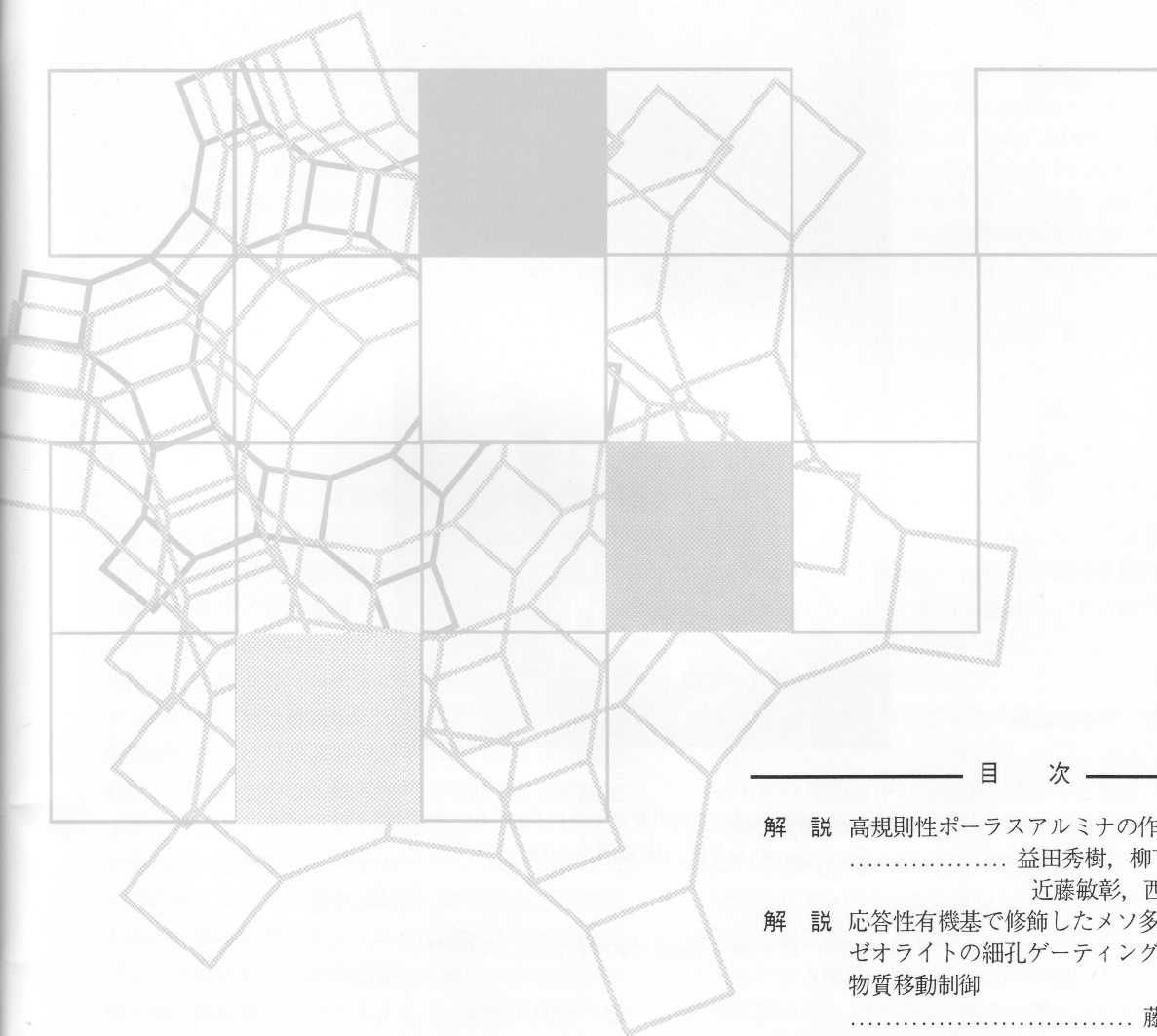


Vol.26  
No.2  
2009

# ゼオライト

## ZEORAITO (Zeolite)

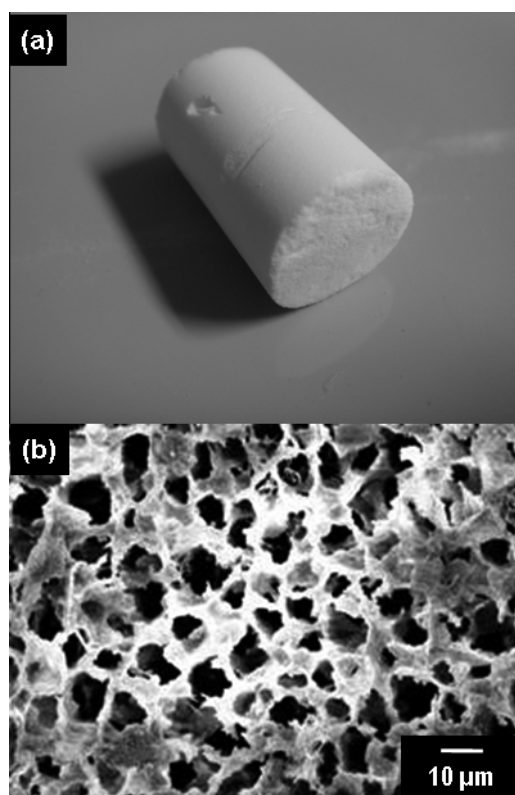


### 目 次

- 解 説 高規則性ポーラスアルミナの作製と機能化  
..... 益田秀樹, 柳下 崇,  
近藤敏彰, 西尾和之 ... 45
- 解 説 応答性有機基で修飾したメソ多孔体/  
ゼオライトの細孔ゲーティングと  
物質移動制御  
..... 藤原正浩 ... 51
- 解 説 氷晶テンプレート法による  
規則配列マクロ孔を有する  
ゼオライト粒子成型体の創製と特性解析  
..... 向井 紳 ... 59
- シリーズ そこが知りたい  
Verified Synthesis of Zeolitic Materials  
(Synthesis Commission of IZA) の紹介  
..... 稲垣怜史, 近江靖則 ... 65

ゼオライト学会  
Japan Association of Zeolite

アンケート集計結果報告 (72)  
お知らせ (73) 法人会員名簿 (83)



氷晶テンプレート法により作製したマクロ孔を有するゼオライト粒子成型体 ( $\phi 11 \times 20$ )  
(a) 全体像, (b) 断面SEM像

(写真提供：向井 紳 (北海道大学大学院工学研究科))

## 《 解 説 》

## 高規則性ポーラスアルミナの作製と機能化

益田秀樹<sup>\*,\*\*</sup>, 柳下 崇<sup>\*</sup>, 近藤敏彰<sup>\*\*</sup>, 西尾和之<sup>\*</sup><sup>\*</sup> 首都大学東京 都市環境学部, <sup>\*\*</sup> 神奈川科学技術アカデミー (KAST)

ナノポーラス構造材料の代表例の一つである陽極酸化ポーラスアルミナの作製と機能化について紹介を行う。Alを酸性電解液中で陽極酸化することにより表面に形成される陽極酸化ポーラスアルミナは、均一なサイズの細孔が膜面に垂直に配向した構造を有することから、様々なナノデバイスを作製するための素材として重要性を増している。陽極酸化ポーラスアルミナの幾何学構造は、陽極酸化条件により制御が可能であり、また、適切な条件で作製を行った場合には、細孔が広い範囲で理想配列した構造を得ることも可能である。本稿では、高規則性陽極酸化ポーラスアルミナの機能的な応用、とりわけ低コストに大量のナノ構造材料を形成可能なプロセスを中心に紹介を行う。

キーワード：陽極酸化ポーラスアルミナ、多孔質構造、ナノ構造、機能デバイス

## 1. はじめに

様々な機能デバイスを構築する上で、自己組織的に規則構造を形成する材料の利用は、効率的な作製を行う上で有用な手法とされている。自己組織化的に得られるナノ構造素材としては、ナノ微粒子、ナノチューブ構造をはじめとして様々なものが知られているが、種々のプロセスにもとづいて形成されるナノポーラス構造材料も、広く用いられているナノ構造材料の一つであるといえる。ナノポーラス構造材料の代表的なものにAlを酸性電解液中で陽極酸化することにより形成される陽極酸化ポーラスアルミナがある。陽極酸化ポーラスアルミナは、均一なサイズの細孔が膜面に垂直に配向した構造を有することから、様々なナノデバイスを作製するためのテンプレート材料としてその重要性を増しつつある。本稿では、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔配列の規則化と機能的な応用例について紹介を行なう。本稿で紹介を行う応用例のいくつかは、従来のプロセス

のように出発構造を使い捨てにするのではなく、繰り返し使用することで、高スループットにナノ構造を形成する手法が含まれている。このような手法にもとづけば、有用なナノ構造を効率的に形成可能なことから、今後、ナノ構造を形成する上で有用なアプローチになるものと期待される。

## 2. 陽極酸化にもとづくポーラス構造の形成と高規則化

Alを酸性電解液中で陽極酸化を行うと表面に多孔性の酸化皮膜、陽極酸化ポーラスアルミナが形成される<sup>1-4)</sup>。酸化皮膜の形成は、皮膜底部（バリア層とよばれる）で $\text{Al}^{3+}$ イオンと $\text{O}^{2-}$ イオンとが界面に加わった高電場により移動することにより進行するが、このとき同時に選択的な溶解が進行することで円筒形状のセルと呼ばれる構造が形成される。この様に形成された均一なサイズの円筒形状のセルが細密充填することで、陽極酸化ポーラスアルミナ独特なハニカム構造が形成される（図1）。

陽極酸化進行時に形成されるバリア層の厚さは、陽極酸化時の化成電圧に比例する。セルのサイズはバリア層の2倍で近似できることから、セルサイズ、言い換えれば、細孔間隔は、化成電圧に比例することになる（比例定数として、2.5 nm/Vが報告されて

受理日：2008年7月23日

〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1

首都大学東京 都市環境学部

e-mail: masuda-hideki@c.metro-u.ac.jp

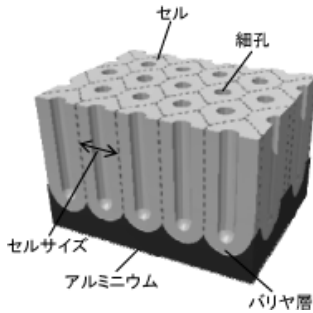


図1 陽極酸化ポーラスアルミナの幾何学構造

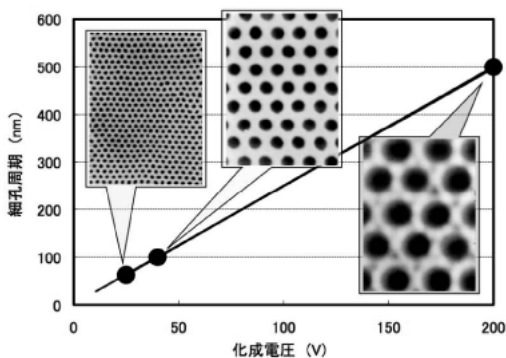


図2 高規則配列の形成と化成電圧依存

いるり)。細孔径も細孔間隔と同様に化成電圧に比例して増加し、一方、細孔深さは化成時間に比例して増大する。このように、陽極酸化条件で、幾何学構造を比較的自由に制御できる点がこの材料の大きな特徴であるといえる。

陽極酸化により形成されるポーラス構造における細孔配列の規則性は、陽極酸化時の条件に依存し、適切な条件で陽極酸化を行った場合には、細孔が広い範囲で理想配列した構造が得られる<sup>46)</sup>。図2には、化成電圧を変化させることにより形成された規則構造の例を示す。細孔周期は化成電圧に比例することから、各化成電圧で規則化が起こる条件を検討することで、様々な細孔周期で細孔が規則配列した構造を得ることができる。

### 3. 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくパターンド磁気記録媒体の作製

陽極酸化ポーラスアルミナの機能的な応用の代表例として、細孔に強磁性体を充填することにより形

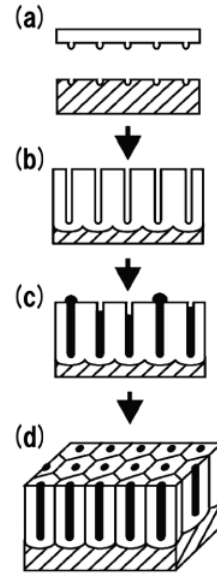


図3 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくパターンドメディアの作製。(a) Al表面のテクスチャリング処理、(b) 陽極酸化、(c) 強磁性金属 (Co) 充填、(d) 表面平坦化

成されるコンポジット構造を利用したパターンド磁気記録媒体がある。現在、磁気記録の分野では、記録密度の向上にともない記録ビットが微小化し、形成された記録ビットの熱揺らぎに由来する不安定化が大きな問題となっている。記録ビットの安定化をはかる手段として、磁性体をパターン化し、磁性体間の相互作用を減少させることで磁化の安定化をはかるパターンド磁気記録媒体が関心を集めている。陽極酸化ポーラスアルミナの細孔に強磁性体を充填した構造は、非磁性体であるアルミナにより各磁性体が分離された構造をとることからパターンド磁気記録媒体への応用が期待されている。加えて、ポーラスアルミナの細孔に磁性体を充填した構造は、高アスペクト比の磁性体が膜面に垂直に配向した構造をとり、この構造に由来する垂直磁気異方性の面からも高密度化に寄与できるものと期待される。

図3に陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくパターンド磁気記録媒体の作製プロセスの例を示す<sup>7)</sup>。ポーラスアルミナにもとづく媒体作製プロセスとしては、自己組織化的に形成された規則細孔配列にもとづくものと、陽極酸化に先立ってAl表面にテクスチャリング処理を施し、陽極酸化時に細孔の発生を



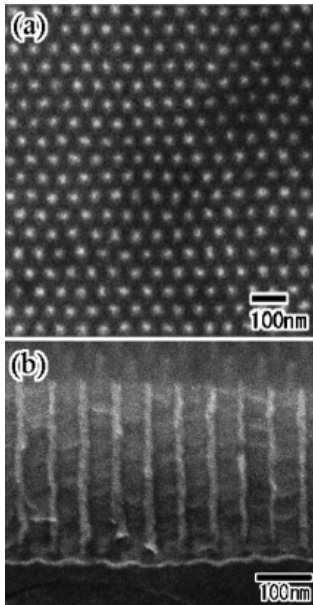


図4 ポーラスアルミナにもとづくパターンドメディア（周期63 nm）。(a) 表面, (b) 破断面

制御することで試料全面にわたって細孔が規則配列したポーラスアルミナを用いる手法とがある。図3の例では、信号の記録再生を考慮し、テクスチャリングプロセスを用い、細孔が試料全面にわたって理想配列したアルミナを形成し、それを用いることでコンポジット構造を作製する手法を採用している。陽極酸化ポーラスアルミナの細孔への金属充填は、電気化学的に金属を析出させることで行なわれる。図4に、このような手法にもとづいて作製されたコンポジット構造の例を示す。図4の例では、周期63 nmの細孔構造にCoを電析し、コンポジット構造を得ている。図4(a)に示す平面SEM像から、Coが試料全面に渡って規則配列している様子が確認できる。また、図4(b)に示す破断面観察結果からは、高アスペクト比を有するCoシリンダーが膜面に垂直に配向して形成されている様子が確認できる。

図5には、得られたコンポジット構造の磁気特性の測定例を示す。膜面に対し、面内、並びに垂直方向に対する磁気特性の測定から、形成されたコンポジット構造が良好な垂直磁気異方性を有していることがわかる。このような垂直磁気異方性は、Coシリンダーのアスペクト比を増大させることでより向上することも明らかになっている<sup>7)</sup>。

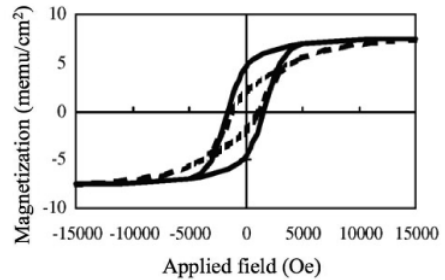


図5 ポーラスアルミナにもとづくパターンドメディアの磁気特性。膜面に垂直（実線），平行（破線）

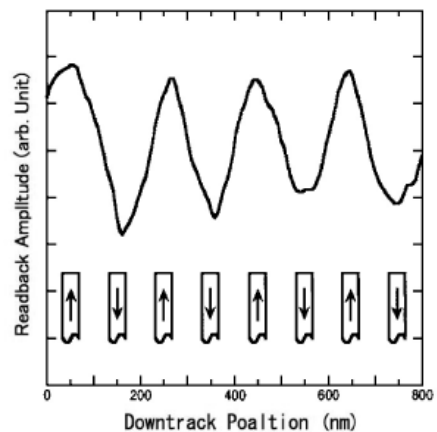


図6 パターンドメディアに対する記録・再生特性（周期100 nm）

図6には、コンポジット構造に対し、記録・再生特性の検討を行った結果を示す。信号の記録・再生を行うためには、平滑な基板の上にコンポジット構造を形成する必要があるが、図6の測定に用いた試料では、ガラス基板上にスパッタにより形成したAlを陽極酸化することで記録・再生ヘッドが走行可能な平滑な表面を有するコンポジット構造を得ている。図6の結果は、周期100 nmの構造に対し記録再生特性の検討を行ったものであるが、個々のCoシリンダーからの信号が分離されて読み出されていることが確認できる<sup>8)</sup>。

#### 4. 陽極酸化プロセスにもとづく多孔性中空微粒子の形成

陽極酸化ポーラスアルミナの形成は、通常、板状試料に対して行われてきた。陽極酸化手法を微粒子

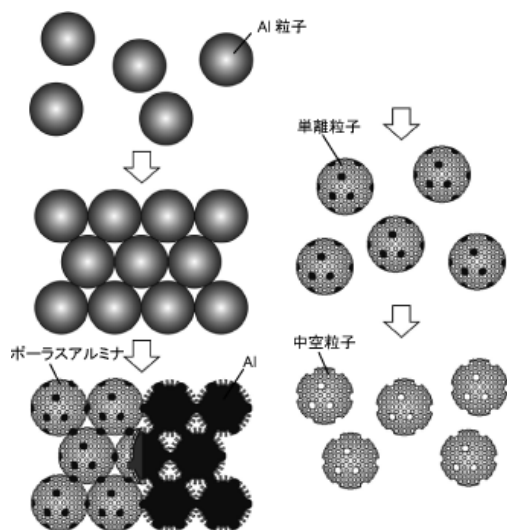


図7 AI微粒子の陽極酸化にもとづく中空多孔性微粒子の形成

に適用することが可能になれば陽極酸化ボラスアルミナの応用分野の拡大に寄与できるものと期待できる。

微粒子状の粒子を陽極酸化する手法として、図7に示すプロセスを開発した<sup>9)</sup>。このプロセスでは、一旦、微粒子を接触させることにより各微粒子に対し導通を確保する。陽極酸化後、微粒子を再度分散させることにより表面にボラス層を有する微粒子を得ることができる。図8には、このようにして形成された表面にボラス構造を有する微粒子の例を示す。本プロセスの特徴の一つとして、形成されるボラス層の細孔周期、細孔径を、化成電圧により制御できる点をあげることができる。図9には、化成電圧を変化させて形成されたボラス構造の例を示す。

本プロセスにおいて、各微粒子に対し導通を確保するために形成される各微粒子の接触部分は、電解液に触れることがないため酸化物質層は形成されない。微粒子を分散させた後、各微粒子の接触部に存在する陽極酸化皮膜が形成されていない部分を介して残存AIを溶解除去することで中空多孔性微粒子を得ることができる。図10には、陽極酸化後、内部に残されたAIを溶解除去して得られた多孔性中空微粒子例を示す。

