

If it's zeolite, it's Zeolyst.

ゼオライトと言えば、ゼオリスト

触媒や吸着剤には、是非ゼオリスト・インターナショナル社製のゼオライトを。品揃えも豊富です。お客様の活性や選択性のご要望に合わせ、細孔径、酸度、シリカ・アルミナのモル比等も各種揃えてございます。ペレット成型も御任せ下さい。特殊仕様のご相談にも応じます。

\*\*\*\*\*

- ◆Yタイプ (FAU)    ◆モルデナイト (MOR)    ◆ベータ (BEA)
- ◆ZSM-5 (MFI)    ◆フェリエライト (FER)



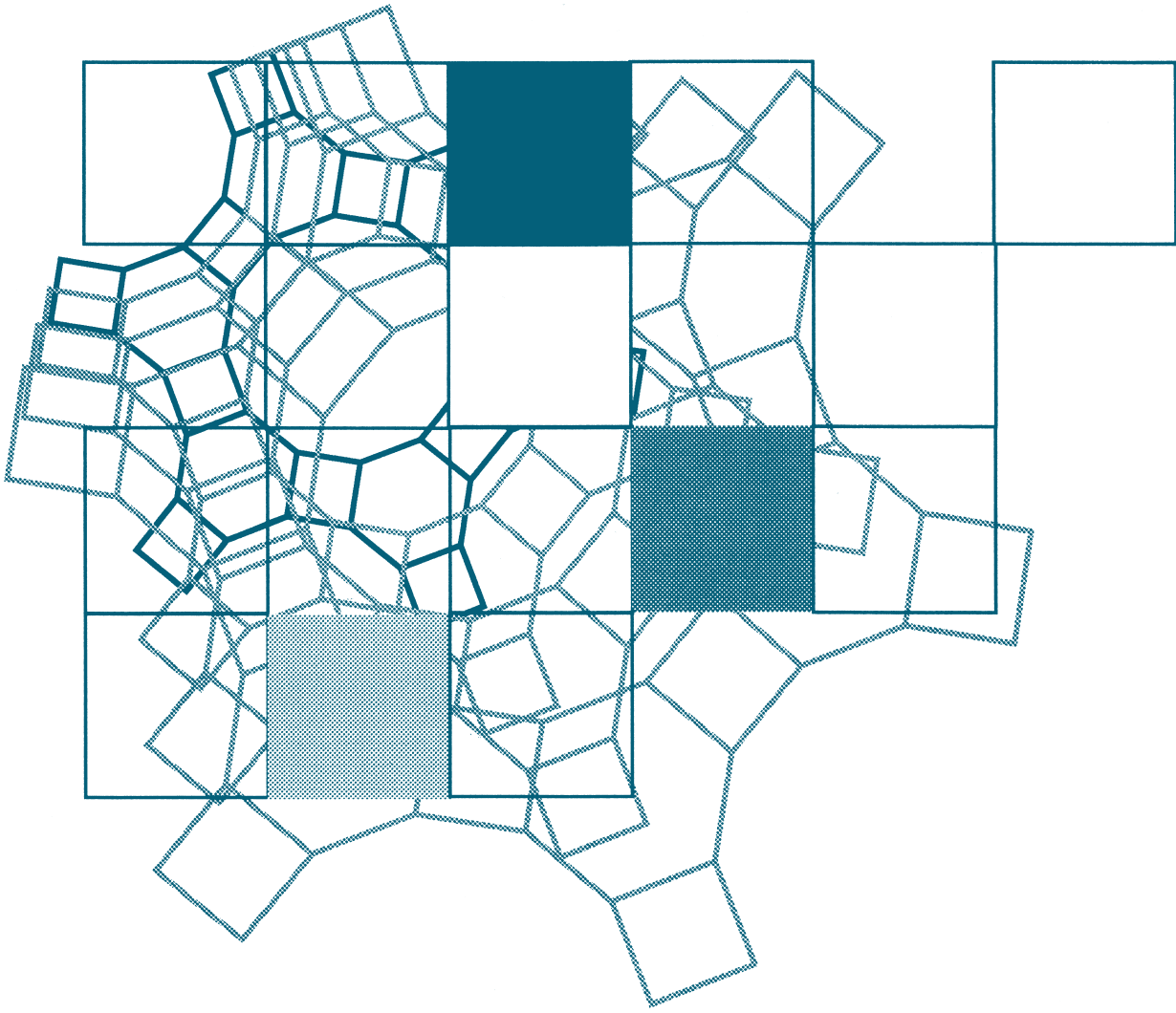
株式会社 東京興業貿易商会 東京支店 第二営業部

〒105-0003 東京都港区西新橋 3-13-3 (西新橋ビル)

電話 03-3436-5601 FAX 03-3436-0272 担当：大畑

Vol.28  
No.2  
2011

# ゼオライト

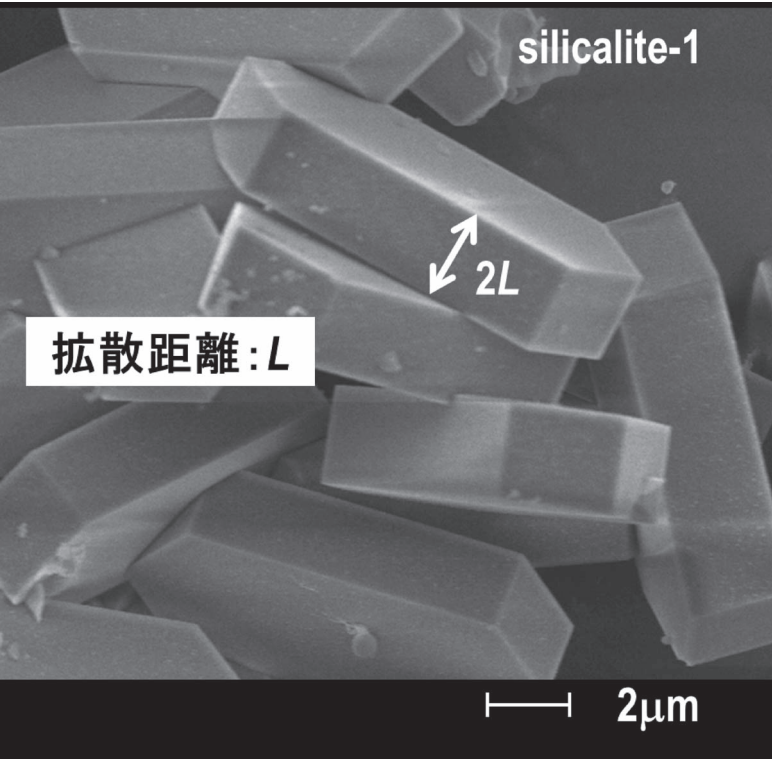


目次

解説	液相におけるベンゼンの多孔体細孔内拡散機構 ... 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫 ...	47
解説	MOF の合成研究と細孔の特徴黎明期から成長期の研究例をみて 植村一広, 海老原昌弘 ...	55
解説	アルミノフォスフェート型吸着材 AQSOA-FAM の水蒸気吸着性能と構造解析 伊村宏之, 武脇隆彦 ...	65

お知らせ (72)

ゼオライト学会  
Japan Association of Zeolite



silicalite-1 の FE-SEM 像と拡散距離の写真

液相細孔内拡散係数測定には細孔径の異なる様々な多孔質材料を用いた。図は一例としてマイクロ細孔を有する silicalite-1 の FE-SEM 像を示す。拡散速度は拡散距離の 2 乗に反比例するため、主な拡散経路は拡散距離が短い厚み方向となる。そのため、図中の厚さ  $2L$  の半分の  $L$  を拡散距離とし、slab 形状に関する拡散方程式を用いて拡散係数を決定した。

(写真提供：北海道大学，増田隆夫・多湖輝興・中坂佑太)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 28, No. 2 平成 23 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 株式会社 国際文献印刷社

## 《 解 説 》

## 液相におけるベンゼンの多孔体細孔内拡散機構

中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫

北海道大学大学院工学研究院有機プロセス工学部門

多孔質固体触媒を用いた反応では、細孔内の拡散が見かけの反応速度に強く影響を及ぼす。この現象は液相で顕著に見られる。拡散に関する情報は触媒設計を行ううえで極めて重要である。そこで液相系の多孔質材料細孔内拡散機構解明を目的として、ベンゼンを拡散物質にシクロヘキサン、イソプロパノールを溶媒に用いマイクロ・メソ多孔質材料の細孔内における拡散係数を測定した。ベンゼンの分子径とほぼ等しい細孔径を有するマイクロ細孔内では、溶媒と溶質の区別なく各々の分子が細孔壁との影響を強く受けながら分子1つ1つの動きとして拡散するため気相と同様な拡散機構となることがわかった。メソ孔を有する多孔質材料では、細孔径がベンゼン分子に比べ大きいにも関わらず、拡散係数はマイクロ孔のものと同等か小さい値となることを見出した。これは、細孔壁に分子が吸着することで他の分子が拡散する際の有効径が小さくなることに起因する。また、メソポーラスシリカの表面と溶媒の親和性がベンゼンの拡散に及ぼす影響に着目したところ、シクロヘキサンより親和性の高いイソプロパノール溶媒を用いることでベンゼンの吸着量、拡散係数が低下することがわかった。

キーワード：結晶内拡散係数、メソポーラスシリカ、silicalite-1、定容法、ベンゼン

## 1. はじめに

ゼオライトやメソ多孔体は規則的な細孔構造、高い表面積を有しており、石油化学工業の分野を初め多孔体がもつ特性を有効に活用した触媒や吸着剤、分離膜としての利用法がさまざま開発されており<sup>1-3)</sup>、合成法についても多数報告されている<sup>4,5)</sup>。これらを触媒として反応に用いる際、粉末のままでは圧力損失が大きくなるため、一般には成形し反応に用いられる。このため、成形された多孔質触媒を用いる反応においては反応物質がバルク流体中からペレット内のメソ～マクロ細孔（シリカやアルミナなどマトリックスの細孔）を拡散してゼオライト触媒表面に到達し、さらにゼオライトの細孔内を拡散し活性点へ吸着することで反応が進行する。つまり、細孔内の拡散や吸着、活性点上での反応の過程が直列の関係で進行する。このため、全体の反応速

度はこれらの中で最も速度の遅い過程によって支配される。特にゼオライトの細孔径は低級炭化水素の分子径とほぼ等しいため、反応分子は細孔やゼオライトの酸点に強く影響を受け、これらの影響は細孔内の拡散として観測される。さらに、混合気体や液体混合物の分離に用いられる分離膜では、マイクロからメソ領域の細孔を有しており、膜表面近傍の混合物中の特定成分が細孔表面に選択的に吸着し、膜の細孔内を拡散することで分子が透過する機構となる。このように、細孔内での物質の拡散は全体の反応速度や分離特性に大きく影響を及ぼす。このため、拡散機構に関する情報は触媒や膜の設計を行ううえで極めて重要である。

多孔質材料細孔内の拡散に関する研究は気相系を中心に行われてきており、その測定法も多数報告されている。拡散係数測定法は微視的方法、巨視的方法と大きく2種類に分類され、微視的方法にはNMR<sup>6)</sup>やQENS<sup>7)</sup>を用い、直接拡散分子の平均移動距離を測定して拡散係数を求める方法がある。巨視的方法は、定常状態測定法と非定常状態測定法に分けられる。定常状態測定にはWiche-Kallenbach法<sup>8)</sup>、Effectiveness factor法<sup>9)</sup>があり、非定常状態

受理日：2011年3月28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院有機プロセス工学部門

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

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

測定法には重量法<sup>10)</sup>、定容法<sup>11)</sup>、FR (Frequency response) 法<sup>12)</sup>、ZLC (Zero-length column technique) 法<sup>13)</sup>があり、細孔内拡散係数測定には非定常状態測定法が良く用いられている。

液相系については細孔内拡散の影響を強く受けると考えられる多孔質材料を触媒に用いた反応プロセスが多数あり、MCM-22 を用いた液相でのエチルベンゼンやクメン合成プロセス、TS-1 による液相酸化反応が例に挙げられる<sup>14)</sup>。しかし、液相での触媒開発に重要な知見を与える拡散に関する報告例<sup>15, 16)</sup>は十分であるとは言えない。そこで本稿では、液相系を対象にゼオライトやメソ多孔体細孔内での拡散現象を研究した筆者らの最近の成果について紹介する。

## 2. ラマン分光光度計を用いた液相細孔内拡散係数測定<sup>17)</sup>

著者らが開発した、ラマン分光光度計を用いる方法を用いて液相細孔内拡散係数の測定を行った。この方法は、定容法に分類される。測定には図1に示すラマンスリーブを直接取り付け耐圧性のステンレス鋼製容器を用いた。まず、圧縮成形機を用いて成形後、300~500 mm (ゼオライト結晶、メソポーラス材料の細孔内の拡散が律速となることを計算と予備実験で確認) に篩い分けした吸着剤 0.3~0.5 g をメッシュ状の白金籠に入れ、溶媒で満たしたステンレス容器内に吊りし、マグネティックスターラーにより容器内を攪拌した (粒子表面の境界物質移動抵抗を無視小にするため)。その後、容

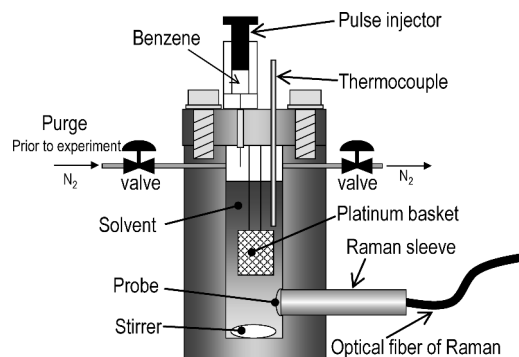


図1 Apparatus for measuring the intracrystalline diffusivity in liquid phase using Raman spectroscopy.

器内上部の気体を窒素パージし、測定温度まで昇温した。昇温後、既知量のベンゼン (拡散物質) を容器上部よりパルス状で導入し、吸着剤への吸着に伴う溶液中のベンゼン濃度の経時変化をラマン分光光度計により測定した。図2は一例として、ベンゼン/シクロヘキサン溶液のラマンスペクトルを示しており、801  $\text{cm}^{-1}$  がシクロヘキサン、992  $\text{cm}^{-1}$  がベンゼンのピークである。ベンゼンとシクロヘキサンのピーク高さ比とベンゼン濃度には比例関係があり、この関係を用いてベンゼン濃度を算出している。

多孔体の細孔内拡散係数には、多孔体内の濃度基準で定義される拡散係数 ( $D$ 、ゼオライトの場合は結晶内拡散係数に相当する) と、多孔体が接するバルク中の濃度基準で定義される有効拡散係数 ( $D_{\text{eff}}$ ) がある。拡散係数は多孔体内での分子1つ1つの移動度を表している。有効拡散係数は Thiele modulus などの反応速度解析に用いられる拡散係数であり、拡散係数 ( $D$ ) と分配係数 ( $H$ ) の積で求められる。なお、分配係数は吸着分子の多孔体中濃度 ( $C_c$  [mol/m<sup>3</sup>-多孔体]) とバルク中濃度 ( $C_b$  [mol/m<sup>3</sup>]) 比 ( $C_c/C_b$ ) で表され、細孔内への濃縮度を表す。H-MFI を用いたパラフィン、オレフィンの拡散係数測定では、パラフィンの結晶内拡散係数がオレフィンに比べ1000倍高いにも関わらず、オレフィンに対してパラフィンの分配係数が1/100であるため、有効拡散係数はともにほぼ等しい値を示すことがわかっている<sup>18)</sup>。このように、有効拡散係数が等しい場合でも細孔内の物質移動現象は異なるた

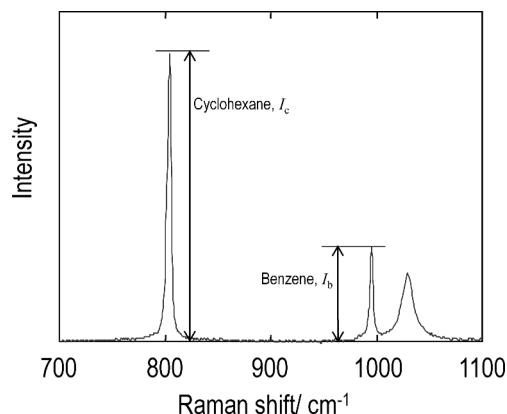


図2 An example of Raman spectra of benzene/cyclohexane solution.



