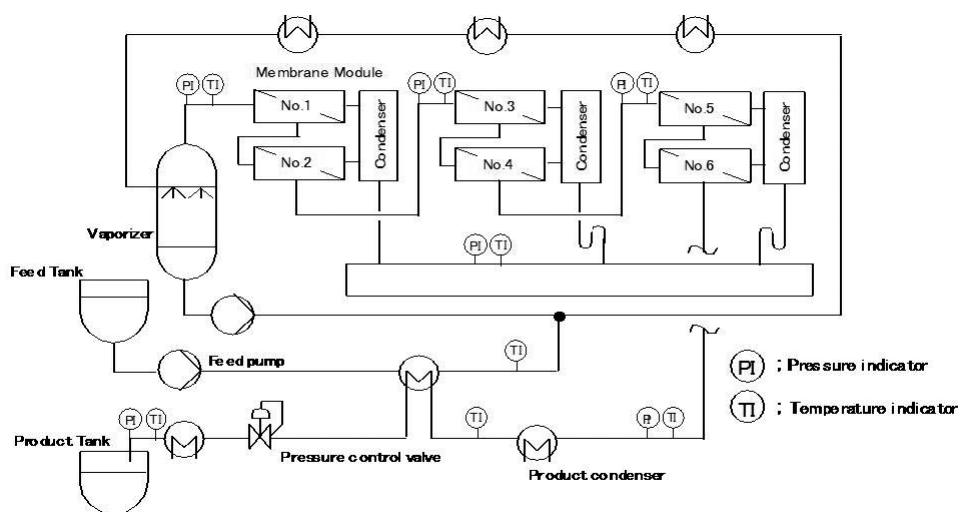


図7 脱水プラントプロセスフロー

#### 4. 円筒型ゼオライト膜モジュール

有機、無機膜にかかわらず工業的に利用するための最少ユニットが膜モジュールである。少流量処理用の二重円筒型膜モジュールは、レンズ洗浄用IPA精製用<sup>15)</sup>に実用化され、多量の処理対象物用に円筒型ゼオライト膜モジュールが、有機溶媒脱水用<sup>16)</sup>に実用化された。VPでは蒸気流速が速いため、圧力損失を低く抑えると同時に蒸気を膜面に長く接触させる長尺円筒型ゼオライト膜モジュールが、VP分離用に開発された。構造は円筒型膜モジュールと同じであるが、円筒型膜モジュールでは膜を両管板か

ら交互に差し込まれているのに対し、膜を両管板から突き合わせて差し込まれている。図5はバイオエタノール脱水用に実用化されたVP用長尺円筒型膜モジュールとその概要で、ゼオライト複合膜550本/モジュール、6モジュールで構成されている<sup>17)</sup>。

モジュールサイズが大きいため、真空容器を用いず膜モジュールの両サイドにチャンバーが設けられている。透過物は膜内側を通り、モジュールの両チャンバー内に集められ、コンデンサーで凝縮される。



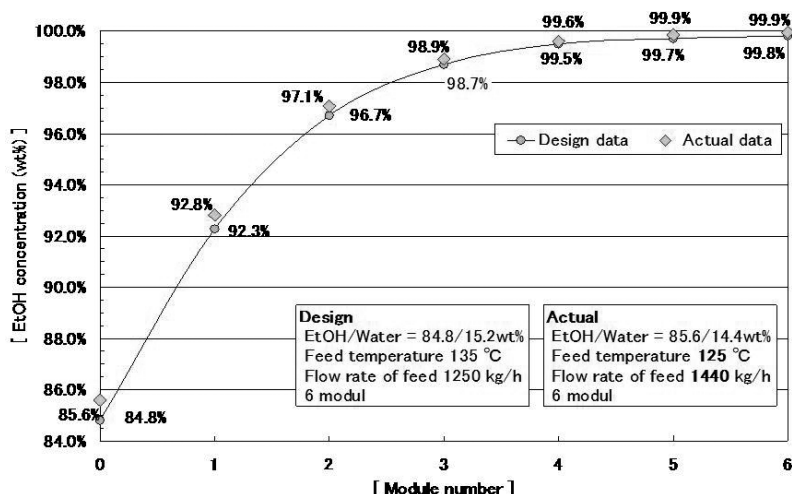


図8 設計データとプラント運転データの比較

#### 4.1 リトアニアの飲料メーカーにおける脱水プロセス<sup>18)</sup>

実プラントにはNaA型膜を用いたVPプロセスが計画された。VPプロセスでは、系内の圧力損失を抑え、供給蒸気の膜接触時間を長く保持し、かつ高いモジュール効率を有するモジュール構造が要求される。そのため、前節の長尺円筒型膜モジュールが、採用された。脱水プロセス計画では、長尺型モジュールには、ゼオライト膜550本/基が組込まれモジュール効率0.7、安全率1.0が用いられた。プラントは6基のモジュールを直列配置、135℃の運転温度により84.8 wt%のバイオエタノールを99.8 wt%以上の無水エタノール30,000 kg/日製造できるように設計された。この脱水プラントの全景写真とプロセスフローを図6, 7に示す。膜モジュールは2基/ステージの3ステージに分けられ、エタノールは第1ステージ (No.1, 2モジュール) で84.8 wt%から96.7 wt%まで濃縮され、第2ステージ (No.3, 4モジュール) で99.5 wt%まで濃縮された後、最終的に第3ステージで99.8 wt%以上に精製される計画である。透過側圧力は、それぞれのステージに対し最適な圧力を保持させるため、3系統の減圧系が適用されており、より効率的に無水化が行われるように設計された。このときのシミュレーション結果を図8に示す。

表4 バイオエタノール無水化プラント性能データ

	unit	Design	Operation	
			in Mar., 2005	in Sep., 2006
Feed concentration	H <sub>2</sub> O wt%	15.2	14.4	14.4
Product concentration	H <sub>2</sub> O wt%	0.2	0.1	0.2
Permeate concentration	H <sub>2</sub> O wt%	75	99	99
Feed flow rate	kg/h	1,250	1,440	1,250
Module inlet temperature	K	408	398	418
Permeate pressure	kPa	4	7.5	4

#### 4.2 プラント点検結果

表4に無水エタノール製造プラントの設計値、2005年3月の初期運転データおよび2006年9月のデータを示す。

初期運転結果では、より低い運転温度でも設計値以上の無水エタノールを製造することができ、長尺円筒型モジュールの効率が0.9以上であることを示唆している。しかし、2006年9月のデータでは、モジュール効率が0.6程度まで低下したことを示唆したため、モジュール点検が行われた。汚れ状況を比較するため、No.1モジュールとNo.3モジュールの入口ノズル部写真を図9に示す。

点検の結果、第1ステージ (No.1, 2モジュール) の膜表面が褐色物質に覆われていた。特に、モジュールの蒸気入口ノズル近辺で膜の汚れは激しく、劣化した膜も認められた。その他のステージでは、膜



No. 1 モジュール

No. 3 モジュール

図9 膜の様相写真

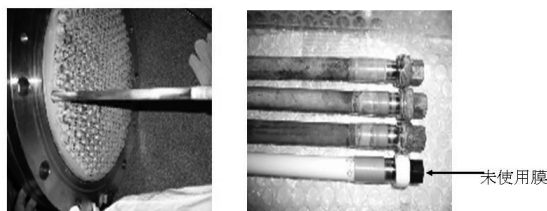


図10 汚染膜の外観写真

に異常は認められなかった。図10に汚染膜の外観写真を示す。比較のため、未使用の膜が示されている。

明らかに、膜表面が褐色の物質で覆われていることが分かる。この褐色物質をICPで分析した結果、 $\text{SO}_4$ 、C、Naイオンが検出された。膜には、 $\text{SO}_4$ およびCイオンは含まれていないので、これらのイオンは原料由来によるものである。これらのイオンは、実験室ベースの蒸留操作ではほとんどカットされたが、実機蒸留操作ではカットできないのか、あるいはミスオペレーションによるものかは不明である。

劣化膜以外の褐色物質に覆われた膜の性能評価を行った結果、膜の透過流束は初期値の1/50以下、透過物は水のみで分離係数 $\infty$ であった。この結果は、汚染物質が膜表面ばかりでなく、膜欠陥部をも覆っていることを示唆している。

本プラントでは、劣化膜のみT型膜と入れ替え、操作温度を145℃に上昇することで2006年12月(生産量保障期間2年)まで対応した。その後、第1ステージ(No.1, 2モジュール)の膜が新しい膜に入れ替えられた。入り口ノズル近辺にT型膜が適用され、それ以外はNaA型膜が使用され、プラントは設計条件で現在も無水エタノール製造に支障なく稼動中である。

## 5. おわりに

世界的なバイオエタノール利用拡大のなか、最も大きな膜面積を有するゼオライト膜モジュールが、フィンランドSt1向け自動車燃料添加用無水エタノール製造プラントに適用された。リトアニアの場合と同様、長尺円筒型膜モジュールが採用され、プラントはゼオライト膜1,760本/基、8基のモジュールを直列配置、135℃の運転温度により85 wt%のバイオエタノールを99.7 wt%以上の無水エタノール126,000 kg/日製造できるように設計されている。このプラントは、現在北欧フィンランド/ラップランドに建設、2008年4月に運転開始予定である。

## 文 献

- 1) Buss-SMS-Canzler GmbH, Customer Information Ethanol/BKA/Marz 2006, Hungry and Kuhni AG, Separation Processes & Technologies Catalog, Gewerbestrasse 28 CH-4123 Allschwil Switzerland.
- 2) N. Nomura, T. Yamaguchi, and S. Nakao, *J. Membr. Sci.*, **144**, 161 (1998).
- 3) M. Kondo, Y. Kumazawa, T. Yamamura, J. Abe, H. Kita, and K. Okamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 2591 (2004).
- 4) S. Sommer and T. Melin, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 4509 (2005).
- 5) H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, and K. Okamoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 206 (1995).
- 6) K. Okamoto, H. Kita, M. Kondo, N. Miyake, and Y. Matsuo, US Pat., 5554286 (1996).
- 7) K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, and M. Kondo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 163 (2001).
- 8) K. Okamoto, H. Kita, M. Kondo, and Y. Morigami, US Pat., 6159542 (2000).
- 9) A. Eltner, H.-G. Gobbel, A. Nickel, L. Puppe, M. Kondo, Y. Morigami, K. Okamoto, and H. Kita, EP 0982067 A1 (2000).
- 10) M. Kondo, T. Nakane, H. Kita, and K. Okamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **27**, 395 (2002).
- 11) Y. Cui, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **236**, 17 (2004).
- 12) M. Kondo, M. Komori, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **133**, 133 (1997).
- 13) T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, and M. Asaeda, *J. Membr. Sci.*, **186**, 257 (2001).
- 14) 高木俊介, 喜多英敏, 岡本健一, 近藤正和, 化学工学シンポジウムシリーズ, **66**, 90 (1998).
- 15) M. Kondo, T. Yamamura, T. Yukiitake, Y. Matsuo,

- H. Kita, and K. Okamoto, *Sep. Purif. Tch.*, **32**, 191 (2003).
- 16) Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, and K. Okamoto, *Sep. Purif. Tech.*, **25**, 251 (2001).
- 17) T. Yamamura, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, and K. Okamoto, Proc. 10<sup>th</sup> APCCChE Congress, Kitakyushu Japan (2004).
- 18) 近藤正和, 山村忠史, 杉本悦夫, 喜多英敏, 膜シンポジウム, **19**, 49 (2007).

---

## Present Condition of Zeolite Membranes used in Bio-ethanol Plant

Masakazu Kondo

Past Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.

Vapor permeation (VP) properties of commercially available zeolite membranes (dimensions of 12 mm o.d., 9 mm i.d. and 800 mm length) were examined in the water/ethanol systems, which were distilled by lab-scale column, before equipments to produce anhydrous bio-ethanol were designed. The membranes displayed extremely excellent water-permselective performance for the water/ethanol systems in VP. The repeated experiment of ethanol dehydration by VP with a zeolite NaA membrane was carried out using bio-ethanol liquid which was distilled by lab-scale column. The distilled ethanol hardly influenced the NaA membrane performance in VP. The dehydration equipment which can dehydrate 60,000 kg day<sup>-1</sup> of ethanol at less than 0.2 wt% water from 84.8 wt% ethanol at 135 °C was designed for bio-ethanol production plant in Lithuania. This equipment was consisting of 6 long tubular type modules, which was composed of 550 zeolite membranes. In the initial operation result at 125 °C in March, 2005, the ethanol was dehydrated over the designed value of 135 °C. By the lowering of membrane performance by the fouling included in the feed vapor, the operating temperature of the plant was raised to 145 °C in September, 2006, and then the plant was operated until December, 2006. Membranes in stage 1 (No.1 and 2 modules) were replaced in December, 2006. T-type membranes were applied near the entrance nozzle and NaA membranes were used except for there. Then anhydrous bio-ethanol in this plant has been produced without a hitch up to the present.