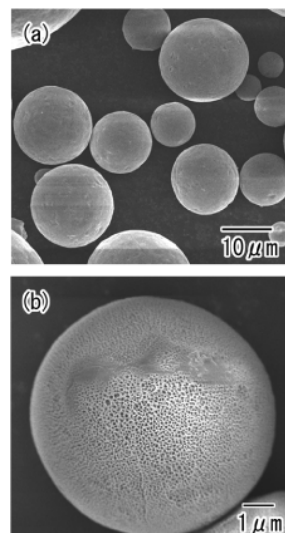


図8 陽極酸化により形成された多孔性微粒子のSEM像。  
(a) 低倍像, (b) 高倍像

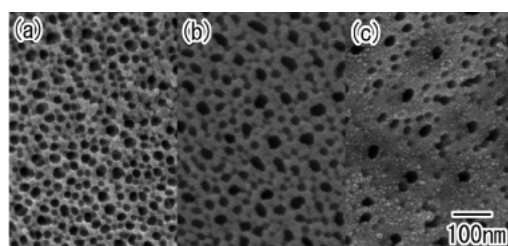


図9 微粒子表面のボラス構造における細孔間隔の化成電圧依存。(a) 40 V, (b) 80 V, (c) 160 V

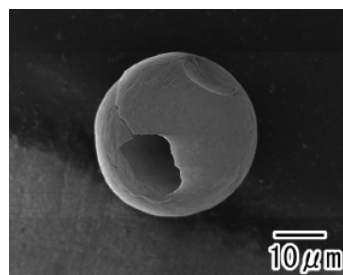


図10 中心金属AIを溶解除去して得られた中空多孔性微粒子

## 5. 陽極酸化ボラスアルミナにもとづくナノインプリントプロセス

ナノインプリントプロセスは、所定のパターンを有するモールドをポリマーに押し付けることで微細

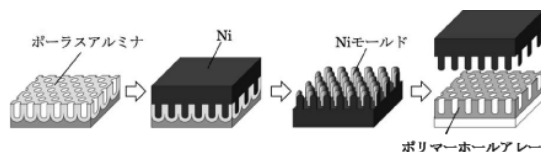


図11 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくナノインプリントプロセス

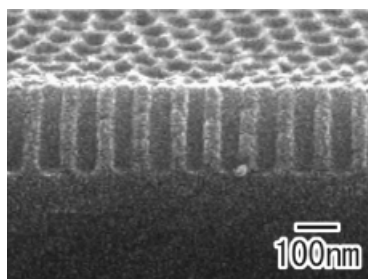


図12 ナノインプリントプロセスにより得られたポリマーホールアレー構造

なパターンを形成する手法であり、サブミクロン～ナノメートルスケールの微細なパターンを高スループットに形成可能な手法として検討が行われている。ナノインプリントプロセスにおいて、通常、サブミクロン以下の微細なパターンを有するモールドの作製には、電子ビームリソグラフィが用いられるが、この手法では、大面積パターン形成が困難であるという問題点がある。このような問題を解決するアプローチの一つに自己組織的に形成される陽極酸化ポーラスアルミナの規則細孔構造をモールド形成への適用する手法がある。図11には、陽極酸化ポーラスアルミナを出発構造として金属モールドの形成を行い、ポリマーのナノインプリントに適用するプロセスの例を示す<sup>10-13)</sup>。陽極酸化ポーラスアルミナに導電化処理を施した後、金属（Ni）を析出させることで金属モールドを得、これを光インプリントに適用することで、ポリマーホールアレー構造を得ている。図12には、このような手法にもとづいて形成されたポリマー微細構造の例を示す。陽極酸化ポーラスアルミナの細孔構造に対応した規則構造が得られている様子が確認できる。陽極酸化ポーラスアルミナの規則細孔構造をナノインプリントに適用することにより、大面積ナノ構造が高スループットに得られるほか、通常モールドでは形成困難な、高アス

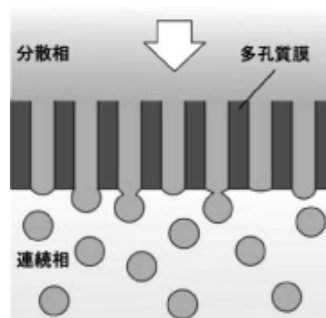


図13 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく膜乳化プロセス

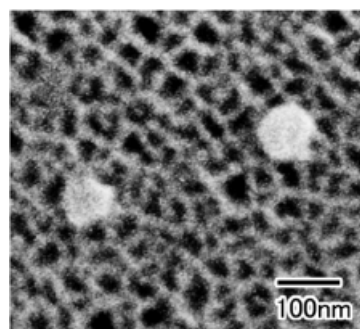


図14 膜乳化プロセスにより形成された単分散SiO<sub>2</sub>ナノ微粒子

ペクト比構造が得られる利点もある。このようにして形成された微細構造は、反射防止構造をはじめとして、様々な分野へ応用が期待される。

## 6. 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく膜乳化プロセス

陽極酸化ポーラスアルミナの規則細孔構造にもとづいて規則ナノ微粒子を形成する手法に膜乳化プロセスがある。膜乳化プロセスは、均一なサイズの細孔を有する膜を介して液体を押し出すことでエマルションを形成する手法であり、攪拌等の手法に比較して単分散性に優れたエマルションを得ることができる。これまで膜乳化には、多孔性ガラス等が用いられてきたが、均一な直行細孔が膜面に垂直に配向して形成される陽極酸化ポーラスアルミナは、膜乳化用の乳化膜として有望な素材であるといえる（図13）。陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく膜乳化により形成する微粒子としては、ドラッグデリバリー

ーシステムに代表される各種エマルション，単分散無機微粒子等があるが，図14には，膜乳化プロセスにより形成されたSiO<sub>2</sub>微粒子の例を示す。膜乳化により形成されたケイ酸塩を含むエマルションを固化させることにより，ナノメータースケールの単分散微粒子を得ている<sup>14)</sup>。本プロセスは，細孔を鋳型としてナノ微粒子を形成することから一種の鋳型プロセスと捉えることができるが，通常の鋳型プロセスとは異なり，大量のナノ微粒子を形成できる点で異なっている。

## 7. おわりに

本稿では，高い細孔配列規則性を有する陽極酸化ポーラスアルミナ作製と典型的な応用例のいくつかについて紹介を行った。陽極酸化ポーラスアルミナは，他の多孔性材料と同様，様々な鋳型プロセスの出発構造として用いられてきたが，出発構造を溶解除去して生成物を得る従来のプロセスでは，低コストに大量のナノ構造材料を得ることは望めない。本稿では，ポーラスアルミナの規則細孔構造を繰り返し用いることで，高スループットにナノ構造を形成する試みのいくつかを紹介した。今後，このような高スループットプロセスを適用することで，有用な素材を効率的に形成可能になるものと期待される。

## 文 献

- 1) F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
- 2) 益田秀樹, OHM, **4**, 10 (2005).
- 3) 益田秀樹, 西尾和之, まてりあ, **45**, 172 (2006).
- 4) H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 146 (1995).
- 5) H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 32 (1997).
- 6) H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, *J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998).
- 7) K. Yasui, T. Morikawa, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Appl. Phys.*, **44**, L469 (2005).
- 8) H. Oshima, H. Kikuchi, H. Nakao, K. Itoh, T. Kamimura, T. Morikawa, K. Matsumoto, T. Umada, H. Tamura, K. Nishio, and H. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 22508 (2007).
- 9) T. Yanagishita, S. Kimura, K. Nishio, and H. Masuda, *Appl. Phys. Exp.*, **1**, 084001 (2008).
- 10) H. Masuda, M. Yotsuya, M. Asano, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 826 (2001).
- 11) T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Appl. Phys.*, **45**, L804 (2006).
- 12) T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **45**, L35 (2007).
- 13) T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, *Appl. Phys. Exp.*, **1**, 067004 (2008).
- 14) T. Yanagishita, Y. Tomabechei, K. Nishio, and H. Masuda, *Langmuir*, **20**, 554 (2004).

---

## Fabrication of Highly Ordered Anodic Porous Alumina and Its Application for Functional Devices

Hideki Masuda<sup>\*,\*\*</sup>, Takashi Yanagishita<sup>\*</sup>, Toshiaki Kondo<sup>\*\*</sup>, and Kazuyuki Nishio<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University, <sup>\*\*</sup>KAST

Anodic porous alumina, which is formed by anodization of Al acidic solution, is typical self-ordered material. This material has been applied for the preparation of various kinds of functional nanodevices due to its unique geometrical structure. One of advantageous point of anodic porous alumina is controllability of its geometrical structures. In addition, highly ordered porous structure can be obtained under appropriate anodizing condition. In this report, preparation of highly ordered anodic porous alumina and examples of its application to fabrication of various kinds of functional devices are described.

Keywords: Anodic Porous Alumina, Porous Structure, Nanostructure, Functional Device



## 《 解 説 》

応答性有機基で修飾したメソ多孔体／  
ゼオライトの細孔ゲーティングと物質移動制御

藤原正浩

産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門（関西センター）

メソポーラスシリカ等のメソ多孔体やゼオライトの無機固体マトリックスは、サイズがよく揃い、かつ構造規則の高い細孔空間を形成している。この空間サイズは、多くの分子のサイズと同程度であり、その内部ではほとんどの分子の拡散・運動が決定的な制約を受ける。メソ多孔体の場合、細孔出入口に開閉可能なゲート分子を施すことで、ステロイド等の比較的大きなモノマー分子の細孔内外の移動・拡散を制御することができる。この効果を利用することで、分子放出や触媒反応の進行を、光やレドックス等の外部刺激により完全にコントロールすることができた。また、メソ多孔体内でアゾベンゼンの連続的な光異性化運動を引き起こすことで、細孔からの分子放出を促進することも可能であった。一方、モルデナイトやZSM-5のミクロ孔は、ジシラン化合物やジボラン化合物により稠密に閉塞することができ、また焼成や酸処理により細孔を再開放することも可能であった。これにより、窒素分子の細孔内への進入を完全に制御することもできた。

キーワード：メソ多孔体、ゼオライト、分子ゲート、物質移動、コントロールリリース

## 1. はじめに

規則的な構造体で構築された微小空間内では、分子の運動挙動は著しく制約を受けることとなる。したがって、この微小空間内に敷設された分子やその運動の近傍分子へ与える影響は、開放された空間におけるものとは決定的に異なってくる<sup>1,2)</sup>。ゼオライトやメソ多孔体が織りなすミクロ・ナノ空間は、この分子運動制御に有効なマトリックス素材となる。筆者らはこの考えを元に、

- 1) メソポーラスシリカ細孔の出入口に修飾した置換基の可逆的架橋構造を用いた細孔内外の分子アクセス（放出・進入）制御
- 2) メソポーラスシリカ細孔内での光誘起分子運動による内包分子の細孔外への放出促進

- 3) ゼオライト細孔の脱離可能な置換基を用いた閉塞による窒素分子等微小分子の細孔内進入の完全制御

に成功した。

本稿では、メソポーラスシリカやゼオライト内での分子拡散、すなわち細孔内からの分子の放出、および細孔内への分子の進入を、刺激応答性を持った有機官能基を修飾することで制御する筆者らの研究成果を概説する。

## 2. 応答性官能基を修飾したメソポーラスシリカによる物質移動制御

## 2.1 細孔ゲートによる光応答性コントロールリリース

メソポーラスシリカ等のメソ多孔体は、鑄型となる界面活性剤のミセルが除去された空間が細孔となるため、サイズや空間的な配置が整った細孔を持つ<sup>3,4)</sup>。この規則正しいナノ空間では、内包された物質・分子の拡散挙動も規則性があり、コントロールリリースやドラッグデリバリーシステムへの応用も可能である<sup>5-7)</sup>。例えば、代表的なメソポーラス

受理日：2009年2月2日

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門

e-mail: m-fujiwara@aist.go.jp



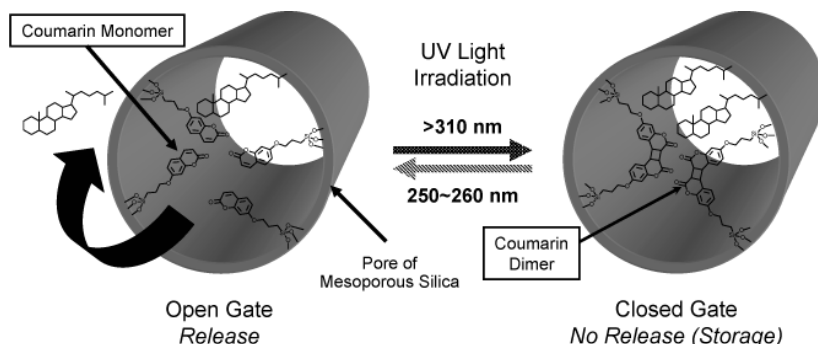


図1 クマリン・ゲートを修飾したメソポーラスシリカによる光応答性物質放出制御

シリカであるMCM-41に内包させたイブプロフェンの放出挙動が十分に徐放的であり<sup>8)</sup>、また細孔表面に修飾された有機置換基により一定程度徐放速度を抑制できることが報告された<sup>9)</sup>。これらの結果は、メソポーラスシリカが物質・分子の拡散制御技術、あるいはコントロールリリース（そしてドラッグデリバリーシステム）に対し、十分に有効な材料であることを示している。一方、細孔径が一定であることは、メソポーラスシリカの細孔をサイズの揃ったドア枠と見なすことができる。したがって、単一の化合物を「ドア」あるいは「ゲート」として用い、全細孔を塞ぐことも可能である。そこで筆者らは、メソポーラスシリカの細孔出口に開閉自在な分子の「ゲート」を施すことで、細孔内からの物質・分子の放出をコントロール（放出をオン・オフ的に制御）する技術の研究に着手した。

細孔に修飾するゲートに自在な開閉性能を付与するには、ゲートとなる分子が何らかの化学的变化を起こし、架橋構造を可逆的に形成する必要がある。そこで筆者らは、波長の異なる紫外線で可逆的に二量化反応を起こすクマリン化合物を分子ゲートに用いることとした。クマリン化合物は、波長が310 nm以上の長波長紫外線によって二量化し、250 nm程度の短波長紫外線で二量体が開裂を起こして単量体へ戻る。このクマリンの可逆的光二量化反応をメソポーラスシリカの細孔出口で起こすことで、光応答性のコントロールリリースが実現できた（図1）<sup>10,11)</sup>。細孔出口にクマリンモノマーを修飾したメソポーラスシリカへ、ステロイド化合物の一つであるコレステランを導入し、固相で波長が310 nm以上の紫外線を照射した。クマリンの二量化反応の進行は、拡散

反射紫外線スペクトルで確認した。このサンプルを十分量の溶媒で洗浄したが、全サンプル重量に対し約28%のコレステランを除去することができなかった。つまり、このコレステランは細孔内に閉じ込められたことになる。次に、このメソポーラスシリカに短波長紫外線（250～260 nm）を照射し、クマリン二量体の開裂を紫外線スペクトルで確認した。この材料を再び溶媒洗浄すると、細孔内に貯蔵されていたコレステランの78%（約22重量%分）が放出された。すなわち、長波長紫外線によりクマリンを二量化させると、細孔のゲートが閉じて細孔内にコレステランを貯蔵でき、短波長紫外線を照射し二量体を開裂させるとゲートが開いて、コレステランを放出できるということである。詳細は他の解説等を参照して頂きたいが<sup>10-14)</sup>、クマリン基は細孔出口に選択的に修飾される必要があり、メソポーラスシリカ表面に高分散で修飾された場合は、上述のゲート効果は全く働かない。このように、メソポーラスシリカの細孔出口にクマリン基を選択的に修飾し異なった波長の光を照射することで、細孔内への分子の貯蔵と放出を完全に制御することができた。

外部刺激に応答できる有機基をメソポーラスシリカに修飾し、薬剤等の化学物質の放出をオン・オフ的に制御する研究は、近年活発に行われている。代表的な研究の文献を示すので、参照されたい<sup>15-20)</sup>。

## 2.2 酸化還元応答性ゲートによる触媒反応のスイッチング

前項で述べたように、メソポーラスシリカの細孔ゲーティングは、細孔内にある物質・分子の細孔外への放出を完全に制御できる。ところで、細孔内か

らの物質の放出は、細孔内への物質の進入と同じ次元の現象であるから、細孔ゲーティングは細孔内への物質・分子の進入制御にも応用できる。多孔性材料の表面積のほとんどは細孔内表面であるため、多孔性固体触媒の活性点の多くは細孔内に存在することとなる。したがって、細孔ゲーティングを利用すれば、反応基質の細孔内への分子進入を阻害して活性点への到達を妨げることで、触媒反応の進行を自在にスイッチすることができると考えられる。

この試みにおいて筆者らは、酸化還元（レドックス）で可逆的に開閉するゲートを用いることにした。チオール基（-SH）は酸化されるとジスルフィド基（-SS-）になり有機分子の架橋構造が形成され、このジスルフィド基を還元してチオール基に変換すると架橋構造が解かれることとなる。この置換基をメソポーラスシリカの細孔に修飾した場合、ジスルフィド基では細孔のゲートが閉まり、細孔内の活性点で

起こる触媒反応は進行しなくなる。一方、このジスルフィド基がチオール基に変換されると架橋が解けてゲートが開き、触媒反応は進行する。この酸化還元ゲートシステムによる触媒反応のスイッチのモデル反応として、 $\alpha$ -メチルスチレンの二量化反応を用いた（図2）。本反応は、弱酸性のシリカ表面では進行しないが、ケイ素以外の金属を導入して発生する強酸点<sup>21-23</sup>では良好に進行する単一基質の二量化という単純なものであり、モデル反応としてふさわしい<sup>24</sup>。

まずアルミニウムを導入することで、メソポーラスシリカに、 $\alpha$ -メチルスチレン二量化反応に対する高い触媒活性を与えた。このアルミニウム導入メソポーラスシリカ（Al-MS）に、ジスルフィド基で架橋された有機基を修飾した [(S-S) Al-MS]。修飾前の触媒（Al-MS）は $\alpha$ -メチルスチレン二量化反応に高い活性を示し（反応条件：120℃，2時間），反応の最終生成物である Product C を定量的に与えた。一方、ジスルフィド基を有する有機基で修飾した触媒 [(S-S) Al-MS] では、反応は全く進行しなかった。このジスルフィド基修飾触媒のヘキサゴナル構造や窒素素吸脱着等温線は修飾前のものと同じであり、基本骨格としてのメソポーラスシリカ部に変化は無い。したがって、細孔にジスルフィド置換基が架橋されたことで $\alpha$ -メチルスチレンが細孔に進入できず

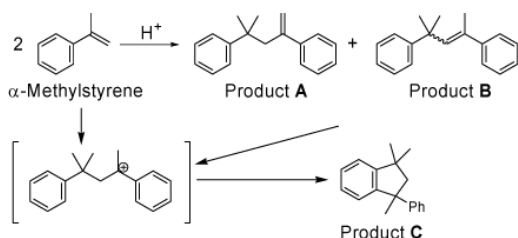


図2  $\alpha$ -メチルスチレンの二量化反応

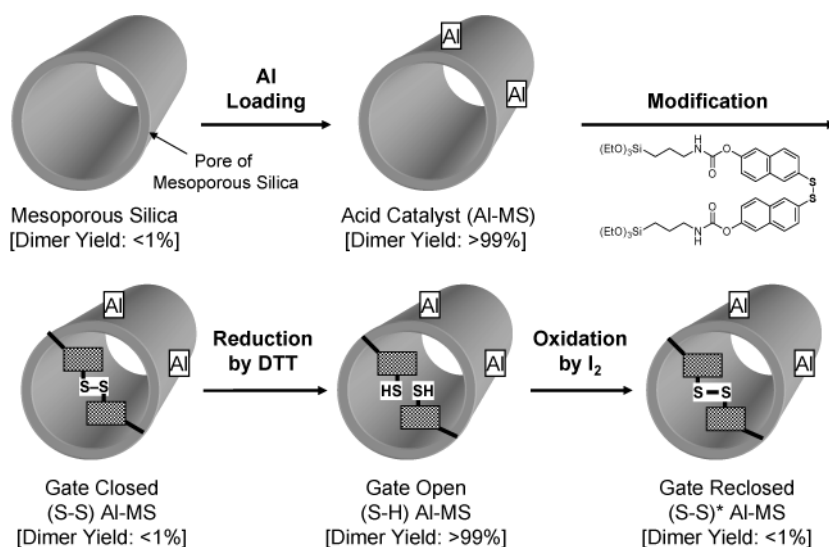


図3 触媒細孔のゲート開閉と $\alpha$ -メチルスチレンの二量化反応

触媒活性点に到達できないため、反応が進行しなかったものと考えられる。このジスルフィド基を、還元剤であるジチオスレイトール (DTT) を用い、チオール基へと還元し細孔ゲートを開かせた。この触媒 [(S-H) Al-MS] を用いた  $\alpha$ -メチルスチレン二量化反応は、定量的に進行した。さらにこの触媒をヨウ素酸化でジスルフィド基を再形成させると、再び二量化反応は進行しなくなった [(S-S)\* Al-MS]。このように、メソポーラス触媒の細孔に開閉自在な有機分子のゲートを施すことで、細孔内で起こる触媒反応の進行を完全にスイッチすることができた (図3)。

