



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)



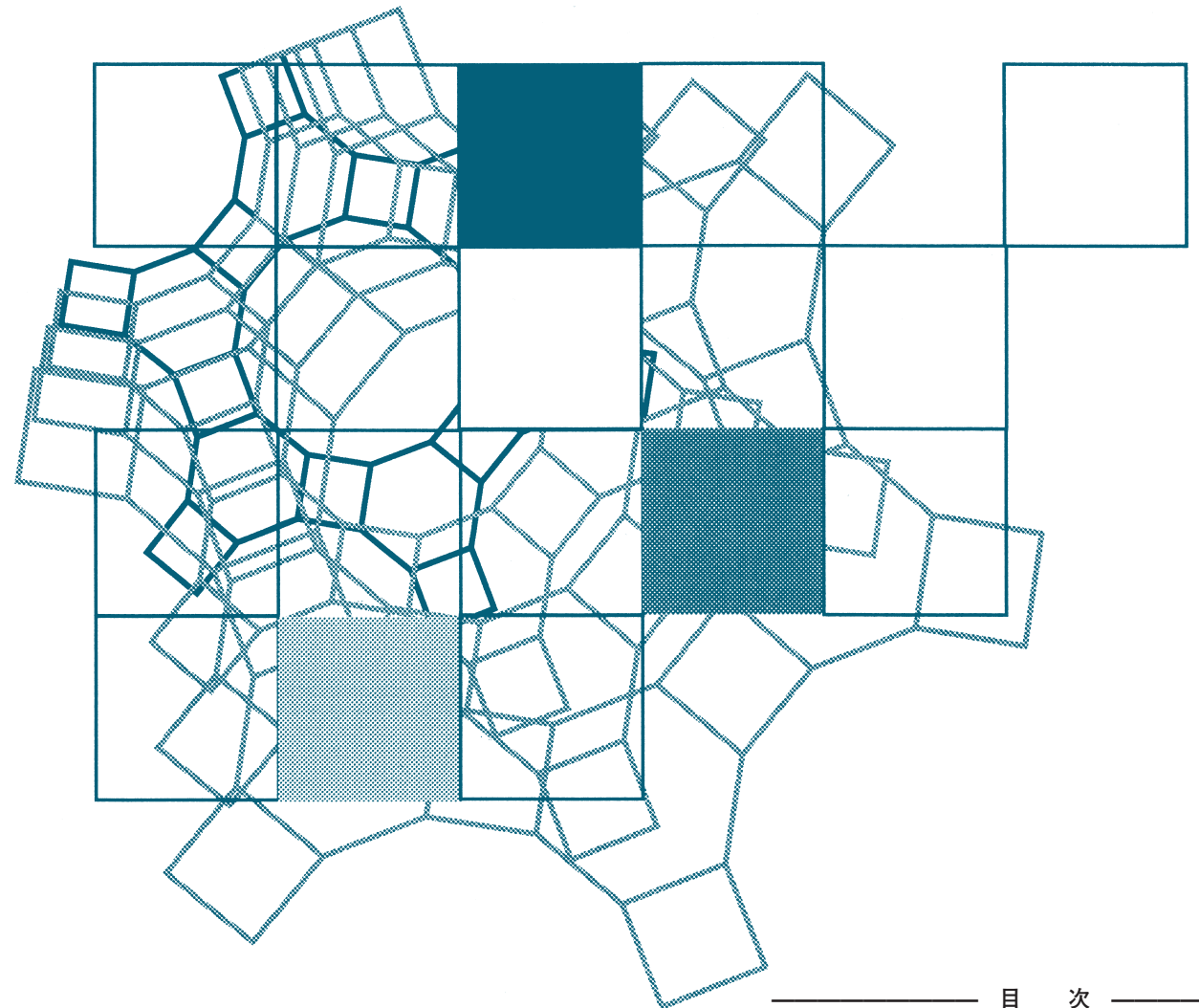
株式会社 東京興業貿易商会 東京支店 第二営業部

〒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.3
2011

ゼオライト

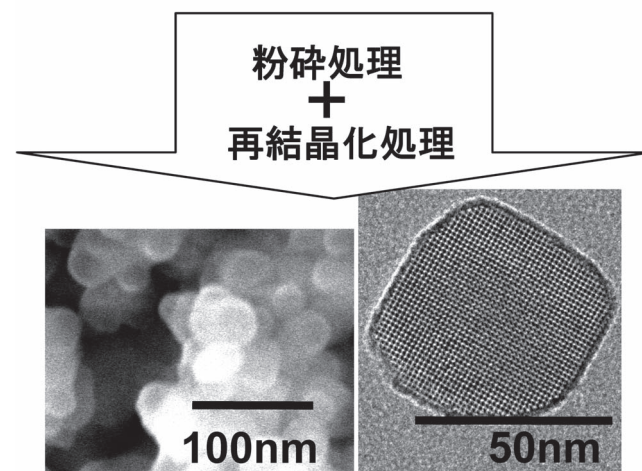
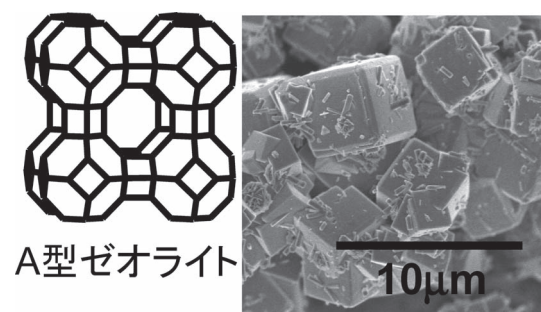


目次

解説	LTA 合成における有機構造指向剤の役割とその Si/Al 依存性..... 小平哲也, 池田卓史 ... 81
解説	ゼオライト表面のメトキシ種・エトキシ種の IR 観測 山崎弘史, 野村淳子 ... 89
解説	FE-SEM を利用したナノ多孔体の細孔構造観察の進展 遠藤 明 ... 95
ゼオゼオ	アンモニア昇温脱離研究の流れ 丹羽 幹 ... 103

レポート (109) お知らせ (112)
法人会員名簿 (129)

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



粉碎・再結晶化を施した LTA 型ゼオライトの電子顕微鏡像

(写真提供：横浜国立大学， 脇原 徹・多々見純一)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 28, No. 3 平成 23 年 9 月 10 日発行

発行 ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-6-7 宮沢ビル 601

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

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡は Fax または e-mail にてお願いいたします。)

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

印刷 株式会社 国際文献印刷社

《 解 説 》

LTA 合成における有機構造指向剤の
役割とその Si/Al 依存性

小平哲也*・池田卓史**

* 産業技術総合研究所ナノシステム研究部門