Keywords; Vapor permeation, Zeolite membrane, Long tubular type module, Dehydration, Bio-ethanol

## 《 解 説 》

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

林 繁信

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門

ナノ空間における分子の挙動はバルクの状態とは大きく異なる。本稿では、多孔質材料のナノ空間における分子の運動に着目して、我々が固体NMRで得た研究成果を紹介した。固体NMRは原子・分子レベルのミクロな測定手法であり、局所構造およびダイナミクスを調べる有力な手法である。ダイナミクスにおいては、サブナノ秒から秒におよぶ広い時間領域の運動について調べることができ、他の分析手法では得られない情報を与えてくれる。液体をメソ多孔体中に導入するとバルクの融点以下でも凍らない。この現象を利用してFSM-16のメソ孔内に導入した水、ベンゼンの不凍部分のNMRシグナルを観測することにより、細孔径分布や内表面の性質を知ることができた。サイズの異なる細孔を持つZSM-5、 $\text{AlPO}_4$ -5、FSM-16における $p$ -ニトロアニリンのダイナミクスを調べ、その運動モードと運動の速さを決定した。細孔のサイズや内表面の性質、カチオンや共存分子がゲスト分子の運動に影響を与えていた。塩基性分子であるアセトニトリルの $\text{AlPO}_4$ -5中での運動モードと運動の速さを決定し、内表面の吸着点の存在を示唆した。

キーワード：固体NMR，ダイナミクス，多孔質材料，ナノ空間，ゲスト分子

## 1. はじめに

ゼオライト，メソ多孔体，層状物質などの多孔質材料は，サブナノメートルからナノメートルのサイズのナノ空間を内部に持っている。これらのナノ空間に分子が存在するとき，分子はバルクの時とは異なった挙動を示す。多孔質材料を吸着剤，分離剤，触媒などとして利用するとき，ナノ空間における分子の挙動が重要な因子となると考えられる。

核磁気共鳴法（NMR）は，核スピンを通してその原子の置かれている環境を観測する，原子・分子レベルのミクロな測定手法であり，局所構造およびダイナミクスを調べる有力な手法である。局所構造では，化学シフトから化学結合に関する情報を，双

極子相互作用から原子間距離に関する情報を得ることができる。一方，ダイナミクスにおいては，サブナノ秒から秒におよぶ広い時間領域の運動について調べることができる。

本稿においては，多孔質材料のナノ空間における分子の挙動について，固体NMRを用いて我々が行ってきた研究を中心に紹介する。局所構造およびダイナミクスのうち，本稿ではダイナミクスの方に焦点をおく。

## 2. メソ多孔体中の水，ベンゼン

メソ多孔体としてFSM-16を取り上げた。FSM-16は直径が約3 nmの一次元チャンネルを持つメソポーラスシリカである<sup>1)</sup>。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRスペクトル測定の結果から，水酸基の濃度は $3 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ ，表面積当たりにして $3 \text{ nm}^{-2}$ であった<sup>2)</sup>。

バルクの水は0℃で氷る。一方，ナノ空間内の水は0℃以下になっても氷らない。ナノ空間の大きさ，すなわち，細孔径が小さいほど低温まで氷らない。

受理日：2008年6月17日

〒305-8565 つくば市東1-1-1 つくば中央第5  
産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門  
e-mail: hayashi.s@aist.go.jp

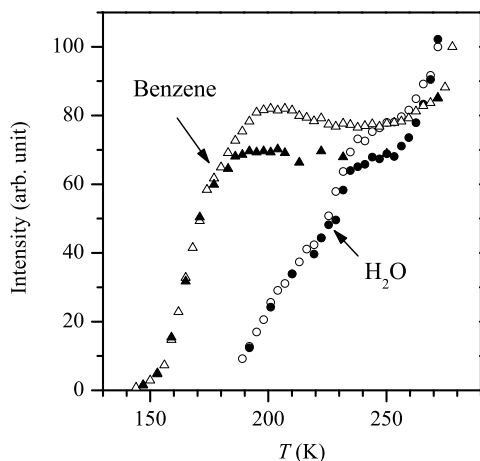


図1 FSM-16に飽和吸着した水(○, ●)およびベンゼン(△, ▲)の $^1\text{H}$  NMRシグナル強度の温度依存性(測定周波数: 200.13 MHz)。液体部分のみを観測。○, △: 降温過程, ●, ▲: 昇温過程

この現象を利用して細孔径を見積もることができる。融点の低下( $\Delta T_m$ )は次に示すGibbs-Thompsonの式に従う<sup>3)</sup>。

$$\Delta T_m = K_f / R_p \quad (1)$$

ここで、 $K_f$ は液体固有の値、 $R_p$ は細孔半径である。 $^1\text{H}$  NMRでは、液体の水(運動している水分子)と氷(運動が凍結されている水分子)とをそのシグナル線幅から容易に区別できる。図1に、FSM-16に吸着した水の液体部分のNMRシグナル強度を温度に対してプロットした<sup>2)</sup>。180 K付近ではほぼ全部の水が氷った。図1はシグナル強度と温度の関係を示し、式(1)は温度と細孔半径の関係を表している。式(1)を用いて図1に示した曲線を解析し、図2に示したような細孔分布曲線を得た<sup>2)</sup>。この試料では、細孔半径が1.47 nm(直径が2.94 nm)と見積もられ、窒素吸着法から求めた値2.75 nmとほぼ一致した。

ベンゼンを用いて同様の測定を行った結果を図1に示した<sup>2)</sup>。150 K付近まで液体状態のベンゼンが観測された。この曲線から得られた細孔分布曲線を図2に示した。細孔半径が0.56 nmとなり、細孔径が見かけ上小さくなった。これは、メソ孔表面がベンゼンと強い相互作用をして厚い不凍層を形成するためと考えられる。すなわち、FSM-16の内表面は水酸基の密度が小さく疎水的と考えられる。

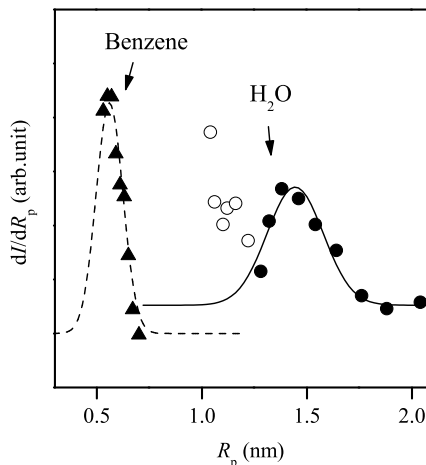


図2 水(○, ●)およびベンゼン(▲)が飽和吸着したFSM-16試料の細孔分布曲線。実線および破線は●および▲をフィットした曲線である。○は表面層の不凍水に相当する

### 3. *p*-ニトロアニリンのダイナミクス

*p*-ニトロアニリン(pNA)は、ベンゼン環のパラ位にアミノ基( $\text{NH}_2$ )とニトロ基( $\text{NO}_2$ )を有する有機色素分子である。バルク結晶では、分子間水素結合を形成し、分子運動が抑制されている。ゼオライトなどの規則的な細孔に*p*-ニトロアニリンを導入すると、一次元状に配列して二次的非線形光学特性を示すことが知られている<sup>4,5)</sup>。

固体NMRを用いてZSM-5,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , FSM-16内の*p*-ニトロアニリンの挙動を調べた。ここでは主に $^2\text{H}$  NMRを用いた。 $^2\text{H}$ はスピン量子数 $I = 1$ の四極核であり、200 kHz程度の核四極結合定数を示す。このため、100 kHzオーダーの速さの運動に対し特徴的なスペクトル線形変化を示す。この特徴を生かし、有機分子に重水素化物を用いることにより、ナノ空間における有機分子のダイナミクスを調べることができる。

#### 3.1 ZSM-5

ZSM-5は一次元チャンネルとジグザグ状チャンネルが交差した細孔構造を持っている。細孔径は約0.54 nmであり、*p*-ニトロアニリン分子のベンゼン環部分のサイズとほぼ同じである。ベンゼン環のHを重水素化した*p*-ニトロアニリン- $d_4$ (pNA- $d$ )を含んだ高シリカ型ZSM-5の $^2\text{H}$  NMRスペクトルを



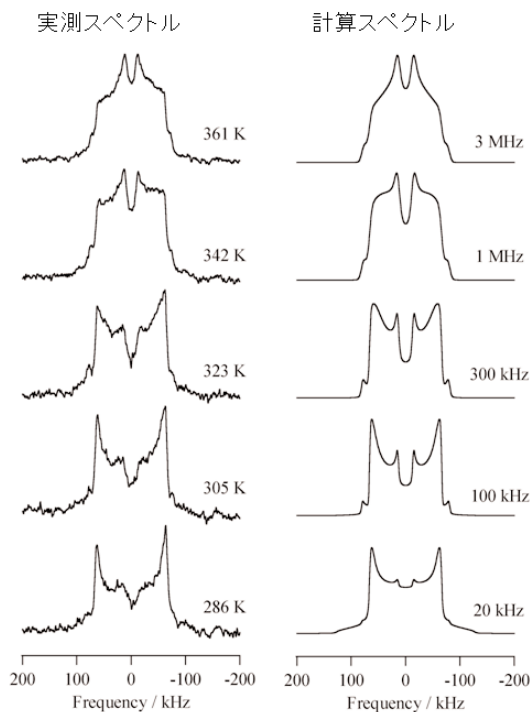


図3 *p*-ニトロアニリン- $d_4$ /ZSM-5の $^2\text{H}$  NMR スペクトル (測定周波数：61.42 MHz)。単位格子当たり4分子導入した。実測スペクトル (左) には温度，計算スペクトル (右) には分子の運動の速さを表示した

図3左に示した<sup>6)</sup>。含有量は単位格子あたり4分子である。線形の温度変化からpNA- $d$ 分子が $\text{C}_2$ 軸まわりで $180^\circ$ 反転運動していることが示された。図3右には $\text{C}_2$ 軸まわりで $180^\circ$ 反転運動している場合の計算スペクトルも示した。このシミュレーション結果から，運動の速さが室温付近で約50 kHz，活性化エネルギーが $57 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求められた。

図4に $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルを示した<sup>7)</sup>。p-NAでは6個の炭素に帰属できるシャープなピークが観測された。一方，ZSM-5細孔内のp-NA分子では2, 6位と3, 5位のC-Hがブロードなシグナルとなった。運動の速さが室温付近で約50 kHzとなり，C-H間の双極子相互作用を消すための $^1\text{H}$ デカップリングパルスと干渉した結果と解釈される。

一方，単位格子あたり6分子と含有量が多くなると， $180^\circ$ 反転運動が抑制された。図5に示したように，ゲスト分子間の相互作用により，運動が抑制されたと考えられる。

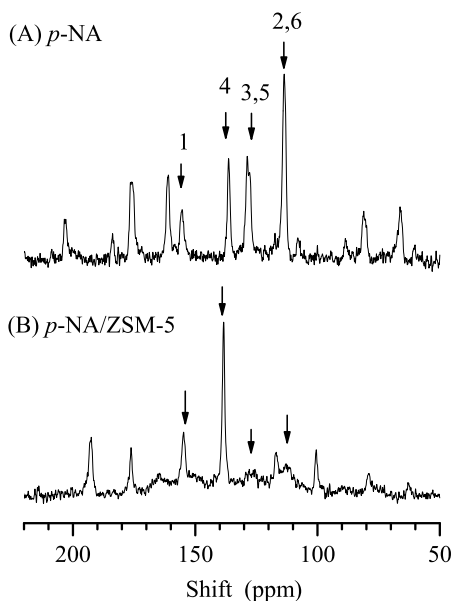


図4 *p*-ニトロアニリン (A) および*p*-ニトロアニリン/ZSM-5 (B, 単位格子当たり3分子) の $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトル (測定周波数：100.61 MHz，室温)。図中の数字はシグナルの帰属を示す。1が $\text{C-NH}_2$ ，4が $\text{C-NO}_2$ に帰属される。矢印で示したピーク以外はスピニングサイドバンドである

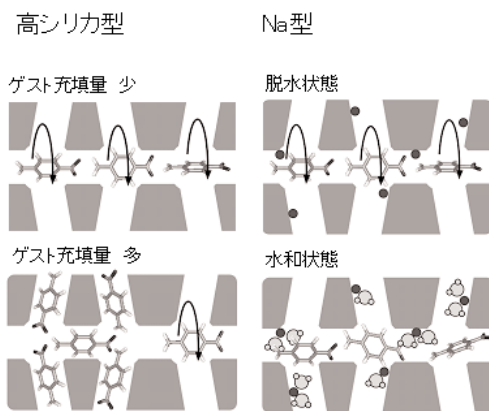


図5 ZSM-5細孔内における*p*-ニトロアニリン分子の運動。(左) 高シリカ型ZSM-5，(右) Na型ZSM-5。●はNaイオンを表す

高シリカ型ZSM-5はカチオンをほとんど含まないが，アルミニウム含量が増えると細孔内にカチオンが増え，pNA- $d$ 分子の運動はカチオンの影響を受け

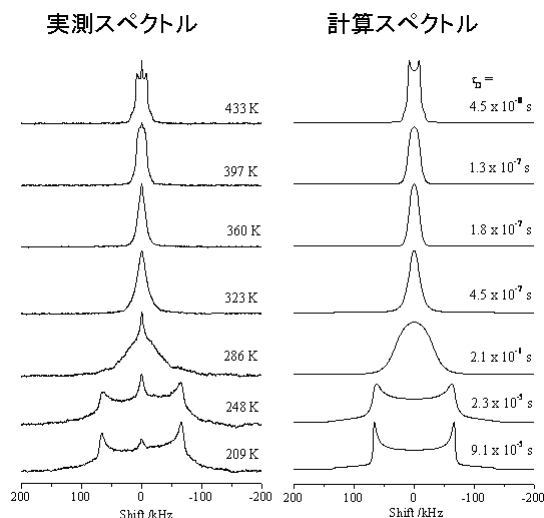


図6 *p*-ニトロアニリン-*d*<sub>4</sub>/AlPO<sub>4</sub>-5の<sup>1</sup>H NMR スペクトル (測定周波数: 61.42 MHz)。ゲストの導入量: 10.1 mass%。実測スペクトル (左) には温度, 計算スペクトル (右) には運動の相関時間 (分子の運動の逆数に相当) を表示した

る<sup>8)</sup>。カチオンがあると吸湿性を示すようになり、大気中におくと細孔内に水分子が入る。単位格子あたり4分子のpNA-*d*分子がある場合、脱水状態では細孔内のpNA-*d*は180°反転運動を行っており、カチオンの影響はなかった。一方、水和状態ではpNA-*d*の運動が抑制された。カチオンに水が配位してバルキーになったことで、図5に示したようにpNA-*d*が反転できなくなったと考えられる。

### 3.2 AlPO<sub>4</sub>-5

AlPO<sub>4</sub>-5は、直径0.73 nmの一次元チャンネルを持っている。このチャンネルサイズは、ZSM-5より少し大きい。また、骨格は中性であり、骨格外にイオンを持たない。この一次元チャンネルにpNA-*d*を導入し、固体NMRを用いてその挙動を調べた<sup>9)</sup>。

<sup>31</sup>P MAS NMR スペクトルにはpNA-*d*を含有する部分と含有していない部分のシグナルが共存しており、pNA-*d*が一次元チャンネル内に不均一に分散していることが示された。<sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルは4配位のAlのみが観測され、pNA-*d*が水分子のように強くAlに配位していないことを示した。<sup>13</sup>C MAS NMR スペクトルは、pNA-*d*の導入量増

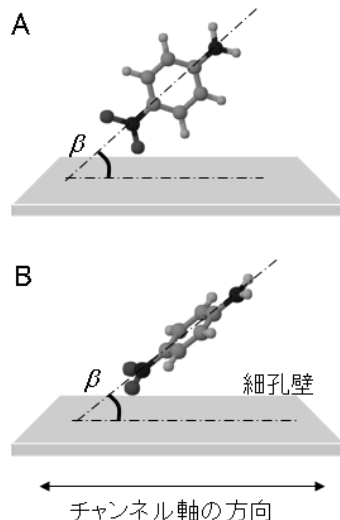


図7 AlPO<sub>4</sub>-5の細孔壁に対する*p*-ニトロアニリン分子の配向。細孔壁は平面で近似的に表している。(A) 分子面が細孔壁に対して垂直。(B) 分子面がチャンネル軸に対して傾いている

加によるシフトが見られ、pNA-*d*が増えると分子間で水素結合ができることを示した。

<sup>2</sup>H NMR スペクトルは、温度上昇に伴い、図6に示すように複雑な線形変化を示した。この線形の変化は、図7Aに示すような位置に分子があると考えたと説明ができた。図7Aでは、pNA-*d*分子の軸がチャンネル軸に対して傾き、かつ、分子面がチャンネルの内壁に対して垂直であるような位置にある。チャンネルは軸方向に6回対称であり、一つの吸着点につき分子は二つの向きをとりうる。トータルとして12サイト、もしくは12の向きの間をとり移ることになる。