### 2.3 細孔内での連続的光異性化運動による物質移動促進

筆者らの成果も含め、上述の細孔ゲーティングの全てにおいて、細孔内外の分子の出入り (アクセス) は、当該分子の濃度勾配による拡散を駆動力としている。すなわち、細孔に施したゲートを閉めることで物質の放出を停止することはできるが、ゲートが開いた後の移動速度を制御できるものではなく、特に移動速度を高めることは全く検討されていない。

メソポーラスシリカの細孔内表面にアゾベンゼン置換基を修飾し、アゾベンゼンがトランス体からシス体へと異性化する紫外線を照射すると、内包された分子の放出速度が向上することが報告されている<sup>25,26)</sup>。この放出速度の変化は、アゾベンゼンの分子の長さが光異性化でシス体になることで短くなり、実質的に細孔径が広がったため分子拡散が容易になった効果による。しかしながらこの研究も、メソポーラスシリカからの分子放出を能動的に促進するものではない。一方筆者らは、アゾベンゼン修飾メソポーラスシリカに、アゾベンゼンをシス体へと異性化する紫外線だけではなく、トランス体へ戻すことができる可視光も同時に照射することで、内包された分子の放出速度が著しく向上されることを見いだした<sup>27)</sup>。アゾベンゼン修飾メソポーラスシリカにコレステロールを導入し、光を照射せずに  $n$ -ヘキサン・エタノール混合溶媒に浸すと、500分後でも20%以上のコレステロールが細孔内に残存するが、紫外線と可視光を同時に照射することで、50分後にはほとんどのコレステロールが細孔外へ放出された。この放出実験を紫外線のみの照射下で行うと、非照

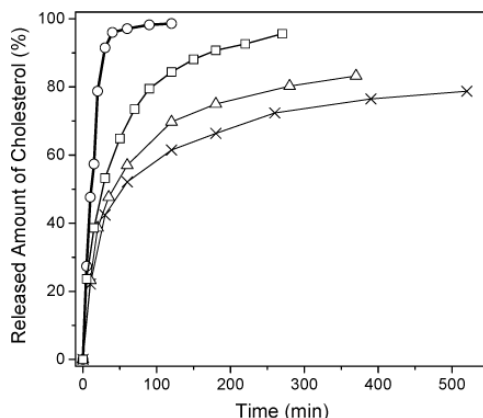


図4 様々な光照射下におけるアゾベンゼン修飾メソポーラスシリカからのコレステロールの放出挙動。×：非照射，△：可視光照射，□：紫外線照射，○：紫外線・可視光同時照射

射と比べコレステロールの放出速度は向上するが、照射50分後においても30%以上のコレステロールが細孔に残留していた (図4)。紫外線と可視光の同時照射下では、アゾベンゼンはトランス体とシス体との間で連続的に光異性化しているものと考えられる。この連続的異性化運動を起こしているアゾベンゼン基は、メソポーラスシリカの狭い細孔内 (細孔径約3 nm) では、分子放出を促す簞 (ほうき) のような役割を果たし、コレステロールの放出が著しく促進されたものと考えられる (図5)。このように、アゾベンゼン分子のシス体・トランス体の「状態」ではなく、異性化の「運動」を利用することで、細孔内分子の放出を速めることができた。

### 3. ゼオライト細孔の完全閉塞による窒素分子の移動制御

#### 3.1 ジシラン化合物によるゼオライト細孔の完全閉塞

前節では、細孔径が2 nm以上のメソポーラスシリカに関して、外部刺激に応答する有機置換基を表面に修飾することで、細孔内での物質・分子の移動が様々な形でコントロールできることを示した。一方、このメソポーラスシリカのシステムにおいて、ゲートの開閉状態は窒素吸着測定へほとんど影響しなかった<sup>11,24)</sup>。すなわちメソポーラスシリカでは、コレスタン等の比較的大きな分子の移動は支配されるが、窒素分子のような微小分子の移動は影響され

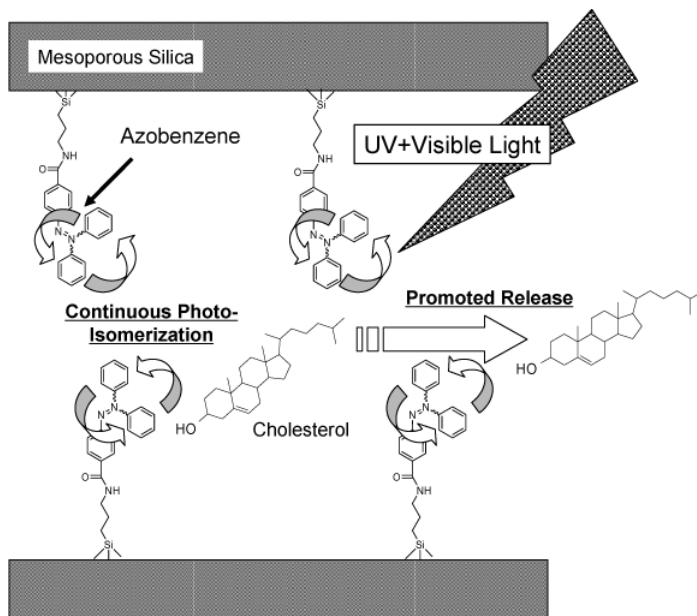


図5 紫外線・可視光同時照射下におけるアゾベンゼン修飾メソポーラスシリカからの物質放出促進の想定される機構

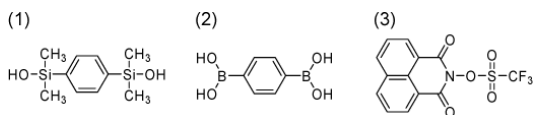


図6 (1) ジシラン化合物, (2) ジボラン化合物, (3) N-hydroxynaphthalimide trifluoromethanesulfonate (光酸発生剤)

ないと言うことである。その理由として、メソポーラスシリカの壁部分にはマイクロ孔（細孔径2 nm以下）が存在し窒素分子が通り抜けること、細孔出入口に施した有機分子のゲートが稠密ではないために窒素分子がすり抜けること、の二つが考えられる。窒素分子等のガス状小分子の拡散制御技術は、ガス分離等にも関連して重要な技術課題であり<sup>28-30</sup>、上述の二つの問題を同時に解決できる手法が求められる。筆者らは、窒素分子が細孔の壁を通り抜けず、かつ細孔出入口を稠密に閉塞することができる固体マトリックスとして、材料内に存在する細孔自体がマイクロ孔で細孔径も均一であるゼオライトを選び、窒素分子の細孔内への進入の完全制御を試みた。

ゼオライトとしては、比較的細孔径の小さなモルデナイトとZSM-5を用いた。細孔を完全に閉塞させるには、メソポーラスシリカの場合と同様に細孔に

架橋構造を作ることができる置換基であるジシラン化合物（図6）を用いることにした<sup>31</sup>。ジシラン化合物をゼオライトに含浸させた後、固相で加熱することで修飾し、細孔の閉塞状態は窒素吸着等温線により評価した。窒素分子が細孔内に進入できれば未修飾ゼオライトと同様な測定結果になり、細孔を閉塞させれば吸着量は著しく低下することになる。図7に、プロトン型モルデナイトにジシラン化合物を修飾した材料の窒素吸着等温線を示した。未修飾のモルデナイトはマイクロポーラス体に典型的なI型等温線を示すが、ジシラン化合物を修飾したサンプルでは窒素の吸着はほとんど観察されなかった。比表面積は、未修飾モルデナイトでは476 m<sup>2</sup>/gであるのに対し、修飾後は8 m<sup>2</sup>/gと著しく減少していた。また、MP法で算出されるマイクロ細孔容積も、0.181 mL/gから<0.001 mL/gへと極端に低下した。これらの結果より、ジシラン化合物を修飾したモルデナイトの細孔には窒素分子は進入できなくなり、モルデナイト細孔を稠密に閉塞することができた。

修飾モルデナイトの細孔を再開放するため、焼成処理および塩酸処理を行った。焼成後のモルデナイトの窒素吸着等温線は、未修飾のものと完全に一致した（図7）。焼成処理でジシラン化合物のベンゼン環およびメチル基が除去され、細孔は再開放される。



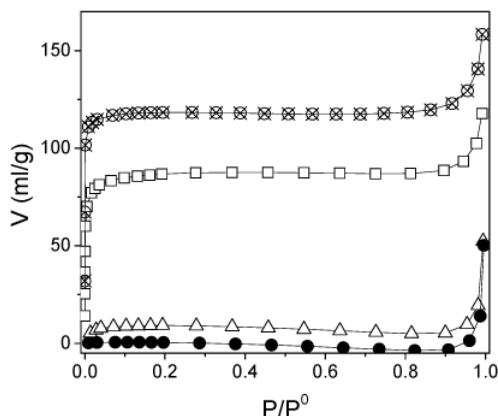


図7 ジシラン化合物を修飾した種々のモルデナイト (HM) の窒素吸着等温線。×：未修飾，●：修飾，○：焼成，□：塩酸還流処理，△塩酸室温処理

また修飾モルデナイトに塩酸溶液の還流処理を施しても窒素の吸着は回復しており、細孔が再開放した。この場合は、ジシラン化合物のケイ素-炭素結合が酸により加水分解されたことによると考えられる。しかしながら、室温での塩酸処理では再開放はほとんど起きず、酸による再開放では加熱が必須であった。これら一連の処理において、モルデナイトの粉末X線回折に変化は無く、結晶構造は壊れていない。すなわち、細孔の閉塞や再開放は、ジシラン化合物のモルデナイトへの修飾の有無によって起こる。ジシラン化合物の分子サイズは、概ね $0.95 \times 0.45$  nmであり、モルデナイト細孔 ( $0.7 \times 0.65$  nm) と同等サイズである (図8)。したがって、ジシラン化合物は修飾時にモルデナイト細孔内への進入はかなり抑えられ、主に外表面に修飾されると考えられる。モルデナイト外表面へ稠密に修飾されたジシラン化合物が細孔入口を塞ぎ、窒素分子が細孔内に進入できなくなったものと考えられる。

モルデナイトより細孔径が大きいY型やベータ型ゼオライトでは、ジシラン化合物修飾後においても窒素吸着の低下がほとんど観測されず、細孔の閉塞はできなかった。一方、細孔がモルデナイトより小さいZSM-5では、ジシラン化合物によって細孔を完全に閉塞することができた。プロトン型ZSM-5 (H-ZSM-5) では修飾処理後コーク生成によりゼオライトが茶色に変色したが、ナトリウム型 (Na-ZSM-5) では変色はなく、窒素吸着は著しく低下し細孔を閉

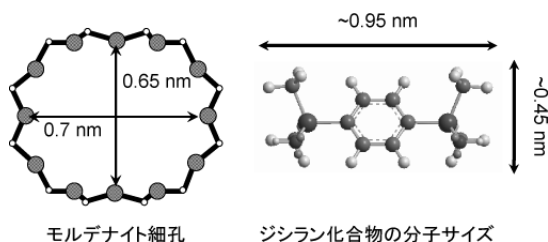


図8 モルデナイト細孔の大きさとジシラン化合物の分子サイズ

塞することができた。この修飾ZSM-5は、室温での塩酸処理によっても細孔を再開放することができた。

### 3.2 ジボラン化合物によるゼオライト細孔の閉塞と再開放

ジシラン化合物により閉塞させたゼオライト細孔の再開放プロセスは、焼成あるいは酸溶液による処理という激しく煩雑なプロセスを必要とした。しかしながら、ゼオライト細孔の開閉システムを実用的に用いるには、再開放プロセスを簡単に制御自在なものにする必要があるだろう。ジシラン化合物による修飾で形成されるゼオライト表面のケイ素-炭素結合より容易に開裂できる結合で細孔を塞いだ方が、再開放には有利であろう。そこで、ジシラン化合物の代わりに比較的弱い結合を有するジボラン化合物 (図6) を用いることにした<sup>32)</sup>。このジボラン化合物を用いて、ジシラン化合物と同様の方法 (反応温度は $150^{\circ}\text{C}$ ) でモルデナイトを修飾すると、細孔を閉塞することができた。細孔の再開放は、ジシラン化合物では還流加熱が必要であったが、ジボラン化合物では室温での処理で十分であった。

酸処理による再開放は、ケイ素-炭素結合やホウ素-炭素結合の酸による開裂で起こると考えられるため、他の酸による作用で細孔を再開放できるとも期待される。光酸発生剤は、紫外線等の照射により結合が開裂して酸分子が遊離する試薬のことである。光が照射された領域のみで酸による反応を起こせるため、フォトレジストやフォトリソグラフィ等の分野で活発に利用されている<sup>33,34)</sup>。この光酸発生剤をゼオライト細孔の再開放に応用すれば、光照射により細孔の開閉状態を微細に設計する技術が創出できる。N-hydroxynaphthalimide trifluoromethanesulfonate



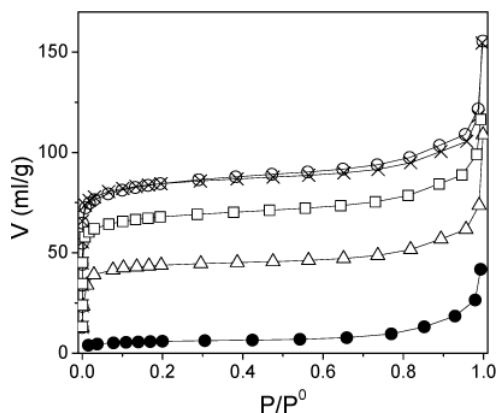


図9 ジボラン化合物で修飾した種々のNa-ZSM-5の窒素吸着等温線。×：未修飾，●：修飾，○：塩酸室温処理，□：光酸発生剤+紫外線照射，△：紫外線照射のみ

(図6) は、約340 nmの紫外線を照射すると強酸である trifluoromethanesulfonic acid を生成する光酸発生剤である<sup>35)</sup>。この光酸発生剤のジクロロメタン溶液に、ジボラン化合物を用いて細孔を閉塞させたNa-ZSM-5を含浸し、溶媒を留去の後に得られた粉体をパイレックスガラスに挟んで紫外線を照射した。その後、発生した酸とゼオライト表面の有機基とを十分に反応させるため、室温で放置した。十分な洗浄後に窒素吸着を測定すると、閉塞したNa-ZSM-5の細孔は、完全ではないものの再開放していた(図9)。紫外線照射のみでは再開放は不十分であり、光酸発生剤の効果が確認された。同様の処理をジシラン化合物で修飾したNa-ZSM-5で試みたが、細孔の再開放は起きなかった。このように、ジボラン化合物を用いることで、ゼオライト細孔の閉塞・開放を微細な領域で加工できる技術も創出した。

#### 4. おわりに

化学反応により引き起こされる分子形態や結合の変化は、メソ多孔体やゼオライト等の細孔のような微小空間内で起これば、共存する分子の運動・拡散は決定的な影響を受けることとなる。本稿では、この微小空間の物質・分子移動へもたらす効果を、筆者らの研究成果を元に紹介した。こうして制御された分子運動は、コントロールリリースや触媒反応の制御、気体分子の拡散操作等の巨視的な現象を引き起こすため、様々な応用の可能性を持っている。ま

た近年は、ナノ中空粒子や金属錯体の構築するMetal-Organic Framework等、様々な種類の新しい微小空間も作り出されている。今後これら微小空間が、新しい機能創出の「場」として活発に研究され、触媒化学や材料化学の進展に寄与するものと期待される。

#### 謝 辞

今回紹介した筆者の研究は、ナワル・キショール・マル博士(現 タタ化学)、祝迎春博士(現 上海珪酸塩研究所)、塩川久美氏(産業技術総合研究所・関西センター)を始め、多くの共同研究者の協力の元に行われたものである。ここに、改めて感謝の意を表す。

#### 文 献

- 金子克美, 表面科学, **21**, 2 (2000).
- 堤 和男, 表面科学, **21**, 10 (2000).
- 福岡喜章, 松方正彦ら, 「多孔体の精密制御と機能・物性評価」, サイエンス&テクノロジー (2008).
- C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, and V. S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1225 (2007).
- A. Vinu, K. Z. Hossain, and K. Ariga, *J. Nanosci. Nanotech.*, **5**, 347 (2005).
- M. Vallet-Regí, M. Colilla, and I. Izquierdo-Barba, *J. Biomed. Nanotech.*, **4**, 1 (2008).
- M. Vallet-Regí, A. Ramila, R. P. del Real, and J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.*, **13**, 308 (2001).
- B. Munoz, A. Rimila, J. Pérez-Pariente, I. Diaz, and M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.*, **15**, 500 (2003).
- N. K. Mal, M. Fujiwara, and Y. Tanaka, *Nature*, **421**, 350 (2003).
- N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, and M. Matsukata, *Chem. Mater.*, **15**, 3385 (2003).
- 藤原正浩, ナワル・キショール・マル, 化学と工業, **57**, 13 (2004).
- 藤原正浩, *NEW GLASS*, **19**, 34 (2004).
- 藤原正浩, 触媒, **50**, 270 (2008).
- Q. Fu, G. V. R. Rao, L. K. Ista, Y. Wu, B. P. Andrzejewski, L. A. Sklar, T. L. Ward, and G. P. López, *Adv. Mater.*, **15**, 1262 (2003).
- R. Hernandez, H.-R. Tseng, J. W. Wong, J. F. Stoddart, and J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3370 (2004).
- T. D. Nguyen, H.-R. Tseng, P. C. Celestre, A. H. Flood, Y. Liu, J. F. Stoddart, and J. I. Zink, *Proc.*

- Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 10029 (2005).
- 18) B. G. Trewyn, I. I. Slowing, S. Giri, H.-T. Chen, and V. S.-Y. Lin, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 846 (2007).
  - 19) B. G. Trewyn, S. Giri, I. I. Slowing, and V. S.-Y. Lin, *Chem. Commun.*, 3236 (2007).
  - 20) E. Aznar, R. Casasús, B. García-Acosta, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, and P. Amorós, *Adv. Mater.*, **19**, 2228 (2007).
  - 21) 吉田寿雄, 触媒, **45**, 257 (2003).
  - 22) B. Viswanathan and B. Jacob, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **47**, 1 (2005).
  - 23) 岩本正和, 触媒, **48**, 1 (2006).
  - 24) M. Fujiwara, S. Terashima, Y. Endo, K. Shiokawa, and H. Ohue, *Chem. Commun.*, 4635 (2006).
  - 25) N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R. A. Assink, and C. J. Brinker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1731 (2003).
  - 26) N. G. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. Lopez, T. J. Boyle, and C. J. Brinker, *Nano Lett.*, **4**, 551 (2004).
  - 27) Y. Zhu and M. Fujiwara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2241 (2007).
  - 28) A. Tavaloro and E. Drioli, *Adv. Mater.*, **11**, 975 (1999).
  - 29) J. Coronas and J. Santamaria, *Separation Purification Method*, **28**, 127 (1999).
  - 30) J. Caroa and M. Noackb, *Microporous. Mesoporous. Mater.*, **115**, 215 (2008).
  - 31) M. Fujiwara, T. Kitabayashi, K. Shiokawa, and T. K. Moriuchi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **115**, 556 (2008).
  - 32) M. Fujiwara, T. Kitabayashi, K. Shiokawa, and T. K. Moriuchi, *Chem. Eng. J.*, **146**, 520 (2009).
  - 33) H. Ito, "Chemical Amplification Resists for Microlithography", *Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin, Heidelberg (2005).
  - 34) M. G. Gupta, P. J. Joseph, and P. A. Kohl, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2655 (2007).
  - 35) F. Pfeiffera, N. M. Felixb, C. Neuberger, C. K. Ober, and H.-W. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 1257 (2008).