め、拡散係数 ( $D$ ) と分配係数 ( $H$ ) の両面から拡散現象を評価する必要がある。

拡散係数 ( $D$ ) の決定には、Fick の拡散方程式の級数解から次式を用いた。

[結晶が slab 形状の多孔体]

$$\frac{M_t}{M_e} = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{L^2}\right) \quad (1)$$

ただし、

$$\alpha = V/(a_m WHL) \quad (2)$$

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (3)$$

[結晶が sphere 形状の多孔体]

$$\frac{M_t}{M_e} = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{R_0^2}\right) \quad (4)$$

ただし、

$$\alpha = V/(a_m WHR_0) \quad (5)$$

$$\tan q_n = 3q_n/(3+\alpha q_n^2) \quad (6)$$

ここで、 $M_t$  と  $M_e$  は時間  $t$  および吸着平衡時それぞれの吸着量であり、 $C_t$ 、 $C_0$  および  $C_e$  はそれぞれ時間  $t$ 、吸着初期および平衡時の多孔体に接する溶液中の拡散物質濃度である。また、 $L$  は slab 形状の結晶半径、 $R_0$  は sphere 形状の結晶半径であり、拡散係数測定に用いる多孔体粒子の拡散距離を表す。さらに、 $V$  は溶液の体積、 $W$  は多孔体質量、 $a_m$  は多孔体単位質量あたりの外表面積、 $H$  は分配係数を示しており、分配係数 ( $H$ ) は吸着等温線から求められる。なお、上式中の  $\alpha$  は吸着装置の体積と多孔体の容積比を表すパラメータであり、 $q_n$  は式 (3) および式 (6) を満たす一連の解  $q$  の  $n$  番目の正の解である。

図 3 は silicalite-1 を吸着剤に用いた時の溶液中のベンゼン濃度の経時変化の一例を示す。図中のキーは濃度変化の実測値であり、実線が式 (1)～(3) から導出した計算値である。一方、式 (4)～(6) では実験値を良好に表すことができない。これは、silicalite-1 では主に straight channel が主体となって拡散することを示唆している。一方、FAU 型では式 (4)～(6) 式を用いることで、実験値を表すことができる。図より理論式は濃度の経時変化を良好に表しており、拡散係数 ( $D$ , silicalite-1 を用いてい

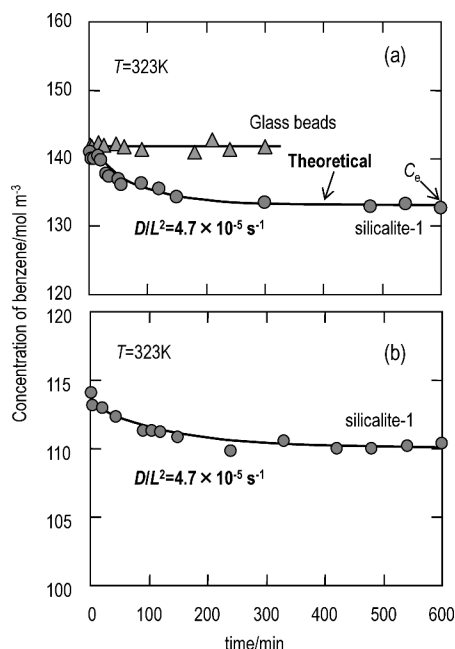


図 3 Change in the benzene concentrations with time. The benzene concentration in cyclohexane solution at initial time ( $C_0$ ) were 142 mol/m<sup>3</sup> in (a) and 113 mol/m<sup>3</sup> in (b).

るので結晶内拡散係数) が得られる。

### 3. 多孔体細孔径の影響<sup>19)</sup>

液相細孔内拡散係数測定には表 1 に示す細孔径の異なる 8 種類の多孔質材料を吸着剤に用いた。ミクロ孔を有する吸着剤には水熱合成により調製した silicalite-1 を用いた。メソ孔を有するメソポーラスシリカには、代表的なものとして FSM-16 や MCM-41 が挙げられる。しかし、FSM-16 や MCM-41 は silicalite-1 のような規則的粒子形状を有していないため、1 次粒子径を規定することは困難であり、拡散係数測定には適していると言えない。そこで、本研究では Yano らが開発に成功した方法により調製された単分散球状メソポーラスシリカを用いた (MMSS-10, MMSS-16, MMSS-18, MMSS-22; MMSS: Monodispersed Mesoporous Silica Spheres)<sup>20, 21)</sup>。このメソポーラスシリカは、放射状にメソ孔が形成された球状粒子であり、細孔径の大きさの制御も可能である。また、MMSS に加えメソ孔を有する吸着剤として silica gel (GL Sciences Inc. Intersil SIL-100A) を用いた。さらに、マクロ

孔を有する吸着剤には  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  および  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用い、これらの細孔径は水銀ポロシメトリー

表1 Adsorbents used in this study and these pore diameter.

Adsorbents	Pore diameter (nm)
silicalite-1	0.55
MMSS-10	2
MMSS-16	2.7
MMSS-18	3.1
MMSS-22	3.8
silica gel	10
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	190
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	680

(Shimazu AutoPore9500) により測定した。なお, silicalite-1, MMSS, silica gel の粒子形状は FE-SEM により観察しており図4に示すとおりである。なお, 拡散係数の決定には silicalite-1 は式(1)~(3)を, その他の吸着剤は式(4)~(6)を使用した。

定容法では結晶内拡散係数測定を行う際, 同時に吸着等温線が得られる。図5に一例として 323K における silicalite-1, MMSS へのベンゼンの吸着等温線を示す。メソポーラスシリカである MMSS のベンゼン吸着量は silicalite-1 に比べ高い値を示していることがわかる。また, 測定を行った濃度領域においてそれぞれの吸着等温線は線形であり, 式(7)で相関されることがわかる。

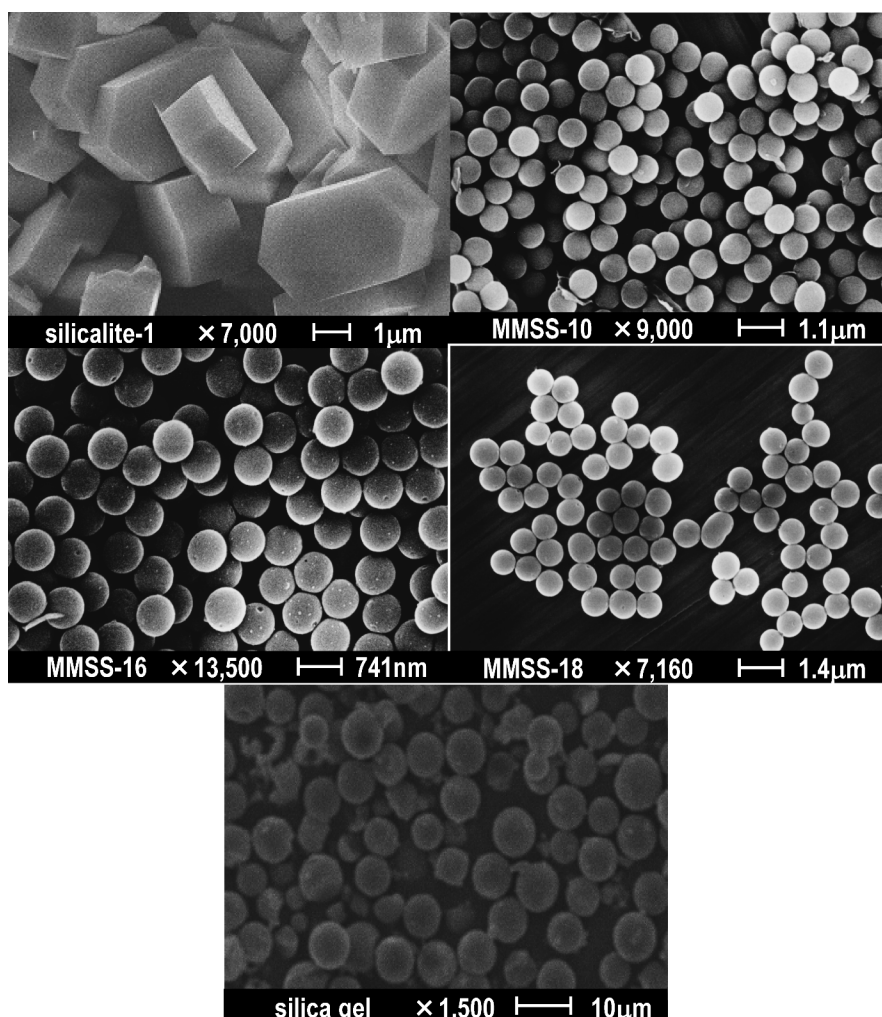


図4 SEM photographs of the silicalite-1, MMSS-10, MMSS-16, MMSS-18 and silica gel.

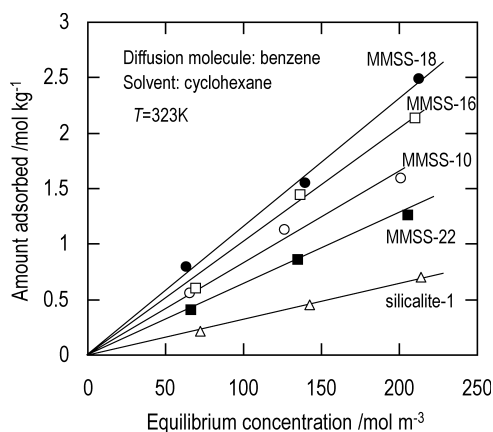


図5 Adsorption isotherms of benzene onto silicalite-1, MMSS-10, MMSS-16, MMSS-18 and MMSS-22 in cyclohexane solution at 323K.

$$q = KC \quad (7)$$

ここで、 $q$  と  $C$  はそれぞれ平衡状態での拡散物質の吸着量、溶液中の拡散物質濃度を示しており、 $K$  [ $\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ ] は吸着等温線の傾きである。この  $K$  と吸着剤の見かけ密度  $\rho$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ] の積から分配係数  $H$  ( $=K \times \rho$ ) を算出することができる。

図6はミクロ、メソ、マクロ多孔体細孔内におけるベンゼンの液相の拡散係数のアレニウスプロットを示す。気相系で測定した silicalite-1 細孔内におけるベンゼンの拡散係数を、比較のために示している。気相、液相での silicalite-1 細孔内における拡散係数は一本の直線で相関されている。これは、silicalite-1 の細孔径がベンゼン分子の大きさと同程度であるため、溶液から分子が細孔内へ入る際、分子が連続相を形成せずに1つ1つに分かれるためバルク相の状態によらず細孔内では同一の拡散機構となるためであると考えられる。細孔径に着目し 323K におけるベンゼンの細孔内液相拡散係数を比較すると、silicalite-1 は  $1.2 \times 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  であったのに対し、MMSS-10, MMSS-16, MMSS-18, MMSS-22 のメソポーラスシリカではそれぞれ  $8.3 \times 10^{-18}$ ,  $5.9 \times 10^{-18}$ ,  $2.0 \times 10^{-17}$ ,  $2.1 \times 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と silicalite-1 の値とほぼ等しいかそれより低い値が得られた。また、細孔内で溶媒と溶質が連続相を形成すると考えられるマクロ孔を有する  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ではそれぞれ  $4.2 \times 10^{-10}$ ,  $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と silicalite-1 やメソポーラスシリカの値に比べ  $10^7$  大きい値が

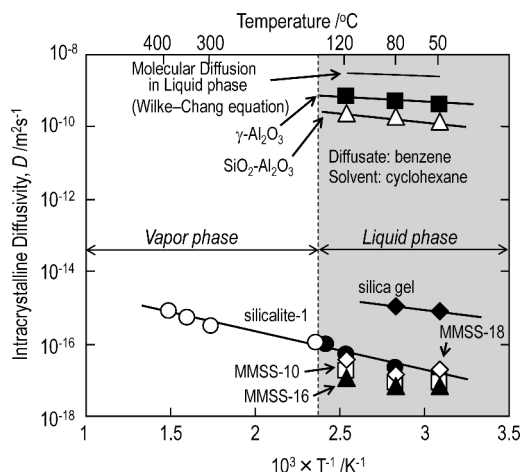


図6 Arrhenius plots of intracrystalline diffusivities of benzene within micro-, meso- and macro-porous materials.

得られた。一方、液相での分子拡散係数は Wilke-Chang 式 (式 (8))<sup>22)</sup> から算出される。

$$D = 7.4 \times 10^{-12} (\beta M)^{0.5} T / \eta V_m^{0.6} \quad (8)$$

ここで、 $M$  は拡散媒の分子量、 $\eta$  は粘度、 $V_m$  は標準沸点における液相のモル堆積、 $\beta$  は拡散媒の会合因子で有機溶媒では 1.0 である。式 (7) より推算したベンゼン/シクロヘキサン溶液中のベンゼンの拡散係数を図中に示す。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  や  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の分配係数 (空隙率と屈曲係数の影響を含んでいる) はおよそ 4 程度であることから、液相系の拡散係数の値に近いことがわかる。

図7は 323K での液相拡散係数および拡散係数の活性化エネルギーと吸着剤の細孔径の関係を示す。ベンゼンの拡散係数は細孔径が大きくなるに従い、メソ孔領域でわずかに小さくなり、その後大きくなることがわかった。また、マクロ孔を有する多孔体では拡散係数はほぼ一定値をとることがわかる。拡散係数の活性化エネルギーに着目すると、ミクロ孔領域ではメソ孔とマクロ孔領域よりも高い値を示した。一方、メソ孔～マクロ孔領域において活性化エネルギーは細孔径が大きくなるにつれてわずかに小さくなるもののその値に大きな違いは見られなかった。拡散物質であるベンゼンの分子径は silicalite-1 の細孔径と同程度であるため、ベンゼン分子1つ1つが silicalite-1 の細孔壁との物理的抵抗を強く受けながら細孔内を拡散しており活性化エネルギーはメ

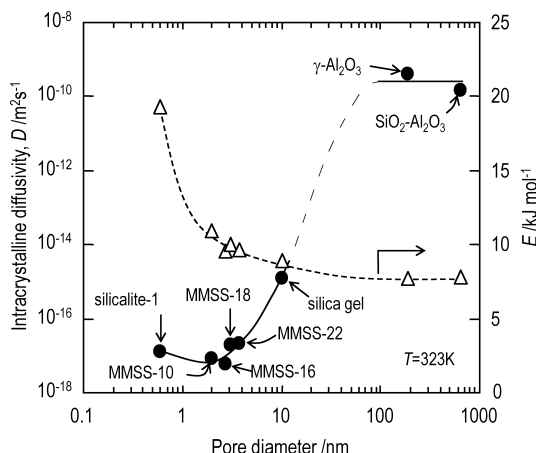


図7 Relation between pore diameter and intracrystalline diffusivities, and activation energies.