AlPO<sub>4</sub>-5はZSM-5より細孔径が大きいので、チャンネル軸に対し分子が傾くことができる。しかし、分子軸が反転するだけのスペースはない。AlPO<sub>4</sub>-5のAlにH<sub>2</sub>Oが強く吸着することが知られており<sup>10-12)</sup>、pNA-*d*分子もAlが吸着点になっていると考えられる。図7Bではなく図7Aのように配向するのは、pNAのニトロ基の片方の酸素原子がAlに吸着するためと考えられる。しかし、H<sub>2</sub>Oが吸着すると本来4配位のAlが6配位のAlとしてNMRで観測され、H<sub>2</sub>OはAlに吸着したままである<sup>10-12)</sup>。一方、pNA-*d*分子は室温付近において10<sup>-6</sup> s程度しか一つのサイトにとど

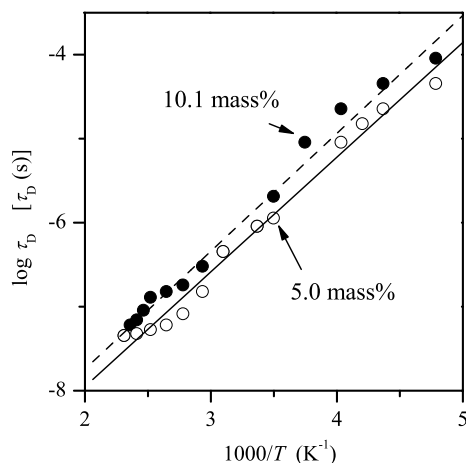


図8 *p*-ニトロアニリン-*d*<sub>4</sub>/AlPO<sub>4</sub>-5における運動の相関時間の温度依存性。図中の数字はゲストの導入量を表す

まっておらず (図6), 4配位のAlしか観測されない。すなわち, pNA-*d*分子は非常に弱く吸着していると考えられる。

pNA-*d*の導入量を10.1 mass% から5.0 mass% に減らすと運動が少し遅くなった。図8に平均滞在時間の温度依存性を示した。平均滞在時間は, 分子があるサイトに滞在している平均時間であり, 運動の速さの逆数に相当する。平均滞在時間がアレニウス式に従うとすると, 5.0 mass% の試料では  $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-11}$  s,  $E_a = 26.2 \pm 0.9$  kJ mol<sup>-1</sup>, 10.1 mass% の試料では  $\tau_0 = 2.8 \times 10^{-11}$  s and  $E_a = 26.9 \pm 1.0$  kJ mol<sup>-1</sup> という値が得られた。 $\tau_0$ は温度無限大における平均滞在時間,  $E_a$ は活性化エネルギーである。5.0 mass% の試料と比較して10.1 mass% の試料ではゲスト分子間の相互作用が働いて分子の運動を少し抑制したと考えられる。

### 3.3 メソ多孔体FSM-16

FSM-16は約3 nmの直径を持つ一次元チャンネルを持っている。pNA分子のサイズに比べ, 十分大きなスペースである。空孔率から見積もと, 全質量の最大28 mass% までpNAを細孔に導入することができる。

図9(a)に, pNA-*d*の導入量が10 mass% の場合の<sup>2</sup>H NMR スペクトルを示した<sup>13)</sup>。10 mass% はすべてのpNA分子が細孔内壁面に吸着できる量である。

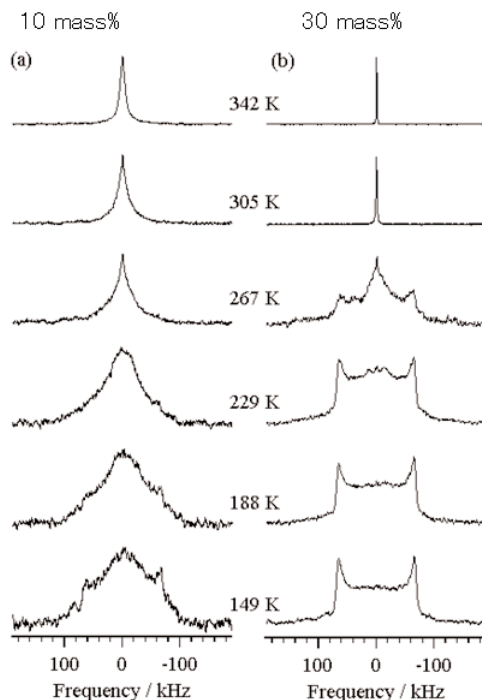


図9 *p*-ニトロアニリン-*d*<sub>4</sub>/FSM-16の<sup>2</sup>H NMR スペクトル (測定周波数: 61.42 MHz)。ゲストの導入量: (a) 10 mass%, (b) 30 mass%

低温領域ではPake doubletの線形が不明瞭であり, 分子が揺動運動をしている。その活性化エネルギーは<sup>2</sup>Hのスピナー格子緩和時間 $T_1$ の測定から20 kJ mol<sup>-1</sup>と見積もられた。温度の上昇とともに鋭い信号へと変化しており, pNA分子の等方的な速い運動が起きている。

図9(b)には, pNA-*d*の導入量を30 mass% とした試料の<sup>2</sup>H NMR スペクトルを示した<sup>13,14)</sup>。149 Kにおいてベンゼン環が固定されていることを示すPake doubletパターンが明瞭に見られた。また, 229 Kにおいては28 kHzの狭い分裂幅をもつ信号が観測された。pNA-*d*分子の一部がC<sub>2</sub>軸回りで100 kHz程度の速さで180°反転運動をしていると考えられる。温度の上昇とともにdoubletは消失し, 中央にシャープな線形をもつ成分が出現した。10 mass% の場合と比較して線幅は狭く, pNA-*d*分子はより等方的な運動をより速くしていると考えられる。30 mass% 試料では細孔中央部分までpNA-*d*分子が充填されており, 壁と相互作用していない分子が等方的

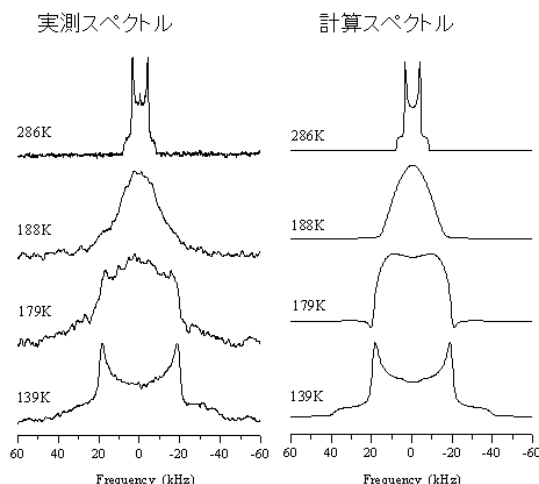


図10 アセトニトリル- $d_3$ /AlPO<sub>4</sub>-5の<sup>2</sup>H NMR スペクトル。  
(左) 実測スペクトル (測定周波数: 61.42 MHz),  
(右) 計算スペクトル

な運動を促進していると考えられる。pNAバルク結晶の融点は421 Kであり、室温付近ではほとんど分子運動が起きていない。一方、メソ孔内のpNAは室温で液体状態のような運動をしている。

さらに、シリル化剤 (トリメチルエトキシシラン等) を用いて細孔表面を有機修飾し、細孔壁の有機修飾がpNA分子の挙動に与える影響について調べた<sup>13,14)</sup>。pNA- $d$ を10 mass% 導入したところ、これらの有機修飾FSM-16におけるpNA- $d$ の挙動は、pNA- $d$  (30 mass%)/FSM-16の結果と類似していた。細孔表面の有機修飾により、pNA- $d$ 分子とFSM-16のシリカ表面との直接的な相互作用ができなくなった結果と考えられる。

#### 4. AlPO<sub>4</sub>-5中のアセトニトリル

アセトニトリルCH<sub>3</sub>CNは塩基性の分子であり、多孔質材料の酸性質を調べるプローブ分子としてよく用いられている。AlPO<sub>4</sub>-5の一次元チャンネル内のアセトニトリル- $d_3$ の<sup>2</sup>H NMR スペクトルを図10左に示した<sup>15)</sup>。スペクトルの温度依存性は、一次元チャンネルの壁面内側で六つのサイトに吸着している分子と中央部分の空間で等方回転運動をしている分子がお互いに交換している運動モデル (図11) により図10右のようにシミュレーションすることができた。この運動の活性化エネルギーは20.5 kJ

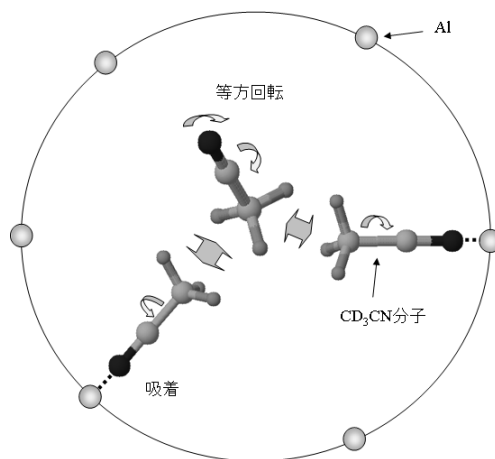


図11 AlPO<sub>4</sub>-5の一次元チャンネル内でのアセトニトリル分子の運動モデル

mol<sup>-1</sup>と見積られた。AlPO<sub>4</sub>-5のAlにH<sub>2</sub>O分子が強く吸着することから、アセトニトリル分子に対してAlが吸着点になっていると考えられる。

#### 5. おわりに

本稿では、多孔質材料のナノ空間における分子の運動に着目して、固体NMRで得られた研究成果を紹介した。大半が重水素化した有機分子の<sup>2</sup>H NMR スペクトルの測定とシミュレーションにより得られた結果である。従来は、<sup>2</sup>H NMR スペクトルから運動モードに関する定性的な情報を得て、スピナー格子緩和時間から運動の活性化エネルギーを得ることが通例であった。しかし、その場合、スペクトルが100 kHz オーダーの運動を見ているのに対し、スピナー格子緩和時間が100 MHz オーダーの運動を見ているということに十分留意して結論を導き出す必要がある。<sup>2</sup>H NMR スペクトルをシミュレーションして実測スペクトルを再現するのは多分に試行錯誤的な面が強いが、スペクトルをシミュレーションすることにより運動のモードと速さを同時に決めることができる。

冒頭に述べたように、固体NMRでは手法を選ぶことによりサブナノ秒から秒におよぶ広い時間領域の運動について調べることができる。もちろん、原子・分子レベルの情報であり、他の分析手法では得られないものである。固体NMRはルーチン的な測定にはほど遠い手法の一つと思うが、よく考えて適

用すればそれに見合った情報を与えてくれる。知りたいことを明確にして、それに合ったアプローチを選択することが重要である。

## 謝 辞

本稿で紹介した研究成果は、Xiulan Xie 博士、小森佳彦博士の協力のもと得られたものである。この場を借りて感謝の意を表したい。

## 文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) X. Xie, M. Satozawa, K. Kunimori, and S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **39**, 25 (2000).
- 3) C. L. Jackson and G. B. McKenna, *J. Chem. Phys.*, **93**, 9002 (1990).
- 4) S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, and J. Bierlein, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2986 (1988).
- 5) J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, and B. Zibrowius, *Adv. Mater.*, **4**, 273 (1992).
- 6) Y. Komori and S. Hayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3777 (2003).
- 7) S. Hayashi and Y. Komori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 340 (2001).
- 8) Y. Komori and S. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 673 (2004).
- 9) Y. Komori and S. Hayashi, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 90 (2006).
- 10) R. H. Meinhold and N. J. Tapp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 219 (1990).
- 11) D. Goldfarb, H.-X. Li, and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3690 (1992).
- 12) C. A. Fyfe, K. C. Wong-Moon, and Y. Huang, *Zeolites*, **16**, 50 (1996).
- 13) Y. Komori and S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68**, 111 (2004).
- 14) Y. Komori and S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **91**, 92 (2006).
- 15) S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **66**, 253 (2003).

---

## Solid-State NMR Study of Dynamics of Molecules Confined in a Nanospace of Porous Materials

Shigenobu Hayashi

Research Institute of Instrumentation Frontier,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Behavior of molecules confined in a nanospace is much different from that of the bulk state, and affects the function of porous materials. This article presents our solid-state NMR research results on dynamics of molecules confined in a nanospace of porous materials. Solid-state NMR is a microscopic technique at atomic and molecular levels, and is very useful to study local structures and dynamics. It can cover a wide dynamic range from subnanoseconds to seconds, and can give us information unavailable by other techniques. The melting point lowers when liquid is introduced in mesopores. By utilizing this phenomenon, NMR observation of the unfrozen water and benzene in FSM-16 gave us pore size distribution and properties of the inner surface. We studied dynamics of *p*-nitroaniline molecules confined in ZSM-5, AlPO<sub>4</sub>-5 and FSM-16, which have different pore sizes with each other, and determined the motional mode and rate. The motions of the guest molecules are affected by the pore size, the properties of the inner surface, extra-framework cations and coexisting molecules. We studied dynamics of basic molecules such as acetonitrile in AlPO<sub>4</sub>-5, and determined the motional mode and rate. This study suggested the presence of the adsorbed sites for acetonitrile molecules on the inner-surface of AlPO<sub>4</sub>-5. In summary, detailed information on dynamics of molecules confined in a nanospace of porous materials have been obtained by applying solid-state NMR techniques.