## Pore Gating and Molecular Transfer Control of Mesoporous Materials and Zeolites Modified with Responsive Groups

Masahiro Fujiwara

Synthetic Nano-Function Materials Group, Nanotechnology Research Institute,  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kansai Center (AIST-Kansai)

Porous materials such as mesoporous silicas and zeolites provide well-ordered pore voids of uniform size. These minute pore spaces are comparable with various kinds of molecules in size, and consequently dominate the diffusion and the transport of the molecules in their pore voids. In the cases of mesoporous materials, the modifications of the outlet of their pores with responsive organic substituents as openable and closable gates manipulate the release and the transport of various molecules between inside and outside of the pore voids. These effects are applied to controlled release of molecules such as steroids and switching of the progress of catalytic reaction. Furthermore, the molecular motion of azobenzene substituent caused by the continuous photo isomerization between its trans and cis isomers promotes the release of molecules from the pore. On the other hand, the micropores of zeolites were sealed by the graftings of organosilane and organoboron compounds on their surfaces, and the permeation of molecular nitrogen into the micropores was completely restricted. After calcination or acid treatment, the micropore of zeolites was reopened, and the nitrogen permeation recovered.

Keywords: Mesoporous material, Zeolite, Molecular gate, Molecular transfer, Controlled release

## 《 解 説 》

氷晶テンプレート法による規則配列マクロ孔を有する  
ゼオライト粒子成型体の創製と特性解析

向井 紳

北海道大学大学院工学研究科有機プロセス工学専攻

シリカ等の比較的柔らかな湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結した後、解凍、乾燥することで、 $\mu\text{m}$ サイズの直状流路を持つマイクロハニカム状のモノリス体を作製可能であることを以前に見出している。ゼオライト粒子を分散させて作製したシリカ湿潤ゲルにこの手法を適用したところ、同様な構造を有するモノリス体を作製可能であることが分かった。モノリス体内に発達している流路は、シリカがバインダーとなって固められたゼオライトの壁から成り、その厚みは粒子サイズと同オーダーである。つまり、このモノリス体は直状マクロ孔にゼオライト粒子のミクロ孔が直結している特異な細孔の階層構造を有する。また、流体を通過させた際の圧力降下が低いことも確認できた。よってこの手法を利用することで、内部の拡散距離が短く、流体を通過させた時の抵抗が低いモノリス体を得ることが可能である。

キーワード：ゼオライト粒子、成型体、氷晶テンプレート法、一方向凍結、ゾルゲル法

## 1. はじめに

ゼオライトは触媒、吸着剤やイオン交換剤等として様々な分野において利用されている。ゼオライトは粉末状に製造される場合が多く、その大きさはその種類や製造法によって異なるものの、ほとんどがサブ $\mu\text{m}$ から数 $\mu\text{m}$ の範囲内にある。このような微小粒子は材料内の拡散距離が短いという利点があるが、外部表面積が大きくなるため、流体と接触させた際の抵抗が大きくなってしまいうという問題点もある。そこでこのような $\mu\text{m}$ サイズの微小粒子をそのままカラム等の容器に充填して利用することは稀であり、バインダーを利用して径がサブ $\text{mm}$ や $\text{mm}$ オーダーの粒子に予め成型してから利用するケースがほとんどである。

このような成型粒子（マクロ粒子）は内部にマク

ロ孔が発達するように製造されている。これらのマクロ孔がゼオライト結晶（ミクロ粒子）への拡散路を提供してくれるが、マクロ粒子内の実質的な拡散速度はミクロ粒子内のミクロ孔のみならずこれらのマクロ孔にも影響を受ける。マクロ孔、ミクロ孔のいずれの拡散抵抗が支配的になるかはマクロ粒子、ミクロ粒子それぞれの有効拡散係数、そしてそれぞれの大きさ、長さによる。

マクロ孔はミクロ粒子間に形成されるため、その大きさはミクロ粒子の大きさにある程度支配される。ミクロ粒子が小さいと、間に形成されるマクロ孔も小さくなる。従ってミクロ粒子内の拡散抵抗を小さくしようとミクロ粒子を小さくしても、マクロ孔も同時に小さくなって拡散抵抗が大きくなってしまふ。つまりこのような場合には思うように拡散抵抗を減らすことができないこととなる。

これらの問題はゼオライト粒子を材料内部の拡散抵抗が小さく、流体に対する抵抗も小さくなるような形状に成型することができれば解決可能と考えられる。理想的な形状として、図1に示すようなマイクロハニカム状モノリス体を挙げるができる。

受理日：2009年3月25日

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

北海道大学大学院工学研究科有機プロセス工学専攻

e-mail: smukai@eng.hokudai.ac.jp

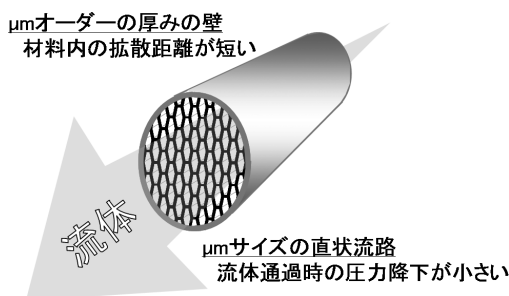


図1 多孔質マイクロハニカム状モノリス体とその特徴

ハニカム状材料は触媒担体等として広く利用されているが、その流路サイズは小さいものでもせいぜいサブmmオーダーである。従来の技術では流路サイズがこれよりもさらに小さい $\mu\text{m}$ オーダーのハニカム状材料を製造するのは非常に困難である。

## 2. 氷晶テンプレート法

エージングを十分に行うことで強度を高めたシリカ等の湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結（一方向凍結）すると、断面が多角形で、径が $\mu\text{m}$ オーダーのマイクロ繊維が得られることをMahlerらは1980年代中頃に報告している<sup>1)</sup>。同様な手法がいくつかの研究グループにより利用されているが<sup>2,3)</sup>、このような繊維ができるメカニズムは次のように考えられている。湿潤ゲルの一方向凍結を行う際に、まずその内部に氷晶核が発生し、これが凍結と同じ方向に成長することでゲル内に配向した氷柱群が形成される。ゲルはこれらの氷柱によって分断されるが、同時に氷柱に水も奪われているため結果的に濃縮されることとなる。この濃縮により縮合反応が加速され、ゲルはますますその強度を増す。完全に凍結されたゲルを解凍、乾燥するとマイクロ繊維の束が最終的に残る。

この手法は長くて強度がある繊維を得ることを目的に開発されたため、エージングをしっかりと行って強度を高めたゲルが前駆体として専ら利用されてきた。しかし材料ができるメカニズムを考えると、同様な手法を強度が異なる湿潤ゲルに適用すれば異なるモルフォロジーを有するゲルが得られることが予想される。また、凍結操作がゾルのゲル化を促進する（いわゆる凍結ゲル化<sup>4-6)</sup>）ことを考えると、この手法は硬化前のゾルにも適用可能であると考えら

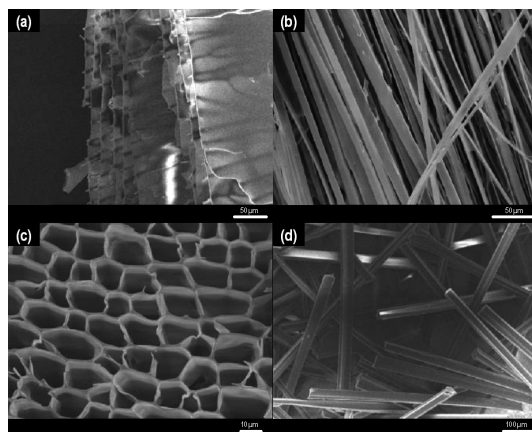


図2 氷晶テンプレート法により作製したシリカゲル。  
(a) ラメラ, (b) 平板状繊維, (c) マイクロハニカム状モノリス体, (d) 多角形断面の繊維

れる。そこで実際に一方向凍結を粘度の異なるシリカゾル、そして強度の異なるシリカ湿潤ゲルに適用してみることにした。

前駆体となるシリカのゾルあるいは湿潤ゲルは種々の原料から作製可能であるが、最初の検討では安価な水ガラスを原料に利用した<sup>7-9)</sup>。まず水ガラスを純水で希釈して得られる溶液中の $\text{SiO}_2$ 濃度を調節後、そのpHをイオン交換樹脂とアンモニア水を用いて調節し、均一なシリカゾルを調製した。これを一定時間エージングさせることで得られたゾルやゲルを、液面が一定に保たれた冷媒中に一定速度で挿入することで一方向凍結を行った。凍結した試料をエージングした後に解凍し、乾燥して試料を完成させたが、凍結・解凍後の湿潤状態の細孔構造を極力維持するために、乾燥工程には凍結乾燥を用いた。

このようにして得られた代表的なシリカゲルのSEM像を図2に示す。Mahlerらが報告したように十分にエージングすることで強度を高めた湿潤ゲルを一方向凍結すると多角形断面の繊維が得られた（図2(d)）。また、予想していたように前駆体として利用するゾルの粘度やゲルの強度を変えることで、出発溶液の組成が同一であっても異なるモルフォロジーのゲルを得ることができた。調製直後の粘度の低いゾルを一方向凍結するとラメラ状のゲルが得られ（図2(a)）、ある程度粘度が増大したゾルを凍結するときしめんのような平板状繊維が得られた（図2(b)）。一方でゲル化寸前のゾルや、ゲル化したての



湿潤ゲルを凍結すると、シリカのマイクロハニカム状モノリス体が得られた (図2(c)).

一方向凍結によりモノリス体得られる場合には、その形状は合成に利用した容器の形状を反映したものとなる。最初の検討は図3(a)に示すポリプロピレンチューブを利用して行ったため、得られたモノリス体は同図に示すように円柱状となった。この円柱状試料を軸に対して水平方向、垂直方向に切断して走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると (図3(b), (c)), 配向している  $\mu\text{m}$  サイズのマクロ孔が確認できる。また、モノリス体内に通常のシリカと同様にミクロ孔やメソ孔が発達していることが吸着実験により確認できた。これらの結果より、得られたマイクロハニカム状のモノリス体はミクロ/メソ孔がマクロ孔に直結している特異な細孔の階層構造を有していることが分かった。

この手法では、*in situ*で生成する  $\mu\text{m}$  サイズの氷晶が実質的にテンプレートとなって材料が成型されている。そこで、この方法を“氷晶テンプレート法 (Ice Templating Method)”と名付けた。この手法の原理を考えるとゾル-ゲル法で得られる材料一般に適用可能であると考えられる。現在までに有機ゲルであるレゾルシノール-ホルムアルデヒドゲル<sup>10-11)</sup>や複合ゲルであるシリカ-アルミナゲル<sup>12)</sup>に適用可能であることを実証している。また、他のテンプレート法と異なり、解凍、乾燥という単純な工程によりテンプレートの除去が可能であり、低コストで環境負荷が低い手法であることも大きな特徴である。

### 3. 氷晶テンプレート法によるゼオライト粒子のマイクロ成型

前述のように、開発したテンプレート法は原理的にはゾル-ゲル法で作製可能な材料一般に適用可能と考えられる。このようなゲルをバインダーに利用することによって、この手法を粒子をマイクロハニカム状のモノリス体に成型する手法として利用できるのではないかと考えた。そこで、粒子を分散させて作製した湿潤ゲルへ氷晶テンプレートを適用してみた<sup>13-14)</sup>。

バインダーにシリカ、成型する粒子にはこれと同質のハイシリカY型ゼオライト (東ソー (株), HSZ-390HUA, 以下USYと略記) を利用し検討を行った。まずは水ガラスよりシリカゾルを調製し、これに含

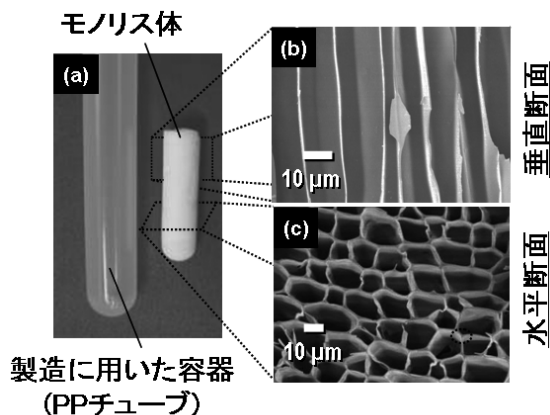


図3 氷晶テンプレート法により作製したシリカゲルのマイクロハニカム状モノリス体。(a) 全体像, (b) 垂直断面SEM像, (c) 水平断面SEM像

まれるシリカに対して  $x \text{ g-zeolite (g-silica)}^{-1}$  となる量のゼオライト粒子を加え、超音波を利用して分散させた。シリカがゲル化した後、エージングによりその硬さを調節し、一方向凍結を実施した。完全に凍結した試料を解凍、乾燥し、試料を完成させた。

シリカゾルにUSYを添加しても、そのpH、ゲル化時間はほとんど変化せず、USYを含まないものと同様な強度を有するUSY分散湿潤ゲルが得られた。これを一方向に凍結し、乾燥して得られたモノリス体の断面SEM像を図4(a)に示す。USYを含まないものと比較して流路のサイズや形状のばらつきが多いものの、モノリス体がマイクロハニカム構造を有していることが確認できる。因みに、エージングを十分に行った同様なUSY分散湿潤ゲルを一方向凍結したところ、図4(b)に示すような繊維状の成型体得られた。つまりUSYを含まないシリカゲルと同様に、エージング時間を調節することにより、得られる成型体のモルフォロジーの制御が可能である。

### 4. ゼオライト粒子成型体の特性

マイクロハニカム状のモルフォロジーを持つようにゼオライト粒子を成型できることが確認できたため、成型された粒子がその結晶構造を維持しているかどうかをX線回折により確かめた。図5に代表的なゼオライト粒子成型体のX線回折パターンを示す。成型体の回折パターンにはUSYの特徴的なピークがはっきり確認でき、材料の製造過程においてUSYは



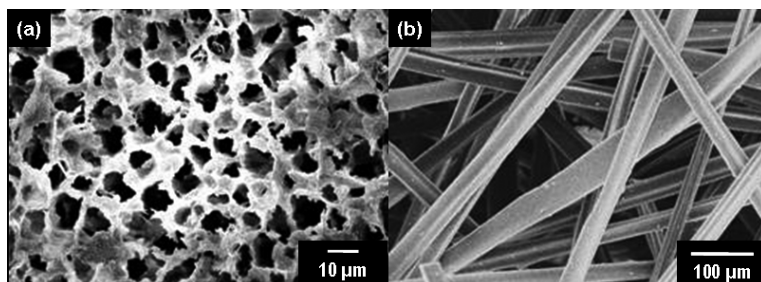


図4 氷晶テンプレート法により作製したゼオライト粒子成型体。(a) マイクロハニカム状モノリス体, (b) 繊維

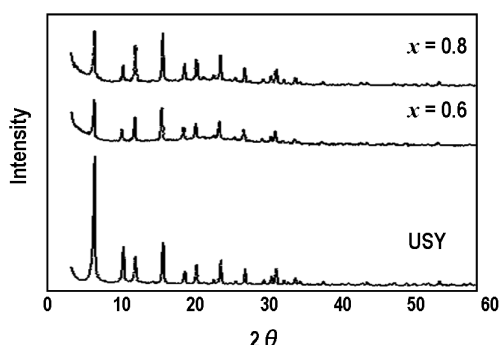


図5 代表的なゼオライト粒子成型体のXRDパターン

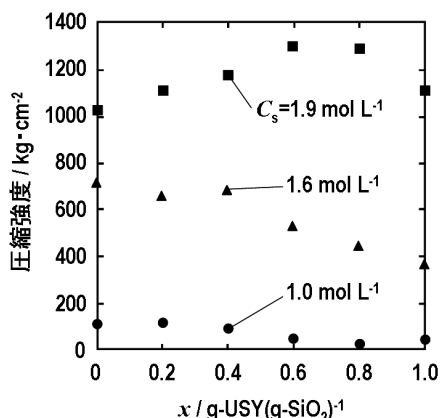


図7 代表的なゼオライト粒子成型体の圧縮強度

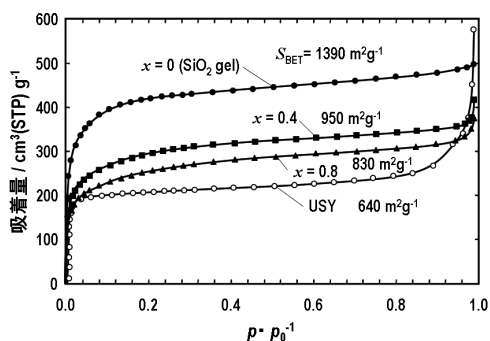


図6 代表的なゼオライト粒子成型体の吸着等温線（-196 °C）

その構造を維持していることが確認できた。

成型体においてバインダーの役割を担っているシリカゲルは、製造条件によってはかなり緻密な構造を取りうる。そこで成型体内のゼオライト粒子の細孔がシリカゲルにより塞がれているかどうかを確認するため、得られた粒子成型体のナノ細孔の特性を吸着法により評価した。図6に代表的な試料の窒素吸着等温線を示す。比較のため、USYを添加せずに

氷晶テンプレート法によって作製したシリカゲルと粉末状USYの等温線も示す。USY単独の等温線からは当然ながらミクロ孔の発達が確認できるが、粒子内あるいは粒子間に発達していると考えられるメソ孔の存在も確認できる。氷晶テンプレート法で作製したシリカゲルは一般的なシリカゲルと比較してミクロ孔が非常に発達するのが特徴であり、 $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 近いBET表面積をもつものも珍しくない。今回得られた粒子成型体は、それに含まれるシリカゲル、USYの量に応じた等温線、BET表面積を示しており、成型による細孔の閉塞はほとんど起きていないものと考えられる。

粒子成型体は厚さ $1 \mu\text{m}$ 程度の壁により形成されているため、強度がそれほど高くないことが懸念される。そこで作製に用いたシリカゾル中のシリカ濃度( $C_s$ )、そしてUSY包含量が異なる試料の流路方向の圧縮強度をロードセルを用いて測定した。その結果を図7に示す。原料に用いたシリカゾル中のシリカ濃度が低いと壁の形成が不十分になる傾向が確認

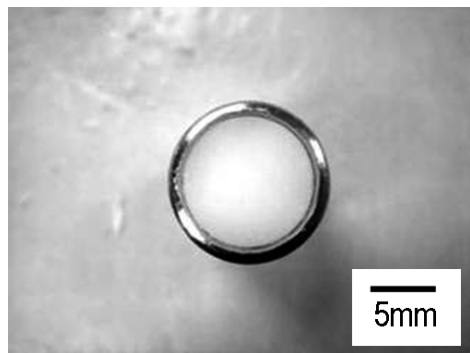


図8 ステンレスカラム内に作製したマイクロハニカム状ゼオライト粒子成型体

できたが、強度もあまり高くなかった。しかしシリカ濃度が比較的高いゾルを利用した場合には高い強度が得られ、USYの包含量を多くしてもその強度は維持されることが明らかとなった。マイクロハニカム構造という特異なモルフォロジーのため、流路壁が薄くてもある程度の強度は確保できたものと考えられる。