ソ、マクロ孔内の値に比べ高い値となったと考えられる。一方、メソポーラスシリカの細孔径はベンゼンやシクロヘキサンの分子径に比較して大きい。拡散物質および溶媒の分子が細孔壁に吸着することで分子が拡散するための有効径が小さくなり、拡散物質は細孔壁だけでなく細孔壁に吸着した分子との立体障害を強く受けながら拡散するため、拡散係数が小さくなったと考えられる。また、図7に示す線図を用いることで、液相でのシリカ多孔体細孔内のベンゼンの拡散係数を予測することが可能である。

気相系での細孔内拡散機構は分子の平均自由行程と孔径の大小関係により形状拡散領域、Knudsen拡散領域、遷移領域、分子拡散領域に分類されている<sup>23)</sup>。液相系においても気相と同様に拡散機構は、形状拡散領域、遷移領域、分子拡散領域に分類できると考えられる。図8に各領域における細孔内での拡散機構のイメージ図を示す。

#### 4. 共存溶媒の影響<sup>24)</sup>

前述のように、メソ細孔内では細孔壁に加え細孔壁に吸着した分子との立体障害が拡散係数に影響を及ぼす。後者の影響は溶媒の極性により変化することが予想される。メソポーラスシリカはその表面がアモルファス状であり、多数のシラノール基を有していることから、親水性を示すことが知られている。そこで、メソポーラスシリカ細孔表面と溶媒の親和性がベンゼンの拡散係数に及ぼす影響について

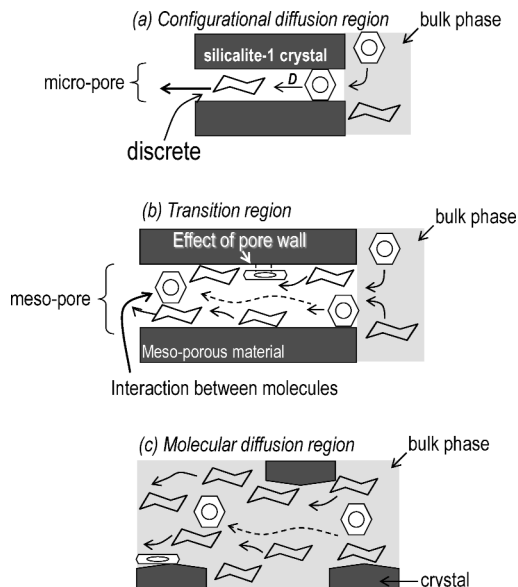


図8 Liquid phase diffusion models in (a) a configurational diffusion region, (b) a transition region, and (c) a molecular diffusion region.

検討した。溶媒にはシクロヘキサンよりも親水性を有すると考えられるイソプロパノールを用いた。

図9は323Kにおけるベンゼンの細孔内拡散係数と吸着剤の細孔径の関係を示す。ミクロ孔を有するsilicalite-1では、溶媒に依らずベンゼンの細孔内拡散係数はほぼ等しい値を示している。これは前述の通り、ベンゼン分子径がsilicalite-1の細孔径とほぼ等しいために、細孔内では分子1つ1つが独立した動きとなるためである。しかし、メソ孔～マクロ孔の領域ではベンゼン/イソプロパノール系はベンゼン/シクロヘキサン系と同様にベンゼンの拡散係数は細孔径が2～4 nmのメソ領域で最小となり、4 nmより細孔径が大きい領域では、細孔径が大きくなるにつれて拡散係数が大きくなる。そして、イソプロパノールを溶媒に用いることで、ベンゼンの拡散係数は全体的に小さくなることがわかった。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の領域では、差が無視小となる。

図10は、一例としてMMSS-16を吸着剤に用いた時の、ベンゼン/イソプロパノール系、ベンゼン/シクロヘキサン系におけるベンゼンの吸着等温線を示す。図よりベンゼン/イソプロパノール系のベンゼン吸着量はベンゼン/シクロヘキサン系に比べ低いことがわかる。メソポーラスシリカは細孔表



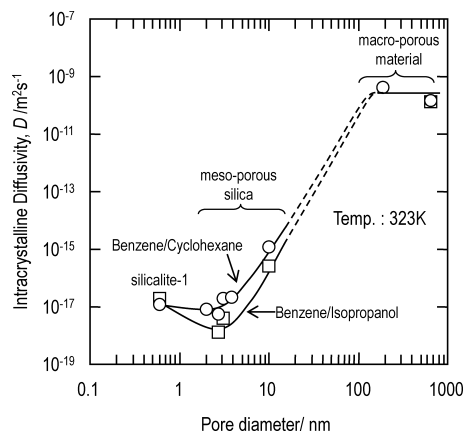


図9 Intracrystalline diffusivities of benzene within pores in cyclohexane and in isopropanol solution to the pore diameter.

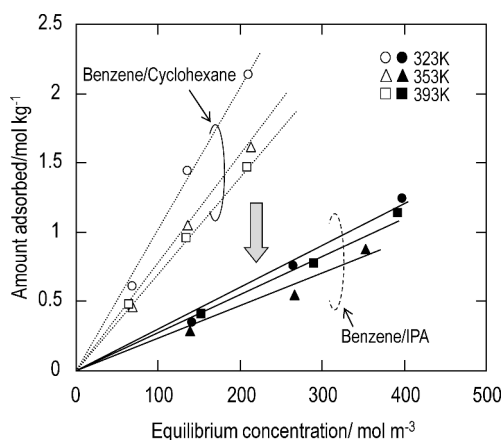


図10 Adsorption isotherms of benzene onto MMSS-16 in isopropanol and cyclohexane solution.

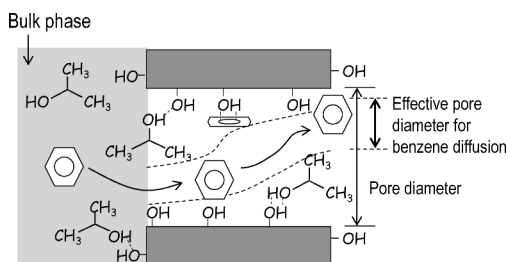


図11 Image of diffusion mechanism of benzene within meso-porous silicas in isopropanol solution.

面にシラノール基を有しており、シクロヘキサンに比べイソプロパノール分子がシラノール基へ親水的

に吸着、滞留しやすくなり、ベンゼンの吸着サイトが減少したためと考えられる。また、イソプロパノールのシラノール基への吸着、滞留によりベンゼンが拡散するための有効径が小さくなり、ベンゼン/シクロヘキサン系に比べ細孔内拡散係数が小さな値になったと考えられる (図 11)。

## 5. おわりに

多孔性固体触媒を用いた反応では、多孔体細孔内の拡散が反応速度の律速段階となることが多く、拡散の情報は触媒設計の上で極めて重要である。本稿では、細孔径と拡散分子径の観点から液相系における細孔内の拡散機構を検討し、液相系での拡散機構は3つの領域に分類でき、形状拡散領域、遷移領域、分子拡散領域となると提案した。特に、多孔体の細孔径が拡散分子径よりも2~3倍大きい領域では、拡散分子は細孔壁に吸着した分子との立体障害を強く受けて拡散しており、細孔表面と親和性の高い溶媒を使用することで、拡散物質の吸着量、拡散係数は低下することがわかった。今後は、ゼオライト触媒を用い、トポロジーやSi/Al比の影響が液相系の細孔内拡散現象に及ぼす影響について明らかにしていきたい。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、単分散メソポーラスシリカ (MMSS) を提供頂きました株式会社豊田中央研究所の矢野一久氏に誌面をお借りしてお礼申し上げます。また、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 と北海道大学グローバル COE プログラム「触媒が先導する物質科学イノベーション」(平成 19~23 年度) における博士課程学生プロジェクト研究支援事業の助成により行われました。

## 文 献

- 1) S. Al-Khattaf, Z. Musilova-Pavlackova, M. A. Ali, and J. Cejka, *Top. Catal.*, **52**, 140 (2009).
- 2) G. Weber, J. P. Bellat, F. Benoit, and C. Paulin, *Adsorption*, **11**, 183 (2005).
- 3) T. Tago, Y. Nakasaka, A. Kayoda, and T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115**, 176 (2008).
- 4) T. Kimura, H. Tamura, M. Tezuka, D. Mochizuki, T. Shigeno, T. Ohsuna, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 201 (2008).

- 5) T. Yokoi and T. Tatsumi, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **50**, 299 (2007).
- 6) H. Jobic, M. Bee, J. Caro, M. Bulow, and J. Karger, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **56**, 4201 (1989).
- 7) J. R. Xial and J. Wei, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1123 (1992).
- 8) S. F. Garcia and P. B. Weisz, *J. Catal.*, **142**, 691 (1993).
- 9) W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, **15**, 705 (1894).
- 10) D. B. Shah, C. J. Guo, and D. T. Hayhurst, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1143 (1995).
- 11) L. J. Song and L. V. C. Rees, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **6**, 363 (1996).
- 12) D. M. Ruthven, M. Eic, and E. Richard, *Zeolite*, **11**, 11 (1991).
- 13) M. A. Jama, M. P. F. Delmas, and D. M. Ruthven, *Zeolite*, **18**, 200 (1997).
- 14) 小野嘉夫・八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社 (2000).
- 15) V. R. Choudhary, D. B. Akolekar, and A. P. Singh, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1047 (1989).
- 16) R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, and Y. Kamomae, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1199 (2000).
- 17) Y. Nakasaka, T. Tago, K. Odate, and T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **112**, 162 (2008).
- 18) T. Masuda, *Catal. Surv. Asia*, **7**, 133 (2003).
- 19) Y. Nakasaka, T. Tago, K. Yano, and T. Masuda, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 226 (2010).
- 20) K. Yano and Y. Fukushima, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2577 (2003).
- 21) K. Yano and Y. Fukushima, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1579 (2004).
- 22) C. R. Wilke and P. Chang, *AIChE J.*, **1**, 264 (1955).
- 23) 橋本健治, 反応工学, 培風館 (1979).
- 24) Y. Nakasaka, T. Tago, K. Yano, and T. Masuda, *Chem. Lett.*, **38**, 1064 (2009).

---

## Diffusion Mechanisms of Benzene within Porous Materials in Liquid Phase

Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, and Takao Masuda

Division of Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

In catalytic reactions using porous materials, diffusion of reactant and product molecules within pores of the materials strongly affects overall reaction rates. Therefore, information concerning with diffusion mechanisms is required for catalyst design. In this paper, intracrystalline diffusivities of benzene within a series of porous materials in liquid phase (cyclohexane and iso-propanol were used as solvent) were measured by a constant volumetric method to understand the diffusion mechanism. Within micro-porous material of which pore diameters are close to benzene molecule, the diffusion mechanism of benzene molecule in liquid phase is the same as vapor phase because benzene molecule independently diffuses within the micro-pore. Intracrystalline diffusivities of benzene within meso-porous materials were almost the same and/or smaller than that within micro-pore, though the pore diameter of meso-porous materials are larger than those of micro-pore. Benzene molecules as well as cyclohexane were adsorbed onto the pore wall of meso-porous materials, leading to a decrease in the effective pore diameter for diffusion. Moreover, effects of affinity between the pore wall of porous materials and the solvent on the benzene diffusivities were investigated and it was found that adsorption amount and intracrystalline diffusivities of benzene are decreased by using hydrophilic molecule as solvent.

Key words: intracrystalline diffusivity, meso-porous silica, silicalite-1, constant volumetric method, benzene

## 《 解 説 》

MOF の合成研究と細孔の特徴  
黎明期から成長期の研究例をみて

植村一広, 海老原昌弘

岐阜大学工学部

最近, 注目されている MOF (Metal-Organic Framework) は, 金属と有機架橋配位子からなる有機-無機ハイブリッド化合物であり, 従来の多孔体である活性炭, ゼオライトに次ぐ, 第三の多孔性材料として認知されている。金属とデザインされた有機架橋配位子の, 無数の組み合わせによって, さまざまな骨格を形成でき, テーラーメイドの細孔を実現できるはずである。MOF は, 成長期を経て, 成熟期を迎え, 今まさに, 分離, 触媒, 吸着剤への応用研究へとシフトしている。そこで, 多くの材料科学者が MOF を扱うことを期待して, 基本的な MOF の物質感を届けることを第一に, 研究が生まれた背景, 発展した経緯, 合成の実際や問題点, MOF の大きな特徴である結晶柔軟性について述べる。

キーワード: MOF, 有機-無機ハイブリッド, 細孔, 吸着, 結晶構造

## 1. はじめに

細孔性物質を扱っていないなくても, 最近よく, MOF (Metal-Organic Framework) という単語を目にする機会が多いだろう。MOF とは, 1995 年に Omar Yaghi 教授 (UCLA) が提唱し<sup>1)</sup>, 直訳すると金属-有機骨格, いわゆる金属に有機配位子が配位した金属錯体集積物をさす。昨年, トムソン社がノーベル賞の対象研究に, MOF を選んでおり, 現在, 学術誌には MOF の結晶構造が溢れ, ホットな研究分野である。しかし, 欧米やアジア諸国に比べて, 日本における MOF の研究者数は, 残念ながら少ない。考えられる理由は, MOF において, すでに大きな合成指針が確立されていて, 錯体合成化学者が新たに参入しないこと, また, 従来の多孔性材料を扱う研究者らが, 応用研究のために MOF を扱おうとするが, 異なる物質感に戸惑うためではないだろうか。これまでに, 多くの MOF に関する英文レビュー<sup>2-4)</sup>が書かれているが, 最先端のナノテク

ノロジーを意識したものがばかりであり, 具体的な物質感を感じられる解説書はほとんどない。そこで本解説では, MOF を扱うことへの抵抗を少しでも緩和するために, MOF の研究がどのような経緯で発展し, 今現在どういう状況にあるのかを, これまで合成研究に携わってきた錯体化学者の立場から, 平易に述べたい。

## 2. MOF とは?

MOF の研究は, もともと, 金属錯体を扱う物性科学者が, 金属間の相互作用をもたせることを目標に, 金属錯体を固体中で連結 (集積) させることに端を発している。MOF イコール, ポーラス (多孔性) というイメージがあるが, Metal (金属) と Organic (有機物) による Framework (骨格) なので, 本当は, 細孔が無くても MOF ということになる。厳密には, MOF の前に, Open を付けて, Open Metal-Organic Framework とすると, 正確に化合物を表すことになるが, 現在のところ, MOF で浸透している。一方で, MIL, PCP, MOM など, 個々の研究者が, 独自の考えで呼称している単語もあるが, 広義には MOF と同じ意味である。

受理日: 2011 年 4 月 1 日

〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

岐阜大学工学部

E-mail: k\_uemura@gifu-u.ac.jp

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

### 3. MOF の黎明期から成長期

1995 年に, Yaghi 教授が提唱し, その後, 自身が合成した化合物に MOF-(番号) と名付けたことで, MOF という言葉が浸透し始めた。しかし, 1995 年以前にもネットワーク型の金属錯体は報告されている。例えば, 1990 年に Robson 教授ら<sup>5)</sup>, 1994 年には岩本教授ら<sup>6)</sup>によって, ゲスト分子を包接したシアノ架橋ネットワーク型錯体が報告されている (図 1)。また, 1994 年に藤田教授らは, 4,4'-ビピリジン架橋カドミウム錯体は形状選択的ゲスト分子包接能があるという, 先駆的な機能研究を報告している<sup>7)</sup>。さらに言えば, このような無限骨格を有するネットワーク型錯体は, 古くより研究されてきたプルシアンブルーにみられるように, 各段珍しい化合物ではない。だが, 溶媒分子を包接して, 脆く壊れやすい化合物でも, 迅速に測定解析ができる単結晶 X 線構造解析装置の進歩と, MOF の概念が提示されたことで, 新しい化合物が続々と報告されるようになった。

黎明期といえる 1995 年頃, MOF の研究目標は, いかに安定な細孔を維持させるかであった。つまり, 合成直後には, 細孔内に合成溶媒が取り込まれており, この溶媒分子を取り除くと骨格が崩壊してしまうことが, 当時の大きな問題であった。ゼオライト骨格に用いられる共有結合の解離エネルギーは ~350 kJ/mol であり, MOF を形成している配位結合は 50~100 kJ/mol と弱く, 頑丈で安定な細孔を実現することは不可能との見方が多かった。しかし, 1997 年に, 北川教授らによって, 常温高压下でメタン吸着する MOF が報告され<sup>8)</sup>, 溶媒分子を取り除いた後も, 安定な細孔を実現可能であることが証明された。その後, 吸着活性の MOF が続々と

報告され, 現在では, 吸着測定が, MOF が安定な細孔を維持するかどうかの 1 つの指標となっている。一方で, 森教授 (神奈川大学) は, 20~30 年前から磁性研究の一環で, ネットワーク型錯体であるジカルボン酸銅錯体を用い, 低温で酸素分子を吸着することを, 独自に見出していた<sup>9)</sup>ことは, 特筆すべき点である。