Keywords: Solid-state NMR, Dynamics, Porous materials, Nanospace, Guest molecule



## 《 解 説 》

高圧 $^{129}\text{Xe}$  NMR でみるナノ細孔に吸着したキセノンの  
分子間相互作用と局所構造上田貴洋<sup>\*,\*\*</sup>, 尾身洋典<sup>\*\*\*</sup>, 江口太郎<sup>\*,\*\*</sup>

\* 大阪大学総合学術博物館, \*\* 大阪大学大学院理学研究科化学専攻,

\*\*\* 千葉工業大学工学部教育センター

*In situ* 高圧 $^{129}\text{Xe}$  NMR 法によって、代表的なアルミノケイ酸塩型ゼオライトに吸着したキセノンの局所構造と分子間相互作用について、新しい知見が得られることを見出した。細孔内においてキセノンが $\text{Xe}_n$  クラスターを形成すると仮定し、細孔充填率による $\text{Xe}_n$  クラスターの分布を統計的に処理することによって、 $^{129}\text{Xe}$  化学シフト値の充填率依存性から吸着したキセノンの局所構造に関する知見を得ることができた。また、化学シフト値が細孔内キセノンの有効密度と線形関係が成立する領域において、その傾きを与える第二ビリアル係数 $\delta_1$ が細孔径や細孔の形に依存することを見出した。これは、吸着したキセノン分子どうしに働く相互作用が、細孔構造や吸着キセノンの局所構造を調べる良いプローブになることを示唆している。モレキュラーシーブ 5A, 13X と ZSM-5 を例にとりて、*in situ* 高圧 $^{129}\text{Xe}$  NMR 法による細孔材料のキャラクタリゼーションの新しい可能性について解説する。

キーワード：*in-situ* 高圧キセノン- $^{129}\text{Xe}$  NMR,  $^{129}\text{Xe}$  化学シフト, 局所構造, 分子間相互作用, 細孔材料

## 1. はじめに

近年、ゼオライトをはじめとする細孔材料のキャラクタリゼーションにおいて、キセノン- $^{129}\text{Xe}$  NMR をプローブとする NMR 分光法 ( $^{129}\text{Xe}$  NMR) が注目されている。

これまで細孔材料のキャラクタリゼーションには、窒素、アルゴン、ヘリウムといった不活性ガスを用いる気体吸着法が広く用いられてきた。この方法では、細孔への気体吸着量を圧力や重量の変化量によって追跡する。吸着質として用いる気体に対し、適当な吸着モデルを仮定することで、細孔材料のキャラクタリゼーションに必要な不可欠な比表面積、細孔

体積および細孔径分布などの情報が得られる。また、このようにして得られた吸着等温線は、吸着現象にかかわる気体や細孔材料の集団 (バルク) としての熱力学的性質を反映しており、分子間相互作用に関する知見としては主に吸着熱のような巨視的情報を与える。

これに対して $^{129}\text{Xe}$  NMR 法では、不活性ガスの一種であるキセノンガスをプローブとする。キセノン原子核 ( $^{129}\text{Xe}$ ) が示す核磁気共鳴現象を観測するため、細孔内に吸着したキセノン核が受ける局所的な相互作用の微小な変化を、共鳴線の周波数シフトとして捉えることができる。細孔内に吸着したキセノンは、周りに存在するキセノンはもちろんのこと、細孔を形成する原子や共吸着した他の吸着物質とも相互作用する。 $^{129}\text{Xe}$  NMR では、キセノンが周りから受けるこのような分子間相互作用を主として化学シフトの変化として観測できる。

さて、 $^{129}\text{Xe}$  NMR 法による細孔材料の研究の歴史

受理日：2008 年 6 月 25 日

〒560-0043 豊中市待兼山町 1-16

大阪大学総合学術博物館

e-mail: ueda@museum.osaka-u.ac.jp

は意外と長く、今から26年前、1982年にFraissardを中心とするフランスの研究グループとRipmeesterらのカナダの研究グループが、それぞれ別々に細孔材料のキャラクタリゼーションへ応用したのが始まりである<sup>1,2)</sup>。アルミノケイ酸塩からなるゼオライト類を中心に研究を進めたFraissardらは、代表的なゼオライトについて<sup>129</sup>Xe核の化学シフト値と細孔径の逆数との間により相関があることを見出した<sup>3)</sup>。この結果を発端として、<sup>129</sup>Xe NMRが細孔径を決定する有効な方法の一つとして認識されるようになった。以来、アルミノケイ酸塩を中心とした様々なゼオライトについて、<sup>129</sup>Xe NMRによって細孔径を決定する試みが行なわれている<sup>4-6)</sup>。

しかしながら、後述するように細孔径に関する情報は主としてキセノンと細孔壁との相互作用に反映されるため、比較的吸着量の少ない低圧領域が研究対象となってきた。ところが、室温で超臨界気体となるキセノンは、高圧領域において様々な細孔に効果的に吸着する。このような高圧領域で<sup>129</sup>Xe NMRの詳細な圧力依存性を観測することによって、キセノンの吸着挙動について新しい知見が得られると期待できる。

これまで我々は、高圧条件下における<sup>129</sup>Xe NMRの*in situ*測定を種々の細孔材料について行ない、<sup>129</sup>Xe化学シフトの等方位や化学シフトテンソルの圧力依存性が細孔径や細孔の形状を反映するとともに、吸着キセノンの局所構造について有益な情報を与えることを見出してきた<sup>7-16)</sup>。本解説では、*in situ*高圧<sup>129</sup>Xe NMRによって明らかとなったナノ細孔内におけるキセノンの局所構造と分子間相互作用について、幾つかの例を挙げながら紹介する<sup>11,13)</sup>。

## 2. キセノンNMRについて

表1および2にキセノンの物理化学的性質とNMR特性を示す。バルクのキセノンは常温、常圧では気体であるが、 $T_c = 289.8 \text{ K}$ 、 $P_c = 5.8 \text{ MPa}$ を超えると超臨界気体として振舞う。0.432 nmの分子直径は、ミクロ孔からマクロ孔において細孔深部にまで入り込むことができる大きさである。また、キセノンの分極率 ( $4.04 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ) は、同じ分子サイズをもつメタン ( $2.60 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ) のおよそ1.5倍である。この分極率は、キセノンと細孔壁との間に働く大きな分散力を生む。そのため、キセノンはアルゴ

表1 キセノンの物理化学的特性

融点 (K)	161.3	
沸点 (K)	166.1	
臨界点	温度 (K)	289.8
	压力 (MPa)	5.8
分子直径 (nm)	0.432	
分極率体積 (m <sup>3</sup> )	4.04 × 10 <sup>-30</sup>	

表2 キセノンのNMR特性

NMR 活性核種	Xe-129	Xe-131	C-13
核スピン $I$	1/2	3/2	1/2
天然存在比 (%)	26.4	21.2	1.11
検出感度	$5.60 \times 10^{-3}$	$5.84 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-4}$
共鳴周波数 (MHz) at 4.7 T	55.3	16.4	50.3

ンやヘリウムに比べ室温でも比較的容易に細孔内へ吸着することができる。このようなキセノンの吸着特性は、細孔構造を探るプローブ分子として非常に適している。

一方、キセノンには<sup>129</sup>Xeと<sup>131</sup>Xeの2種類のNMR活性な核種が存在する。これらは、たとえば4.7 Tの磁場の下では、それぞれ55.3 MHzと16.4 MHzで共鳴する。<sup>129</sup>Xeは<sup>131</sup>XeよりもNMR検出感度が約10倍高く、代表的なNMR活性核である<sup>13</sup>Cのおよそ30倍以上も観測しやすい。このように、<sup>129</sup>Xe核は数あるNMR活性核種の中でも比較的容易に観測できる核種といえる。

<sup>129</sup>Xe NMRの特徴のひとつはその大きな化学シフト値である (図1)。<sup>129</sup>Xe核が示す化学シフト値は、キセノンの化学的物理的環境によって、0 ppmからおよそ7500 ppmにわたって分布する。これは、<sup>1</sup>H核の10 ppmや<sup>13</sup>C核の200 ppmと比べるとはるかに大きい。さらに、物理吸着した単原子分子のキセノンでさえ、300 ppmにわたるシフト値を示す。孤立したキセノン分子が、細孔壁や他のキセノン分子と相互作用すると、電子雲がひずみ、球対称であった電子分布に偏りが生じる。この偏りは、原子核に対する外部磁場の遮蔽効果を誘起する。これは、化学シフトの中でも常磁性シフトと呼ばれる成分に大きな影響を与え、共鳴線の高周波数シフトをもたらし<sup>17)</sup>。

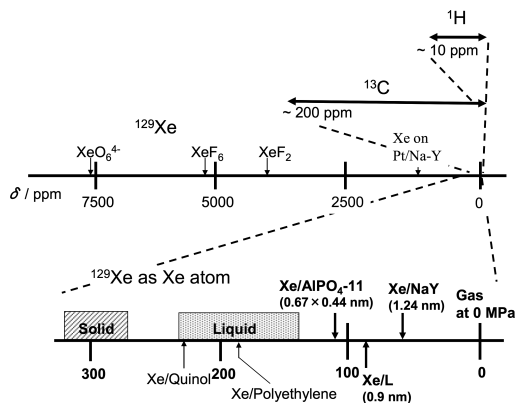


図1 一般的な $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , および $^{129}\text{Xe}$  NMRにおける化学シフト値の比較

このシフトはキセノンが周りから受ける相互作用の大きさに関係している。化学シフトは、バルクでは主としてキセノンどうしの分子間相互作用によって決まる。バルク気体は0～100 ppmの化学シフト値を示し、その値はバルク密度と良好な直線関係が成り立つ。また、液体や固体など、比較的密度が高い状態では200～300 ppmという値を示す。これに対して、細孔内に吸着したキセノンでは、細孔壁との相互作用によって0～200 ppmの化学シフト範囲に信号を与える<sup>4,6)</sup>。図に示した代表的なゼオライトでは、細孔径が小さくなるほど化学シフト値が大きくなる傾向を示す。いろいろな細孔径をもったゼオライト（アルミノケイ酸塩）について、吸着キセノンが示す化学シフトの圧力ゼロでの極限值（ $\delta_s$ ）と、キセノンの平均自由行程（ $l$ ）の逆数との間に比例関係が成り立つことが知られており、次のような経験式が提案されている<sup>3)</sup>。

$$\delta_s = 243 \cdot \frac{0.2054}{0.2054 + l} \quad (1)$$

ここで、平均自由行程は細孔の形状に依存する。細孔が球形の場合、 $l$ は細孔径（ $D_s$ ）とキセノンのvan der Waals直径（ $D_{Xe}$ ）を用いて、 $l = (D_s - D_{Xe})/2$ と与えられる。一方、細孔がシリンダー状の場合には、細孔径（ $D_C$ ）と $D_{Xe}$ との間に、 $l = (D_C - D_{Xe})$ という関係が成り立つ。

1982年以降、 $^{129}\text{Xe}$  NMRによる研究のほとんどは、キセノンと細孔壁との相互作用によって決まる

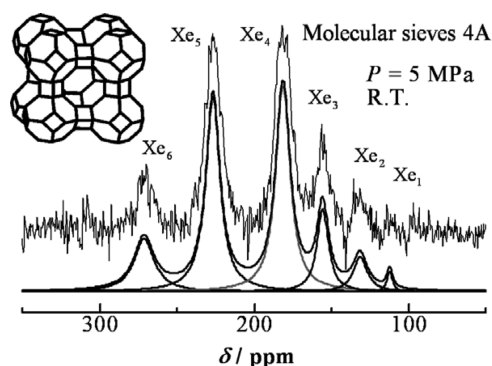


図2 モレキュラーシーブ4Aのスーパーケージに吸着したキセノンの $^{129}\text{Xe}$  NMR スペクトル

圧力ゼロでの化学シフト値を調べるために、吸着量の少ない低圧領域について行われてきた。ところが、室温で超臨界気体となるキセノンは、高圧領域において様々な細孔に効果的に吸着する。このような高密度状態では、 $^{129}\text{Xe}$ 化学シフトの大きな圧力依存性が観測される。この圧力依存性には、キセノンどうしの相互作用が重大な影響を与える。したがって、 $^{129}\text{Xe}$ 化学シフトの圧力依存性を詳細に吟味することにより、吸着過程においてキセノンが受ける分子間相互作用を評価できる。これは、キセノンの吸着挙動について微視的情報を提供する。

### 3. $^{129}\text{Xe}$ NMR でみた吸着キセノンの局所構造<sup>11,13)</sup>

#### 3.1 細孔内に生成するキセノンクラスター

先にも述べたように、キセノンどうしの相互作用が無視できる低圧領域では、マイクロ細孔に吸着したキセノンが示す化学シフトは主として細孔壁との相互作用によって決まる。吸着質であるキセノンの圧力が増加すると、細孔内のキセノンどうしの相互作用が無視できなくなる。細孔内部に常磁性中心や大きな電荷中心などの特異な吸着サイトがない場合、吸着したキセノンが示す $^{129}\text{Xe}$ 化学シフト値は、シフトの標準である孤立キセノン分子に対し、これら二つの寄与の和として観測される<sup>1)</sup>。

$$\delta = \delta_0 + \delta_s + \delta_{Xe} \quad (2)$$

キセノンどうしの相互作用によって決まるシフト（ $\delta_{Xe}$ ）は、あるキセノン分子に注目すると、その周りに配位する隣接キセノン分子の数によってその大

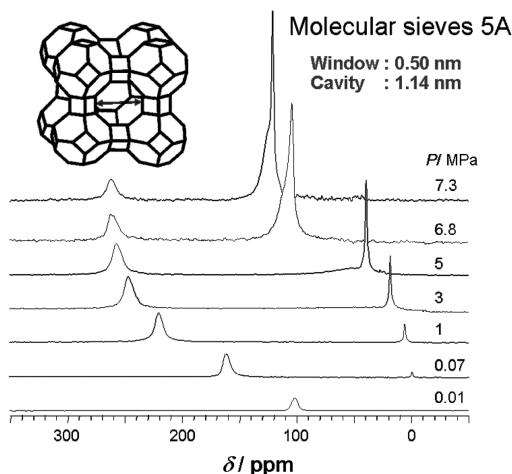


図3 モレキュラーシープ5Aに吸着したキセノンが示す $^{129}\text{Xe}$  NMR スペクトルの圧力変化

きさが変わることが知られている。図2は、5 MPaにおいてモレキュラーシープ4Aのスーパーケージ( $\alpha$ ケージ)に吸着したキセノンが示す $^{129}\text{Xe}$  NMR スペクトルである。直径約1.1 nmのスーパーケージには、分子直径0.432 nmのキセノンが最大8個まで入りうる。モレキュラーシープ4Aでは、ケージ間をつなぐ開口部の直径がおよそ0.4 nmであり、キセノンの分子直径よりやや小さい。そのため、スーパーケージ間でのキセノン分子の化学交換がNMRのタイムスケールに比べて十分に遅いと考えられる。この場合、スーパーケージ内のキセノンは同じケージに存在するキセノン分子とだけ相互作用し、そのケージに収容されたキセノン分子数に応じた化学シフト値を示す。その結果、収容数の異なるケージに存在するキセノンが分離して観測される。すなわち、各スーパーケージにおけるキセノンの局所構造は、そのケージに収容されたキセノン分子数に応じた $\text{Xe}_n$ クラスターと考えることができる。図2では、 $\text{Xe}_6$ までのクラスターに対応する共鳴線が分離して観測されているのがわかる。NaAゼオライトのスーパーケージに吸着したキセノンについて、同様のスペクトルがJamesonらによって観測されており、 $\text{Xe}_8$ までのクラスター形成が確認されている<sup>18)</sup>。

### 3.2 $^{129}\text{Xe}$ 化学シフトと $\text{Xe}_n$ クラスター

さて、NaAゼオライトのナトリウムの一部をCa

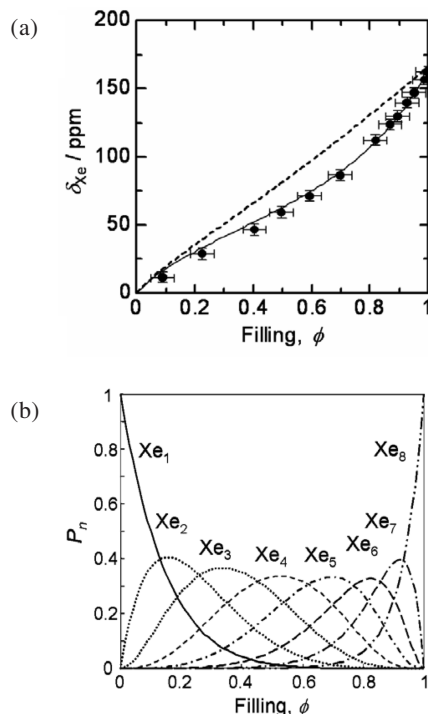


図4 モレキュラーシープ5Aに吸着したキセノンが示す $^{129}\text{Xe}$  化学シフト値の細孔充填率依存性 (a) と $\text{Xe}_n$  クラスターの確率分布 (b)。 (a) の点線は $\text{Xe}_n$  クラスターの存在確率が二項分布に従う場合に予想されるシフト値である