氷晶テンプレート法で得られるゼオライト粒子成型体は、サブmmやmmオーダーの大きさで作製することで、従来の粒子と同様な利用の仕方が考えられる。しかし、比較的大きいモノリスとしても作製可能であるため、そのようなモノリスをそのままカラムに充填して利用することも考えられる。そこで実際にステンレスカラム内に粒子成型体を作製してみた。このようにして得られた代表的なカラムの断面写真を図8に示す。このようなカラムではモノリス体とカラム壁の間に間隙があると、流体が選択的にその間隙を流れてしまい、期待していたような性能が得られないことも考えられる。しかし、氷晶テンプレート法で得られる成型体は乾燥時にほとんど収縮しないため、間隙ができたとしても大きい物でも成型体のマクロ孔程度である。よって、このような間隙の影響は少ないものと考えられる。

ゼオライト粒子成型体に期待される最大の利点は、拡散距離（壁厚）が短いにも関わらず、流体を通過させた際に生じる圧力降下が低いことである。そこで最後にステンレスカラム内で作製したモノリス体に空気を通過させた際に生じる圧力降下を測定した。その結果、実測の圧力降下はモノリス体とそのマクロ孔の平均サイズの内径を有するキャピラリーを束

ねたようなマルチキャピラリー構造を有していると仮定した場合に推算される圧力降下と同程度であることが確認できた。この結果はモノリス体内のマクロ孔の屈曲や閉塞がほとんどないことを示唆する。また、この圧力降下を拡散距離が同程度の粒子を充填したカラムで生じる値と比較すると、100分の1以下であることも分かり、モノリスが期待していたような特性を有していることが確認できた。

## 5. おわりに

今回新規なゼオライト粒子成型法を紹介させていただいたが、検討期間がまだ短く、確認すべき内容、解決すべき問題点はまだまだ数多く残っている。例えば実質的なバインダーとなるシリカゲルとの同質性を重視して、今回はほとんどシリカしか含まないUSYをゼオライトに選択したが、このようなゼオライトは少ない。当然アルミニウムを含むようなゼオライトを成型する場合には、シリカゲルのゲル化挙動への影響が心配される。しかし氷晶テンプレート法自身非常に簡便で汎用的な手法であり、適用可能な材料が多いことを考えると、バインダーを変更したり、操作条件を工夫したりすることで、ゼオライトのみならず、種々の粒子状機能性材料の成型に利用可能になるものと考えられる。これを実現すべく、検討を重ねていく予定である。

## 謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）平成18年度産業技術研究助成事業06B44702aと日本学術振興会（JSPS）科学研究費補助金基盤研究（B）19360355（2007）からの助成によって行われました。

## 文 献

- 1) W. Mahler and M. F. Bechtold, *Nature*, **285**, 27 (1980).
- 2) T. Kokubo, Y. Teranishi, and T. Maki, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 411 (1983).
- 3) T. Maki and S. Sakka, *J. Mat. Sci. Lett.*, **5**, 28 (1986).
- 4) J. Laurie, C. M. Bagnall, B. Harris, R. W. Jones, R. G. Cooke, R. S. Russell-Floyd, T. H. Wang, and F. W. Hammett, *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**, 320 (1992).
- 5) M. J. Statham, F. Hammett, B. Harris, R. G. Cooke, R. M. Jordan, and A. Roche, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*,

- 13, 171 (1998).
- 6) D. Koch, L. Andresen, T. Schmedders, and G. Grathwohl, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 149 (2003).
- 7) S. R. Mukai, H. Nishihara, and H. Tamon, *Microporous Mesoporous Mater.*, **63**, 43 (2003).
- 8) S. R. Mukai, H. Nishihara, and H. Tamon, *Chem. Commun.*, 874 (2004).
- 9) S. R. Mukai, H. Nishihara, and H. Tamon, *Microporous Mesoporous Mater.*, **116**, 166 (2008).
- 10) H. Nishihara, S. R. Mukai, and H. Tamon, *Carbon*, **42**, 899 (2004).
- 11) S. R. Mukai, H. Nishihara, T. Yoshida, K. Taniguchi, and H. Tamon, *Carbon*, **43**, 1563 (2005).
- 12) H. Nishihara, S. R. Mukai, Y. Fujii, T. Tago, T. Masuda, and H. Tamon, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3231 (2006).
- 13) S. R. Mukai, K. Mitani, H. Nishihara, and H. Tamon, Proc. AIChE 2006 Spring National Meeting, Orlando U.S.A. (2006).
- 14) S. R. Mukai, S. Murata, K. Onodera, and I. Yamada, Proc. AIChE 2008 Annual Meeting, Philadelphia U.S.A. (2008).
- 

## Synthesis of a Zeolite Column Having Straight and Aligned Macropores Using the Ice Templating Method

Shin Mukai

Division of Chemical Process Engineering,  
Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Previously, we found that a porous gel having a monolithic microhoneycomb structure with straight and aligned  $\mu\text{m}$ -sized channels can be synthesized by unidirectionally freezing a soft precursor hydrogel of the material. In this work, we applied this method to a silica hydrogel in which zeolite particles were uniformly dispersed, and found that this mixture could be casted into a monolith having a similar microhoneycomb structure. The monolith consists of walls formed by zeolite particles bound by silica, the thickness of which is similar to the size of the particles. Therefore, such monoliths can be regarded to have a unique hierarchical pore system in which micropores of the zeolite are directly connected to  $\mu\text{m}$ -sized macropores. We also verified that the pressure drop which occurs when fluids are passed through such monoliths is extremely small. Therefore this method allows the synthesis of a monolith in which short diffusion paths and low resistance to fluid flows are compatible, a feature which cannot be achieved in materials synthesized in the form of particles.

Keywords: Zeolite particles, Monolith, Ice templating method, Unidirectional freezing, Sol-gel transition

## 【シリーズ そこが知りたい (2)】

Verified Synthesis of Zeolitic Materials  
(Synthesis Commission of IZA) の紹介

稲垣怜史\*, 近江靖則\*\*

\* 横浜国立大学大学院工学研究院, \*\* 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻

## 1. はじめに

ゼオライトには、モルデナイト (**MOR**), クリノプチロライト (**HEU**) などのように天然に産出し、安価に入手でき、土壌改良資材として利用されているものと、Y型ゼオライト (**FAU**), ZSM-5 (**MFI**),  $\beta$ ゼオライト (**\*BEA**) などのように工業的に合成され (合成ゼオライト), 吸着剤や固体触媒として利用されているものがある。特に、合成ゼオライトは、アミンや四級アンモニウム塩を構造規定剤として原料に添加することで、天然ゼオライトにはない新しい結晶構造をもつゼオライトが次々に報告されている<sup>1)</sup>。しかし、同一構造を有するゼオライトであっても、各研究者グループによって異なる合成方法が特許・論文が記載されているため、いざゼオライトを合成しようとしても、どの文献を参考にしてよいのか、迷ってしまうことがある。まして、初めて合成を行おうと考えている研究者に対し、ゼオライト合成へのハードルを高くしているのではないだろうか。例えば、どの文献を参考にすればよいのか、試薬は何を用いたらよいのか、道具は何をそろえればよいのかなど初歩的な疑問が生じるのではないだろうか。

ところで、International Zeolite Association (IZA, 国際ゼオライト学会) では、ゼオライト合成の専門家および構造解析の専門家を集め、IZA Synthesis Commission を設立した。この Synthesis Commission から、あまたあるゼオライト合成の論文から、確実に再現よくある特定のゼオライトを合成できる方法 (レシピ) を取り纏め、書誌「Verified Synthesis of Zeolitic Materials」<sup>2)</sup>として発刊した。この本は1998年に初版が、2001年に第二版が発行されており、オンラインでも書誌の内容と同様の情報を得ることができる<sup>3)</sup>。この書誌に掲載されているゼオライト合成の

レシピは、Synthesis Commission の構成メンバーおよび彼らに指名された世界各国のゼオライト研究者が再現よく合成できることを確認しており、表に示すような42種類のゼオライトのレシピ集が現在、公開されている。また、第三版では新たに38種類のゼオライトのレシピが追加掲載される予定である。

本稿では、主にゼオライトの初学者に向けて「ゼオライトを合成するにはどうすればよいか」という視点から、書誌「Verified Synthesis of Zeolitic Materials」の読み方を紹介する。本稿では、固体酸触媒として優れた性能を示し工業的にも多用されているゼオライトである「High-Alumina ZSM-5」を具体例として取り上げる。ゼオライトを合成してみたい方、なかなかゼオライトの合成に踏み込めない方にはぜひご一読いただきたい。

## 2. 「High-Alumina ZSM-5」の合成方法の紹介

さて、「High-Alumina ZSM-5」の結晶構造は**MFI**型に分類される。**MFI**型ゼオライトのレシピ集には、「High-Alumina ZSM-5」の他に、「Silicalite-1」「[B]-ZSM-5」「[Fe]-ZSM-5」「[Ti]-ZSM-5」「[Ti,Al]-ZSM-5」の合成法が記載されている。ここでは最も汎用と考えられる「High-Alumina ZSM-5」を例にしてレシピ集の読み方を紹介する。

Type Material:  $\text{Na}_7[\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192}]\cdot w\text{H}_2\text{O}$ 

ここには最終的に得られる「High-Alumina ZSM-5」の組成式が表されている。**MFI**型ゼオライトはユニットセルあたり96個のTサイト (Si または Al が占有しうるサイト) があり、そのうち7個がAlで占有され、残り89個がSiで占められていることを表している。またAlの存在により生じる骨格の負電荷を補

Verified Synthesis of Zeolitic Materialsに掲載されているゼオライトの種類

FTC	通称名	FTC	通称名	FTC	通称名	FTC	通称名
—	SUZ-4	ABW	Li-A(BW)	AEI	AIPO4-18 SAPO-18 (DPEA method) SAPO-18 (TEA method)	AEL	AIPO4-11
AFI	AIPO4-5, SAPO-5 CoAPO-5, SSZ-24	AFO	SAPO-41	AFS	MAPO-46	ANA	Analcime
AST	AIPO4-16	ATN	MAPO-39	BEA	Beta [Ti,Al]-Beta	CAN	Cancrinite
CHA	Chabazite, SSZ-13 SAPO-34, SAPO-44	-CLO	Cloverite (GaPO4)	EAB	TMA-E	EDI	Barrer K-F Linde Type F
EMT	EMC-2	EUO	[Ga]-EU-1	FAU	Linde Type X Low Silica Type X (LSX) Linde Type Y EMC-1 (High-Silica FAU) [Ga]-Type Y, SAPO-37	GIS	Zeolite P
FER	ZSM-35	KFI	ZK-5 KFI High-Silica	LEV	[B]-Levyne	LTA	Linde Type A, ZK-4 Alpha, GaPO4
LTL	Linde Type L	MAZ	Mazzite	MER	Linde Type W	MFI	ZSM-5 (High-Alumina) Silicalite-1, [B]-ZSM-5 [Fe]-ZSM-5, [Ti]-ZSM-5 [Ti,Al]-ZSM-5
MOR	Mordenite	MTN	ZSM-39	MTT	ZSM-23	MTW	ZSM-12 [Ga]-ZSM-12
MWW	MCM-22	NAT	[Ga]-Natrolite	OFF	Linde Type T, Offretite [Ga]-Offretite	PAU	ECR-18 Paulingite (seeded)
PHI	Phillipsite Phillipsite (High-alumina)	RHO	Rho (High-Silica)	SOD	NaBr-sodalite	STT	SSZ-23
TON	ZSM-22	VFI	VPI-5 (DPA method) VPI-5 (TBA method)				

FTC: Framework Type Code

償するために、Na カチオンがAl と同数、ゼオライト内に取り込まれていることも示している。水分子はゼオライトのミクロ孔内に結晶水として取り込まれており、その数はゼオライトが置かれている環境、とりわけ温度と湿度によって変化しうるので、可変値w と表されている。

Batch composition: 3.25 Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:30 SiO<sub>2</sub>:958 H<sub>2</sub>O (exclusive of seeding gel)

この項には、合成原料の混合物の組成が、原料中に含まれる金属の酸化物ベースでの「物質量比（モル比）」で表わされている。このようにモル比ベースで原料組成を表すのがゼオライト合成のレシピの慣例と

なっている。具体的には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FW = 101.96) を 1 mmol (0.102 g) 用いる際に、Na<sub>2</sub>O (FW = 61.98) として 3.25 mmol (0.201 g), SiO<sub>2</sub> (FW = 60.08) として 30 mmol (1.802 g), H<sub>2</sub>O (MW = 18.01) として 958 mmol (17.25 g) をそれぞれ用いることになる。ただし後述するが、実際の試薬には、複数の金属成分が含まれていたり、水分が含まれていたりするので、試薬の採取量の計算には注意が必要である。

## Source Materials

### Distilled water

### Sodium hydroxide (Merck, pure)

### Tetrapropylammonium hydroxide (Fluka, 20 %



“High-Al ZSM-5” の合成レシピ (「Verified Synthesis of Zeolitic Materials」より出典)

<b>MFI</b>	<b>High-Al ZSM-5</b>	S(93), Al(7)
<b>Contributed by</b> Hans Lechert and Ralph Kleinwort		
<b>Verified by</b> A. Palmqvist and by J. Brendle and H. Kessler		
<b>Type Material</b> Na <sub>2</sub> [Al <sub>17</sub> Si <sub>59</sub> O <sub>192</sub> ] · nH <sub>2</sub> O		
<b>Method</b> H. Lechert, R. Kleinwort <sup>a</sup>		
<b>Batch Composition</b> 3.25 Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30 SiO <sub>2</sub> : 958 H <sub>2</sub> O (exclusive of seeding gel)		
<b>Source Materials</b>		
distilled water		
sodium hydroxide (Merck, pure)		
tetrapropylammonium hydroxide (Fluka, 20% solution)		
silicic acid (Merck, technical grade, SiO <sub>2</sub> : 0.5 H <sub>2</sub> O)		
sodium aluminate (Roth, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.24 Na <sub>2</sub> O : 0.57 H <sub>2</sub> O)		
<b>Seeding Gel Preparation</b> <sup>b</sup>		
(1) [710.3 g water + 13.8 g sodium hydroxide + 117.0 g TPA-OH solution], dissolve and mix thoroughly		
(2) [(1) + 158.9 g silicic acid], add silica in portions under stirring. Shake the resulting mixture for one hour at ambient temperature. Age at 100[°C for 16 hours		
<b>Synthesis Gel Preparation</b> (for ~87 g product)		
(1) [867.8 g water + 8.8 g sodium hydroxide + 10.3 g sodium aluminate], dissolve and mix thoroughly		
(2) [(1) + 113.1 g silicic acid], add silica in portions under stirring. Shake vigorously for one hour at ambient temperature		
(3) [(2) + 50 g seeding gel], <sup>c</sup> shake for one hour		
<b>Crystallization</b>		
Vessel: 50 mL PTFE-lined stainless steel autoclaves		
Temperature: 180[°C] <sup>d</sup>		
Time: 40 hours <sup>e</sup>		
Agitation: none		
<b>Product Recovery</b>		
(1) Recover product by filtration		
(2) Wash thoroughly with distilled water		
(3) Dry at 105[°C for 24 hours		
(4) Pulverize dried product in an agate mortar <sup>f</sup>		
<b>Product Characterization</b>		
XRD: fully crystalline MFI; <sup>g,h</sup> competing phase: mordenite (at lower Si/Al ratios in the gel)		
Elemental Analysis: Si/Al = 12 to 13.5 <sup>i</sup>		
Crystal Size and Habit: 6 μm crystals		

## References

- [1] G. Bellussi, G. Perego, A. Carati, U. Gomaro, V. Fattore, in *Innovation in Material Science*, P. J. Grobet, W. J. Mortier (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1988
- [2] H. Kacirek, A. Meyer, German Patent 3 402 842 Al
- [3] R. Kleinwort, PhD Thesis, University of Hamburg (1995)
- [4] A. Nastro, C. Cofella, R. Aiello, in *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1985, p 19
- [5] J. M. Berak, R. Mostowicz, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1985
- [6] W. Schwieger, K. H. Bergk, U. Haedcke, German Patent 2 83 1 26 (1990)
- [7] H. P. Rieck, German Patent OS 3 242 352 (1984)
- [8] P. Chu, F. J. Rosinski, European Patent Appl. 110650 (1983)

## Notes

- According to Bellussi, [1] the ZSM-5 structure crystallizes in batches of the composition: NaAlO<sub>2</sub> n[Na<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-nSiO<sub>2</sub>] pH<sub>2</sub>O in the ranges n = 20 to 50, m = 0.1 to 0.2 and p = 400 to 500. For m < 0.1, generally amorphous products were observed. Above m = 0.2, mordenite crystallizes. For n < 20, ferrierite was found and above n = 50, zeolite Q. The Si/Al ratio in the product was nearly equal to the Si/Al in the batch. Compared to batches with template, those without template usually show a distinctly enhanced crystallization time. The enhancement is especially due to an increased induction period, leading to the conclusion that the crystallization should be carried out with the use of seeds. Another hope of the application of seeds is that the area of the formation of ZSM-5 in the crystallization field can be extended to higher m and lower n by suppressing the formation of mordenite which crystallizes preferably in that region.
- A quite active seeding agent is obtained by carefully aging a gel giving silicite. [2] For this gel, only a small amount of TPA-OH is necessary which does not influence the Si/Al ratio of the final product.
- Good results have been obtained using 1-10 wt% seeding gel in the mixture.
- Good results have been obtained at temperatures from 145[°C to 190[°C. At 190[°C, the crystallization is finished at about 10 hours.
- The crystallization kinetics have been checked by comparison of the crystallinity with an industrial sample by X-ray. [3]
- The final products were kept in a desiccator over saturated CaCl<sub>2</sub> solution for 24 hours before further characterization.
- The kinetic experiments showed that the described seeding gel led to a drastically reduced induction period of crystallization and to a considerable increase in the crystallinity of MFI. This shows that the area of MFI crystallization can be extended into the range where mordenite or ferrierite has been found.
- Crystallinity of the products was determined by comparing the sum of the peak areas between 2θ = 23.2° and 24.5° with that of a well-crystallized industrial sample which was used as a standard throughout the experiments.
- For lower Si/Al ratios in the batch, mordenite could not be avoided. For higher Si/Al ratios in the batch, Si/Al of the products increased but remained slightly below Si/Al of the batch. Further information about the crystallization of MFI in template-free systems can be found in references [4-8].