### 4. MOF 合成の実際

合成時に包接される溶媒分子を除いても, 安定に骨格維持できることが見出された後, 次の目標は, いかに合理的に MOF を構築するかであった。一般的には, MOF の合成は簡便であり, 金属イオンを含む溶液と, 有機架橋配位子を含む溶液を, ある条件下で混合するのみである。混合すると, 有機架橋配位子と金属が配位と解離を繰り返し, 時間とともに高分子化し, ある大きさに成長/凝集すると溶けなくなり, 粉末もしくは結晶として析出する (図 2)。平面型四配位, 四面体型四配位, 八面体型六配位など, 金属は種類によって配位構造のとりやすさがあるため, 適切な金属を選び, 有機架橋配位子の配位部位を考えれば, 望みどおりの規則構造を構築できるはずである。しかし, 金属は通常,  $M^{n+}$ , と正電荷をもつため, 規則構造の中では, この電荷を補償する負電荷をもつ物質が存在しなければならない。例えば, 図 3 にあるように, 八面体型六配位をとりやすい  $Co^{2+}$  と, 代表的な架橋配位子である 4,4'-ビピリジンを混合したら, ジャングルジムのような 3 次元網目構造ができるかという, 否である。実際は, 正電荷を補償する対アニオンが  $Co^{2+}$  に配位するなど, 希望通りにいかないことが多い。また, 仮に, 3 次元網目骨格ができたとしても, 対アニオ



図 1 MOF の黎明期に見出された主要研究



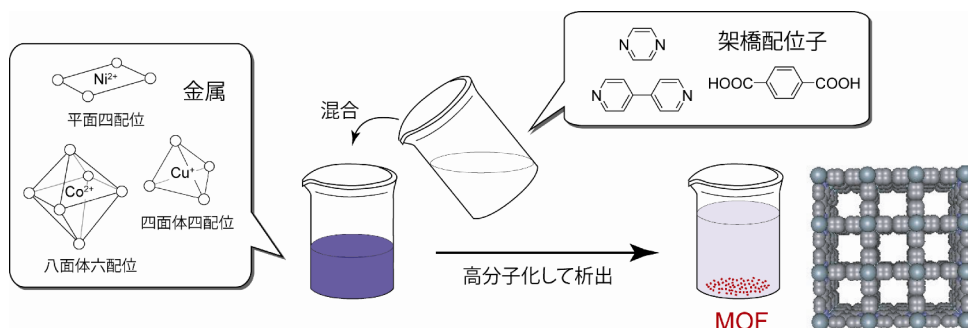
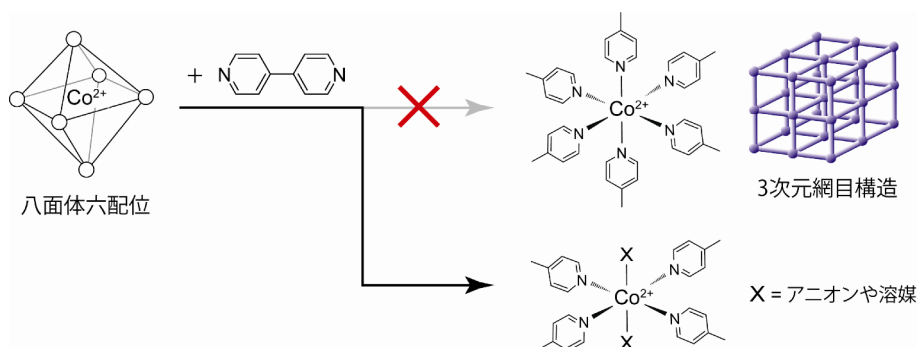


図2 一般的な MOF の合成

図3  $Co^{2+}$ と4,4'-ビピリジンを混合した場合

ンが細孔を充填してしまい、MOF として機能しないことになる。

そこで、工夫が必要となる。90 年代最後、競うように、ブレイクスルーとなる、2つの化合物が報告された<sup>10, 11)</sup>。1つは4,4'-ビピリジン架橋ヘキサフルオロケイ酸銅化合物であり<sup>10)</sup>、もう1つは **MOF-5** (もしくは **IRMOF-1** と呼ばれている) である<sup>11)</sup>。4,4'-ビピリジン架橋ヘキサフルオロケイ酸銅化合物は、 $Cu^{2+}$ に4つの4,4'-ビピリジンが配位して2次元網目格子構造を形成し、その2次元格子を、 $Cu^{2+}$ のアキシャル位で、ヘキサフルオロケイ酸アニオンが連結することで3次元骨格を形成している。金属である  $Cu^{2+}$ の正電荷を、架橋性のヘキサフルオロケイ酸アニオンで補償し、3次元骨格の一部を担うことで、 $8 \times 8 \text{ \AA}^2$ の細孔を実現している。一方、**MOF-5**は、 $Zn_4O$ が節となり、それをテレフタル酸が架橋して、美しい3次元網目構造を形成している。 $Zn_4O$ は、4つの $Zn^{2+}$ が、中心の $O^{2-}$ とともに四面体四配位し、6+の正電荷をもつクラスターを形成し、それらをジカルボン酸配位子が、6つで連結することによって成り立っている (図4)。当

然ながら、いずれも安定な空孔を提供し、非常に大きな細孔表面積をもつ。

特に、**MOF-5**は、幅広い研究対象となっており、最も認知度の高いMOFであろう。また、**MOF-5**は、さまざまな合成指針を与えたMOFでもあり、SBU (Secondary Building Unit) と呼ばれる考え方を提示した。SBU とは、**MOF-5**の場合、 $Zn_4O$ のクラスター部位を指す (図4)。金属単独を、骨格の節として用いると、先に述べたように、電荷を補償し合うためにアニオンが配位するなど、必ずしも予想したとおりの結晶構造をとらない。しかし、クラスター錯体を節に用いれば、構造の予想がつきやすく、設計がしやすくなるという考え方である。金属錯体には、SBU の候補となる、いくつかのクラスター錯体が知られている。また、**MOF-5**の合成法は、耐圧容器中で加熱する水熱合成法 (Solvothermal Synthesis) である。それまでのMOFは、常温常圧のマイルドな条件下で得られる、自己組織化法 (混ぜて自然にできあがる結晶構造) で合成されており、激しい条件下で合成すれば、有機配位子が分解するなどして、予期せぬ反応が進行すると思われる

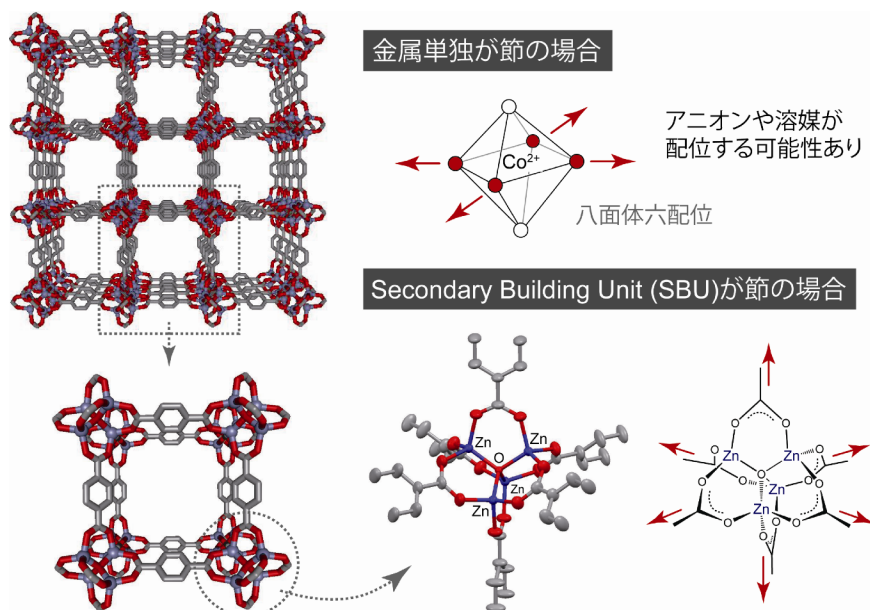


図4 MOF-5の結晶構造と、SBUとなるクラスター錯体

ていた。しかし、現在報告されている MOF の多くは水熱合成法で合成されており、**MOF-5** は、そのさがけとなっている。さらに、**MOF-5** は、テレフタル酸のベンゼン環部位に、官能基を導入した有機配位子でも、同様の基本骨格を形成可能であり、有機配位子の長さを変えることで細孔サイズを、官能基を導入することで細孔の性質を制御可能であることを示した<sup>12)</sup>。現在、最も大きな細孔を有しているのは、昨年報告された MOF-200 と MOF-210 であり<sup>13)</sup>、BET 表面積は、それぞれ 4530, 6240  $\text{m}^2/\text{g}$ 、空隙率は 90, 89% と、驚くべき数値を示している。しかし、有機配位子の長さを長くすればするほど、必ずしも大きい細孔が得られる訳でなく、細孔を埋め合うように骨格が相互貫入（インターロック）してしまうこともある。

## 5. MOF の特徴

MOF を紹介するほとんどの解説書は、MOF の利点しか述べていない。例えば、有機配位子の長さを変えれば、細孔サイズを制御することができ、あたかも、細孔を思いのままデザインできるかのように説明されている。しかし、ここでは、あえて、MOF の欠点を述べてみたい。劣っている点を知ること、なぜ、即、実用化に結びつかないのかを、

イメージしやすいと考える。まず、大部分の MOF、特に大きな細孔をもつものは、水に弱い傾向がある。これは、 $\text{H}_2\text{O}$  分子が配位子として、骨格を形成する金属に配位しやすいためである。もともと配位していた有機配位子の代わりに、外気の  $\text{H}_2\text{O}$  分子が、骨格内部に侵入して、置換して配位するため、全体の結晶構造は歪む、もしくは崩壊してしまう。そのため、MOF は湿気が多い場所での長期保存には向かないことが多い。

さらに、MOF は  $300^\circ\text{C}$  くらいで熱的に分解するものが多い。一般に、金属錯体の熱分析を行うと、 $300^\circ\text{C}$  近辺の温度で、有機配位子が焼け飛んでいく様子が観測される。MOF においても同様であり、高温での取り扱いには向かないことが多い。また、ゼオライトのように共有結合で形成される場合は、双晶による膜化など、形状を変えることが可能であるが、MOF は、いくつかの膜化の報告例があるものの<sup>14, 15)</sup>、実際は難しい。それは、MOF の骨格を形成する配位結合は、平衡（溶液中で解離と結合を繰り返す）の結合であり、柔軟な結合であるためである。それゆえ、MOF の結晶構造は柔らかな骨格で、包接する分子に応答して細孔の形状を変化する、珍しい多孔体として認知されつつある<sup>3)</sup>。

## 6. 柔軟な細孔をもつ MOF

柔らかい骨格構造をもつと認知されつつある MOF であるが、柔軟な細孔を示す顕著な例は、その吸着等温線にある。IUPAC が定める吸着等温線は、細孔の大きさや性質、吸着質の種類に応じて、Type-I から-VI までの 6 種類に大別されている (図 5)。しかし、MOF の場合、この 6 種類に当てはまらない吸着等温線を示すことがある。今まで確認されている例外は、大きく 2 つある。その 1 つは、図 5 に示すように、低压域では全く吸着しないが、ある圧力で急激に吸着を開始し、飽和へと向かう吸着等温線である。また、脱着曲線ではヒステリシスを示す。この吸着開始圧は、ゲート圧 (gate pressure) として定義されている<sup>16)</sup>。このような特徴的な等温線は、ゲスト分子の蒸気圧に応じて、骨格が非多孔体から多孔体へと変化することに由来している。つまり、ゲスト分子の吸脱着に伴い、規則的に結晶構造が動いて、細孔が開閉していることを意味している。もう 1 つは、等温線にステップをもつ、2 段階吸着等温線である。この吸着等温線では、まず、低压域で吸着し、圧力の増加とともに飽和吸着量へと向かうが、ある圧力で不連続な吸着量の増加を伴う。この 2 段階吸着等温線でも、結晶構造の変化が伴うと考えられているが、MOF の種類によって吸着機構が異なるなど、まだ研究例が少ない。最近、我々は、ジャングルジム型多孔性配位高分子と呼ばれる MOF,  $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})]_n$  (**1**,  $\text{H}_2(1,4\text{-bdc}) = 1,4\text{-benzenedicarboxylic acid}$ , dabco = 1,4-diazabi-

cyclo[2,2,2]octane) で、2 段階吸着等温線を示すことを見出した<sup>17, 18)</sup>。その結果を、ここで紹介する。

**1** は、亜鉛ランタン型錯体をベースに、ジカルボン酸系配位子とジアミン配位子で構成され、規則的な三次元構造を形成している (図 6)。構造内には  $7.5 \times 7.5 \text{ \AA}^2$  の 1 次元の均一細孔を有している<sup>19)</sup>。この **1** で、308 K, IPA (イソプロピルアルコール) 吸着では、低压域で鋭く立ち上がる Type-I 型で、1 細孔当たり 3 分子の IPA を吸着した後、2.13 kPa を開始圧に、さらなる 1.5 分子の IPA を取り込みながら飽和へと向かい、 $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})] \cdot 4.5\text{IPA}]_n$  (**1**  $\rightarrow$  **1**  $\rightarrow$  **4.5IPA**) となる (図 6)。脱着も 2 段階で進行し、ヒステリシスを示す。粉末 X 線回折によって、吸着過程を追跡すると、1 段階目の吸着が完了した  $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})] \cdot 3\text{IPA}]_n$  (**1**  $\rightarrow$  **3IPA**) は、**1** と **1**  $\rightarrow$  **4.5IPA** とは別の結晶相であることがわかった。また、それぞれの結晶格子パラメータを見積もると、1 細孔当たりの体積は、**1**:  $1147 \text{ \AA}^3$ , **1**  $\rightarrow$  **3IPA**:  $904 \text{ \AA}^3$ , **1**  $\rightarrow$  **4.5IPA**:  $1135 \text{ \AA}^3$  であり、**1**  $\rightarrow$  **1**  $\rightarrow$  **3IPA**  $\rightarrow$  **1**  $\rightarrow$  **4.5IPA** の吸着過程は、**1**  $\rightarrow$  **3IPA** で、骨格収縮を伴うことがわかった。すなわち、**1** は、1 細孔当たり 3 分子の IPA が吸着すると、骨格が著しく収縮し、再び元の細孔に戻りながら飽和に達する吸着過程であることがわかった。一般に、MOF の骨格変化を伴う吸着では、ゲスト分子による骨格を押し広げながらの吸着が、よく観測されるが、**1** の IPA 吸着では、1 段階目の吸着で、骨格が高度に収縮する独特の変化がみられた。このような

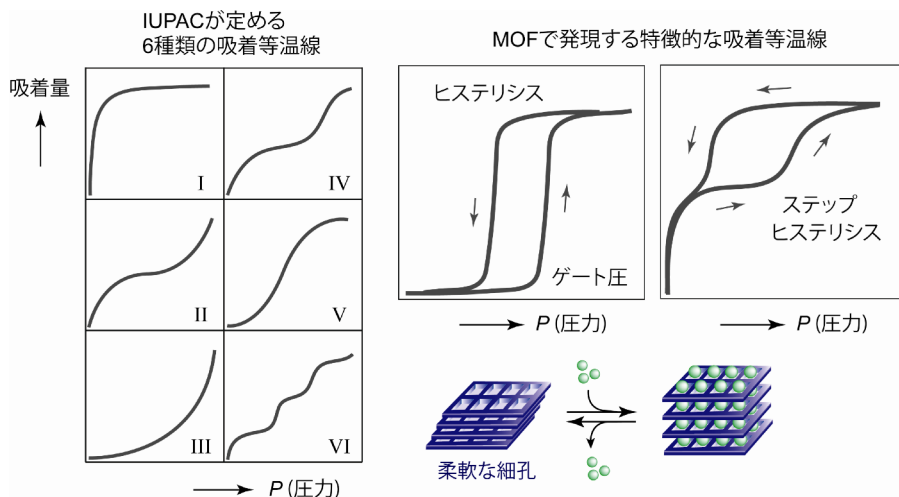


図5 IUPAC が定める 6 種類の吸着等温線 (左) と、MOF での特徴的な吸着等温線 (右)