で置換したモレキュラーシープ5Aでは、スーパーケージをつなぐ開口部がキセノン原子より大きくなるため、キセノンはスーパーケージ間で速い化学交換を行う。その結果、吸着キセノンは動的平均化された共鳴線を与える。図3にモレキュラーシープ5Aについて得られた $^{129}\text{Xe}$  NMR スペクトルの圧力変化を示す。試料と共存するキセノンガス (0 ~ 100 ppm) と細孔内に吸着されたキセノン (100 ~ 260 ppm) に対応する2本の共鳴線が観測された。キセノンガスの化学シフトは、低压では圧力にほぼ比例して緩やかに変化するが、臨界圧力近傍では急激な密度の上昇に伴い、大きく高周波数シフトする ( $T_C = 289.8 \text{ K}$ ,  $P_C = 5.8 \text{ MPa}$ ,  $\rho_C = 1.15 \text{ g cm}^{-3}$ )。一方、細孔内に吸着したキセノンに由来するピークは、100 ~ 250 ppm 付近で圧力依存性を示す。特に、低压領域での圧力変化が著しい。モレキュラーシープ4Aでは、スーパーケージに含まれるキセノン分

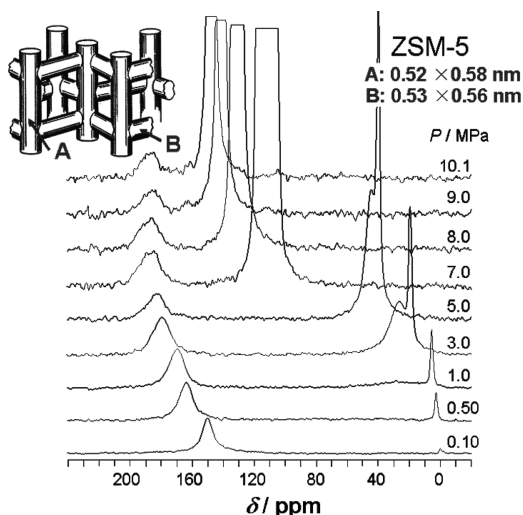


図5 ZSM-5に吸着したキセノンが示す $^{129}\text{Xe}$  NMR スペクトルの圧力変化

Possible local structures of xenon confined in ZSM-5

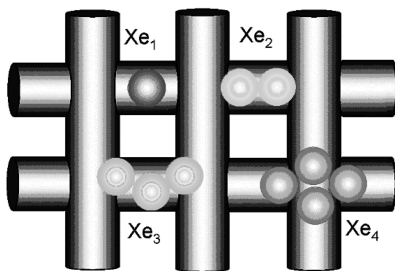


図6 ZSM-5に吸着したキセノンの局所構造として予想される $\text{Xe}_n$ クラスター

子数の違いにより分離して観測された共鳴線が、モレキュラーシーブ5Aでは平均化された単一ピークとして観測される。このピークが示す化学シフトは、ある圧力（充填率）で出現する $\text{Xe}_n$ クラスターが示す $^{129}\text{Xe}$ 化学シフト値 $\delta_{\text{Xe}}(n)$ の加重平均で与えられる。言い換えれば、平均化された共鳴線のシフト値には、その圧力（充填率）での各 $\text{Xe}_n$ クラスターの存在確率の情報が含まれている。そこで $\delta_{\text{Xe}}(n)$ については、NaAゼオライトのスーパーケージ内に生成した $\text{Xe}_n$ クラスター（ $0 \leq n \leq 8$ ）の化学シフト値を用い<sup>18)</sup>、各クラスターの存在確率を細孔充填率による二項分布に偏りをを持たせて近似し、モレキュラーシーブ5Aの実測値を再現した（図4(a)）<sup>13)</sup>。実測値

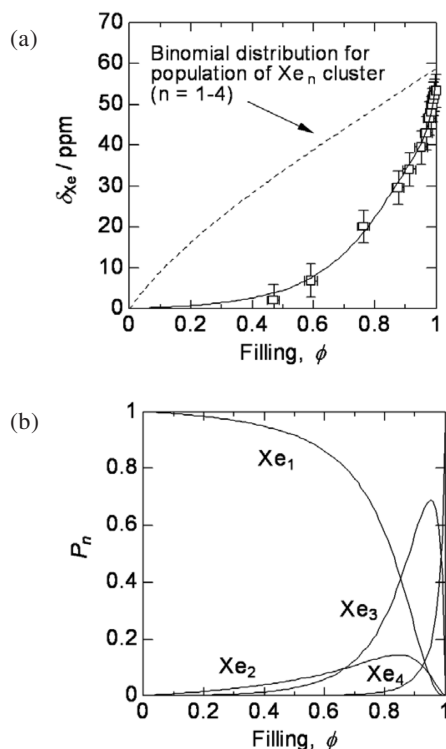


図7 ZSM-5に吸着したキセノンが示す $^{129}\text{Xe}$ 化学シフト値の細孔充填率依存性 (a) と $\text{Xe}_n$ クラスターの確率分布 (b)

を再現するために用いた $\text{Xe}_n$ クラスターの存在確率の細孔充填率依存性を図4(b)に示す。モレキュラーシーブ5Aにおける $\text{Xe}_n$ クラスターの存在確率は、ほぼ細孔充填率の二項分布に従うが、1～3個のキセノン分子から構成される比較的小さな $\text{Xe}_n$ クラスターが他の大きなクラスターより幾分生成されやすい傾向にあることがわかった。

### 3.3 $^{129}\text{Xe}$ 化学シフトでみたZSM-5に吸着したキセノンの局所構造

ある充填率において動的平均化を受けた共鳴線の $^{129}\text{Xe}$ 化学シフト値は、細孔内で形成される $\text{Xe}_n$ クラスターに対する $^{129}\text{Xe}$ 化学シフト値 $\delta_{\text{Xe}}(n)$ の加重平均で与えられる。これを利用して、ZSM-5のマイクロ細孔に吸着したキセノンの局所構造を調べた。図5にZSM-5に吸着したキセノンが示す $^{129}\text{Xe}$  NMR スペクトルの圧力変化を示す。ZSM-5は図6のようなチャンネル構造を持つ。その細孔径はキセノン分子



2個分よりも小さいため、最大でもXe<sub>4</sub>までのクラスターしか安定に存在できない。そこで、Xe<sub>4</sub>までのクラスターサイズについて二項分布に偏りを持たせた分布関数を用いて<sup>129</sup>Xe化学シフト値の細孔充填率依存性を解析したところ、図7(a)のようになった。これは、図7(b)のようなクラスター分布を与える。これからZSM-5では、キセノンの細孔充填率が0.7~0.8に至るまではほぼキセノン単分子で吸着しており、2量体や3量体の寄与は非常に小さいことがわかった。すなわち、細孔径の小さなZSM-5では、空間の狭いチャンネル内の方が、空間の広いチャンネル連結部分よりキセノンを安定に吸着できることを示している。これは、ZSM-5と同系のシリカライトにおいて、分子動力学計算に基づいてR. L. Juneらが報告したキセノンの局所構造とも一致する<sup>19)</sup>。

#### 4. <sup>129</sup>Xe化学シフトの圧力変化と細孔径依存性

##### 4.1 <sup>129</sup>Xe化学シフトの密度依存性

バルクキセノンの化学シフト値は主としてキセノンどうしの分子間相互作用によって決まり、その値はバルクの密度に依存する。一般に、化学シフトの密度依存性は、式(3)のように密度によるビリアル展開で表される<sup>9,17)</sup>。

$$\delta_{Xe} = \delta_0 + \delta_1\rho + \delta_2\rho^2 + \delta_3\rho^3 \cdots \quad (3)$$

ここで、 $\delta_0$ は化学シフトの標準で、圧力ゼロでのキセノンガスを0 ppmとする。ビリアル係数 $\delta_i$  ( $i=1, 2, 3 \cdots$ )は、キセノンどうしの分子間相互作用を反映する。密度に対して1次の寄与を与える第二ビリアル係数 $\delta_1$ は、二つのキセノン分子間に働く相互作用を反映し、比較的密度が低く相互作用に加成性が成り立つ領域において重要となる。 $\delta_2$ 以上の高次の項は、三つ以上のキセノン分子が互いに及ぼし合う相互作用を反映しており、比較的密度の高い超臨界流体や液体において重要となる。

##### 4.2 Xe-Xe分子間相互作用と細孔径

この化学シフトの密度依存性は、細孔内に吸着したキセノンにおいても近似的に成り立つと考えられる。この場合、キセノンと細孔壁との相互作用によって決まるシフト( $\delta_s$ )が式(3)に加わる。キセノンの吸着等温線から得られる吸着量を、窒素吸着等温線で決定した細孔体積で除することによって、各圧

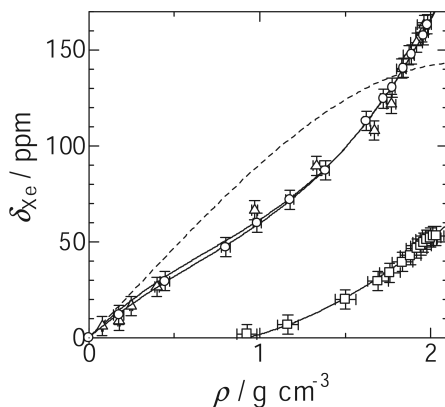


図8 細孔内キセノンが示す<sup>129</sup>Xe化学シフト値のキセノン有効密度依存性：モレキュラーシーブ5A (○)，モレキュラーシーブ13X (△) およびZSM-5 (□)。点線はバルクキセノンに対する化学シフト値の圧力依存性を示す

力における細孔内キセノンの有効密度が得られる。

図8はモレキュラーシーブ5A、13XおよびZSM-5に吸着したキセノンが示す<sup>129</sup>Xe化学シフト値の細孔内有効密度依存性である。MS-5Aと13Xでは、化学シフト値が有効密度1.2 g cm<sup>-3</sup>付近まではほぼ直線的に増加する。さらに高密度領域では、シフト値が急激に増加しており密度に対する高次の寄与が効いているのがわかる。一方、細孔径が小さなZSM-5では、1 g cm<sup>-3</sup>より低い密度に対する化学シフト値の変化は極めて小さい。しかし、密度が1 g cm<sup>-3</sup>より高くなると、密度に対する高次の寄与が支配的となり大きな密度依存性が観測される。これは、ZSM-5に吸着したキセノンが、高い充填率においてXe<sub>3</sub>やXe<sub>4</sub>といった局所構造をとりやすくなることを示唆している。このように、吸着キセノンの局所構造は、細孔のサイズや形状に大きく依存しており、細孔内でキセノン分子間に働く相互作用には間接的に細孔のサイズや形状に関する情報が反映される。特に第二ビリアル係数 $\delta_1$ は、二つの分子間に働くペアポテンシャルをキセノン分子が占める空間の広がりについて積分したものである。したがって、 $\delta_1$ は細孔内に存在する二つのキセノン分子の平均距離とキセノンの周りの配位可能な空間の広がりに関係する。すなわち、 $\delta_1$ にはキセノンが閉じ込められた空間に関する情報が間接的に含まれており、細孔径を表す指標となり得る可能性がある。

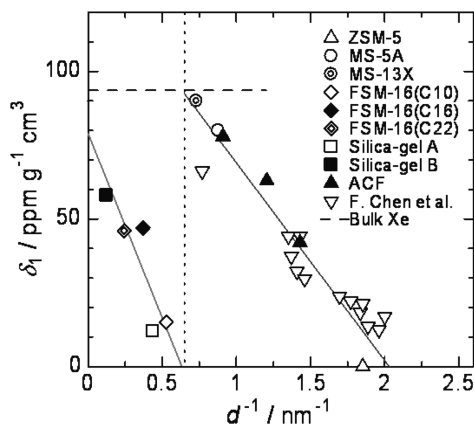


図9 各種ゼオライトならびにメソポーラスシリカにおける $^{129}\text{Xe}$ 化学シフト値の第二ビリアル係数 $\delta_1$ の細孔径依存性。ミクロ孔とメソ孔では、点線( $d^{-1} \sim 0.65$ )を境に異なる直線を与える

細孔径の異なる様々なゼオライト<sup>20)</sup>について得られた $\delta_1$ を、我々の結果と一緒に図9に示す。 $\delta_1$ と細孔径の逆数との間に良い相関が得られた。また、ミクロ細孔とメソ細孔では異なる傾きを示した。これは、キセノンが細孔内で感じる吸着ポテンシャルの形状も $\delta_1$ に反映されることを示唆しており、 $\delta_1$ が細孔径を決定する上でよい指標となることがわかった。

## 5. おわりに

細孔内に吸着したキセノンに対し、 $\text{Xe}_n$ クラスターの形成を仮定することによって、 $^{129}\text{Xe}$ 化学シフト値の充填率依存性から吸着キセノンの局所構造に関する知見を得ることができた。また、化学シフトの密度変化から決定できる第二ビリアル係数 $\delta_1$ が、細孔径や細孔の形状に依存することを明らかにした。これは、微視的には細孔内キセノンの局所構造を反映しているといえる。このように、 $^{129}\text{Xe}$ 化学シフトの細孔充填率依存性を詳細に吟味することによって、細孔内におけるキセノンの局所構造や分子間相互作用についての知見を得ることができた。

本稿で紹介した*in situ* 高圧 $^{129}\text{Xe}$  NMR分光法は、細孔内に吸着したキセノン分子間に働く相互作用をプローブとして、細孔構造や吸着キセノンの局所構造を調べることができる一種の細孔分析法といえる。今後、より多くの系についてデータを蓄積し、細孔

径や細孔構造とNMRパラメーターとの相関について揺らぎを小さくすることで、ミクロ細孔やメソ細孔を有する新規細孔材料のキャラクタリゼーションにも応用できるであろう。本手法の今後の発展を期待したい。

## 謝 辞

本研究を遂行するに当たりご協力いただいた関係者ならびに学生諸氏に感謝いたします。また、研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金・一般研究(C)「キセノン- $^{129}\text{NMR}$ 細孔分析法によるナノ空間の動的構造の研究」(課題番号: 16550013)の援助を受けました。ここに感謝の意を表します。

図3, 5, 7, 8は文献13から許可を得た上で転載した。

## 文 献

- 1) T. Ito and J. Fraissard, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5225 (1982).
- 2) J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 289 (1982).
- 3) J. Demarquay and J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 314 (1987).
- 4) P. J. Barrie and J. Klinowski, *Progr. Nucl. Magnetic Resonance Spectry.*, **24**, 91 (1992).
- 5) C. Dybowski, N. Bansal, and T. M. Duncan, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 433 (1991).
- 6) D. Raftery and B. F. Chmelka, *NMR Basic Principles and Progress*, **30**, 111 (1994).
- 7) T. Ueda, T. Eguchi, N. Nakamura, and R. E. Wasylshen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 180 (2003).
- 8) H. Kobayashi, T. Ueda, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Z. Naturforsch.*, **58a**, 727 (2003).
- 9) H. Omi, B. Nagasaka, K. Miyakubo, T. Ueda, and T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1299 (2004).
- 10) N. Kato, T. Ueda, H. Omi, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5427 (2004).
- 11) T. Ueda, H. Omi, T. Yukioka, and T. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**(2), 237 (2006).
- 12) D. N. Sears, R. E. Wasylshen, and T. Ueda, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11120 (2006).
- 13) H. Omi, T. Ueda, N. Kato, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3857 (2006).
- 14) T. Ueda, K. Kurokawa, T. Eguchi, C. Kachi-Terajima, and S. Takamizawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1524 (2007).
- 15) H. Kataoka, T. Ueda, D. Ichimei, K. Miyakubo, T. Eguchi, H. Kageyama, and N. Takeichi, *Chem.*

- Phys. Lett.*, **441**, 109 (2007).
- 16) K. Gotoh, T. Ueda, H. Omi, T. Eguchi, M. Maeda, M. Miyahara, A. Nagai, and H. Ishida, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 147 (2008).
- 17) A. K. Jameson, C. J. Jameson, and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2310 (1970).
- 18) C. J. Jameson and A. C. de Dios, *J. Phys. Chem.*, **97**, 417 (1992).
- 19) R. L. June, A. T. Bell, and D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8232 (1990).
- 20) F. Chen, C.-L. Chen, S. Ding, Y. Yue, C. Ye, and F. Deng, *Chem Phys. Lett.*, **383**, 309 (2004).