**solution)****Silicic acid (Merck, technical grade,  $\text{SiO}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ )****Sodium aluminate (Roth,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.24 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.57 \text{H}_2\text{O}$ )**

まず大きな注意点としては、可能な限りレシピに挙げられている試薬を入手してゼオライトの合成を行うのが望ましい。ゼオライト合成では、原料中に含まれる金属イオンや陰イオンなどの不純物の影響で、ゼオライトが全く結晶化しない、目的としないゼオライトが生成する、といったことがよく起こる。このため、レシピに挙げられていない試薬を用いると、そこに含まれているかもしれない不純物の影響で目的とするゼオライトを得ることができなくなることもあるので注意が必要である。ただし入手が困難な場合には、できるだけ似た純度・組成の試薬で代用せざるを得ない。

実験室規模でのゼオライト合成には蒸留水を用いることが望ましい。前述のとおり、ゼオライト合成は不純物を嫌うので、溶媒である水はできる限り不純物を含まない蒸留水を用いる。蒸留水は自前で調製してもよいし、市販の蒸留水を用いてもかまわない。水道水は不純物を多く含むのでゼオライト合成の原料には適さない。水道水を活性炭およびイオン交換樹脂に通して得られるイオン交換水は蒸留水の代用となりうるが、イオン交換樹脂により、陽イオン・陰イオンの両方が取り除かれていることが望ましい。

水酸化ナトリウムは通常、固体ペレットとして入手できる。ゼオライトを構成する元素以外の金属イオンの原料への混入はできる限り避けるべきである。純度の低い水酸化ナトリウムには調製時に水酸化カリウムなどの他のアルカリ金属水酸化物が含まれているので、純度の高い試薬を用いることが望ましい。また水酸化ナトリウムは潮解性であるので、保存時には湿気に注意する必要がある。参考までに、他のゼオライトの合成レシピでは、濃度調整された水酸化ナトリウム水溶液を用いている場合もある。この水溶液を長期間保存する際には、空気中の二酸化炭素を吸収してpHが下がることがあるので、早めに使い切ることが望ましい。

テトラプロピルアンモニウム水酸化物（以下、TPAOH）は水溶液として市販されている。20 % solutionとなっているのは、水溶液の重量パーセントを表している。つまりこの水溶液1 gには、0.2 gの

TPAOHが含まれており、0.8 gは水であるので、組成計算を行うときには注意が必要となる。この水溶液も水酸化ナトリウム水溶液同様、空気中の二酸化炭素を吸収してpHが下がることがあるので、早めに使い切ることが望ましい。

Silicic acid（ケイ酸）の市販品は水あめ状である。文献中の組成式はモル比で表わされており、 $\text{SiO}_2$ が1 molに対して、 $\text{H}_2\text{O}$ が0.5 mol含まれていることを表す。文献中で用いているMerck社の試薬の入手が困難であれば、他の試薬会社のものでも代用可能であるが、その試薬に含まれる不純物や組成には注意が必要である。

アルミン酸ナトリウムは通常、粉末状の固体である。文献中の組成式はモル比で表わされており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、1 molに対して、 $\text{Na}_2\text{O}$ として1.24 mol、 $\text{H}_2\text{O}$ として0.57 mol含まれていることを意味する。文献中ではRoth社の試薬を用いているが、入手が困難と考えられるので他の試薬会社のものでも代用してもよい。ただしケイ酸同様、その試薬の組成や含まれる不純物に注意する。

**Seeding Gel Preparation**

この項ではまず、「seeding gel」と呼ばれている原料混合物の調製法を述べている。文献中では比較的大きなスケールでの合成のレシピとなっているが、適宜スケールを調整しても構わない。ここでは文献に記載してある1/10スケールで紹介を進める。

(1) まず、プラスチック製ビーカーに蒸留水71.03 g 測りとった後に、ここに水酸化ナトリウム1.38 g とTPAOH水溶液11.70 gを加えて、水酸化ナトリウムが「完全に (thoroughly)」溶解するまで混合する。

ガラス製ビーカーを用いると、水酸化ナトリウムやTPAOHのアルカリ作用でガラスを構成する成分が溶出し、原料混合物に不純物が混ざる可能性があるため、プラスチックビーカーを用いるのが望ましい。また溶解しうる原料は基本的に完全に溶解したのを確認してから、次の操作に進んだ方がよい。均一なゲルが調製出来れば、スターラーの回転速度は得られる生成物の状態にはほとんど影響しない。なお、粘性が高いゲルの場合、回転速度および攪拌時間を調整し、均一なゲルを調製する必要がある。

(2) 次に、(1)の混合物をスターラーで攪拌している

ところに、ケイ酸15.89 gを加えた後、室温で1時間攪拌する。その後、100℃で16時間、熟成（エージング）する。

文献中には「shake」とあるが振り混ぜなくとも、スターラーでの攪拌を引き続き行い、1時間経過後に原料が均一に混合していればよい。続いて行う100℃でのエージングは、原料混合物中にゼオライトの素となるシリケート種が生成すると考えられているため、ゼオライト合成における重要な操作である。容器をビーカーのままで加熱を行うと水分が蒸発してしまうので、密閉可能で耐熱性をもつフタ付プラスチック容器（PFAまたはPTFEを推奨、PEやPCでは耐熱性が低い）に原料混合物を移し、100℃の予熱したオープンに入れておけばよい。100℃の加熱はオイルバスを用いてもよい。ZSM-5の合成では、エージング中に攪拌を行う必要は特にないのでオープンの方が簡便であるが、他のゼオライトの合成ではエージング中に攪拌を要する場合もあり、その時にはオイルバスとスターラーを組み合わせる用い、加熱しながら攪拌する。

文献には書かれていないが、16時間経過したら原料混合物をオープンから取り出して、自然放冷しておく。

### Synthesis Gel Preparation

この項では、先に調製した「seeding gel」にさらに原料を添加して、結晶化する直前の原料混合物を調製する。

- (1) まず、プラスチック製ビーカーに蒸留水86.78 g 測りとり、そこに水酸化ナトリウム8.8 gとアルミン酸ナトリウム1.03 gを加えた後、水酸化ナトリウムとアルミン酸ナトリウムが「完全に (thoroughly)」溶解するまで混合する。
- (2) 次に、(1)の混合物をスターラーで攪拌しているところに、ケイ酸11.31 gを加えた後、室温で1時間攪拌する。

「seeding gel preparation」の(1)および(2)の項で述べた注意点に留意して行う。

- (3) 続いて、(2)の混合物にseeding gelを5.0 g加えて、室温で1時間攪拌する。

seeding gelはよく攪拌して全体が均一になるようにしてから測りとり、(2)に少量ずつ加えていくことが望ましい。

### Crystallization

**Vessel: 50 mL PTFE-lined stainless steel autoclaves**

**Temperature: 180℃**

**Time: 40 h**

**Agitation: none**

ゼオライト合成の実験を始めるにあたって最大の難関は、オートクレーブを準備することである。

文献中では、1 kgに匹敵する原料混合物を内容積50 mlのオートクレーブに小分けにして仕込んでいる。このように文献では、原料混合物を小分けにして結晶化した場合でも、どのオートクレーブからほぼ同様のゼオライトが得られることが再現されているが、はじめてゼオライト合成を行う際には、少量の原料を用いて原料混合物をすべて一つのオートクレーブに仕込んで結晶化した方が再現よくゼオライトを得ることができる。

結晶化は、180℃に予熱したオープンに原料混合物を入れたオートクレーブを入れて40時間静置しておく。今回紹介するHigh-Alumina ZSM-5は攪拌・静置を問わず結晶化可能であるが、他のゼオライトの結晶化では、攪拌 (agitation) を要する場合もある。それぞれの装置は比較的高価であるが、結晶化中に攪拌しなければ得られないゼオライトもあるので、装置の準備が必要になる場合もある (3.オートクレーブの紹介記事を参照)。

### Product Recovery

- (1) Recover product by filtration
- (2) Wash thoroughly with distilled water
- (3) Dry at 105℃ for 24 hours
- (4) Pulverize dried product in an agate mortar

ここでは、結晶化後の混合物から、固体生成物であるゼオライトを回収する操作を述べている。結晶化後の混合物は、概ね粘性のある白色の懸濁液として得られる。長時間静置しておいた場合には、固相と液相が分離している様子が見られる場合もある。

- (1) 結晶化後の混合物を吸引ろ過して、固体生成物をろ紙上に集める。

ろ過にはガラス製または磁製のブフナーロートを用いるとよい。ろ紙は粗大な沈殿向けの定量ろ紙、とくに

No.5Cを推奨する。

(2) 蒸留水で固体生成物をすすいで、固体表面に残存しているアルカリ成分やTPAOHを洗い流す。

固体生成物を蒸留水で洗浄する操作は簡便のため、ロート上で行うことが多い。具体的にはロート内のろ紙の上に集めた固体生成物に蒸留水を注ぎ、葉さじなどで攪拌した後で吸引ろ過を行う。この操作を繰り返して、ロートの下から垂れてくるろ液にpH試験紙を当てて中性となったところで洗浄操作をやめればよい。洗浄後には通常、白色の固体生成物が得られる。

(3) 回収した固体生成物を蒸発皿に移し、105℃のオープンに入れて24時間乾燥する。

ろ過・洗浄後に回収した固体生成物は湿っているため、水分を蒸発させるためにオープン内で乾燥する。このとき、ビーカーのような細長い容器よりも、蒸発皿やシャーレのように平らな容器を使って、固体生成物を広く伸ばした方がよく乾燥する。

(4) 磁製乳鉢で乾燥した生成物をすり潰して粉末とする。

乾燥した固体は固まっていることもあるので、磁製乳鉢ですりつぶして粉末にする。乳鉢で触ると崩れる程度の堅さなので、数分間すり潰せば充分である。

文献中には記載されていないが、ここまでの過程で得られたゼオライトでは、ゼオライトのマイクロ孔内にTPAOHが含まれた状態であるので、焼成処理により除去する必要がある。これにはマッフル炉などのいわゆる焼成炉を用いて、焼成皿にZSM-5ゼオライトを載せて550～600℃で数時間焼成すればよい。焼成後も白色の粉末として得られ、茶色や灰色だった場合には、未燃炭素分が残存しているので、焼成温度を上げるなどの工夫をして再び焼成を行えばよい。ただしゼオライトの中には、あまり高い温度で焼成すると結晶構造が壊れてしまう場合もあるので、熱重量分析を行うなどにより、ゼオライトのマイクロ孔内にある有機物の燃焼温度を調べておき、最適な燃焼温度を検証してから焼成操作を行うことが望ましい。

### 3. オートクレーブの紹介

オートクレーブは、攪拌式、回転式、静置式に大別される。ゼオライトによっては、攪拌または、回転させる必要があり、その場合には攪拌羽根つきのオートクレーブを用いるか、もしくは小型のオートクレーブを回転させることで内容物を攪拌するオープンを用い

る必要がある。下記に、日本のゼオライト研究者が用いているオートクレーブ製造会社および輸入代理店のいくつかを50音順で紹介する。

#### ※ 耐圧硝子工業株式会社

耐熱温度：260℃（テフロンシール）／300℃（メタルシール）、耐圧：20 MPa、容量：120～500 ml  
方式：攪拌、静置

〒113-0021 東京都文京区本駒込3-27-9

TEL. 03-3827-8211（代）、FAX. 03-3827-8218

URL: <http://www.taiatsu.co.jp/>

#### ※ ナックオートクレーブ株式会社

耐熱温度：300℃、耐圧：30 MPa、容量：100 mL～数十 L

方式：静置、回転、攪拌（電磁攪拌）いずれも可能

〒146-0092 東京都大田区下丸子4-10-4

TEL. 03-3758-7171、FAX. 03-3758-7100

URL: <http://www.nac-autoclave.co.jp/>

#### ※ 株式会社ヒロ

耐熱温度：210℃、耐圧：3 MPa、容量：50, 100, 150, 200, 300 mL

方式：回転、静置

〒231-0013 神奈川県横浜市中区住吉町5-64-1

TEL. 045-350-3436、FAX. 045-350-3438

URL: <http://www.hiro-company.co.jp/>

#### ※ ユニダックス株式会社

※ Parr社製 高温加圧酸分解容器 販売代理店

耐熱温度：250℃、耐圧：1800 psi（約12.4 MPa）、容量：23, 45, 125 ml

方式：静置

〒180-8611 東京都武蔵野市境南町5-1-21

TEL. 0422-31-4250、FAX. 0422-33-1621

URL: <http://www.unidux.co.jp/>

<http://www.parrinst.com/>

### 4. 最後に

紙面の都合上、今回はレシピ集のNotesの欄についてはとくに触れなかったが、この欄にも合成のポイントとなることが多く記載されているので必要に応じて目を通されることをお勧めしたい。また、合成に使用



するオートクレーブは、今後、合成しようとするゼオライトの合成条件（特に、温度および攪拌の有無）を考慮され、入手していただきたい。

## 文 献

1) A. W. Burton, S. I. Zones, and S. Elomari, *Current*

*Opinion Colloid Inter. Sci.*, **10**, 211 (2005); C. S. Cundy and P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **82**, 1 (2005); C. S. Cundy and P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103**, 663 (2003). など

2) H. Robson ed., "Verified Syntheses of Zeolitic Materials, 2nd Revised Edition", Elsevier, Amsterdam (2001).

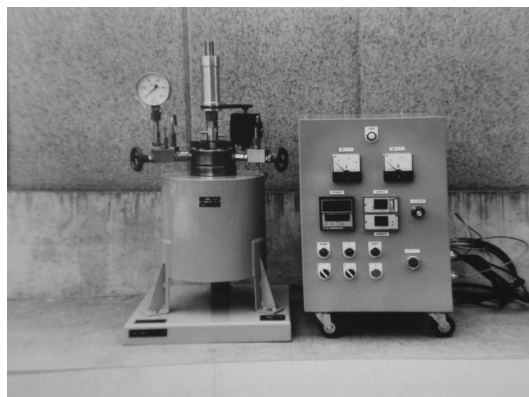
3) <http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>



耐圧硝子工業株式会社のオートクレーブ



株式会社ヒロのオートクレーブと回転式水熱合成装置



ナックオートクレーブ株式会社のオートクレーブ



Parr 社製オートクレーブ（輸入代理店：ユニダックス）

## 「ゼオライト」誌に関するアンケート 集計結果報告

会誌編集委員会

毎年4号の会誌「ゼオライト」を編集発行していますが、会員の方々にどのように受け取られているかを知り、そのご意見、ご批判を今後の編集に取り入れていくために、昨年11月に東京で行われました第24回ゼオライト研究発表会で、「『ゼオライト』誌に関するアンケート」を実施致しました。多くの皆様から回答をいただき、お礼申し上げます。遅ればせながらもここに会誌「ゼオライト」に関するアンケートの集計結果を抜粋してご報告致します。

研究発表会参加者 232 名に伺ったうち、40 名から回答を頂きました（回答率は 17 %）。概してゼオライト誌に「目を通す割合」よりも「満足度」のほうが高い回答を頂き、目を通された記事には満足されているのではないかと思います。「記事が役立ったことがある」と殆どの方にお答え頂きましたが、「記事が役立ったことがない」や「何か興味のある記事が必ずあるようにしてほしい」といったご意見も頂きました。今後もこれらのご意見、ご批判を真摯に受け止めながら、会員の皆様に興味をお持ちいただけるよりよい誌面作りに励む所存です。会員の皆様のより一層のご支援とご理解をお願い致します。

(回答者の内訳)

会員種別：正会員 48 %，学生会員 12 %，法人会員に所属 20 %，非会員 20 %

所属：産 30 %，学 58 %，官 12 %

職業：教員 30 %，学生 25 %，研究部門 42 %，企画開発部門 3 %

専門分野：構造 9 %，合成 35 %，イオン交換 3 %，修飾 6 %，吸着 12 %，触媒 29 %，応用（農業、洗剤など）4 %，その他（物性、膜）3 %

(回答結果)

(1) 「ゼオライト」誌の掲載記事のうち、目を通す記事の割合を数字で表すと：平均 61 %（5～100 %）

(2) 「ゼオライト」誌に対する満足度を数字で表す

と：平均 70 %（20～100 %）

- (3) 「ゼオライト」誌の体裁について：今のままでよい 70 %，改善・工夫してほしい 18 %（具体的内容：A4 版の方がよい。表紙のデザイン。記事が役立ったことがない。ページ数を増やし、何か興味のある記事が必ずあるようにしてほしい），回答なし 12 %
- (4) 記事の難易度：やさしい 3 %，ちょうど良い 83 %，難しい 7 %，回答なし 7 %
- (5) 記事内容に興味を持つことが：多い 32 %，時々ある 58 %，少ない 3 %，回答なし 7 %
- (6) 「ゼオライト」誌の記事が役に立ったことは：大いにある 23 %，どちらかというところある 62 %，どちらかというところない 5 %，回答なし 10 %
- (7) 増やしてほしいまたは興味の高い記事の内容（複数回答有）：ゼオライト等の合成 20 %，分析・物性測定（具体的分析項目：酸分布）16 %，触媒反応 17 %，透過・分離・吸着 13 %，構造解析 17 %，成型・製造 4 %，天然物 1 %，計算化学・シミュレーション 6 %，その他の応用（具体的分野：記載なし）6 %
- (8) 「ゼオライト」誌の web 公開（オンラインサービス）を利用していますか：よく利用する 3 %，時々利用する 20 %，知っているが利用したことはない 42 %，知らなかった 25 %，回答なし 10 %
- (9) 現在「ゼオライト」誌に論文投稿できることを知っていますか：知っている 53 %，知らなかった 42 %，回答なし 5 %
- (10) その他、「ゼオライト」誌についてご自由にご意見をお書きください
  - ・ 特殊な合成試薬の入手法を知りたい
  - ・ ゼオライト誌の存在をあまり知らない
  - ・ 解説記事は初心者にも解るように記述していただくとうい。本学会はゼオライトをキーワードとして会員が集まっているので、専門外だと全く（よく）解らない記事が時々あります
  - ・ 多くの研究分野にまたがって存在する会員同志を繋いでいる唯一の道具であり、大切にしたい
  - ・ 論文投稿誌は反対

## お知らせ

平成21年度 ゼオライトフォーラム  
「シリケート科学の新しい展開」

主 催：ゼオライト学会

共 催：産総研・東北センター グリーンインキュベーションコンソーシアム

協 賛：日本化学会、触媒学会、石油学会、化学工学会、日本粘土学会

会 期：2009年6月19日（金）13:00～

会 場：産業技術総合研究所・東北センター OSL棟2階会議室（〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹4-2-1）、<http://unit.aist.go.jp/tohoku/access/>

プログラム：

1. 「層状ケイ酸塩のシリル化を利用したナノ空間設計」（東工大）望月 大
2. 「フィロシリケートを配向させた自立膜の機能化」（産総研・東北センター）蛭名武雄
3. 「ハイドロタルサイト様化合物の合成と環境保全への応用」（東北大）手束聡子
4. 「メソポーラスシリカを利用する酵素の安定化とその性質」（産総研・東北センター）伊藤徹二

参加費：無料（当日登録も可能ですが、なるべく事前登録をお願いいたします）。講演会終了後、簡単な懇親会を行います（参加費 2,000円）

申込方法：E-mailにて講演会および懇親会参加の有無をお知らせ下さい。

申込・問合先：清住嘉道（産業技術総合研究所・東北センター コンパクト化学プロセス研究センター ナノ空間設計チーム）

TEL. 022-237-3019, FAX. 022-237-7027

E-mail: kiyozumi-y@aist.go.jp

## 第17回ゼオライト夏の学校

毎年恒例となったゼオライト夏の学校を、今年は若狭湾の美しい海辺で開催します。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手教員、企業の方を主たる対象として、研究の一線でご活躍されている講師の方々から、ゼオライト類の合成、特性化などの基礎と、企業における応用事例などのトピックスについて初学者にも分かり易く解説していただく予定です。ポスター発表も企画する予定です。会員の皆様の奮ってのご参加をお待ちしています。開催要領の詳細は逐次学会ホームページ<http://www.jaz-online.org/>に掲載しますのでご参照ください。

主 催：ゼオライト学会

会 期：2009年9月10日（木）～11日（金）

本年は8月にゼオライト学会主催の国際会議ならびにポスト・プレシンポジウムがある都合で、会期を短縮して実施します。

会 場：国立若狭湾青少年自然の家  
<http://wakasawan.niye.go.jp/>

講 義：《ゼオライト・多孔体の基礎》《最近のトピックス》 講師の方々が決定し次第、学会ホームページにてお知らせいたします。

ポスター発表：20件程度

参加募集人数：40名程度

参加費：一般 40,000円、学生 20,000円（テキスト・宿泊費・食事代を含む）。当日会場でお支払いください。

申込締切：2009年7月22日（火）

申込方法：E-mailにて以下の情報を、下記申込先にご連絡ください。① 氏名、② 性別、③ 年齢、④ 所属と住所、⑤ 連絡先電話番号、⑥ メールアドレス、⑦ ポスター発表の有無

申込先：松本明彦（豊橋技術科学大学物質工学系）

TEL. 0532-47-0111（代表）

E-mail: aki@tutms.tut.ac.jp

## 第25回ゼオライト研究発表会

第25回ゼオライト研究発表会は2009年11月25日(水)、26日(木)に北九州市の西日本総合展示場新館展示場、およびリーガロイヤルホテル小倉において開催されます。ゼオライト、メソ多孔体、およびそれらの類縁化合物に関連した研究成果の発表を下記のとおり募集いたします。例年充実した研究発表と活発な討論の場になっておりますので、奮ってご参加ください。

なお、開催地の都合により開催日程が本誌Vol.26, No.1で予告した日程から変更されています。ご迷惑をおかけすることをお詫びするとともに、ご注意くださいようお願いいたします。

**主 催:**ゼオライト学会

**協 賛:**化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会、日本吸着学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本膜学会(一部予定、五十音順)

**会 期:**2009年11月25日(水)、26日(木)

**会 場:**西日本総合展示場新館展示場(〒802-0001 北九州市小倉北区浅野3-8-1, TEL. 093-541-5931, <http://www.convention-a.jp/nishiten/>),  
リーガロイヤルホテル小倉(〒802-0001 北九州市小倉北区浅野2-14-2, TEL. 093-531-1121, <http://www.rihga-kokura.co.jp/index.html>)

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

**募集する講演の種類:**

1. 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分。)
2. 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究の発表。既発表の研究成果であっても、それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分。)

**発表での使用機器:**液晶プロジェクターのみとします。PCはできるだけ各自でご用意下さい。対応

が難しい場合には、申し込み時に下記問い合わせ先までご相談ください。

**講演申込要領:**7月1日(水)よりゼオライト学会のホームページ(<http://www.jaz-online.org/>)上の講演申込フォームを用いてお申し込みください。記入事項は次のとおりです。① 講演題目、② 発表者氏名、③ 所属機関、④ 講演の種類(一般研究発表、総合研究発表の別)、⑤ 研究分野(プログラム編成の参考にするため、次に挙げる分野からひとつを選んでください: 鉱物学・地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、その他)⑥ 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号、ファックス番号、E-mail アドレス)。申し込み後に申込完了通知を連絡先のE-mail アドレスにお送りします。この完了通知の到着をもって受付完了といたします。申し込み翌日までに完了通知が届かない場合は、下記問い合わせ先までご連絡ください。学会のホームページを参照できる環境にない方も下記問い合わせ先までご連絡ください。

**講演申込締切:**8月12日(水)

**予稿原稿締切:**11月6日(金)(9月中旬に執筆要領を連絡先のE-mail アドレスにお送りします。)

**参加登録費:**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:**11月25日(水)講演終了後、リーガロイヤルホテル小倉にて。参加費6,000円(学生3,000円)の予定(当日申し受けます。)

**問合先:**浅岡佐知夫(北九州市立大学国際環境工学部)、TEL. 093-695-3290, FAX. 093-695-3382

E-mail: [zeolite@env.kitakyu-u.ac.jp](mailto:zeolite@env.kitakyu-u.ac.jp)

※ 最新の情報をゼオライト学会のホームページ(<http://www.jaz-online.org/>)、及び第25回ゼオライト研究発表会のホームページ(<http://www7b.biglobe.ne.jp/~zeolite/25meeting/>)にて随時発表、更新します。

**ZMPC2009****International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals****August 3 - 7, 2009****Waseda University, Tokyo, Japan****<http://www.zmpc.org/>****Conference Outline****Session**

Normal sessions include 7 plenary lectures, 17 keynote lectures, 85 oral presentations, and over 300 poster presentations.