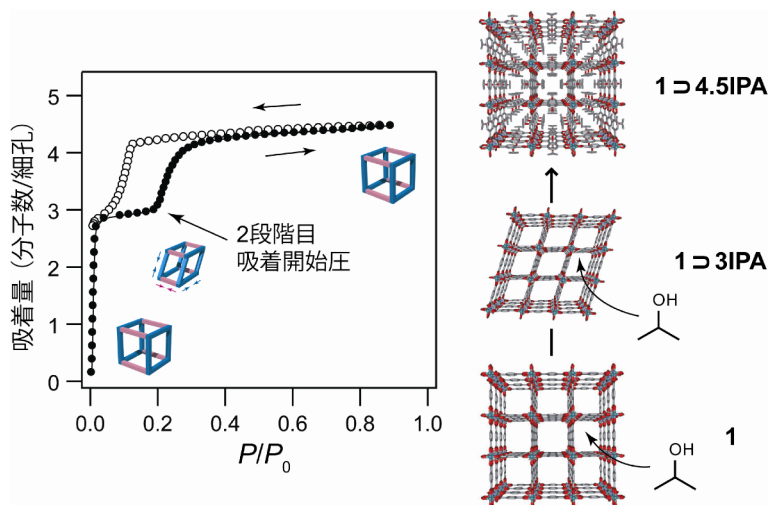


図6  $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})]_n$  (**1**) のイソプロピルアルコール (IPA) 吸着等温線

吸着機構は、**MIL-53** と呼ばれる MOF でも見出されており、Férey 教授によって、Breathing Effect (呼吸のような効果) と名づけられている<sup>20)</sup>。

温度を変えても、**1** の IPA 吸着における、2 段階吸着等温線のプロファイルは変わらない。温度を高くすると、2 段階目の吸着開始圧が大きくなり、0.51 (288), 1.08 (298), 2.13 (308), 4.24 (318), 8.12 kPa (328 K) となった。この 2 段階目吸着開始圧を、**1** ⇌ **3**IPA + 1.5IPA ⇌ **1** ⇌ **4.5**IPA の平衡圧と考え、クラウジウス-クラペイロン式に従って、吸着エンタルピーを算出すると、−81.6 kJ/mol であった。一方、**1** + 3IPA ⇌ **1** ⇌ **3**IPA における吸着エンタルピーを、DSC 測定から、−69.6 kJ/mol と見積もった。1 段階目より 2 段階目の方が、半分量の IPA しか吸着していないにもかかわらず、吸着エンタルピーは 2 段階目の方が大きい。その理由の 1 つとして、MOF 中の細孔壁と吸着質である IPA の間で、化学的な相互作用が働いているためと予想される。そこで、その他の吸着質による吸着分析と、官能基を導入した MOF を用いて、置換基効果について検討した。

**1** において、EtOH と  $\text{Me}_2\text{CO}$  吸着測定をしたところ、EtOH 吸着では、IPA と同様に、**1** ⇌  $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})] \cdot 4\text{EtOH}]_n$  (**1** ⇌ **4**EtOH) ⇌  $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})] \cdot 6\text{EtOH}]_n$  (**1** ⇌ **6**EtOH) の 2 段階吸着を示した<sup>21)</sup>。一方、 $\text{Me}_2\text{CO}$  吸着では、**1** ⇌  $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})] \cdot 5\text{Me}_2\text{CO}]_n$  (**1** ⇌ **5**  $\text{Me}_2\text{CO}$ ) の、

Type-I 型の 1 段階吸着を示した。つまり、吸着質がアルコールのときのみ、2 段階吸着が発現することから、2 段階吸着には OH 基が関与していると考えられる。次に、**1** の EtOH 吸着と  $\text{Me}_2\text{CO}$  吸着において、温度依存性を追跡した。288~328 K の温度範囲では、いずれも吸着等温線のプロファイルに変化はなく、EtOH 吸着では、0.73 (288), 1.29 (298), 1.81 (308), 2.94 (318), 4.55 kPa (328 K) と、温度が上がるとともに、2 段階目吸着開始圧が増加した。IPA 吸着と同様に、吸着エンタルピーを求めると、**1** + 4IPA ⇌ **1** ⇌ **4**EtOH で −71.2 kJ/mol、**1** ⇌ **4**EtOH + 2EtOH ⇌ **1** ⇌ **6**EtOH で −70.4 kJ/mol であり、EtOH 吸着でも 2 段階目が比較的大きいこわかる。 $\text{Me}_2\text{CO}$  吸着の場合、全吸着エンタルピーは −127.5 kJ/mol であり、IPA 吸着と EtOH 吸着と比較すると、ほぼ同程度の大きさであった。

次に、**1** のベンゼン環部位に官能基を導入し、吸着等温線に及ぼす影響を検討した。**1** の合成法を参考に、3 種類の新しい MOF を合成した。有機架橋配位子 (ジカルボン酸系配位子) として nitrobenzenedicarboxylic acid (=  $\text{H}_2(1,4\text{-bdc-NO}_2)$ ), bromobenzenedicarboxylic acid (=  $\text{H}_2(1,4\text{-bdc-Br})$ ), 2,5-dichlorobenzenedicarboxylic acid (=  $\text{H}_2(1,4\text{-bdc-Cl}_2)$ ) を、それぞれ、硝酸亜鉛と dabco とともに DMF に懸濁し、耐圧容器を用いて 120℃ で 48 時間加熱することで、 $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc-NO}_2)_2(\text{dabco})] \cdot x\text{DMF}]_n$  (**2** ⇌  $x\text{DMF}$ ),  $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc-Br})_2(\text{dabco})] \cdot x\text{DMF}]_n$



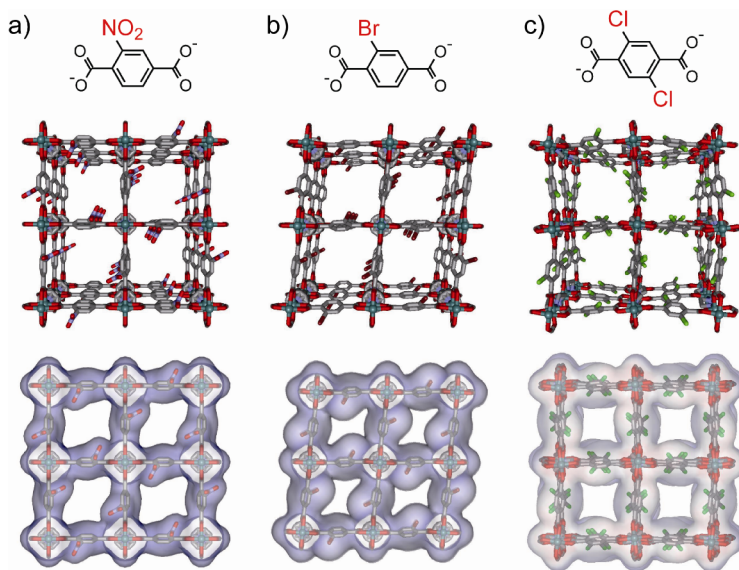


図7 (a)  $\{[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc-NO}_2)_2(\text{dabco})]\cdot x\text{DMF}\}_n$  ( $2 \leq x \leq 3$ ), (b)  $\{[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc-Br})_2(\text{dabco})]\cdot x\text{DMF}\}_n$  ( $3 \leq x \leq 4$ ), (c)  $\{[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc-Cl})_2(\text{dabco})]\cdot x\text{DMF}\}_n$  ( $4 \leq x \leq 5$ ) の結晶構造

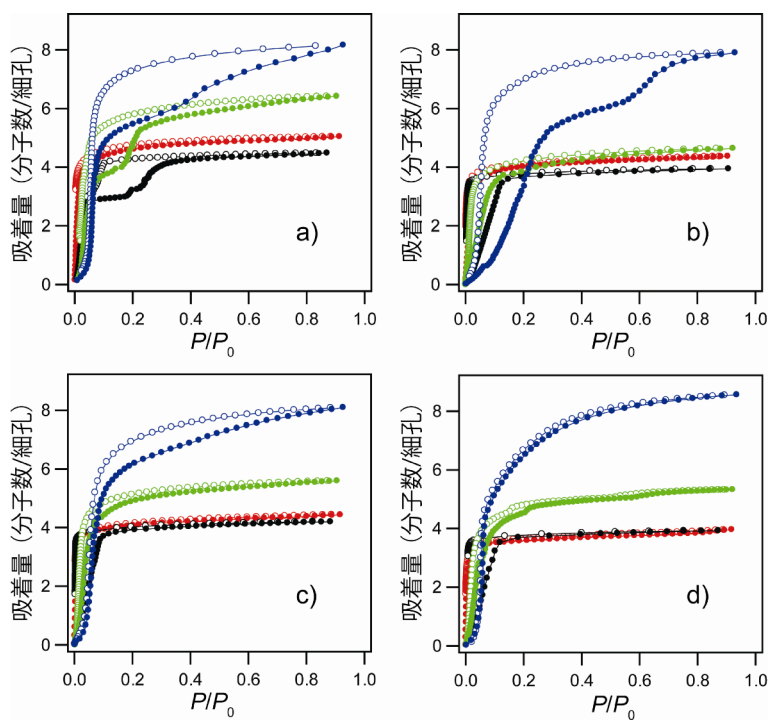


図8 (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 における, MeOH (青), EtOH (緑), IPA (黒),  $\text{Me}_2\text{CO}$  (赤) 吸脱着等温線 (298 K, ●: 吸着, ○: 脱着)。ただし, 3 と 4 における EtOH 吸脱着等温線は, それぞれ, 308 K と 318 K で測定。

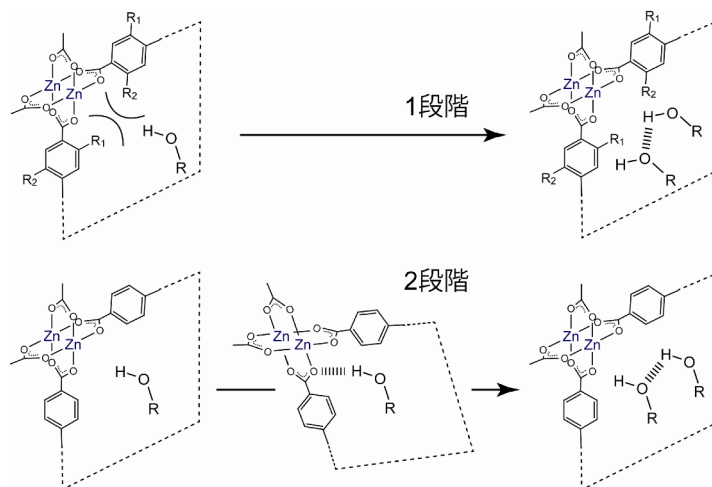


図9 1-4の1段階、2段階アルコール吸着のメカニズム

( $3 \times x\text{DMF}$ ),  $\{[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc-Cl}_2)_2(\text{dabco})] \cdot x\text{DMF}\}_n$  ( $4 \times x\text{DMF}$ )を得た<sup>21, 22)</sup>。単結晶 X 線構造解析の結果、 $2 \times x\text{DMF}$ ,  $3 \times x\text{DMF}$ ,  $4 \times x\text{DMF}$  のいずれも、1と同型の規則的な3次元構造を形成し、官能基が導入されていることを確認した(図7)。また、いずれも、加熱真空乾燥によって、合成時に吸着したDMF分子を除去でき、粉末 X 線回折によって、除去後の化合物(2-4)が骨格を安定に維持していることを確認した。

次に2-4に対して、吸着質にMeOH, EtOH, IPA,  $\text{Me}_2\text{CO}$ を選んで吸着測定をした。図8に、その測定結果を示す。いずれも、吸着質のサイズが大きくなるにつれ、吸着量が減少した。興味深いことに、1-4で段階的吸着が見られたのは、1のアルコール(MeOH, EtOH, IPA)吸着と、2のMeOH吸着であった。2のMeOH吸着では、 $P/P_0=0.6$ までに、1細孔あたり6分子のMeOHを吸着し、さらに2分子のMeOHが段階的に吸着している。この現象は、異なる温度での吸着等温線でも確認され、確かに吸着過程において中間状態が存在する。以上の結果を考慮すると、官能基を導入した2-4のアルコール吸着では、1段階目の吸着サイトを、2-4中の官能基が障害し、中間状態へ変化させないことが考えられる。しかし、2では、最もサイズの小さいMeOHのみが、1段階目吸着サイトに吸着でき、中間状態を誘起すると考えられる。おそらく、1段階目吸着サイトは、ジカルボン酸系配位子のカルボン

酸部位と考えられ、吸着質のOHと水素結合を形成することで、骨格が歪み収縮した中間状態を誘起し、2段階吸着が発現すると考えられる(図9)。

## 7. ZIF と COF

MOFを提唱したYaghi教授は、新たに、COF(covalent organic frameworks)を提唱した<sup>23)</sup>。COFは、共有結合のみで形成される結晶性の高分子であり、MOFの骨格では節に金属を利用していたが、COFではボロン酸を用いている。MOF同様、COFも骨格内に細孔を有する。金属を使っていないため軽量化し、さらに、成型加工に優れているのではないかと筆者らは考えている。さらに、Yaghi教授は、ゼオライト骨格を担うSi-O-Si結合と、ほぼ同じ角度をもつMetal-imidazolate-Metalを用いたMOFを、ZIF(zeolitic imidazolate frameworks)と名づけた<sup>24)</sup>。ZIFは、ゼオライトと同じネットワーク構造を有するMOFを意味し、imidazolate環に官能基を導入することが可能で、細孔の性質を変えることができる。また、ハイスループット法と呼ばれる、合成と結晶構造の分析をオートマチック化し、あらゆる結晶化条件を探索/最適化できる方法を、MOF(ZIF)に導入した。

## 8. 最後に

以上、簡単ではあるが、MOFの長所と欠点を、時系列に述べた。より一層詳しく知りたい方は、英

語のレビュー<sup>2-4)</sup>を参照して頂きたい。現在、MOFの研究が学術誌を賑わせているが、1990~2000年初めのような、インパクトの大きい結果は少なくなってきた感がある。おそらく、それは、MOFが、成長期を経て、成熟期を迎え、応用へと向かっているためではないだろうか。これからのMOFは、応用研究と技術改良を中心に発展していき、マテリアルとしての側面がより一層深まってくと予想している。

## 文 献

- 1) O. M. Yaghi and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10401-10402 (1995).
- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura and S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334-2375 (2004).
- 3) S. Kitagawa and K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 109-119 (2005).
- 4) J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1213-1214, MOF 特集号 (2009).
- 5) B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1546-1554 (1990).
- 6) T. Soma and T. Iwamoto, *Chem. Lett.*, 821-824 (1994).
- 7) M. Fujita, J. Y. Kwon, S. Washizu and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1151-1152 (1994).
- 8) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1725-1727 (1997).
- 9) W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa and M. Kishita, *Chem. Lett.*, 1219-1220 (1997).
- 10) S.-I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2081-2084 (2000).
- 11) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276-279 (1999).
- 12) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **295**, 469-472 (2002).
- 13) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, **329**, 424-428 (2010).
- 14) H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt and S. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1646-1647 (2009).
- 15) Y. Liu, Z. Ng, E. A. Khan, H.-K. Jeong, C. Ching and Z. Lai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **118**, 296-301 (2009).
- 16) D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 50-56 (2001).
- 17) K. Uemura, Y. Yamasaki, Y. Komagawa, K. Tanaka and H. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 6662-6665 (2007).
- 18) K. Uemura, Y. Komagawa, Y. Yamasaki and H. Kita, *Desalination*, **234**, 1-8 (2008).
- 19) D. N. Dybtsev, H. Chun and K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5033-5036 (2004).
- 20) S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13519-13521 (2005).
- 21) K. Uemura, Y. Yamasaki, F. Onishi, H. Kita and M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **49**, 10133-10143 (2010).
- 22) K. Uemura, F. Onishi, Y. Yamasaki and H. Kita, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2852-2857 (2009).
- 23) A. P. Côte, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *Science*, **310**, 1166-1170 (2005).
- 24) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côte, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 10186-10191 (2006).