** 産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター

LTA 型結晶構造を有する ZK-4 ゼオライトは Si/Al 比が 1-3 の範囲で合成できる。その合成には有機構造指向剤 (SDA) としてテトラメチルアンモニウムイオン (Me_4N^+) が用いられる。 Me_4N^+ の役割を明らかにするため、熱物性・局所構造・平均構造の観点から Me_4N^+ 内包 ZK-4 の Si/Al 比依存性を調べた。 Me_4N^+ は Si/Al 比に依存することなく、まずソーダライトケージ内に選択的に内包される。特に Si/Al \sim 3 ではその分子振動が強く制限されていた。一方、骨格の平均 T-O-T 角 (T=Si または Al) は、 Me_4N^+ を内包している場合には Si/Al 比に依存せず一定であり、かつ SDA が不要である通常のゼオライト A、すなわち Si/Al=1 の LTA と全く同じである。しかし、 Me_4N^+ を焼成除去すると Si/Al 比が高い場合には平均 T-O-T 角が有意な差で変化しているのが見いだされた。このことは、ソーダライトケージ内部に Me_4N^+ が存在することにより、LTA 骨格の形成に最適な T-O-T 角がもたらされていることを予見させる。本結果や Me_4N^+ を使って合成される SOD の研究例などから合成反応における SDA としての Me_4N^+ の役割を議論・推論する。

キーワード：ZK-4, LTA, Si/Al 比, 有機構造指向剤, 合成メカニズム

1. 序論

Barrer と Denny による有機構造指向剤 (SDA) を用いた初めてのゼオライト合成から半世紀が経った¹⁾。それ以降、多様な骨格構造の新規ゼオライトおよび類縁化合物の合成が、SDA を利用することにより可能となっていることはよく知られるところである。その後、Lok らによって SDA の種類と得られる結晶構造の種類が体系的に分類された²⁾。当時 SDA は多孔質結晶を得る上でのテンプレート (鋳型) 剤として認識されていたようで、一種類の SDA から複数種のゼオライト骨格構造が得られることは謎であった。

今でも SDA の役割に対する統一的解釈がなされ

ているわけではない。テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA^+) を用いたシリカライト (MFI) 合成では、SDA としての TPA^+ の役割が詳細に説明されている例もある^{3,4)}。しかし SDA が不要な MFI 骨格構造の合成条件⁵⁾も知られており、やはり SDA の役割の理解は一種類の骨格構造をとってみても一筋縄にはいかない。