**Recent Research Reports**

Recent Research Reports (RRR) will include the latest results submitted and selected on the basis of two-page extended abstracts. Upon acceptance, the book of the extended abstracts of the RRR will be delivered to the participants at the conference site. During the conference, the RRR will be presented as posters. The deadline for submission of RRR abstracts is July 5, 2009.

**Registration**

Registration should be done thorough the website at <https://apollon.nta.co.jp/zmpc2009-er/>

**Key Dates**

July 5(Sun)	Deadline for RRR
July 13(Mon)	Deadline for regular registration
July 31(Fri) - 1(Sat)	Pre-symposium in Korea
August 1(Sat) - 3(Mon)	Pre-symposium near Mt. Fuji
August 3(Mon) - 7(Fri)	ZMPC2009 in Tokyo
August 8(Sat) - 9(Sun)	Post-symposium in Hokkaido

**Plenary and Keynote Lectures Program**

The symbols of presentation are as follows, PL: Plenary Lecture (50 min), KN: Keynote Lecture (30 min)

August 3 (Mon)

(Room A) 17:00-17:50

- PL-1 Rutger A. van Santen (Eindhoven University of Technology, The Netherlands) Computational Modeling of Zeolite Synthesis and Catalysis

August 4 (Tue)

(Room A) 10:20-11:10

- PL-2 Stacey I. Zones (Chevron Energy Technology Company, USA) A Survey of Recent Progress and Challenges for Making New High Silica Zeolites Using Mono and Diquaternary Ammonium Cations

(OSDA) Made in the Lab Context

(Room A) 11:10-12:00

- PL-3 Clément Sanchez (CNRS, France) Advanced Strategies for the Design of Nanoporous Thin films and Powders

(Room A) 13:20-13:50

- KN-1 Suk Bong Hong (POSTECH, Korea) Recent Advances in Gallosilicate Zeolite Chemistry

(Room C) 14:20-14:50

- KN-2 Bert M. Weckhuysen (Utrecht University, The Netherlands) An eye on the inside of zeolite crystals in the act: Studying Brønsted acidity with in-situ micro-spectroscopy

(Room A) 15:20-15:50

- KN-3 Michael Anderson (The University of Manchester, UK) Fundamental Understanding of Crystal Growth in Nanoporous Materials

(Room B) 16:20-16:50

- KN-4 Victor S.-Y. Lin (Iowa State University, USA) Multifunctional Mesoporous Catalysts for Selective Conversions of Biological Feedstocks to Biodiesel and Ethanol

(Room C) 17:00-17:30

- KN-5 Hirokatsu Miyata (Canon, Japan) Macroscopic Control of Nano-spaces and Resultant Anisotropic Properties

August 5 (Wed)

(Room A) 9:20-10:10

- PL-4 Alexandra Navrotsky (University of California, Davis, USA) Thermodynamic Stability of Open Framework Materials

(Room A) 10:30-11:00

- KN-6 Jihong Yu (Jilin University, China) Molecular Engineering of Zeolites and Microporous Crystals

(Room B) 11:30-12:00

- KN-7 K.B. Yoon (Sogang University, Korea) New Insights into ETS-10

(Room C) 12:10-12:40

- KN-8 Lynne B. McCusker (ETH Zurich, Switzerland) Advances in Zeolite Structure Solution: Charge Flipping and Precession Electron Diffraction

August 6 (Thu)

(Room A) 9:20-10:10

- PL-5 Susumu Kitagawa (Kyoto University, Japan) Chemistry and Application of Porous Coordination Polymers

(Room A) 10:10-11:00

- PL-6 Gion Calzaferri (University of Bern, Switzerland) Nanochannels for Supramolecular Organization of



## Luminescent Dyes and Complexes

(Room A) 13:30-14:00

- KN-9 Jiri Čejka (J. Heyrovsky Institute, Czech) Highly Selective Acylation of Ferrocene over Micro and Mesoporous Molecular Sieves

(Room B) 14:10-14:40

- KN-10 Stefan Ernst (University of Kaiserslautern, Germany) Catalytic Hydrocarbon Conversion over Zeolites with Unusual Pore Architectures

(Room C) 14:50-15:20

- KN-11 Minoru Miyahara (Kyoto University, Japan) Adsorption-Induced Lattice Transition of MOFs with Flexible Structures: Free-Energy Analysis based on Molecular Simulation

(Room A) 15:40-16:10

- KN-12 Valentin Valtchev (CNRS, France) Stabilization of Germanium-rich Zeotypes via Wet Chemical Treatment

(Room B) 16:20-16:50

- KN-13 Jun Yamamoto (Sumitomo Chemical Co., Ltd, Japan) A New Production Process of Propylene Oxide

(Room C) 17:00-17:30

- KN-14 Kei Inumaru (Hiroshima University, Japan) Mesoporous Silica-based Nanocomposite Materials: Design of Water-Tolerant Solid Acid Catalysts and Particles-Mesoporous Silica Composites

August 7 (Fri)

(Room A) 9:20-9:50

- KN-15 Hong-Xin Li (Zeolyst International, USA) Applications of Zeolites in Automotive Exhaust Catalysts

(Room B) 10:20-10:50

- KN-16 Shinji Inagaki (Toyota Central R&D Labs., Inc., Japan) Synthesis of Light-Harvesting PMOs and Their Applications to Photoreaction Systems

(Room B) 10:50-11:20

- KN-17 Hugh Williams Hillhouse (Purdue University, USA) The Road to Low-Cost and High-Efficiency Solar Cells via Self-Assembled Nanomaterials

(Room A) 11:40-12:30

- PL-7 Miki Niwa (Tottori University, Japan) Measurements of Zeolite Acidity by Temperature Programmed Desorption of Ammonia and the Catalytic Cracking Activity

\*Program (timetable and list of all presentations) is available from the conference website at <http://www.zmpc.org/>

**Correspondence:**

Tatsuya Okubo

Secretary, ZMPC2009

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

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

E-mail: [zmpc2009@list.waseda.jp](mailto:zmpc2009@list.waseda.jp)

FAX. +81-3-5800-3806

---

**Young Scientists Forum on Porous Materials  
A Pre-Symposium of ZMPC2009  
August 1 - 3, 2009 near Mt. Fuji**

Welcome to Japan, and also welcome to ZMPC2009!! We cordially invite all of you to the presymposium of ZMPC2009, held during 1-3 August 2009 at the Lake Kawaguchiko near Mt. Fuji, one of the most famous and beautiful mountains in the world. Six young and active scientists on porous materials viz. zeolites, mesoporous materials, and metal-organic frameworks, kindly accepted our proposal to hold this symposium and to deliver lecture. Poster presentation is also welcome. Prior to the poster session, you will be provided with a short presentation time to introduce the content briefly.

We would like you to share your precious time with us at the symposium site, activate by yourselves with neat and free discussion, visit and enjoy Mt. Fuji, and then go together to ZMPC2009!

We also acknowledge the Organizing Committee of main body of ZMPC2009 to support this symposium.

Pre-symposium organizers: Professor Shigeo Satokawa, Dr. Masaru Ogura.

**Location and accommodation:**

Hotel SHIKI no YADO POPURA

URL: <http://www.popura3776.jp/>

(You can access this website in English, Chinese, Korean, and Japanese)

Funatsu 6713-19, Fuji Kawaguchiko-cho, Minami Tsuru-gun, Yamanashi 401-0301

TEL. +81-555-83-3776 (Toll free call (domestic): 0120-58-3776)

FAX. +81-555-83-2526

**Registration: On-Site only**

Fee includes symposium attendance, stay, breakfast

(2nd and 3rd August), dinner (1st and 2nd August), a return trip to Tokyo by bus.

Regular: 30,000JPY

Student: 20,000JPY

※ Students who have poster presentation: 15,000JPY

#### **Agenda:**

##### August 1, 2009

- 15:00 Registration at the symposium site
- 16:00 Lecture 1
- 18:00 Dinner
- 19:00 Short presentation, 5min each
- Poster session with drink

##### August 2, 2009

- 8:30 Lecture 2
- Coffee break
- 10:00 Lecture 3
- 11:30 Lecture 4
- 12:30 Lunch
- 14:00 Lecture 5
- Break
- 15:30 Lecture 6
- 18:00 Dinner, BBQ style outside near Lake Kawaguchiko
- 20:00 Mixer

##### August 3, 2009

- 9:00 Departure for Mt. Fuji by a chartered bus
- Walking around the middle point of Mt. Fuji
- Around 15:00 Arrive at Shinjuku or the conference site of ZMPC2009 (Waseda University)

**Preregistration by E-mail - deadline:** the end of June, 2009.

Please send an E-mail to Dr. Masaru Ogura, [oguram@iis.u-tokyo.ac.jp](mailto:oguram@iis.u-tokyo.ac.jp), IIS the University of Tokyo, to attend this symposium with or without your request of poster presentation.

At that time, please indicate your preferences on

- Food (vegetarian or non-veg)
- Accompanying persons (A number of twin room is limited.)
- A bed-style room or a typical Japanese Futon style room
- A stay before the symposium (on 31st July, a limited number of the guest house of the University of Tokyo might be applicable)
- A bus ticket to the symposium site (from Shinjuku, foreigners only)

A separate invitation letter to attend the pre-symposium can be sent, if needed, but regarding the one to the

main conference and the visa application, please contact the secretary of the main conference: Professor Tatsuya Okubo (E-mail: [zmpc2009@list.waseda.jp](mailto:zmpc2009@list.waseda.jp); FAX. +81-3-5800-3806).

#### **Correspondence:**

Masaru Ogura

E-mail: [oguram@iis.u-tokyo.ac.jp](mailto:oguram@iis.u-tokyo.ac.jp)

#### **Post-Conference of ZMPC2009**

##### **Joined by**

**Summer Seminar of Global COE (Center of Excellence) Program of Hokkaido University (2007- 2011), Titled "Catalysis as the Basis for the Innovation in Materials Science"**

**8-9th August 2009,**

**Lake Toya Hot Spring Resort, Hokkaido, Japan  
International Conference on Materials for Designing  
Structured Reaction Fields**

**[http://cp1-ms.eng.hokudai.ac.jp/ post-ZMPC2009/index.html](http://cp1-ms.eng.hokudai.ac.jp/post-ZMPC2009/index.html)**

#### **Conference Venue:**

Toyako Manseikaku Hotel (Lake Toya Hot Spring Resort). <http://www.manseikaku-hotels.co.jp/eng/>

#### **Program:**

##### 8th August 2009

Pick up participants at the Chitose International Airport around 13:00 PM

Trip to visit educational spots (tentative: refinery, volcano), and Toyako Manseikaku Hotel

Stay at Toyako Manseikaku Hotel

##### 9th August (start from 9:00AM)

Invited Lecture 1: "Synthesis and Catalysis of Zeolites Synthesized from Layered Precursors"

Takashi Tatsumi (Tokyo Institute of Technology, Japan)

Invited Lecture 2: "Structure - Acidity - Activity Relationship in Catalysis on Zeolites"

Jiri Cejka (J.Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech)

Invited Lecture 3: "Quasi-superhigh Pressure Effect of Nanopore Spaces"

Katsumi Kaneko (Chiba University, Japan)

Invited Lecture 4: "Synthesis of Octahedral Metal Oxides with Pore Structures"

Wataru Ueda (Hokkaido University, Japan)

Invited Lecture 5: "Catalysis with Metal-Organic Frameworks - A new Perspective" Authors: F. Kapteijn and J. Gascon

Freek Kapteijn (Delft University of Technology, The Netherlands)

Poster Parade

Poster Session

Banquet

Stay at Toyoko Manseikaku Hotel

Tatsuya TAKEGUCHI (Hokkaido University)

Yuichi KAMIYA (Hokkaido University)

Teruoki TAGO (Hokkaido University)

#### Correspondence:

Prof. Takao MASUDA

Division of Chemical Process Engineering, Graduate

School of Engineering, Hokkaido University

N13 W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan

TEL.&FAX. +81-11-706-6550

E-mail: moda@eng.hokudai.ac.jp

#### Poster Session (contributed about 50 papers):

Call for papers:

Deadline for abstract: 3th July 2009

Submission of abstract: E-mail attachment in Word.doc format or PDF file to "moda@eng.hokudai.ac.jp"

Abstract format: One page (A4 paper) with margins of 2 cm. The document should contain the title of the paper (Times 14 pt.), name(s), affiliation(s) of contributors, and the contact address (with e-mail address) of the corresponding author. Font size in the text should be 11 pt. Abstracts will be included in a "Book of Abstracts" that will be distributed during the Conference.

#### Registration:

Please send an E-mail to "moda@eng.hokudai.ac.jp" including the name(s), affiliation(s), contact address(es) (with E-mail address(es)) of the participant(s), and whether the participant(s) will attend the social party or not. The deadline is July 3, 2009.

#### Registration fees (Japanese Yen):

	Participant	Student	Accompanied person
Registration (for abstract)	27,000	16,000	free
Hotel (Toyoko Manseikaku Hotel) Aug.8-Aug.10 morning, two nights	12,000	12,000	12,000
Banquet	5,000	3,000	5,000

These fees should be paid at the symposium desk. Payment by major credit cards is available.

#### Organization:

Organized by the Japan Association of Zeolite under the auspices of the Catalysis Society of Japan, The Chemical Society of Japan, The Petroleum Institute, and Division of Chemical Reaction Engineering of The Society of Chemical Engineers, Japan

#### Organizing Committee:

Takao MASUDA, Chairman (Hokkaido University)

Shin MUKAI (Hokkaido University)

### 第28回無機高分子シンポジウム

元素ハイブリッドが創製する次世代機能材料

— 合成から光・電子材料まで —

主 催：高分子学会，無機高分子研究会

協 賛：ゼオライト学会ほか

日 時：2009年6月26日（金）10:30～17:00

会 場：東京理科大学1号館17F 記念講堂（新宿区神楽坂1-3, TEL. 03-3260-4271）

交 通：JR 総武線，地下鉄有楽町線，東西線，南北線  
飯田橋駅下車 徒歩3分

大江戸線飯田橋駅下車 徒歩10分

講 演：（プログラムは予告なく変更になる場合がございます。予めご了承下さい。）

高屈折率光硬化コンポジット材料（三菱化学）上野信彦

メソポーラスシリカの工業的生産とハイブリッド材料としての可能性（太陽化学）南部宏暢

BN／ポリマーハイブリッドの熱伝導性（産総研）渡利広司

高分子前駆体法によるセラミックス合成（東北大）垣花真人

無機色材の新展開～構造色色材と貴金属ナノ粒子（日本ペイント）小林敏勝

有機無機ハイブリッドの光・電子材料への応用（大阪市立工業研究所）松川公洋

定 員：100名

参加費（税込）：① 企業 13,650円，② 大学・官公庁 5,250円，③ 学生 2,100円，④ 名誉会員・終

身会員・フェロー・ゴールド会員・シルバー会員  
2,100円, ⑤ 高分子表面研究会メンバー (a) 企業  
10,500円, (b) 大学・官公庁 4,200円

申込方法: 高分子学会学会申込サイト <http://www.spsj.or.jp/entry/> からお申しいただき, 参加費を6  
月末までにご送金ください。申込受付後, 参加証  
と請求書(希望者のみ)を順次送付いたします。

振込先: 銀行振込<三菱東京UFJ銀行銀座支店 普  
通預金1126232(社)高分子学会>, 郵便振替<  
00110-6-111688(社)高分子学会>

振込手数料は申込者にてご負担くださいますよう  
お願いいたします。銀行・郵便振替の領収書をも  
って本会からの領収書とさせていただきます。

申込先: 高分子学会 第28回無機高分子シンポジウ  
ム係(〒104-0042 東京都中央区入船3-10-9 新  
富町ビル6F)

TEL. 03-5540-3771, FAX. 03-5540-3737

## 第27回高分子表面研究会講座

高分子表面・界面の詳細な把握のために  
— 変化の追跡 —

主催: 高分子学会, 高分子表面研究会

協賛: ゼオライト学会ほか

会期: 2009年7月2日(木)~3日(金)

会場: 東京理科大学 森戸記念館(地下1階)第一  
フォーラム(東京都新宿区神楽坂4-2-2 TEL 03-  
3260-4271)

交通: JR 総武線, 地下鉄有楽町線・東西線・南北  
線 飯田橋駅下車 徒歩10分,

都営地下鉄大江戸線 牛込神楽坂駅 徒歩10分

プログラム: (プログラムは予告なく変更になる場  
合がございます。予めご了承下さい。)

7月2日(木)

高分子表面・界面分析法の概論と今後の展望(東  
レリサーチセンター) 中山陽一

ポリマー表面の高機能化をX線光電子分光法で追  
跡(理化学研究所) 中尾愛子

質量顕微鏡による生体組織の分子イメージング

(浜松医科大) 瀬藤光利

TOF-SIMSによる高分子表面分析(三菱化学科学  
技術研究センター) 阿部芳巳

SPMによる高分子表面解析(アサイラムテクノロ  
ジー) 石井孝治

高分子材料のイメージングと特性解析(三菱化学  
科学技術研究センター) 佐野博成

7月3日(金)