## Studies on Syntheses and Porous Properties of MOF From Dawn to Growth Phases

Kazuhiro Uemura and Masahiro Ebihara

Faculty of Engineering, Gifu University

Metal-Organic Framework (MOF) with structurally well-defined nanoscale cavities are of great interest because of their characteristic properties, such as gas storage, separation, and catalysis. Numerous types of MOF have been synthesized and constructed with judicious choices of metals and designed bridging ligands affording tailored open channels and cavities. The interesting aspect found in those open spaces is their framework's flexibilities, where pore shapes and sizes change in response to penetrating guest molecules with maintaining of the framework in the solid state, which is rarely observed in other classes of porous materials such as zeolites and activated carbons. In this manuscript, we will briefly show the history, synthetic strategy, problem, and development about MOF, for the scientists and engineers who have never dealt with MOF. Especially, unique adsorption isotherms associated with the framework's flexibilities are shown focusing on our recent results.

Key words: MOF, organic-inorganic hybrid, porous, adsorption, crystal structure

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



## 《 解 説 》

アルミノフォスフェート型吸着材 AQSOA-FAM の  
水蒸気吸着性能と構造解析

伊村宏之, 武脇隆彦

株式会社三菱化学科学技術研究センター

低温廃熱などが利用できる吸着ヒートポンプ (AHP) 用の吸着材, アルミノフォスフェート型のゼオライト, AQSOA-FAM を開発した。この吸着材は, 狭い水蒸気の相対圧範囲で急激に吸着が生じ, その結果, 有効な吸着量が多いという特徴をもつ。このような特徴的な吸着特性のメカニズムについて CHA 型の鉄アルミノフォスフェート (FAPO) を用いて考察した。単結晶 X 線構造解析および XAFS 測定の結果, 水蒸気吸着に伴い Al と Fe に水分子が配位することによって構造変化し, この水分子の配位によって, ゼオライトの空孔内壁が疎水性から親水性に変化し連鎖的に水分子が吸着されるためであることが示された。

キーワード: 吸着ヒートポンプ, 水蒸気吸着, 単結晶 X 線構造解析, XAFS

## 1. 緒言

近年, 地球温暖化ガスの排出抑制や省エネルギーなどの環境問題が大きく注目を集めている。その観点から, 低温の廃熱や太陽熱などの未利用熱源の利用のひとつの形態として, 低温熱源を利用した吸着ヒートポンプ (Adsorption Heat Pump: AHP) が考えられている。吸着ヒートポンプの運転条件は図 1 に示したように作動相対圧力 ( $\phi_1, \phi_2$ ) で表すことができる。この作動相対圧力は, 蒸発器の温度である冷水温度 (Tl), 通常, 吸着過程における吸着材の温度であり, 脱着過程における凝縮器の温度である環境温度 (Tm), および再生時の温度である再生温度 (Th) の 3 種類の温度条件から原理的に算出される。また, この運転条件における有効吸着量が AHP の大きさを決める重要な要素となる。ここで, 低温熱源を利用しようとする場合を考える。吸着時の相対圧力 (図 1 の  $\phi_1$ ) は冷水の温度が低くなるほど小

さくなる。これに対して脱着時の相対圧力 (図 1 の  $\phi_2$ ) は再生熱源が低温になるほど大きくなる。すなわち, より低温の熱源を利用してより低い冷熱を得ようとするほど, 吸着と脱着の相対圧力の差は小さくなることがわかり, 狭い相対圧力範囲において有効な吸着量が多いものが望ましい吸着材となる。

このような観点から, 低温熱源を利用する場合のコンパクトな AHP を実現するのに望ましい吸着材として, 望まれているいくつかの水蒸気操作相対圧範囲への適合性, さらに実用材料として非常に重要な安定性などの観点から検討を重ね, AQSOA-FAM-Z01, AQSOA-FAM-Z02, AQSOA-FAM-Z05 と名付けた 3 種の AIPO 系ゼオライトを開発した<sup>1, 2)</sup>。図 2 にこれらの 25°C における水蒸気吸着等温線を示す。AQSOA-FAM-Z01 と AQSOA-FAM-Z05 は AFI 型, AQSOA-FAM-Z02 は CHA 型である。この等温線からわかるように, それぞれの狭い相対圧の範囲で急激に吸着が生じていることがわかる。また, 吸着等温線には温度依存性があり, これが低温廃熱利用の AHP では非常に有効なこと, さらに実用的な観点から重要である耐久性についても 20 万回以上の吸脱着の繰り返しを行っても性能がほとんど変化しないことをすでに示している<sup>1, 2)</sup>。

受理日: 2010 年 4 月 7 日

〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地  
株式会社三菱化学科学技術研究センター

E-mail: imura.hiroyuki@mp.m-kagaku.co.jp,

2005890@cc.m-kagaku.co.jp

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

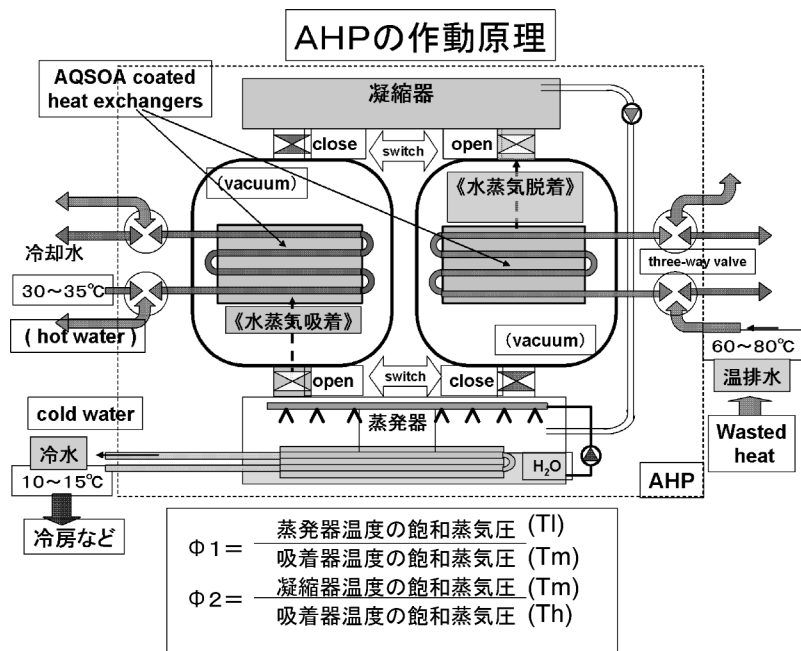


図1 吸着ヒートポンプの作動原理

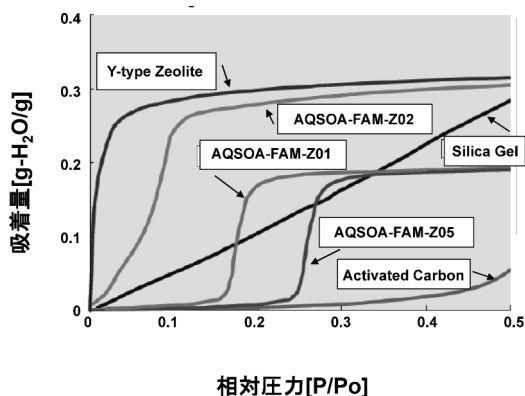


図2 AQSOA-FAMの水蒸気吸着等温線

我々は、実用化の観点から吸着材を直接熱交換器に固着した AQSOA 固着熱交を開発した。熱交換器としては、コルゲートフィンやプレートフィンを用いることが一般的である。フィンとの熱伝導性や物質移動、単位空間あたりの性能を考慮し、フィンピッチ、塗膜の厚みの最適化を行った。この AQSOA-FAM 固着熱交を用いた AHP は太陽熱利用の冷房装置など、国内外ですでに導入されている。AQSOA 吸着ヒートポンプの一例を図3に示した。



図3 AQSOA-FAM-Z01 吸着ヒートポンプ

本解説では、AQSOA-FAM の上記に示した特徴的な水蒸気吸着性能の発現メカニズムについて考察を行った。

## 2. 実験

AQSOA-FAM は所定量のリン酸、擬ペーマイト、テンプレート等の水溶液を混合したのち、ステンレス製のオートクレーブにて水熱合成を行った。水熱合成後の試料にはテンプレート化合物が含まれているため、試料を焼成しテンプレート化合物を除去した。

粉末 X 線回折測定は PANalytical 社の X'Pert Pro MPD により実施し、昇温 X 線回折測定は Anton Parr 社の TTK400 アタッチメントを使用した。単結晶 X 線回折測定は(財)高輝度光科学研究センターの SPring-8 BL24B2 (兵庫県ビームライン)にて、X 線吸収分光(XAFS)測定は(財)高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー BL12cにて実施した。

### 3. 結果

#### 3.1. AQSOA-FAM-Z02

図 4 に AQSOA-FAM-Z02 の水蒸気吸着状態と脱着状態での  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR の結果を示した。これから吸着状態では 6 配位の Al 種が増加していることがわかる。図 5 に脱着状態において、5%から 50%の水蒸気を導入した場合の XRD の変化を調べた XRD-DSC の結果を示した。これから水蒸気の吸着によって XRD の強度が低下し、またピーク位置が微妙に変化していることがわかる。なおこの変化は水蒸気の吸脱着で可逆的である。

これらの結果から AQSOA-FAM の特徴的な水蒸気吸脱着性能は構造変化が関与していると考えられ

るが、さらに詳細に調べるため、モデルとして CHA 型の鉄アルミノフォスフェート (FAPO) である AQSOA-FAM-Z03 を用いて種々の解析を行った<sup>3)</sup>。

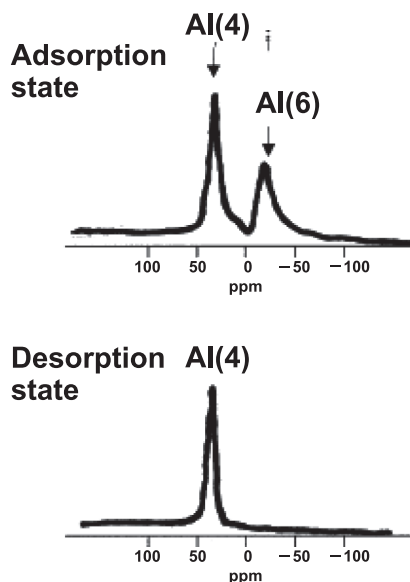


図 4 AQSOA-FAM-Z02 の  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR

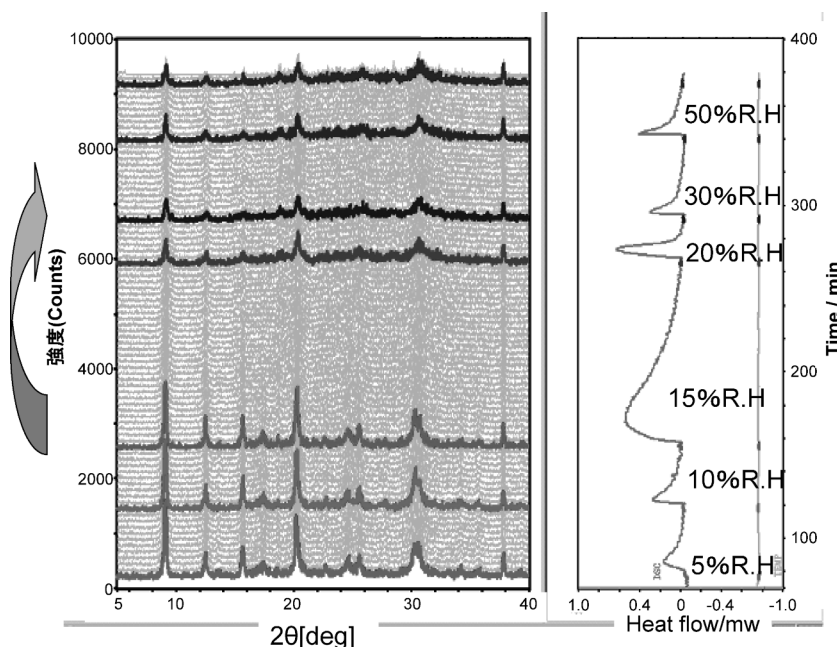


図 5 AQSOA-FAM-Z02 の 45°C において  
相対湿度を 5%から 50%変化させた場合の XRD-DSC 結果

### 3.2. 粉末X線回折

FAM-ZO3 の25℃における水蒸気吸着等温線を図6に示した。相対圧力  $P/P_0=0.03$  付近で急激に立ち上がる等温線を示している。昇温X線回折測定装置を用いて水吸着状態と脱着状態のX線回折パターンを測定した。結果を図7に示す。室温が吸着状態、90℃が脱着状態を示す。なお参考までに焼成前の回折パターンを図中に追加した。その結果、テンプレートが存在している焼成前のパターンと脱着状態のパターンが同じなのに対して、吸着状態と脱着状態で回折パターンが大きく変化していることがわかった。

### 3.3. 単結晶X線構造解析

そこで水吸着による構造変化の原因を明らかにするため焼成後の水吸着状態の単結晶X線構造解析を実施した。結晶学的データを表1に示した。脱着状態の単結晶構造解析が出来なかったため、脱着状態と焼成前（テンプレート除去前）の粉末X線回

折パターンが同じであること（図7の焼成前、90℃の粉末X線回折パターンを参照）から、脱着状態の結晶構造は焼成前の単結晶構造解析結果を代用した。

焼成前の結晶構造図を図8に示した（結晶構造中のテンプレート分子は省略）。Fe原子はAlサイトを置換しているためFeとAlは結晶学的に同じサイトを占有しているが、ここでは表記上分かりやすくするためAlとFeの構造を分けて示した（Alを含む結晶構造を左にFeは右側に示した。実際にこのように綺麗に分かれているわけではない。）。焼成前（焼成品の水蒸気脱着状態）の結晶構造は、4配位のAl（またはFe）とPが2配位の酸素原子を介して2つの12員環と6つの8員環からなる小さなケージによって単位格子を形成し、さらにその小さなケージ同士が16員環と新たな8員環を形成するように3次元方向に連なることで内部に空孔を有したゼオライト骨格が形成されている。12員環と16

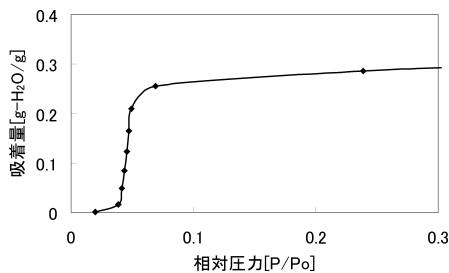


図6 AQSOA-FAM-ZO3の水蒸気吸着等温線 (25℃)

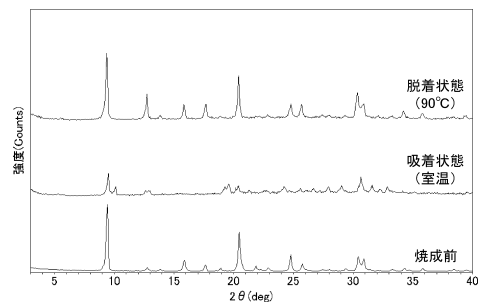


図7 AQSOA-FAM-ZO3の昇温X線回折パターン

表1 単結晶構造解析結果の結晶学データ

	焼成前	焼成後
Formula weight	$\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4\text{C}_2\text{N}_{0.33}$	$\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 \cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$
Wavelength (Å)	0.7173 (MoKα)	0.8360
Crystal System	Rhombohedral	Triclinic
Space Group	R-3	P-1
<i>a</i>	13.682 (2)	9.066 (5)
<i>b</i>	13.682 (2)	9.353 (4)
<i>c</i>	15.152 (3)	9.643 (5)
$\alpha$	90	94.99 (2)
$\beta$	90	104.19 (2)
$\gamma$	120	94.99 (1)
<i>Z</i>	3	6
<i>R</i> ( $>4\sigma$ )	0.0819	0.1578