## Local Structure and Intermolecular Interaction of Xenon Confined in Nanospace as Studied by High-Pressure Xenon-129 NMR Spectroscopy

Takahiro Ueda<sup>\*,\*\*</sup>, Hironori Omi<sup>\*\*</sup>, and Taro Eguchi<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup>The Museum of Osaka University, Osaka University,

<sup>\*\*</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University,

<sup>\*\*\*</sup>Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology

*In-situ* high-pressure  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy revealed new aspects of the local structure and the intermolecular interactions for xenon confined in the typical zeolite compounds with aluminosilicate frameworks. Assuming the local structure of xenon confined in the nanospace as  $\text{Xe}_n$ -clusters, the dependence of the  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift value on the filling of pore volume with xenon led to the population of  $\text{Xe}_n$ -clusters on the xenon adsorption process. Furthermore, the  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift showed the linear relation with the effective xenon density in the nanospace in the low density region. Applying the virial expansion of the chemical shift with xenon density to the density dependence of the chemical shift, the slope gives the second virial coefficient,  $\delta_1$ , which is affected by xenon-xenon interactions. We found that  $\delta_1$  depends on the reciprocal pore size as well as pore types. In the plot of  $\delta_1$  against the reciprocal pore size, micropore and mesopore gave the separate curves with the different slopes. These aspects suggest that the xenon-xenon interaction given by the  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift is a useful probe to investigate the local structure of the confined xenon as well as the pore structure. In this article, we review our recent studies on molecular sieves 5A, 13X and ZSM-5 zeolites and propose the new possibility of characterization on the porous materials with *in-situ* high-pressure NMR spectroscopy.

Keywords: *in-situ* high-pressure  $^{129}\text{Xe}$  NMR,  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift, local structure, intermolecular interaction, porous materials

## お知らせ

## 第24回ゼオライト研究発表会，創設25周年記念懇親会

2008年度の「第24回ゼオライト研究発表会」を下記要領にてタワーホール船堀で開催いたします。

今回は特別講演講師として、ゼオライトの最大の特徴である「形状選択性」について長年研究を続けてこられた杉義弘先生と、ナノマテリアルをキーワードとする多彩な研究で世界をリードしておられる相田卓三先生を招聘しております。

多方面から注目を集めている多孔質材料の最前線の研究成果を報告する場として、例年充実した研究発表と活発な討論がなされています。皆様奮ってご参加ください。なお、今年は本会創設25周年にあたります。1日目に行われる懇親会は「ゼオライト学会創設25周年記念懇親会」となりますので、こちらにも是非ともご参加をお願いいたします。

主 催：ゼオライト学会

協 賛（順不同）：化学工学会，触媒学会，石油学会，日本イオン交換学会，日本エネルギー学会，日本化学会，日本吸着学会，日本セラミックス協会，日本地質学会，日本粘土学会，日本膜学会，有機合成化学協会

会 期：2008年11月26日（水）～11月27日（木）

会 場：タワーホール船堀（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1）交通・地下鉄都営新宿線船堀駅北口正面  
会場までの地図やアクセス手段について詳細は<http://www.towerhall.jp/>をご覧ください。

特別講演（11月26日16:10～）：

杉 義弘教授（岐阜大学）

「ゼオライトの形状選択性－多環芳香族炭化水素のアルキル化を例として－」

相田卓三教授（東京大学）

「分子プログラミングによるソフトナノマテリアルの設計と機能」

発表形式：PCによるプロジェクター発表のみ。

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

予稿原稿締切：11月5日（水）（9月中旬に執筆要領をお送りします。） 送付先：zeolite@cc.tuat.ac.jp

登録費：会員（主催・協賛学協会の個人会員，およびゼオライト学会団体会員の法人に所属の方を含む）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（ゼオライト学会創設25周年記念懇親会）：11月26日（水）講演終了後，同館内にて。参加費 5,000円（学生 3,000円）の予定。

問合先：窪田好浩（横浜国立大学大学院工学研究院）

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

プログラム  
第一日目 11月26日 (水)

午前の部

A会場		B会場	C会場
(9:20～) A1総 液晶テンプレート法によるメソポーラス金属の構造・組成・形態の精密制御 (物材機構 <sup>A</sup> ・早大理工 <sup>B</sup> ) ○山内悠輔 <sup>A</sup> ・高井あずさ <sup>B</sup> ・利根川明夫 <sup>B</sup> ・黒田一幸 <sup>B</sup>	(9:20～) B1総 ゼオライトおよびメソポーラスシリカ担持貴金属触媒による水素化脱硫反応 (室蘭工大) ○神田康晴・小林隆夫・上道芳夫・杉岡正敏	(9:20～) 座長 (秋田大工資源) 小笠原正剛	(9:20～) 座長 (防衛大応化) 西宏二 C1総 Zeoliticな性質を有するトリスエチレンジアミンコバルト (III) 塩化物結晶の気体吸着挙動と吸着分子の物理化学的性質に関する研究 (阪大理工・阪大博物館) ○上田貴洋
A2 有機鏝型法による規則性メソポーラスカーボンの合成 (阪大基礎工) ○金 津・Fidelis Simanjuntak・西山憲和・江頭靖幸・上山惟一	B2 シクロヘキサンの過酸化水素酸化活性に対するTi-MFIの外表面の影響 (早大理工 <sup>A</sup> ・早大理工総研 <sup>B</sup> ) 松方正彦 <sup>AB</sup> ・○中嶋敬明 <sup>A</sup> ・関根 泰 <sup>AB</sup> ・菊地英一 <sup>AB</sup>	B3 Y型ゼオライト骨格構造へのチタン導入とその触媒性能 (広大院工) ○真鍋拓也・近江靖則・佐野庸治	C2 モルデナイトに吸着したトリメチルホスフィンオキシドの固体NMR測定 (産総研) ○林 繁信
A3 規則性多孔体カーボンの合成と電気化学特性評価 (横国大院工) ○及川皓司・稲垣怜史・窪田好浩			C3 フォーゼサイト型ゼオライトに吸着した水とフタル酸ジエチルの固体NMR (横浜市大理工 <sup>A</sup> ・横浜市大理工 <sup>B</sup> ・東電大工 <sup>C</sup> ) ○森田智博 <sup>A</sup> ・本多 尚 <sup>AB</sup> ・薬師洋三 <sup>B</sup> ・石丸臣 <sup>C</sup>

休憩 (10分)



A会場	B会場	C会場
<p>(10:40～) 座長 (阪大院基工) 西山憲和</p> <p>A4 メソポーラスリン酸カルシウムの合成と吸着特性 (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>A5 アニオン性界面活性剤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>) ○岩田昌也<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>A6 グリーン水素製造残渣からのMCM-41およびzeolite <math>\beta</math> の合成 (早大理工) ○安井万奈・永見庸平・平杜 由夏・本郷照久・山崎淳司</p> <p>A7 Ca系ゼオライトの水熱合成 (成蹊大) ○清水辰吾・浦崎浩平・里川重夫</p>	<p>(10:40～) 座長 (室蘭工大) 神田康晴</p> <p>B4 エマルジョン法によるTS-1の微粒子化 (東工大資源研) ○渡邊涼子・横井俊之・辰巳 敬</p> <p>B5 Ti-MCM-68の酸化活性性及びす疎水化処理の影響 (横国大院工) ○山田 拓・稲垣怜史・窪田 好浩</p> <p>B6 スルホ基固定化メソポーラスシリカを触媒とするシクロヘキセンの酸化反応 (横国大院工) ○受川智子・小野敦史・稲垣 怜史・窪田好浩</p> <p>B7 層状化合物から合成したNb系メソ多孔体の液相酸化触媒活性 (秋田大工資源) ○天本優作・齊藤健太郎・堀内宏佑・小笠原正剛・加藤純雄・中田真一</p>	<p>(10:40～) 座長 (産総研) 池田卓史</p> <p>C4 QCMを用いた金属錯体内包ゼオライトの揮発性分子に対する吸着特性の観測 (名工大院工) ○澤木 琢・大畑 奈弓・猪股 智彦・舩橋靖博・小澤智宏・増田秀樹</p> <p>C5 アルカリ金属イオン交換X型ゼオライトにおけるナフタレンの吸着状態 (防衛大応化) 近藤永樹・水津 良・○西 宏二・神谷奈津美・横森慶信</p> <p>C6 多孔性有機金属錯体へのエネルギー気体吸着 (豊橋技科大工) ○松本明彦・伊藤武志</p> <p>C7 昇温脱離法によるNaゼオライト上のベンゼンとトルエンの吸着量と吸着熱の解析 (鳥取大院工) ○谷口文彦・鈴木克生・吉本 亮介・片田直伸・奥村 和・丹羽 幹</p>

午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(13:00～) 座長 (産総研) 遠藤 明  <b>A8</b> クリアー溶液からの合成過程における反応          中間体に関する研究          (静岡理工科大<sup>A</sup>・富士化学<sup>B</sup>) ○山崎誠志<sup>A</sup>・          西野英哉<sup>B</sup>・磯部 弘<sup>B</sup></p> <p><b>A9</b> OSDA-free モルデナイト及びフェリエライ          トの結晶化機構          (東大院工) ○磯部元洋・板橋慶治・下嶋          敦・大久保達也</p> <p><b>A10</b> 宇宙を利用したゼオライト生成機構解明研          究          (JAXA<sup>A</sup>・東大院<sup>B</sup>・広大院<sup>C</sup>・成和化成<sup>D</sup>・          東理大<sup>E</sup>・東北大多元研<sup>F</sup>) ○夏井坂 誠<sup>A</sup>・          大久保達也<sup>B</sup>・佐野庸治<sup>C</sup>・岩崎 晃<sup>B</sup>・坂本          一民<sup>D,E</sup>・松本邦裕<sup>A</sup>・藪 浩<sup>F</sup></p>	<p>(13:00～) 座長 (東工大資源研) 横井俊之  <b>B8</b> パラキシレン選択的合成のためのシリカ蒸          着ZSM-5触媒：調製条件の影響          (鳥取大院工) ○富永健之介・高橋慶・後藤          雅弘・丸岡悟史・片田直伸・丹羽 幹</p> <p><b>B9</b> Silicalite-1 のアルカリ処理による気相ベック          マン転位反応に対する活性の発現          (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>AB</sup>・          ○伊藤貴廣<sup>A</sup>・高田光子<sup>A</sup>・関根 泰<sup>AB</sup>・菊地          英一<sup>AB</sup></p> <p><b>B10</b> ゼオライト結晶構造の酸強度への影響          (鳥取大院工) ○片田直伸・鈴木克生・野田          敬之・丹羽 幹</p>	<p>(13:00～) 座長 (豊橋技科大工) 松本明彦  <b>C8</b> X線単結晶法による1-ブテンのsilicalite-1への          吸着過程の検討          (防衛大応化) ○清野慎太郎・矢野 翠・神谷          奈津美・西 宏二・横森慶信</p> <p><b>C9</b> X線単結晶法によるベンゼンのsilicalite-1へ          の吸着過程の検討          (防衛大応化) ○工藤智和・神谷奈津美・西          宏二・横森慶信</p> <p><b>C10</b> ガス吸着によるMFIゼオライトの相転移現          象          (日本ベル<sup>A</sup>・理研<sup>B</sup>・JASRI<sup>C</sup>) ○仲井          和之<sup>AB</sup>・白曼雅子<sup>A</sup>・金 延恩<sup>C</sup>・吉田将之<sup>A</sup>・          千田洋介<sup>A</sup>・加藤健一<sup>B</sup>・直野博光<sup>A</sup></p>
休憩 (10分)		