ぬれ性・表面自由エネルギーからみた高分子表面  
状態変化の追跡(岐阜大学) かせ村知之

微小角入射X線回折・散乱法による高分子表面の  
構造評価(高輝度光科学研究センター) 廣沢一郎  
中性子による界面構造変化のその場観測(高エネ  
ルギー加速器研究機構) 鳥飼直也

赤外MAIRS法による高分子薄膜の配向解析(旭  
硝子) 山本清

ラマン分光法による高分子の高次構造解析と表面  
分析への応用(東レリサーチセンター) 村木直樹  
高分子機能界面の複合解析から形成過程の動的解  
析へ(大日本印刷) 黒田孝二

定員100名

参加費(税込): ① 企業 13,650円, ② 大学・官公  
庁 5,250円, ③ 学生 2,100円, ④ 名誉会員・終  
身会員・フェロー・ゴールド会員・シルバー会員  
2,100円, ⑤ 高分子表面研究会メンバー (a) 企  
業10,500円, (b) 大学・官公庁 4,200円

申込方法: 高分子学会学会申込サイト <http://www.spsj.or.jp/entry/> からお申しいただき, 参加費を7  
月末までにご送金ください。申込受付後, 参加証  
と請求書(希望者のみ)を順次送付いたします。

振込先: 銀行振込<三菱東京UFJ銀行銀座支店 普  
通預金1126232(社)高分子学会>, 郵便振替<  
00110-6-111688(社)高分子学会>

振込手数料は申込者にてご負担くださいますよう  
お願いいたします。銀行・郵便振替の領収書をも  
って本会からの領収書とさせていただきます。

申込先: 高分子学会 第27回高分子表面研究会講座  
係(〒104-0042 東京都中央区入船3-10-9 新富  
町ビル6F)

TEL. 03-5540-3771, FAX. 03-5540-3737

## 第22回イオン交換セミナー

## 役に立つ真空技術入門講座

テーマ：イオン交換とエネルギー

主催：日本イオン交換学会

日時：2009年7月16日（木）10:15～16:40

会場：東京工業大学百年記念館 3F フェライト  
会議室（東京都目黒区大岡山2-12-1）

## プログラム：

原子力分野におけるイオン交換の現状と将来（東工大）鈴木達也

イオン交換を原理とする液液抽出とその応用（原研）長縄弘親

固体高分子形燃料電池の水分輸送のin-situ計測（東工大）津島将司

燃料電池におけるイオン交換膜（東洋紡績）山下全広

安全性に優れたダイレクトメタノール型燃料電池（DMFC）用燃料，固体状メタノール（栗田工業）小布施洋

イオン液体を用いた革新的エネルギー・環境材料の創製（横浜国大）渡邊正義

参加申込締切：2009年7月10日（金）

参加申込方法：Web（<http://www.jaie.gr.jp>）より，「参加申込」フォームに必要事項をご記入の上，送信して下さい。

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

懇親会費：17:00～ 3,000円

参加費支払方法：郵便振替（加入者番号：00120-2-155043，加入者名：イオン交換セミナー）

問合先：岡田哲男（〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1，東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻）TEL.&FAX. 03-5734-2612

E-mail: zemi\_22@jaie.gr.jp

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：2009年8月3日（月）～4日（火）

会場：大阪市立工業研究所（〒536-8553 大阪府城東区森之宮1丁目6番50号，TEL. 06-6963-8011～3）

URL: <http://www.omtri.city.osaka.jp/>

## プログラム：

8月3日（月）

真空の概念 I, II（阪市大）福田常男

真空計測（大阪電気通信大）安江常夫

真空ポンプ（大阪真空機器製作所）濱口宗久

8月4日（火）

真空系の構成（神港精機）津田純一

真空の取扱い（京大）後藤康仁

真空部品・規格・設計・取扱ノウハウ（元キヤノンアネルバ）林 義孝

真空機器の保守点検（アルバックテクノ）藤屋善大

## 参加費：

一般（日本真空協会個人会員 17,000円，日本真空協会法人会員・日本真空工業会及び協賛団体会員 18,000円，非会員 22,000円）

学生（日本真空協会個人会員 5,500円，日本真空協会法人会員・日本真空工業会及び協賛団体会員 6,500円，非会員 9,500円）

\*受講料にはテキスト代も含まれています。

参加費振込：申し込みを受理した後に，用紙に記載していただいた住所に振り込み用紙を送付いたします。送られた振込用紙で7月27日（月）17時までに銀行に振り込みをお願いいたします。

定員：100名

申込方法：5月20日～7月17日の間に以下のいずれかの方法でお申し込みください。

1. オンライン申込み

2. メールまたはFAXでの申込み

申込先：真空協会関西支部事務局 青木秀充（大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻杉野研究室内，TEL.06-6879-7699）

E-mail: vsj-kansai@steem.eei.eng.osaka-u.ac.jp

FAX. 06-6879-7774



### 第25回日本イオン交換研究発表会

主 催：日本イオン交換学会  
 協 賛：ゼオライト学会ほか  
 会 期：2009年10月9日（金）～10日（土）  
 会 場：秋田大学手形キャンパス ベンチャービジネスラボトリー

講演申込締切：7月17日（金）

講演申込方法：日本イオン交換学会ホームページ  
 (<http://www.jaie.gr.jp>) より

発表形式：口頭（発表12分 質疑応答3分）または  
 ポスター（90分を予定）

講演要旨締切：8月28日（金）

参加登録締切：10月2日（金）

参加費（予約）：一般 6,000円，学生 1,000円（予約外は1,000円増，非会員は予約外扱い）  
 要旨集のみ 6,000円

参加費支払方法：郵便振替 加入者番号・02290-1-72598 加入者名・日本イオン交換研究発表会秋田大会

懇親会申込締切：10月2日（金）  
 予約 6,000円，当日 7,000円

問合せ先：

菊地賢一（〒010-8502 秋田市手形学園町1-1，秋田大学工学資源学部環境応用化学科）

TEL. 018-889-2741

E-mail: [jaie-akita@ac5.as.akita-u.ac.jp](mailto:jaie-akita@ac5.as.akita-u.ac.jp)

高橋 博（同上）

TEL. 018-889-2743

E-mail: [jaie25@ac5.as.akita-u.ac.jp](mailto:jaie25@ac5.as.akita-u.ac.jp)

会 場：淡路夢舞台国際会議場（淡路市）

講演申込締切：2009年9月15日

問合せ先：宮原 稔（京都大学大学院工学研究科化学工学専攻）

FAX. 075-383-2652

E-mail: [foa10@cheme.kyoto-u.ac.jp](mailto:foa10@cheme.kyoto-u.ac.jp)

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/foa10>

### The 5th International Conference on Ion Exchange : ICIE '10 （第5回イオン交換国際会議）

主 催：日本イオン交換学会，メルボルン大学  
 協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2010年7月18（日）～21日（水）

会 場：メルボルン大学（オーストラリア）

講演申込締切：

論文誌掲載希望者 2009年12月31日（木）

講演のみ希望者 2010年3月31日（水）

講演申込方法：日本イオン交換学会ホームページ  
 (<http://www.jaie.gr.jp/>) より

発表形式：口頭またはポスター

講演要旨締切：

論文誌掲載希望者 2009年12月31日（木）

講演のみ希望者 2010年4月30日（金）

参加登録締切：2010年3月31日（水）

参加費・参加費支払方法：

<http://www.jaie.gr.jp/icie10/registration-au.html> に掲載

問合せ先：Prof. Y. Komatsu

Department of Applied Chemistry, College of Bioscience, Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka, Nonoichimachi, Ishikawa 921-8501, JAPAN

E-mail: [ykomatsu@neptune.kanazawa-it.ac.jp](mailto:ykomatsu@neptune.kanazawa-it.ac.jp)

TEL. +81-76-274-9276

<http://www.jaie.gr.jp/icie10/index-au.html>

### 第10回国際吸着会議

### 10th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA10)

主 催：日本吸着学会

共 催：ゼオライト学会ほか

会 期：2010年5月23日（日）～28日（金）

東北大学大学院工学研究科  
附属エネルギー安全科学国際研究センター  
(マルチフィジックス計算科学研究分野)  
教員公募について

**募集人員：**非破壊情報計測・評価研究部門 マルチフィジックス計算科学研究分野 助教 1名

**専門分野：**計算科学を活用し、工学分野（例えば、燃料電池、二次電池、太陽電池、触媒、トライボロジー、半導体、エレクトロニクス、結晶成長、加工プロセス、応力腐食割れなど）において、先導的な研究を行える方を求めます。具体的には、第一原理分子動力学法、第一原理計算、分子動力学法、流体力学、有限要素法、有限体積法、粒子法、フェーズフィールド法などの計算科学技術のどれかに関して経験があり、その応用分野において最先端を切り開くことができる人物を望みます。機械、化学、材料、金属、物理など広範な分野の出身の方から募集いたします。

**着任時期：**2009年9月1日以降のできるだけ早い時期

**任期：**2011年3月31日まで（更新有り）

**応募資格：**博士の学位を有する方

**公募締切：**2009年6月19日（金）を締切日としますが、選考は適任者が見つかるまで続きます。従って、締切日を過ぎても応募を受け付ける場合があります。

**提出書類：**

1. 履歴書（写真貼付）
2. 研究業績リスト（学術論文（全文査読の論文）、参考論文（前記以外の論文）、解説、著書、その他の特記事項）
3. 主な論文3報の別刷りまたはコピーと各500字程度の概要
4. 本人の能力、人柄を評価できる2名程度の名前、連絡先住所、電話番号、FAX番号、E-mailアドレス
5. 作成した計算科学プログラムまたはサブルーチンの説明（A4版500字程度）
6. 研究に対する抱負（A4版1000字程度）

**書類送付先および問合せ先：**

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-11-701,  
東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター 教授 久保百司

TEL. 022-795-6930, FAX. 022-795-6931

E-mail: momoji@rift.mech.tohoku.ac.jp

（封筒に「マルチフィジックス計算科学研究分野教員応募書類」と朱書して下さい。なお、提出書類は返却致しませんのでご注意ください。）

**備考：**東北大学は、男女共同参画を積極的に推進しています。子育て支援の詳細等、男女共同参画の取り組みについては下記URLをご覧ください。

<http://www.bureau.tohoku.ac.jp/danjyo>

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成21年5月現在, 五十音順)

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

## 編集後記

昨年から、ゼオライト誌の編集に携わることになりました。初めての経験ではありますが、企業人の立場から、会員のみなさまに少しでもお役に立つ冊子を目指していきたいと思います。

そのひとつの試みに、昨年の研究発表会におきまして、ゼオライト誌に関するアンケートを実施いたしました。多くのみなさまからご回答をいただき、また何人かの方からは、貴重なご意見、ご提案をいただきました。この場をお借りしてお礼を申し上げます。

アンケート集計結果を見ると、「記事が役に立ったことは」の問いに対し、ご回答をいただいた方の94%が、「大いにある」「どちらかというところ」と答えており、編集委員としてはたいへんうれしい結果でした。しかしながら一方では、28%の方がweb公開を知らなかったり、45%の方が論文投稿できることを知らなかったという事実も明らかになりました。これは編集する側と会員のみなさまとの情報のやりとりが不十分であり、まだまだ改善の余地があることを示していると思います。

これは学会誌全般に言えることですが、どちらかと言うと編集する側からの配信が主体となりがちで、逆に会員のみなさまから意見や提案を積極的に発信しにくい状況があるからだと思います。今後は、いかにして会員のみなさまからの意見を拾い上げ編集に反映させていくかという、当たり前ですが結構難しい課題に取り組んでいかねばならないと考えています。

(T. T.)

## 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*)

岡本昌樹 (東工大)

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

小川 宏 (東ソー)

Hiroshi Ogawa (*TOSOH Corp., Shunan*)

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*)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

中戸晃之 (東京農工大)

Teruyuki Nakato

(*Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei*)

松本明彦 (豊橋技科大)

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

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

山本 純 (住友化学)

Jun Yamamoto (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

涌井顕一 (出光興産)

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

# 水熱合成反応装置

## Zeolites 合成反応装置

### ☆仕様条件

- ・設計圧力：3MPa 設計温度：210℃
- ・リアクター材質：外筒SUS304、内筒PTFE

### ☆主な特徴

- ・リアクターを加熱装置内に設置して回転させる攪拌方式
- ・合成反応中の温度均一性及び内容物の剥離性を重視
- ・異なる試料を同時に（2-12 種）実験することができ、比較実験に最適
- ・初めての方にも容易に扱える操作性



特注：2 段式



外筒：SUS304 内筒：PTFE

横浜支社 住所：〒231-0013 横浜市中区住吉町 5-64-1

電話：045-350-3436 FAX：045-350-3438

本 社 住所：横浜市港南区大久保 2 丁目 2 番 2 6 号

E-MAIL：[info@hiro-company.co.jp](mailto:info@hiro-company.co.jp) HP：<http://www.hiro-company.co.jp>

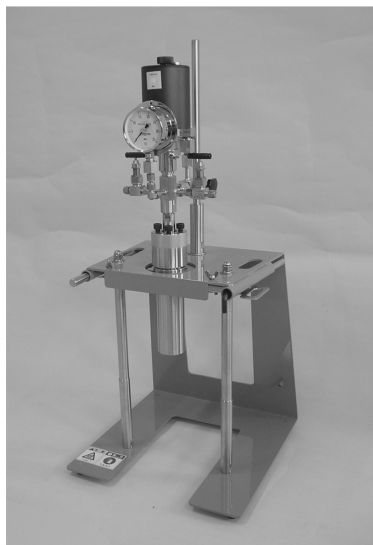
H I R O C O M P A N Y



# TPR type

## ポータブルリアクター

TVS 型容器を使用したコンパクトで汎用性のある反応装置です。



TPR1-VS2-300

豊富な種類を取りそろえている TVS 型容器を使用して、目的とする実験に最適なシステム構成が選択できます。容積・温度、圧力の違いによる各容器と構成部品の組み合わせにより豊富なバリエーションの反応装置となっています。

圧力計・安全弁、又は圧力計・温度センサーといった最小限の構成から攪拌機、加熱、コントロール機構付の装置まで、必要に応じたシステムをお選び下さい。

### 主な用途

- ・ 合成反応実験
- ・ 高温高圧材料試験
- ・ 超臨界実験（炭酸ガス等）
- ・ 高圧試料採取

仕様	TVS-1	TVS-N2 (ねじ込み式)	TVS-N2 (キャップボルト式)	
最高使用圧力	1 0 M P a	2 0 M P a	2 0 M P a	
パッキング材質	テフロン	テフロン	テフロン	SUS316
最高使用温度	2 0 0℃	2 6 0℃	2 4 0℃	3 0 0℃
上フタ締め付方法	ねじ込み	ねじ込み	キャップボルト	
容器材質	SUS316	SUS316	SUS316	
容 積	5cm3	10cm3	120cm3	
	10cm3	30cm3	200cm3	
	20cm3	50cm3	300cm3	
	30cm3	100cm3	500cm3	
	50cm3	(パイプ 1 / 4 接続)		
	100cm3			
	150cm3	100cm3 (ネジ PF 5 / 8 接続)		
	200cm3			
	300cm3			
	500cm3			



TVS-1-150



TVS-N2-100



**TAIATSU**  
TECHNO®

**耐圧硝子工業株式会社**  
TAIATSU TECHNO CORPORATION

本社/東京営業所 ● 〒113-0021 東京都文京区本駒込3-27-9 TEL.03-3827-8211 FAX.03-3827-8218  
大阪営業所 ● 〒533-0033 大阪市東淀川区東中島1-18-5 新大阪丸ビル TEL.06-6323-8900 FAX.06-6325-0854



# 高温加圧酸分解容器

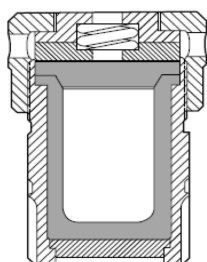
## ACID DIGESTION BOMBS



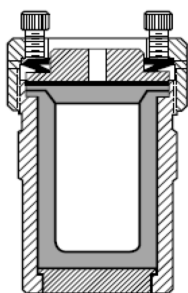
### 迅速処理

Parr 社製高温加圧酸分解容器は分析用サンプルの前処理に適しています。薬品耐性の高い密閉式 PTFE ライナーとシール性の高い圧力容器を組み合わせることにより、従来のサンプル前処理と比較して様々な利点があり、迅速なサンプルの可溶化や分解可能にします。強酸や強アルカリを通常の沸点よりも高い温度で維持することにより、次の様な利点が生じます。

- ・ 大気圧下では分解速度が遅いサンプルを、迅速に酸分解処理が可能
- ・ フッ化水素や王水などの強酸の使用に耐性有
- ・ 検査物質のロスや容器自身からのコンタミの無い分析サンプルの可溶化
- ・ 処理時間の大幅短縮を可能にする活発な化学反応促進
- ・ 他の方法では困難であったサンプルの分解



Model 4749



Model 4748

### 製品ラインナップ

### 安全破裂ディスク（ラプチャーディスク）

高内圧による破裂や危険性から容器や使用者を保護するために、殆どの機種では安全破裂ディスクが装着されております。

Model	4745	4749	4744	4746	4748
内容積(ml)	23	23	45	23	125
推奨最高温度(°C)	150	250	250	275	250
最大圧力(psi)	1200	1800	1800	5000	1900
ラプチャーディスク	無し	あり	あり	あり	あり
締付方法	手締め	スパナ	スパナ	手締め	スクリュー

### ユニダックス 株式会社

東京都武蔵野市境南町 5-1-21

特販営業グループ 島崎明

TEL: 0422-31-4250 FAX: 0422-33-1621

## ナックオートクレープ株式会社

### 高圧化学機器装置にチャレンジ！

ナックオートクレープ株式会社は各種のオートクレープとナックドライブ式攪拌機及びナック諸製品と共に高温高圧の化学機器装置全般の設計、製作、販売を業務としております。

特に新大型ナック攪拌機と新開発の連続反応装置等でユーザー各位の信頼を得ており、技術的にも耐久性の高い製品の開発に努力してまいりました。今後ともより高い技術の製品を販売するよう努めてまいります。

### 事業内容

#### ○ オートクレープの設計、製作

ナックドライブ式(マグネットドライブ式)オートクレープの設計、製作(第一種圧力容器構造規格、高圧ガス保安法等の法規に対応)を手がけ、各大学、産業技術総合研究所等の官庁研究所、石油化学メーカー等多方面のユーザーのニーズにお応えしています。

#### ○ ナックドライブ式攪拌機の設計、製作

高温高圧下における容器内部の溶液等の攪拌のため、オートクレープ等に取付て使用するマグネット式の攪拌機を設計、製作します。トルク6000kg・Cmまでの実績があります。

#### ○ 各種高温高圧化学機器装置の設計、製作

高温高圧連続反応装置、各種雰囲気における高温高圧装置、超臨界装置、各種材料試験装置等ユーザーの希望する仕様で設計、製作します。主な納入先は電源開発、産業技術総合研究所、国立大学、超伝導材料研究所、日本たばこ産業、ファインセラミックスセンター等多数となっております。

所在地(本社、工場) 東京都大田区下丸子4-10-4  
TEL 03-3758-7171 FAX 03-3758-7100

## 広告掲載募集

ゼオライト学会会誌編集委員会

本誌「ゼオライト」および本学会ホームページバナーへの有料広告の掲載を行っていきます。この広告掲載については随時募集を受け付けています。本誌は、ゼオライトやメソ多孔物質をキーワードとして、構造や物性などの基礎研究から触媒などの応用研究まで多くの研究分野にまたがって存在する本会会員を繋ぐ唯一の媒体です。企業の商品のPR等に、ぜひご検討ください。希望される方は下記までお問い合わせください。

《問い合わせ先》

ゼオライト学会事務局

〒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

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol.26, No.2 平成21年6月10日発行

発 行 ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡はFax またはe-mail にてお願いいたします。)

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

印 刷 有限会社 オフィス・ソフィエル