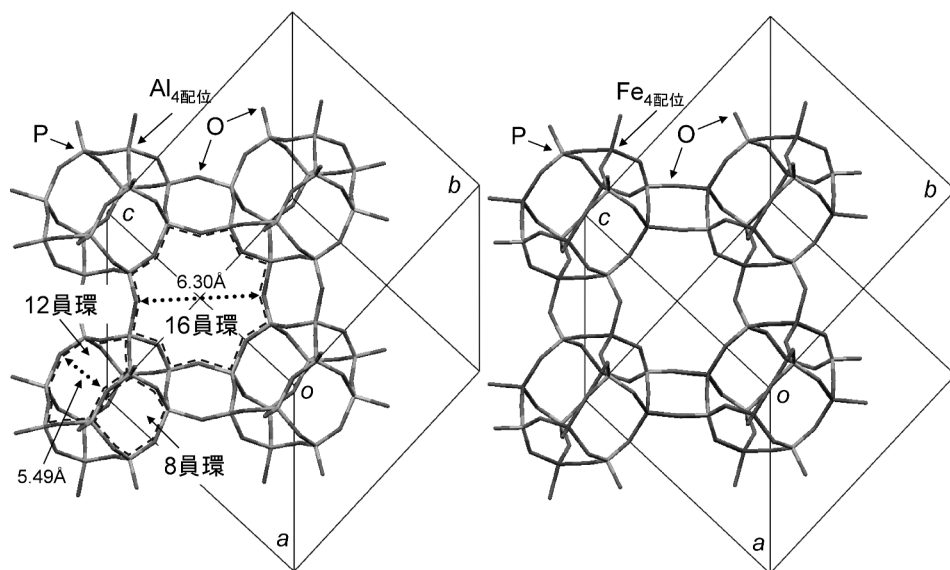


図8 AQSOA-FAM-Z03 焼成前の結晶構造図  
(テンプレート分子は省略)

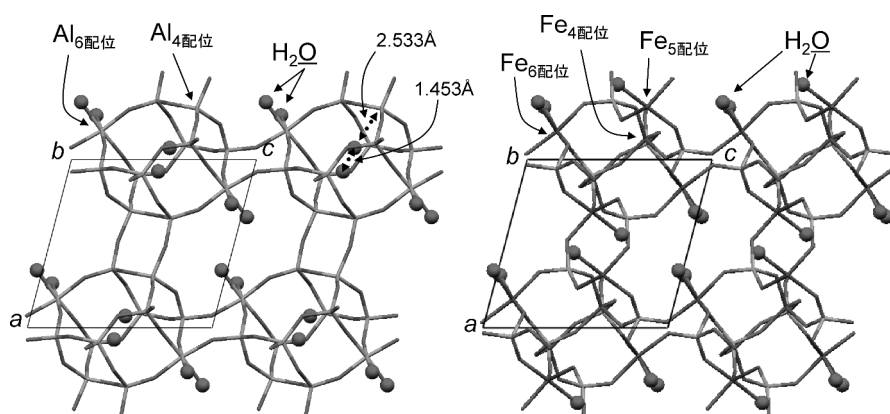


図9 FAM-Z03 (焼成後・吸着状態) の結晶構造図

員環を形成する対角方向の酸素原子間(O-O)距離はそれぞれ5.49 Å, 6.30 Åであった。

水吸着状態の結晶構造図を図9に示した。小さなケージ(単位格子)に含まれる6つのAlのうち2つのAlに対して2分子の水が配位し6配位のAlサイトが2つ形成され、残りの4つのAlサイトには水分子は配位せず4配位のままであることが確認された。一方、Feサイトについては、小さなケージ(単位格子)に含まれる6つのFeサイトのうち2つのFeサイトに2つの水分子、2つのFeサイトに1つの水分子が配位し、6配位と5配位のFeサ

イトが2つずつ形成され、残り2つのFeサイトには水分子が配位せず4配位のままであることが確認された。またAlとFeへの水分子が配位した後も小さなケージの中心に存在する対称心は維持されている。なお小さなケージ内にも水分子らしきものが確認されたが、Feサイトと結合する酸素原子との距離が $1.612 \pm 0.001$  Åと短かすぎる(原子同士が接触してしまうため)ため、これらの水分子はケージ内に取り込まれるが、Alサイトの近くのみ存在し、またAlサイトとの距離が $2.533 \pm 0.001$  Åと離れているため、Alサイトには配位していないと考



えられる。図9の小さなケージ内に取り込まれた水分子は2つ表示されているが両者の距離は $1.453 \pm 0.001 \text{ \AA}$ でありまた占有率も0.301（最近接するAlサイトの占有率は0.794）であるため、両者は同時に占有せずどちらか片方のみがサイトを占有していると考えられる。なお鉄が置換されていないアルミノフォスフェート（AlPO-34）についてはTuelらによる類似の報告がある<sup>4)</sup>。また構造解析結果より計算される水分子量は $0.10 \text{ g-H}_2\text{O/g}$ であり実際の吸着量 $0.29 \text{ g-H}_2\text{O/g}$ と比べるとかなり少ない。これはAlやFeに配位した水分子や小さなケージ内に取り込まれた水分子以外にも結晶構造中に取り込まれた水分子が存在していることを意味し、16員環で構成されたより大きな空孔内にも水分子が吸着されていることを示唆している。実際に大きな空孔内にも吸着された水分子らしき電子密度分布が確認されているが、分子が大きく乱れて存在しているためか占有サイトを特定できていない。

焼成前（焼成品の水蒸気脱着状態の代用）と水蒸気吸着状態の結晶構造（図8と図9）を比較するとAlおよびFeサイトへの水分子の配位によってケージの構造が大きく歪められていることが分かる。つまり水蒸気吸脱着に伴う構造変化はAlおよびFeサイトへの水分子の配位によって引き起こされていることが明らかとなった。また配位した水分子の水素原子が16員環で構成される空孔内を向くため水素結合によって空孔内が親水性に変化し、空孔内部に連鎖的に水分子が吸着されると推定される。

### 3.4. X線吸収分光(XAFS)測定

次に吸脱着状態のFe端のEXAFS測定を実施した。水蒸気吸着状態の測定は大気下で、脱着状態の測定は真空中で実施した。図10にEXAFSのフーリエ変換結果、表2にEXAFSのカーブフィッティング結果を示した。図10の横軸はFeと第一配位元素との距離（正確な距離は表2に示したカーブフィッティングの結果を参照）、縦軸は第一配位

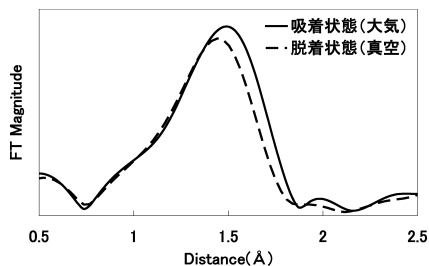


図10 Fe-EXAFS フーリエ変換結果

元素の存在量を示す。これから脱着によって長距離側の強度が大きく低下していることがわかる。ゼオライト骨格内のFe-O結合（共有結合）は約 $1.8 \sim 1.9 \text{ \AA}$ であるのに対して配位水とのFe-OH<sub>2</sub>結合（配位結合）は約 $1.9 \sim 2.0 \text{ \AA}$ であるため（Cambridge Structural Databaseを参照した）、これはFeに配位した水分子の脱離を示していると考えられる。カーブフィッティングの結果も、平均原子間距離は吸脱着によって $1.97 \text{ \AA}$ から $1.93 \text{ \AA}$ へと変化している。さらにカーブフィッティングから算出された配位数についても吸着状態から脱着状態に変わるにより、5.0から4.0へと変化しておりこれは前述した単結晶構造解析の結果とも良く一致している。

### 4. 結論

特徴的な水蒸気吸着特性を示すアルミノフォスフェートゼオライトであるAQSOA-FAM吸着材について、主にモデルとしてCHA型のFAPOを用いてその構造解析を行うことにより、水蒸気吸着特性の発現メカニズムについて考察した。その結果、ゼオライト骨格を構成するAlとFeに対して水分子が配位し、配位した水分子の水素原子が16員環で構成される空孔内を向く構造変化を引き起こし、そのため空孔内が親水性に変化し、空孔内部に連鎖的に水分子が吸着している可能性が示唆された。これがある特定の相対圧で吸着が急激に生じることと関係があると推定される。

表2 Fe-EXAFS フーリエ変換のカーブフィッティング結果

試料	原子間距離(Å)	配位数	デバイワラー因子
吸着状態 (大気)	1.97	5.0	0.065
脱着状態 (真空)	1.93	4.0	0.060

今後、メカニズムについての理解をより深めることにより、低温廃熱、あるいは太陽熱など未利用低温熱源を利用した、空調、冷却プロセス用などに応用できる、大きな出力が可能な AHP 実現に向けて努力し、省エネ、CO<sub>2</sub>削減などのエネルギー問題解決へ寄与していきたい。

#### 文 献

- 1) 垣内, 下岡, 岩出, 大島, 山崎, 寺田, 渡辺, 武脇, 化学工学論文集, **31**, 361 (2005).
- 2) 垣内, 下岡, 岩出, 大島, 山崎, 寺田, 渡辺, 武脇, 化学工学論文集, **31**, 273 (2005).
- 3) K. Inagaki, A. Kosaka, S. Inoue, Y. Aikawa, T. Takewaki, M. Yamazaki, H. Watanabe, H. Kakiuchi, M. Iwade, US7,037, 360 B2, August, 12 (2006).
- 4) A. Tuel, S. Caldarelli, A. Meden, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5697 (2000).

---

## Water Adsorption and Structural Analysis of Alminophosphate type adsorbent AQSOA-FAM

Hiroyuki Imura and Takahiko Takewaki

Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, INC.

Alminophosphate type novel adsorbent AQSOA-FAM for adsorption heat pump by use of low temperature waste heats has been developed. Its water vapor isotherm sharply rises in the small relative humidity range and its effective adsorption amount is very large. In order to reveal the mechanism of water vapor adsorption, CHA type iron aluminophosphate, AQSOA-FAM-Z03, has been analyzed as a model material. The single crystal X-ray structure analysis and x-ray absorption fine structure (XAFS) analysis were carried out. As a result, the water coordination to Al and Fe of AQSOA-FAM-Z03 were observed. This structure change brings about the water affinity change from hydrophobic to hydrophilic and water is adsorbed sequentially.

Key words: adsorption heat pump, water adsorption, single crystal X-ray structure analysis, XAFS

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## お知らせ

## 第19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、今年は神奈川県・三浦海岸で開催します。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に、多孔体の合成、キャラクタリゼーションなどの基礎から応用事例などのトピックスまで、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。開催要領の詳細は随時ホームページ <http://www.jaz-online.org/> でお知らせしますのでご参照ください。

主 催：ゼオライト学会

会 期：2011年9月1日(木)午後～3日(土)午前

会 場：マホロバ・マインズ三浦 (<http://www.maholova-minds.com/>)

京急品川駅→京急久里浜駅→京急三浦海岸駅 (62分・快速特急)

JR 横須賀線品川駅→JR 久里浜駅 (86分)

JR 横須賀線久里浜駅から京急線に乗り換え

講師・演題 (仮題)：

《ゼオライト・多孔体の基礎》

木村 辰雄 氏 (産総研) 「規則性メソポーラス物質に関する研究」

上口 憲陽 氏 ((株)日産アーク) 「ゼオライト触媒のNMR 分析法の紹介」

稲村 和浩 氏 (出光興産(株)) 「石油精製におけるゼオライト触媒概要と開発事例」

《最近のトピックス》

佐野 庸治 氏 (広島大) 「ゼオライト転換法」

野村 幹弘 氏 (芝浦工大) 「無機分離膜素材としてのゼオライトの現状と可能性」

ポスター発表：20件程度

発表に関する教育の機会となるよう、発表内容は部外秘とし、予稿集などの印刷物も作らないクローズドな催しとします。

参加募集人数：40名程度

参加費 (テキスト・宿泊費・食事代を含む)：

一般 40,000 円、学生 25,000 円。当日会場でお支払いください。

申込締切：2011年7月31日(日)

申込方法：

E-メールにて以下の情報を、西 (世話人) あてご連絡ください。

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

連絡先：西 宏二 (防衛大学校応用化学科)

TEL 046-841-3810 ext. 3587 E-mail: knishi@nda.ac.jp

## 第27回ゼオライト研究発表会

「第27回ゼオライト研究発表会」を下記要領で、関西大学100周年記念会館で開催いたします。関西では初の開催となります。多数の研究者・技術者ご参加され、充実した研究発表と活発な討論の場になりますよう期待しております。奮ってご参集ください。

主 催：ゼオライト学会

協 賛：化学工学会、触媒学会、石油学会、日本化学会、日本吸着学会、日本膜学会、日本粘土学会 (予定、順不同)

会 期：2011年12月1日(木)～2日(金)

会 場：関西大学100周年記念会館 (大阪府吹田市山手町3-3-35, TEL 06-6368-1121(代))

阪急千里線「関大前」駅下車、南口より徒歩約5分  
<http://www.kansai-u.ac.jp/global/guide/maps/en/ri.html>

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

講演の種類：

- 1) 特別講演 (討論を含めて60分。2件予定。)
- 2) 総合研究発表 (討論を含めて30分。成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であってもよい。)
- 3) 一般研究発表 (討論を含めて20分。未発表の研究成果の発表。)

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表の

み。PCは各自ご用意ください。

講演申込：総合研究発表および一般研究発表を募集いたします。7月1日(金)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に従いお申し込みください。記入事項は次のとおりです。(1) 講演題名, (2) 発表者氏名(講演者に○印), (3) 所属機関, (4) 講演の種類(総合研究発表, 一般研究発表の区別), (5) 研究分野(プログラム編成の参考にするため, 次の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, 応用(農業, 洗剤など), その他), (6) 連絡先(郵便番号, 住所, 氏名, 電話番号, FAX番号, E-mailアドレス) 申込をされた方には申込完了通知をメールでお送りします。完了通知の到着をもって受付完了いたします。通知が未着の場合には, 問い合わせ先までご連絡ください。

\*Web申込が利用できない場合は, 7月15日(金)までに問い合わせ先までご連絡ください。

講演申込締切: 7月25日(月)

予稿原稿申込締切: 10月31日(月)(9月中旬に執筆要領をお送りします。)

予稿送付先: [zeolite@cheng.es.osaka-u.ac.jp](mailto:zeolite@cheng.es.osaka-u.ac.jp)

登録費: 会員 5,000 円(主催ならびに協賛等の学会の個人会員, およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む), 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: 12月1日(木)講演会終了後, 同館内にて。

参加費 5,000 円(学生 3,000 円)の予定

問い合わせ先: 西山憲和(大阪大学大学院基礎工学研究科)

TEL/FAX: 06-6850-6255(直)

06-6850-6256(研究室)

E-mail: [nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp](mailto:nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp)

## 第24回イオン交換セミナー

テーマ: 挑戦するイオン交換

主催: 日本イオン交換学会

協賛: ゼオライト学会他

日程: 2011年7月15日(金)9:50~17:10

会場: 産業技術総合研究所 臨海副都心センター別館 11階第1会議室

〒135-0064 東京都江東区青梅2丁目4番7号

プログラム:

〈10:00~10:50〉

～イオン交換膜への挑戦～

「イオン交換膜電気透析の応用技術」

有富俊男(株式会社アストム)

〈10:50~11:40〉

～イオン交換繊維への挑戦～

「放射線加工技術を利用した水処理材料の開発」

瀬古典明(日本原子力研究開発機構)

〈11:40~13:00〉

昼食

〈13:00~13:50〉

～イオン交換技術による製薬用水分野への挑戦～

「最新のイオン交換技術による GMP 対応の製薬用水製造設備」

榎本博之(日本錬水株式会社)

〈13:50~14:40〉

～分析分野への挑戦～

「イオン近傍の構造解析によるイオン交換機構へのアプローチ」

原田 誠(東工大大学院)