A会場	B会場	C会場
<p>(14:10～) 座長 (成蹊大理工) 里川重夫 A11 ゼオライト転換法によるLEVゼオライトの合成とそのエタノール転化性能 (広大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○井上貴之<sup>A</sup>・板倉正也<sup>A</sup>・近江靖則<sup>A</sup>・高橋厚<sup>B</sup>・藤谷忠博<sup>B</sup>・佐野庸治<sup>A</sup></p> <p>A12 小細孔ゼオライトRUB-13の合成条件の検討 (東工大資源研) ○吉岡真人・横井俊之・辰巳敬</p> <p>A13 ドライゲルコンバージョン法によるSAPO-34ナノ粒子の合成 (阪大基礎工) ○広田雄一朗・村田賢史・西山憲和・江頭清幸・上山惟一</p>	<p>(14:10～) 座長 (横国大院工) 稲垣怜史 B11 アルカリ金属含有無機有機複合体の合成とその固体塩基特性 (秋田大工資源) ○小笠原正剛・佐々木一樹・天本優作・加藤純雄・中田真一</p> <p>B12 含水ニオブ酸メソ多孔体の合成と酸触媒特性 (東工大応セラ研<sup>A</sup>・東工大資源研<sup>B</sup>・KAST<sup>C</sup>) ○福井剛史<sup>A</sup>・中島清隆<sup>A</sup>・加藤英樹<sup>A</sup>・野村淳子<sup>B</sup>・原亨和<sup>AC</sup></p> <p>B13 SBA-15担持硫酸化ジルコニアの調製とトルエンのベンジル化に対する触媒特性 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>AB</sup>・○茅沼雄介<sup>A</sup>・森飛洋<sup>A</sup>・関根泰<sup>AB</sup>・菊地英一<sup>AB</sup></p>	<p>(14:10～) 座長 (静岡理工科大) 山崎誠志 C11 低加速電圧FE-SEMによるメソポーラスシリカの表面構造観察 (産総研<sup>A</sup>・広大院工<sup>B</sup>) ○遠藤明<sup>A</sup>・稲木由紀<sup>A</sup>・魯保旺<sup>A</sup>・山田満彦<sup>A</sup>・大森隆夫<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>B</sup></p> <p>C12 加熱処理によるL型ゼオライト中のカチオン挙動の変化 (豊橋技科大) 沢目一元・○大串達夫</p> <p>C13 千葉県南房総市から見出されたMTN型構造を持つ未知鉱物について (東北大院理<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>・東北大総学博<sup>C</sup>) ○門馬綱一<sup>A</sup>・池田卓史<sup>B</sup>・長瀬敏郎<sup>C</sup>・工藤康弘<sup>A</sup></p>
(15:20～) 総会	休憩 (10分)	
<p>(16:10～) 座長 (横国大院工) 窪田好浩 特別講演1 ゼオライトの形状選択性－多環芳香族炭化水素のアルキル化を例として－ (岐阜大工) 杉義弘</p>	休憩 (10分)	
(17:30～) 座長 (東工大資源研) 辰巳敬	休憩 (5分)	
特別講演2	分子プログラミングによるソフトナノマテリアルの設計と機能 (東大院工) 相田卓三	
(18:30～) 懇親会		

第二日目 11月27日 (木)			
午前の部			
A会場	B会場	C会場	
(9:20～) 座長 (東工大院工) 望月 大 A14 ヒュームドシリカを用いた単分散MFI型ゼオライトナノクリスタル合成 (北大院工) ○岩貝和幸・多湖輝興・増田隆夫  A15 二種の構造規定剤の混合によるシリカライト-1粒子の形態制御 (東大院工) ○鈴木 優貴・Watcharop Chaikitissilp・板橋慶治・下嶋 敦・大久保達也  A16 ナノサイズシリカライト-1の新規合成法の開発 (東工大資源研) ○渡邊亮太・横井俊之・辰巳 敬	(9:20～) 座長 (東工大資源研) 野村 淳子 B14 ゼオライトとナノ酸化物複合体の触媒作用 (1) 接触分解における複合効果 (北九大国環工) ○西村 勲・芳野真実・早川由起・坂下幸司・浅岡佐知夫  B15 ゼオライトとナノ酸化物複合体の触媒作用 (2) 水素化分解, 異性化における複合効果 (北九大国環工) ○芳野真実・西村 勲・早川由起・坂下幸司・浅岡佐知夫  B16 ゼオライトとナノ酸化物複合体の触媒作用 (3) 脱水素, 環化における複合効果 (北九大国環工) ○早川由起・芳野真実・西村 勲・坂下幸司・浅岡佐知夫	(9:20～) 座長 (広大院工) 近江靖則 C14 ポスト処理によるゼオライト前駆体YNU-2Pの骨格構造の安定化 (横国大院工 <sup>A</sup> ・東工大資源研 <sup>B</sup> ) ○稲垣 怜史 <sup>A</sup> ・辰巳 敬 <sup>B</sup> ・窪田好浩 <sup>A</sup>  C15 長鎖アルカン酸と長鎖アルコールの混合ミセルを用いた層状アミノシリケートの合成と応用 (横国大院工) ○中嶋ひとみ・吉武英昭  C16 重鉛-1,3,5-ベンゼントリホスホネート層状化合物の構造と反応性 (東農工大院工) ○川和佳奈子・畑澤晴菜・松嶋雄太・前田和之	
休憩 (10分)			

A会場	B会場	C会場
<p>(10:30～) 座長 (北大院工) 多湖輝興  <b>A17</b> Al分布の均一なNa-ZSM-5巨大結晶の合成  (防衛大応化) 君島弘明・中西亮太・神谷奈津美・西宏二・横森慶信</p>	<p>(10:30～) 座長 (豊田中研) 後藤康友  <b>B17</b> 総 光エネルギーを操るゼオライトホスト  ー 細孔内希土類イオンの発光と光増感  (東大院工<sup>A</sup>・阪大院工<sup>B</sup>・東大院工<sup>C</sup>)  ○和田雄二<sup>AB</sup>・望月 大<sup>A</sup>・塚原保徳<sup>B</sup>・大久保達也<sup>C</sup></p>	<p>(10:30～) 座長 (東農工大院工) 前田和之  <b>C17</b> 結晶性層状ケイ酸塩 (K-LDS) の合成と特長, 機能化に向けて  (岐阜大工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○小村賢一<sup>A</sup>・上中麻奈未<sup>A</sup>・池田卓史<sup>B</sup>・杉義弘<sup>A</sup></p>
<p><b>A18</b> トリプロピルベンジルアンモニウムイオンを構造規定剤として用いたZSM-5単結晶の合成  (防衛大応化) ○神谷奈津美・後藤聡一郎・西宏二・横森慶信</p>	<p><b>B18</b> フッ素含有アルコキシドを用いた疎水的ゼオライトの創製と酸化チタン光触媒担体への応用  (阪大院工) 桑原泰隆・其田穰次・亀川 孝・森 浩亮・山下弘巳</p>	<p><b>C18</b> 粉末X線構造解析による低次元シリケート内の水素結合の観察  (産総研<sup>A</sup>・岐阜大<sup>B</sup>・日大工<sup>C</sup>) ○池田卓史<sup>A</sup>・小村賢一<sup>B</sup>・川合彰子<sup>A</sup>・清住嘉道<sup>A</sup>・西出利一<sup>C</sup>・杉義弘<sup>B</sup>・水上富士夫<sup>A</sup></p>
<p><b>A19</b> 非イオン性界面活性剤のアルコキシシリル誘導体を用いたメソ孔を有するMFI型ゼオライトの合成  (東大院工) ○下嶋 敦・平原悠智・大久保達也</p>	<p><b>B19</b> 結晶質の隔壁を有するメソポーラスチタニアの合成と光触媒活性  (早大理工) ○本郷照久・山崎淳司</p>	<p><b>C19</b> <math>\text{AlPO}_4\cdot 5</math>のHF未添加合成環境における高収率化・高品質化・結晶サイズ増大化  (産総研) ○小平哲也・池田卓史</p>
<p><b>A20</b> トポタケティック反応による中空ピュアリカソナーダライトの合成  (東大院工) ○茂木 堯彦・Watcharop Chaikititilp・下嶋 敦・大久保達也</p>	<p><b>B20</b> チタニア薄膜へのマクロ孔の導入と光触媒特性  (産総研<sup>A</sup>・福工大<sup>B</sup>) ○木村 辰雄<sup>A</sup>・宮元展義<sup>B</sup>・孟 祥孝<sup>A</sup>・大司達樹<sup>A</sup>・加藤一実<sup>A</sup></p>	<p><b>C20</b> <math>\text{AlPO}_4\cdot \text{NS}</math>の高温加熱に伴う構造変化と物性  (産総研) ○池田卓史・小平哲也</p>



## 午後の部

午後の部			
A会場		B会場	C会場
<p>(13:00～) 座長 (東大生研) 小倉 賢 A21総 均一な粒子構造を有する中空メソポーラスシリカの合成 (花王素材開発研究所<sup>A</sup>・京工繊大工芸<sup>B</sup>) ○矢野聡宏<sup>A</sup>・澤田拓也<sup>A</sup>・一色俊之<sup>B</sup></p>		<p>(13:00～) 座長 (産総研) 木村辰雄 B21総 メソポーラス有機シリカの光捕集アンテナ機能 (豊田中研<sup>A</sup>・JST/CREST<sup>B</sup>・豊田理研<sup>C</sup>) 大谷修<sup>A</sup>・竹田 浩之<sup>A,B</sup>・後藤康友<sup>A,B</sup>・岡本健太郎<sup>A</sup>・猪飼正道<sup>A,B</sup>・大橋雅卓<sup>A,B</sup>・山中健一<sup>A,B</sup>・谷 孝夫<sup>A,B</sup>・岡田 正<sup>B,C</sup>・○稲垣伸二<sup>AB</sup></p>	<p>(13:00～) 座長 (長岡技科大工) 姫野修司 C21 ナノ構造制御された基板を用いたメソチャネルの配向制御 (物材機構) ○山内悠輔</p>
<p>A22 メソポーラスシリカナノ粒子の合成と機能化 (東工大資源研) ○唐牛拓己・太田誠吾・渡邊亮太・横井俊之・野村淳子・辰巳 敬</p>		<p>B22 シリカナノ空間に導入したカルボニル基を有する有機分子の光物性 (東工大院工<sup>A</sup>・阪大院工<sup>B</sup>) ○望月 大<sup>A</sup>・塚原保徳<sup>B</sup>・山内智史<sup>B</sup>・和田雄二<sup>AB</sup></p>	<p>C22 疎水性有機分子の添加による水熱条件下でのメソポーラスシリカ薄膜の構造制御 (東大院工) ○福岡 歩・下嶋 敦・大久保達也</p>
<p>A23 三次元ナノ細孔を有する金属酸化物の調製 (東工大資源研) ○太田誠吾・渡邊亮太・横井俊之・野村淳子・辰巳 敬</p>		<p>B23 ゼオライト巨大結晶への導電性ポリマーの複合化 (鳥根県産技セ) ○田島政弘・塩村隆信</p>	<p>C23 粘土固相変換によるゼオライトコート処理とその特性評価 (産総研) ○長瀬多加子・清住嘉道・池田卓史・長谷川泰久・水上富士夫</p>
<p>A24 アニオン性ジェミニ界面活性剤を用いたメソポーラスシリカの物理化学特性 (横国大院工<sup>A</sup>・東工大資源研<sup>B</sup>) ○藤田恭平<sup>A</sup>・横井俊之<sup>B</sup>・辰巳 敬<sup>B</sup>・稲垣伶史<sup>A</sup>・窪田好浩<sup>A</sup></p>		<p>B24 メソポーラスシリカ細孔内のイオン移動現象の研究 (東大<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○巽 直也<sup>A</sup>・城野克広<sup>B</sup>・高橋飛鳥<sup>A</sup>・大宮司啓文<sup>A</sup>・遠藤明<sup>B</sup>・片岡 祥</p>	<p>C24 高温CVDによるMFI膜の後処理法の検討 (芝浦工大) ○野村幹弘・吉良雅彦・森聡子</p>
休憩 (10分)			

休憩 (10分)

A会場	B会場	C会場
<p>(14:40～) 座長 (東工大応セラ研) 中島清隆</p> <p><b>A25</b> 有機シリカ結晶の合成と縮合による有機基の配向変化 (豊田中研<sup>A</sup>・奈良高専<sup>B</sup>・JST/CREST<sup>C</sup>) ○後藤康友<sup>AC</sup>・大橋雅卓<sup>AC</sup>・溝下倫大<sup>AC</sup>・大砂 哲<sup>AC</sup>・須田雅彦<sup>B</sup>・田中夏子<sup>B</sup>・谷孝夫<sup>AC</sup>・嶋田豊司<sup>BC</sup>・稲垣伸二<sup>AC</sup></p> <p><b>A26</b> プレート状メソポーラスシリカの合成と特性評価 (産総研) ○小菅勝典・西村 聡・菊川伸行</p>	<p>(14:40～) 座長 (岐阜大工) 小村賢一</p> <p><b>B25総</b> 有機ケイ素および有機ホウ素化合物を用いたゼオライト細孔の開閉制御 (産総研<sup>A</sup>・大工大<sup>B</sup>) ○藤原正浩<sup>A</sup>・北林剛<sup>B</sup>・塩川久美<sup>A</sup>・森内隆代<sup>B</sup></p> <p><b>B26</b> メソポーラスシリカナノ粒子を利用した2種類のゲラスト種の担持 (早大理工<sup>A</sup>・物材機構<sup>B</sup>) ○浦田千尋<sup>A</sup>・山内悠輔<sup>B</sup>・青山祐子<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>A</sup></p> <p><b>B27</b> メソポーラスシリカ固定化グルタミナーゼを用いたテアニン合成 (マイクロ科学プロセス技術研究組合<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○横山卓司<sup>A</sup>・北畑幸一<sup>A</sup>・松浦俊一<sup>B</sup>・石井 亮<sup>B</sup>・伊藤徹二<sup>B</sup>・角田達朗<sup>B</sup>・濱川 聡<sup>B</sup>・南部宏暢<sup>A</sup>・水上富士夫<sup>B</sup></p>	<p>(14:40～) 座長 (芝浦工大) 野村幹弘</p> <p><b>C25</b> エステル化反応に用いたPHI膜の劣化機構 (産総研<sup>A</sup>・日大工<sup>B</sup>) ○清住嘉道<sup>A</sup>・根本雄太<sup>B</sup>・西出利一<sup>B</sup>・井上朋也<sup>A</sup>・長瀬多加子<sup>A</sup>・長谷川泰久<sup>A</sup></p> <p><b>C26</b> 親水性シリカナノクリスタル積層膜による水/有機物質混合物からの選択脱水 (北大理工) ○橋本龍馬・市川龍也・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫</p> <p><b>C27</b> 高温・高圧下におけるDDR型ゼオライト膜の気体透過性能の把握 (長岡技科大) 姫野修司・堀 正樹・○岩元達也</p> <p><b>C28</b> ZSM-5膜を用いた水/酢酸混合物の蒸気分離 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 澤村健一<sup>A</sup>・○大小原慎太郎<sup>A</sup>・古畑泰介<sup>A</sup>・関根 泰<sup>AB</sup>・菊地英一<sup>AB</sup>・松方正彦<sup>AB</sup></p>
<p><b>A27</b> ベンゼン環をコアとする構造規定剤を用いたシリカ多孔体の合成 (東大院工) ○深澤有紀・平原悠智・下嶋 敦・大久保達也</p> <p><b>A28</b> シロキサン含有ブロックコポリマーのミクロ相分離を用いたメソ構造体の形成 (早大理工<sup>A</sup>・東大院工<sup>B</sup>・早大材研<sup>C</sup>) ○小野倫太郎<sup>A</sup>・松田由紀<sup>A</sup>・望月 大<sup>B</sup>・黒田一幸<sup>AC</sup></p> <p><b>A29</b> D4Rオリゴマーをコアとしたビルディングユニットの分子設計 (早大理工<sup>A</sup>・早大材研<sup>B</sup>・東大院工<sup>C</sup>) ○河原一文<sup>A</sup>・萩原快朗<sup>A</sup>・下嶋 敦<sup>C</sup>・黒田一幸<sup>AB</sup></p>		

## お知らせ

**First Circular**  
**International Symposium on Zeolites and**  
**Microporous Crystals 2009**  
**(ZMPC2009)**  
**August 3-7, 2009, Tokyo, Japan**  
**Organized by Japan Association of Zeolite**

**Invitation**

**The Organizing Committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2009).**

It will take place during Aug. 3-7, 2009 at Waseda, Tokyo, Japan. The Japan Association of Zeolite (JAZ) has organized a series of symposia as CMPC (Chemistry of Microporous Crystals) 1990 (Tokyo), ZMPC 1993 (Nagoya), ZMPC 1997 (Tokyo), ZMPC 2000 (Sendai), and ZMPC 2006 (Yonago). The past symposia have earned a good reputation as a series of international symposia on zeolites and microporous crystals.