さて、本解説では LTA 構造を有する ZK-4 (1< Si/Al \leq 3) 合成における SDA の役割を論じる。具体的には Barrer と Denny が N-A の合成に用いた SDA、テトラメチルアンモニウムイオン [$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (以下 Me_4N^+)] である¹⁾。 Me_4N^+ は図 1 に示す LTA に留まらず、同じくソーダライトケージをもつ FAU, SOD 骨格構造を得る場合にも使われる^{6,7)}。さらには、オフレイト (OFF)⁸⁾ やオメガ (MAZ)⁹⁾ のようなグメリナイトケージをもつ骨格構造を持つものにも使われており、これらすべてに共通なケージ構造は存在しない。ゆえに、 Me_4N^+ は選択的に特定の局所構造をもたらすテンプレートの役割を有するのか疑問を呈することになる。

受理日：2011 年 5 月 23 日

* 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第五

E-mail: kodaira-t@aist.go.jp

** 〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1

E-mail: takuji-ikeda@aist.go.jp

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

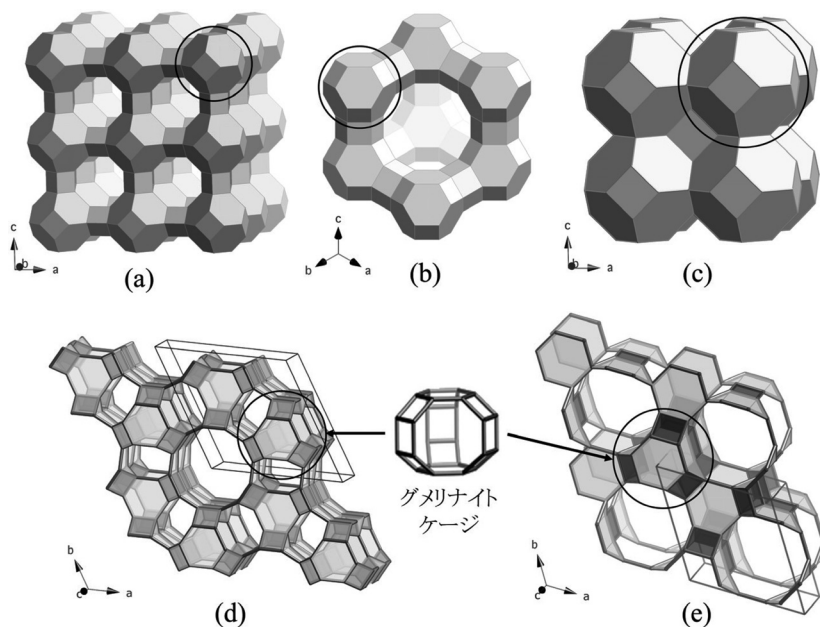


図1 (a): LTA, (b): FAU, (c): SOD, (d): OFF, (e): MAZ の各骨格構造模式図。(a)–(c) の円で囲んだ構造単位はソーダライトケージである。(d), (e) ではグメルナイトケージが共通に存在する。(d), (e) の直線で囲んだ領域は単位胞を表す。

LTA 骨格構造では A 型 ($\text{Si}/\text{Al}=1$) が代表的であり、広く工業的に生産されているものは SDA が不要な合成条件で得られる¹⁰⁾。しかし大きな単結晶や、逆にナノサイズの結晶を得る場合には、SDA としてトリエタノールアミンおよび Me_4N^+ がそれぞれ用いられる^{11, 6)}。また、上述のように ZK-4 の合成にも Me_4N^+ が必要である^{12, 13)}。一方で、シリカ型である ITQ-29 では 4-methyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3.2.1-ij]quinolinium hydroxide と呼ばれる分子を用い、分子間の π - π 相互作用により形成される分子二量体を実質的 SDA として作用している¹⁴⁾。このように LTA 骨格構造に限定しても、多様な SDA がその合成に用いられている。

Me_4N^+ は最も単純な SDA の一つであるが、その機能は未だ良く分かっていない。そこで、ZK-4 の合成における Me_4N^+ の役割を理解する上で、我々は、SDA と骨格構造との間の相関が骨格の Si/Al 比に依存すると期待し、多様な分析手法による種々の物性値の Si/Al 比依存性を詳細に調べた¹⁵⁾。それらを以下に紹介し、本解説の最後に合成反応過程における Me_4N^+ の役割を多少推測も含めて紹介する。