〈14:40~15:00〉

休憩

〈15:00~15:50〉

～超分子化学への挑戦～

「超分子形成に基づく新しい分子機能への挑戦」

早下隆士(上智大理工学部)

〈15:50~16:40〉

～包接技術によるコンデンサ安全化への挑戦～

「アルミ電解コンデンサの電解液噴出防止技術の開発」

森 浩一(栗田工業株式会社)

参加申込締切: 平成23年7月8日(金)

参加申込方法: 本会 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, お申し込み下さい。

参加費: (予約) 本会会員・協賛学会会員 5,000 円, 非会員 8,000 円, 学生無料 (予約外) 会員・非会員ともに 10,000 円(学生は

予約外も無料です)

懇親会費：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）

問い合わせ先：昭和薬科大学薬品分析化学研究室  
鈴木憲子

TEL/FAX: 042-720-1154 E-mail: n-suzuki@ac.shoyaku.ac.jp

## 第 42 回触媒サマーセミナー

主 催 触媒学会東日本支部

協 賛 日本化学会, 石油学会, ゼオライト学会  
(予定)

日 時 8 月 3 日(水)～5 日(金)

場 所 ホテル花月園 (〒250-0631 神奈川県箱根町仙石原 1244 Tel 0460-84-8621 Fax 0460-84-9015 <http://hotel.kagetsuen.net/>)

概 要 触媒サマーセミナーは昭和 45 年から毎年夏に箱根で行われており、今年は第 42 回を迎えます。今回は有機合成, 電気化学, 材料, 自動車, 工業プロセス, バイオマスなどの各分野の先端で研究・開発に従事されている先生方をお招きする予定です。ご講演やご討論, 歓談などを通して, 講師と参加者相互の情報交換や懇親を深めたいと思います。本セミナーは, ゆったりとしたスケジュールで行われます。通常の講演とはひと味違うリラックスした雰囲気の中で, 自由な意見交換がなされる場として定着しております。箱根高原のさわやかな環境の中, 懇親の場としてぜひご活用ください。ご家族の参加も歓迎いたします。

### 講演者

五十嵐 哲 (工学院大), 「水蒸気と水素がかかわる反応のための金属触媒の設計」

井藤宗親 (タクマ), 「バイオマスガス化メタノール合成技術」

尾中 篤 (東京大), 「ファインケミカルズ合成反応への粘土鉱物触媒の活用法」

新庄博文 (豊田中研), 「自動車排気浄化触媒～リーンバーン排気浄化技術を中心に～」

杉本 渉 (信州大), 「導電性ナノシートの開発とスーパーキャパシタ及び燃料電池触媒への応用」

関根 泰 (早稲田大), 「電場あるいは放電を用いた触媒反応の学理と応用」

室井高城 (アイシーラボ), 「工業触媒の過去, 現在, 未来」

山内悠輔 (物材機構), 「金属骨格の多孔体材料とその電極触媒としての応用」

(敬称略)

参加定員 70 名

参加費 (会員は主催及び協賛学会の個人会員及び法人会員に所属する方)

〈2泊3日の場合〉

学生：触媒学会員 35,000 円, 非会員 45,000 円

一般：触媒学会員 50,000 円, 非会員 65,000 円

同伴者：23,000 円

〈1泊2日の場合〉

学生：触媒学会員 23,500 円, 非会員 33,500 円

一般：触媒学会員 38,500 円, 非会員 53,500 円

同伴者：11,500 円

### 申込方法

以下の事項をご記入の上, 7 月 15 日(金)までに e-mail または FAX で里川までお申し込みください。氏名, 年齢, 性別, 所属, 連絡先 (住所・電話・FAX・e-mail), 喫煙・禁煙希望, ご家族同伴の有無 (有の場合は大人, 子供の人数)

### 参加費の振込先

三井住友銀行巣鴨支店 (支店番号 693) 普通預金口座番号 7238802 触媒サマーセミナー代表 里川重夫 (シヨクパイサマーセミナー ダイヒョウサトカワ シゲオ)

領収書は当日会場にてお渡し致します。領収金額の内訳等が必要な場合はご相談ください。

### 申込み・問合せ

里川重夫 (成蹊大学理工学部物質生命理工学科) (世話人代表)

〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

Tel: 0422-37-3757, -3749, Fax: 0422-37-3871,

e-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

角 茂 (千代田化工建設株式会社技術開発本部研究開発センター)

〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町 3-13

Tel: 045-441-9142, Fax: 045-441-9728,

e-mail: skado@ykh.chiyoda.co.jp

藤谷忠博 (産業技術総合研究所環境化学技術研究



部門固体触媒グループ)

〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1 産総研  
つくば西事業所

Tel: 029-861-8454, Fax: 029-861-8374,

e-mail: t-fujitani@aist.go.jp

## 第 24 回 DV- $X\alpha$ 研究会

会 期: 2011 年 8 月 8 日(月)~10 日(水)

会合名称: 第 24 回 DV- $X\alpha$  研究会

会 場: 静岡大学静岡 (大谷) キャンパス (静岡市  
駿河区大谷 836)

[交通] JR 静岡駅北口バスターミナル 6 番乗場か  
ら「静岡大学」又は「東大谷」行きに乗車し、  
「静大前」又は「片山」下車

主 催: DV- $X\alpha$  研究協会

協 賛: ゼオライト学会, 錯体化学会, 日本化学会  
ほか

主 題: DV- $X\alpha$  法および関連の方法を用いた, 原  
子, 分子, クラスター, 固体, 超分子,  
生体分子, 金属, 炭素材料, セラミックス, セッ  
コウ, 石灰, 半導体, 金属錯体 (ランタノイドや  
アクチノイド錯体を含む), ゼオライト, 有機金  
属分子, 鉱物, 磁性材料などの電子状態の理論的  
研究・分光学的研究および材料設計等に関する学  
術発表と討論を行う。

※これから電子状態計算を始めたい方の参加を欲  
迎しております。

発表形式 口頭発表・ポスター発表

招待講演 奥野健二 (静岡大), 松本義久 (東工大)

連絡先/URL [http://imac.eng.kagawa-u.ac.jp/  
dvxa2011/](http://imac.eng.kagawa-u.ac.jp/dvxa2011/)

※詳細につきましては HP をご覧ください。

DV- $X\alpha$  法は, 周期表の全元素を対象に様々な物  
質・材料の電子状態計算が行える汎用性の高い分子  
軌道計算プログラムです。最近の計算機の進歩によ  
り, 普通の Windows パソコンでも, 999 原子まで  
の全原子・全電子を分子軌道法で計算できるよう  
なってきました。

ゼオライトの電子状態計算でも, その構造の一部  
をクラスターとして切り出すことにより電子状態を  
計算, HOMO や LUMO, 静電ポテンシャルマップ

などを容易に美しく三次元可視化できます。ゼオラ  
イト触媒, メソポーラス体, ゼオライト膜, 有機ゼ  
オライト (分子性ゼオライト, 多孔性金属錯体) な  
どにもこの手法は適用できるものと考えます。

## 第 5 回触媒道場

主 催: 触媒学会

協 賛: 日本化学会, 近畿化学協会, 化学工学会,  
石油学会, ゼオライト学会, 日本吸着学会 (予  
定)

日 時: 9 月 5 日(月)13:00~9 月 6 日(火)18:00

会 場: 関西セミナーハウス (<http://www.kansai-seminarhouse.com/>)

〒606-8134 京都市左京区一乗寺竹ノ内町 23

TEL: 075-711-2115

FAX: 075-701-5256

触媒学会では, 産学の若手研究者の研修, 交流を  
目的として, 第 5 回目となる「触媒道場」を開催し  
ます。修学院離宮近くの閑静な環境での 1 泊 2 日の  
研修を通して触媒化学の基礎から最先端までを学び  
ます。学生参加者によるポスター発表及び企業参加  
者による企業 PR も同時に行い, 選抜された学生諸  
君 (M2 以上) によるショート講演会も開催いたし  
ます。

### 1. 講義 (60 分) (タイトルは仮題)

「触媒科学の原点・未来へ」(大阪大学) 山下弘己  
「Pd を中心とした金属触媒」(徳島大学) 杉山茂  
「酸化物系光触媒」(大阪府立大学) 松岡雅也  
「均一系酸化触媒反応」(日本触媒) 米原宏司  
「環境触媒」(名古屋大学) 薩摩篤  
「in situ キャラクターゼーション」(鳥取大学) 奥  
村和

### 2. トピックス講演 (45 分) (タイトルは仮題)

「不均一系触媒によるオレフィンメタセシス」(東  
京大学) 尾中篤  
「新規酸化反応触媒系の開発」(大分大学) 永岡勝  
俊

### 3. ポスターセッション・企業 PR

学生参加者によるポスター発表, 企業参加者  
による企業 PR (ポスター 1 枚分) を初日の夕方の  
時間を使って行いますので, 奮ってご参加くださ

い。また、選抜された学生諸君 (M2 以上) によるショート講演会 (30 分) も開催いたします。

#### 参加費 (宿泊、食事代を含む)

触媒学会・協賛学会会員 (法人会員社員も同じ) : 40,000 円

非会員 : 60,000 円

学生 : 20,000 円

#### 参加申込方法

氏名、所属 (学生の場合は所属研究室まで)、メールアドレス、電話番号、ポスター発表または企業 PR の有無、ポスター発表の場合は A4 判 1 ページの PDF 原稿 (4 ページまで可)、下記申込先まで E-mail または FAX にてお申し込みください。

詳しい内容は HP ([http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng\\_04/dojo/index.html](http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_04/dojo/index.html)) をご覧ください。

#### ポスター発表及び企業 PR 申込締切

8 月 12 日 (金)

#### 参加申込締切

8 月 19 日 (金)

#### 申込先・問合せ先

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂  
京都大学大学院工学研究科分子工学専攻  
田中庸裕・寺村謙太郎  
TEL: 075-383-2174  
FAX: 075-383-2175  
E-mail: [teramura@moleng.kyoto-u.ac.jp](mailto:teramura@moleng.kyoto-u.ac.jp)

### 2011 年 日本イオン交換学会・ 日本溶媒抽出学会連合年会 (第 27 回日本イオン交換研究発表会・ 第 30 回溶媒抽出討論会)

主 催 : 日本イオン交換学会, 日本溶媒抽出学会

協 賛 : ゼオライト学会他

開催日 : 平成 23 年 11 月 25 日 (金) ~ 26 日 (土)

会 場 : フェニックスシーガイアリゾート シーガイアコンベンションセンター (宮崎県宮崎市山崎町 浜山 Tel: 0985-21-1111, HP: <http://www.seagaia.co.jp/index.html>)

#### 連合年会の HP・講演申込 :

HP : <http://www.cc.miyazaki-u.ac.jp/jsie-jase/index.html>

申込先 : [jsie-jase@cc.miyazaki-u.ac.jp](mailto:jsie-jase@cc.miyazaki-u.ac.jp)

講演申込締切 : 平成 23 年 9 月 12 日 (月)

講演申込方法 : 以下の講演申込書式内容をメール本文に明記の上, 上記申込先にご送信ください。なお, できる限り同じ研究室・所属の参加者は, 研究室毎にとりまとめてお申し込み願います。

- (1) 講演題目
- (2) 講演する学会 (日本イオン交換学会または日本溶媒抽出学会)
- (3) 発表様式 (口頭またはポスター)
- (4) 所属
- (5) 発表者 (講演者に○印)
- (6) 申込者氏名
- (7) 申込者連絡先 (所属部課, 所在地, 電話番号, FAX 番号, 電子メールアドレス)
- (8) 100 字程度の講演概要
- (9) 英文による題目, 氏名, 所属

発表形式 : 一般講演 口頭発表 : (12 分, 質疑 3 分), ポスター (90 分)

[注 1] 口頭発表申込件数が多い場合, ポスター発表に変更させていただく場合があります。

[注 2] ご自身の PC 使用を原則とします。念のため, USB メモリにデータ (Windows Power Point 2007 に限る) をご持参ください。

講演要旨 : 連合年会 HP に掲載の書式に従って作成し, メールにて下記アドレスに送信ください。

講演要旨原稿締切 : 平成 23 年 10 月 11 日 (火) 必着

提出先 : [jsie-jase@cc.miyazaki-u.ac.jp](mailto:jsie-jase@cc.miyazaki-u.ac.jp)

参加登録 : 大会および懇親会への参加登録は, 連合年会 HP のリンクからお申し込みください。

(支払方法はコンビニ決済または銀行振込)

【事前参加登録締切】平成 23 年 11 月 11 日 (金)

正会員・協賛学会会員 6,000 円, 学生 1,000 円, 会員外 7,000 円

【当日参加登録】事前参加登録締切以降は当日会場でお支払いください。

正会員・協賛学会会員 7,000 円, 学生 2,000 円, 会員外 8,000 円

懇親会 : 平成 23 年 11 月 25 日 (金)

会場：シーガイアコンベンションセンター

懇親会参加費：

【事前参加登録締切】平成 23 年 11 月 11 日(金)  
7,000 円

【当日参加登録】事前参加登録締切以降は当日  
会場でお支払いください。8,000 円

問合先

〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1 丁目 1 番地

宮崎大学工学部物質環境化学科

実行委員長 馬場由成

Tel: 0985-58-7307, Fax: 0985-58-7323,

E-mail: t0g202u@cc.miyazaki-u.ac.jp

実行委員 大島達也

Tel: 0985-58-7321, Fax: 0985-58-7323,

E-mail: oshimat@cc.miyazaki-u.ac.jp

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成 23 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. エヌ・イー ケムキャット(株)       | 23. 日揮触媒化成(株)      |
| 6. 花王(株)素材開発研究所          | 24. 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 7. コスモ石油(株)中央研究所         | 25. 日本ガイシ(株)       |
| 8. JFE スチール(株)           | 26. 日本化学工業(株)      |
| 9. JX 日鉱日石エネルギー(株)研究開発本部 | 27. 日本ケッチェン(株)     |
| 10. スペクトリス(株)マルバーン事業部    | 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. ブードケミー触媒(株)          | 31. 三井化学(株)        |
| 14. 住友化学(株)              | 32. 三菱化学(株)        |
| 15. 太陽化学(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(株)                |                    |

## 編集後記

今般の東日本大震災では、各方面に多大な被害が発生しており、被災した方々には心よりお見舞いを申し上げます。日本国内にとどまらず、近年は海外でも自然災害が目につくように思います。今年の始め頃、仕事でアメリカに行った際には、大雪・寒波の襲来に直撃され、会議は中止、空港は閉鎖、ホテルに缶詰、という状況に遭遇しました。前日からテレビで「BLIZZARD WARNING」と報道されていましたが、「大したことはないだろう」と思い、特になんの対策もとっていませんでした。翌日はホテルの食堂は大混雑で入ることができず、周囲が除雪されたのでやっと外へ出てみましたが、ファーストフード店も含め、商店は全て Close で、食料や飲み物を手に入れるのにも苦勞する状況でした。アメリカの大都会でもこういったことが起こるということに改めて気づかされました。

商品開発・技術開発に携わっていると、いろいろな面での危機管理の想定が必要になりますが、ゼオライトの開発や利用にあたって、例えば「災害時に備えるゼオライト」といった観点で開発テーマを設定する方向性もあるかと思います。そのためにも、日ごろ取り組んでいる技術について、いろいろな分野への適用可能性を幅広く考えていくことが必要となります。本誌には、専門分野の異なる多くの情報が載っていますので、新たな利用分野の発見に少しでも寄与できれば幸いです。(K. W.)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

## 委員長

里川重夫 (成蹊大)

## Editor-in-Chief

Shigeo Satokawa (*Seikei University, Musashino*)

## 幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

## Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

伊藤宏行 (エヌ・イー ケムキャット)

Hiroyuki Itoh (*N. E. CHEMCAT Corp., Numazu*)

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 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

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*)

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*)

西 宏二 (防衛大)

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

西山憲和 (阪大)

Norikazu Nishiyama (*Osaka Univ., Toyonaka*)

望月 大 (東工大)

Dai Mochizuki (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

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*)