**Scope**

The symposium aims at promoting the fundamental and applied studies on microporous, mesoporous, and layered materials. The major topics of the symposium will be:

1. Mineralogy and Crystallography
2. Synthesis
3. Post-synthetic Treatment
4. Characterization
5. Ion Exchange
6. Catalysis
7. Adsorption and Diffusion
8. Membranes and Films

9. Computational Chemistry
10. Layered Materials
11. New Porous Materials
12. Novel Applications
13. Industrial Applications

**Scientific Program**

The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations.

**Plenary Lectures**

- Gion Calzaferri (University of Bern)  
 Susumu Kitagawa (Kyoto University)  
 Alexandra Navrotsky (University of California, Davis)  
 Miki Niwa (Tottori University)  
 Clément Sanchez (Pierre and Marie Curie University)  
 Rutger A. van Santen  
 (Eindhoven University of Technology)  
 Stacey I. Zones  
 (Chevron Energy and Technology Company)

**Proceedings**

The proceedings of the symposium will be published after a scientific review as a special issue of Microporous and Mesoporous Materials including the lectures (plenary and keynote) and the oral papers, which is under consideration.

**Registration**

The registration fee is to be announced on the web in Nov., 2008.

**Key Dates**

- Nov. 30, 2008** Deadline for extended abstracts  
**Feb. 28, 2009** Notice of paper acceptance  
**Apr. 30, 2009** Deadline for early registration  
**Aug. 1-2, 2009** Pre-symposium near Mt. Fuji  
**Aug. 3-7, 2009** ZMPC2009  
**Aug. 8-9, 2009** Post-symposium in Hokkaido

**Correspondence**

E-mail: zmpc2009@list.waseda.jp  
 Prof. Tatsuya Okubo  
 Secretary, ZMPC2009  
 Department of Chemical System Engineering  
 The University of Tokyo  
 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan  
 Fax: +81-3-5800-3806

**Organizing Committee**

**Chair:** Kazuyuki Kuroda (Waseda Univ.)  
**Vice Chair:** Jun Fuchigami (JGC Catalysts & Chemicals Ltd.)  
**Secretary:** Tatsuya Okubo (Univ. of Tokyo)  
**Treasurer:** Atsushi Fukuoka (Hokkaido Univ.)  
**Program & Publications:** Masahiko Matsukata (Waseda Univ.), Yoshihiro Kubota (Yokohama National Univ.), Norikazu Nishiyama (Osaka Univ.)

**研究報告:**

銅イオンをプローブとして利用したMCM-41表面の酸特異性の解析 (岡山大・東工大) 黒田泰重・森俊謙・橘高茂治・岩本正和  
 メソポーラスマグネシアの調製とその塩基触媒特性 (東大) 青木裕人, 關祐威, 増井洋一, 尾中篤  
 $\alpha$ -メチルスチレン二量化反応に対するシリカナノ多孔体触媒の活性点構造 (東工大) 石谷暖郎・山村泰三・伊東祐志・岩本正和

**参加費:** 無料 (講演会)

参加ご希望, お問い合わせは連絡先 (所属, 住所, TEL, FAX, E-mail) を明記のうえ, 下記までご連絡ください。講演会終了後, 簡単な懇親会 (有料) を予定しております。

**連絡先:** 〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1

広島大学工学部応用化学講座 犬丸 啓

E-mail: inumaru@hiroshima-u.ac.jp

TEL. 082-424-7741, FAX. 082-424-5494

**第3回ナノ空間触媒フォーラム**

**主 催:** 学術創成研究「規則性無機ナノ空間化学」  
**共 催:** 触媒学会規則性多孔体研究会、広島大学無機多孔体プロジェクト研究センター  
**協 賛:** ゼオライト学会ほか  
**会 期:** 2008年10月10日 (金) 13:00 ~  
**会 場:** 広島大学 (東広島キャンパス) 工学部117講義室 (東広島市鏡山1-4-1) [交通] JR山陽本線西条駅よりバスで20分 (大学会館前下車)。山陽新幹線東広島駅よりタクシーで15分 (約2,000円)。交通の詳細は<http://www.hiroshima-u.ac.jp>をご覧ください。

**招待講演:**

シングルサイト光触媒を利用する機能界面の設計 (阪大) 山下弘巳  
 メソポーラス物質による触媒協奏機能 (北大) 福岡 淳  
 ベータゼオライトの酸性質に関する検討 (宇部興産) 後口 隆

**膜学実験法「人工膜編」講習会**

**主 催:** 日本膜学会  
**共 催:** 先端膜工学研究推進機構  
**協 賛:** ゼオライト学会ほか  
**会 期:** 2008年10月23日 (木), 24日 (金)  
**会 場:** 東京理科大学森戸記念館 (新宿区神楽坂4-2-2)

**プログラム:**

10月23日 (木)

「気体透過膜と浸透気化膜の評価法」永井一清  
 「無機膜の調製法と膜構造 (ミクロ孔) の評価法」都留稔了

「高分子膜の調整法」松山秀人

10月24日 (金)

「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

「精密ろ過膜の評価法および膜構造 (マクロ孔) の評価法」久保田 昇

「気体膜透過の分子シミュレーションの基礎」高羽洋充

「パソコンを用いた気体膜透過の分子シミュレーションの実習」高羽洋充

参加費：(テキスト代含む)

日本膜学会会員・協賛団体会員 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：本講習会のテキストは、CDで配布いたします。また、会場にて分子シミュレーションの実習を行います。各自、ノートパソコン(Windows, CDドライブ付)をご持参ください。なお、初めての方でもその場で分子シミュレーションソフトが操作できるように、実習アシスタントがサポートする予定です。

申込方法：日本膜学会事務局まで、名前・所属・連絡先・会員・非会員・学生の別を記載してメールでお申し込みください。協賛学協会告知をご覧の方はその旨お書きください。請求書必要の有無と送付先(申込人と住所が異なる場合)もお知らせください。

送金方法：

【郵便振替】

日本膜学会膜編集委員会 00100-2-46574

【銀行振込】

みずほ銀行 本郷支店 普通口座 0961801

お申し込みの方には振込手数料事務局負担の郵便振替票をお送りいたします。銀行振込の場合はお手数ですが、振込手数料のご負担をお願い申し上げます。

申込・問合せ先：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

Email: membrane@mua.biglobe.ne.jp

## 第22回日本吸着学会研究発表会

主催：日本吸着学会

協賛：ゼオライト学会ほか

会期：2008年10月24日(金), 25日(土)

会場：九州大学筑紫キャンパス(〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1) キャンパス情報は、<http://www.tj.kyushu-u.ac.jp/> をご覧下さい。

ホームページ：[http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab\\_04/jsad2008/index.html](http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_04/jsad2008/index.html)

参加登録費：学会会員(官, 学) 8,000円, (産) 10,000円, (学生) 4,000円/非会員(官, 学) 10,000円, (産) 12,000円, (学生) 4,000円

但し、予約(9/26メ)申込者は2,000円割引。参加登録費には要旨集代も含みます。

要旨集のみ購入の場合 3,000円

懇親会：10月24日(金)九州大学筑紫キャンパスビスタホール

懇親会費：一般 7,000円, 学生 5,000円。ただし、予約(9/26メ)申込者は1,000円割引。

参加予約申込：e-mailまたはFaxで①氏名, ②所属(勤務先・学校名等, 郵便番号, 所在地, Tel, Fax, e-mail), ③懇親会の参加, 不参加を記入し、下記宛にお申し込みください。同時に、参加費、懇親会費共に下記にお振込にてお支払い下さい。

【銀行振込】福岡銀行/長崎支店/口座番号・817662/名義・日本吸着学会

参加予約締切：2008年9月26日(金)(必着)

実行委員会：〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1, 九州大学大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門 寺岡靖剛

E-mail: teraoka@mm.kyushu-u.ac.jp

TEL. 092-583-7526, FAX. 092-583-8853

申込・連絡先：〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1, 九州大学大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門 草場 一

E-mail: jsad2008@mm.kyushu-u.ac.jp

TEL. 092-583-7527, FAX. 092-583-8853



## 膜シンポジウム2008

主 催：日本膜学会

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2008 年11月14日（金）、15日（土）

会 場：大阪大学基礎工学部国際棟Σホール，〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3（豊中キャンパス）

<http://www.osaka-u.ac.jp/jp/accessmap.html>

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（金）18時30分より大阪大学豊中キャンパス内レストランにて  
会費 5,000円（当日6,000円）

参加申込方法：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（金）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・問合せ：日本膜学会事務局膜シンポジウム2008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)

---

日本真空協会関西支部実用技術セミナー  
（第6回関西支部セミナー，第1回関西支部特別企画）  
表面処理・熱処理の最新実用技術

主 催：日本真空協会関西支部

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2008 年12月17日（水）13:00～17:00

会 場：（株）島津製作所 関西支社（JR大阪駅，阪

急梅田駅よりすぐ）〒530-0012 大阪市北区芝田1丁目1-4 阪急ターミナルビル14階，TEL. 06-6373-6522，FAX. 06-6373-6524

プログラム：

13:00～13:10 支部長挨拶

13:10～14:00 【基調講演】

表面処理・熱処理と真空技術（（株）アルバック産業機器事業部 東日本営業部 部長）中塚 篤氏

14:00～14:40

最新のPVDコーティング技術／DLC膜及び多元系窒化物膜の特性と適用例（（株）神戸製鋼所 機械エンジニアリングカンパニー 産業機械本部 高機能商品部技術室 次長）赤理孝一郎氏

14:40～15:20

c-BN 薄膜の特徴と切削加工への応用（神港精機（株）装置事業部 真空装置技術部 開発課）野間 正男氏

15:20～15:40 休憩

15:40～16:20

高速度鋼の真空熱処理（清水電設工業（株）開発室）天野友子氏

16:20～17:00

ホットガスを利用した浸炭マルクエンチ処理について（（株）谷口金属熱処理工業所 開発部 部長）浜辺晃弘氏

参加定員：60名

参加費：日本真空協会会員 5,000円，非会員 8,000円，学生 1,000円

（資料代含む。当日受付にてお支払いください）

申込方法：① 氏名，② 勤務先，所属，③ 住所，TEL，FAX，電子メールアドレス，を明記して郵便，FAXまたは電子メールで下記までお申し込みください。

申込締切：2008 年12月9日（火）

申込先：〒674-0071 明石市魚住町金ヶ崎西大池179番地1，三菱マテリアル（株）明石製作所 材料技術部，山田 保之

TEL. 078-936-7405，FAX. 078-936-1497

E-mail: [yayamada@mmc.co.jp](mailto:yayamada@mmc.co.jp)

URL: <http://www.soc.nii.ac.jp/vsaj/>

**14th International Clay Conference****Castellaneta M., Italy****June 14-20, 2009****"Micro et Nano : Scientiae Mare Magnum"**

The Associazione Italiana per lo Studio delle Argille (AISA), on behalf of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), is pleased to invite you to the 14th International Clay Conference. The theme of the Conference, Micro et Nano: Scientiae Mare Magnum, provides a unique opportunity for mineralogists, soil scientists, physicists, geochemists, engineers, chemists and for many other specialists to share ideas and knowledge on the boundless world of micro and nanoparticles:

The Mare Magnum of the Sciences!

**Dates to Remember****Dec. 31, 2008:** Abstract submittal deadline**Mar. 2009:** Abstract acceptance**Mar. 31, 2009:** Field trip deadline**Apr. 30, 2009:** Registration fee deadline for the inclusion of abstracts in the Book of Abstracts and Programme**Contacts**

XIV International Clay Conference

IMAA - CNR

C. Santa Loia 85050 Tito Scalo (PZ) - Italy

TEL. +39.0971.427294

FAX. +39.0971.427295

E-mail: [secretariat@14icc.org](mailto:secretariat@14icc.org)URL: <http://www.14icc.org/index.html>**書籍頒布のお知らせ**

\* Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Revised Edition)

\* Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (Fifth Revised Edition)

の2冊につきセットで頒布いたします。10セット限定となります。

書籍代 5,000円

お申込は、下記事務局まで、(1) 書名「ACセット」、(2) 送付先郵便番号・住所、(3) 所属・部署、(4) ご氏名、(5) 電話番号をご記入の上、書面または電子メールにても受付いたしております。折り返し、現品と請求書をお送りいたします。見積書などご必要な方はお申込の際に記載願います。

ゼオライト会 事務局 〒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](mailto:sec@zeo-japan.com)

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成20年8月現在, 五十音順)

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

ゼオライト学会のHPを新サーバへ移動しました

<http://www.jaz-online.org/>

## 編集後記

大学の研究室の門戸を叩いてから10年来、ゼオライトの合成・触媒についての研究を続けてきております。その甲斐がありまして本誌編集委員にご指名いただきました。いざ本誌の編集に携わりますと、この分野の多様性に改めて驚かされたと同時に勉強不足を思い知らされた次第です。私自身も改めてゼオライトについて広い視野で勉強しながら、読者の皆様にも魅力ある情報をお伝えしていきたいと考えております。

最近、編集委員会の企画として「ゼオライトに関する疑問・要望のアンケート」を第23回ゼオライト研究発表会の折に実施いたしまして、会員の皆様の声を伺うことができました。そのなかで「ゼオライトを入手／調製するにはどうしたらよいか」という趣旨の質問がありまして、ゼオライトには興味があるのだが取り扱うには敷居が高いと感じられている方が多くおられるようです。このようなゼオライト初学者の皆様にも有用な情報の発信源として本誌が活かされるよう、皆様の声にお答えすべく、編集委員一同取り組んでおりますのでご期待ください。

(S. I.)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

## 委員長

佐野庸治 (広島大)

## Editor-in-Chief

Tsuneji Sano (*Hiroshima University, Higashi-Hiroshima*)

## 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*)

稲垣怜史 (横浜国大)

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

牛尾 賢 (日揮触媒化成)

Masaru Ushio (*JGC Catal. Chem. Ltd., Kawasaki*)

遠藤 明 (産総研)

Akira Endo (*AIST, Tsukuba*)

近江靖則 (広島大)

Yasunori Oumi (*Hiroshima University, Higashi-Hiroshima*)

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*)

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*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K.K., Tokyo*)

杉山和正 (東北大)

Kazumasa Sugiyama (*Tohoku University, Sendai*)

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.25, No.3 平成20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://www.jaz-online.org>

印 刷 有限会社 オフィス・ソフィエル