2. ZK-4 の合成と Si/Al 依存性

Si/Al 比が 1-3 の ZK-4 の合成法は Jarman らにより報告されており、その手法に従って合成した¹³⁾。その合成法は Si/Al 比に応じて、用いるシリカ源が異なる。 $\text{Si}/\text{Al}=1$ -1.3 ではシリカゲルが、1.3-3 ではシリカゾルが用いられる。これは比較的低いアルカリオン/水の本比での合成環境によるものと推察される。実際、高アルカリ条件下では、出発原料としてテトラメチルアンモニウムシリケートやテトラエチルオルソシリケート (TEOS) も、シリカ源として $\text{Si}/\text{Al}=1.23$ -1.6 の結晶を得る場合でも有効であることが報告されている¹⁶⁾。

合成された ZK-4 は Si/Al 比に依存して、その外形・サイズが異なっていた。図 2 に示すように、シリカゲルを用いた低 Si/Al 比領域では $0.4\ \mu\text{m}$ 程度の小さな立方体状の結晶が得られた。一方、シリカゾルを用いた高 Si/Al 比領域では 1 - $2\ \mu\text{m}$ の立方体状の結晶であるが、 Si/Al 比が高まるにつれ $\{111\}$ 面が顕著に現れた¹⁵⁾。この特性を利用すれば、Jarman らの方法で合成した ZK-4 では、その結晶形態からおおよその Si/Al 比を推定できる。もちろん、簡便かつ比較的精度良く Si/Al 比を求める方法

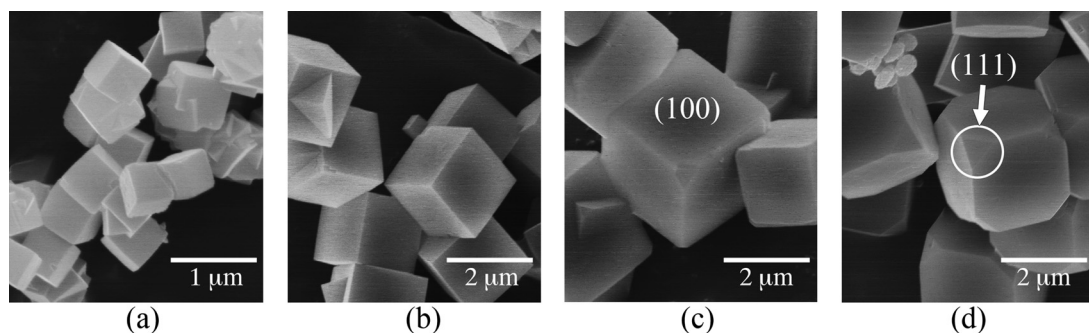


図2 ZK-4のSEM像。(a)–(d)のSi/Al比はそれぞれ1.25, 1.36, 1.85, 2.95である。

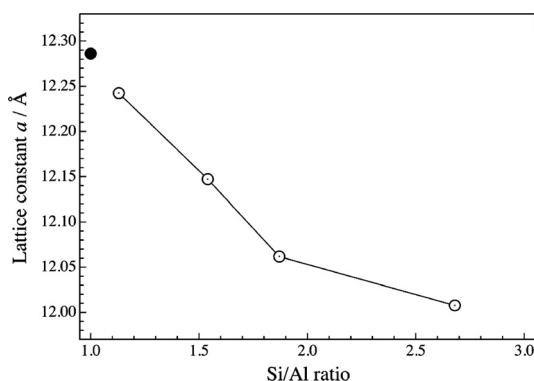


図3 脱水した K^+ イオン置換型ZK-4の格子定数のSi/Al比依存性。格子定数はSiとAlを区別しない場合(擬単位胞)である。●は脱水K型Aの結果である。

として、例えば図3の K^+ 交換型ZK-4の格子定数のSi/Al比依存性のよう、Si/Al比の増加と共に格子定数が小さくなる特徴(これはゼオライトでは一般的である)を利用して、粉末X線回折等による格子定数の導出^{13, 17)}により、その値を知ることが可能である。なお、これ以降SiとAl原子を区別しないスーパーケージ一個を単位とする擬単位胞(pseudo-unit cell)に基づき説明を進める。

ちなみに、ZK-4では陽イオンの種類によって、安定に存在する陽イオンの位置が異なることが見いだされた。焼成した Na^+ 型ZK-4では、図4のスーパーケージを模した挿入図に示す六員環サイト(6-MR)がSi/Al比の上昇でも Na^+ により安定に占められる^{12, 18)}が、焼成した K^+ 型ZK-4では、図4に示すように、Si/Al比が高くなるにつれて、むしろこの6-MRの K^+ 占有率は下がり、逆に八員環サイト(8-MR)が安定に占有される。この特徴によ

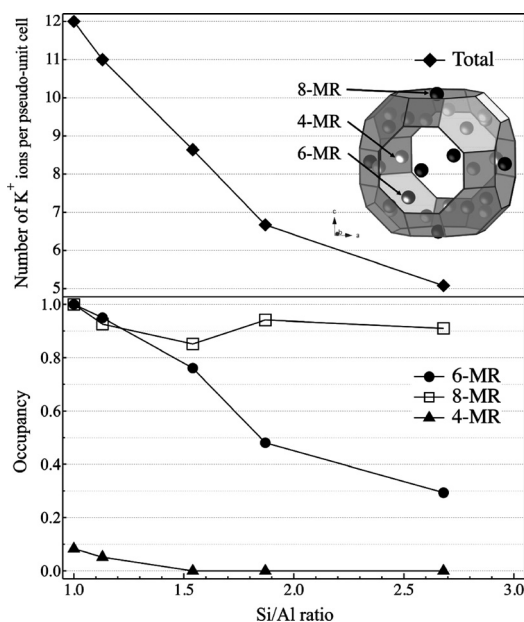


図4 ZK-4における K^+ イオンの占有率のSi/Al依存性。上図：総 K^+ イオン数、下図：各サイトの占有率を表す。また、挿入図はスーパーケージから見た K^+ イオンが存在する位置を模式的に示したものである。

り、K金属ドーピングした K^+ 型ZK-4では $1 \leq Si/Al < 3$ でスーパーケージにKクラスターが形成され¹⁹⁾、これらのケージ間での電子移動がSi/Al \sim 1.5で最大となることが示されている^{20, 21)}。

3. Me_4N^+ の存在場所とそのSi/Al依存性

我々の研究以前に、既にSDAとして用いる Me_4N^+ がSi/Al比に依存してどのケージに存在するかが、 1H - ^{13}C cross polarization (CP)/magic angle spinning (mas) NMR法により明らかにされてい

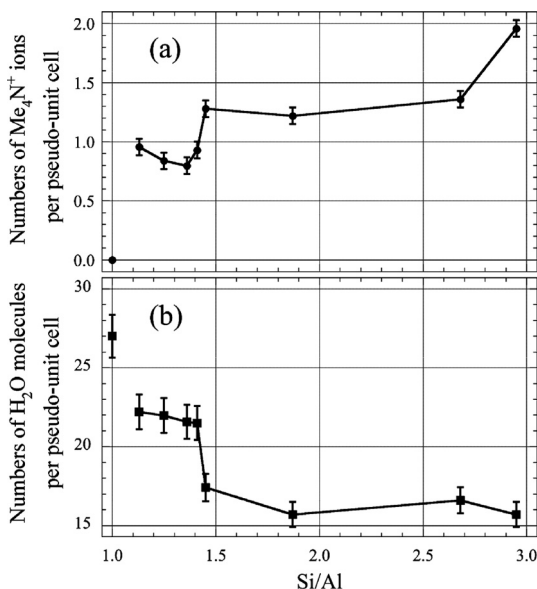


図5 擬単位胞中に含まれる (a): Me_4N^+ , (b): 水分子数の Si/Al 比依存性。

る^{22, 23)}。低 Si/Al 比では図 1 のソーダライトケージに、高 Si/Al 比ではソーダライトケージとスーパーケージの両方に Me_4N^+ が存在する。しかし、それぞれのケージに対する Me_4N^+ の占有率や骨格構造との相対的位置関係等の詳細な議論はなされていない。TG-DTA 熱分析法と CHN ガスクロマトグラフ法を組み合わせることにより、 Me_4N^+ と物理吸着水の量を図 5 のごとく、定量的に求められる¹⁵⁾。先の NMR による結果と併せると、Si/Al 比に依存せず Me_4N^+ はほぼ全てのソーダライトケージ内に存在する。一方、スーパーケージ側には Si/Al \sim 1.4 で Me_4N^+ が存在し始め、Si/Al 比が高くなってもしばらくはスーパーケージあたり 0.4 個という値を維持している。そして、Si/Al \sim 3 で全てのスーパーケージに 1 個の Me_4N^+ が占有するようになる。

4. ZK-4 のラマン散乱スペクトルと粉末 X 線回折 (XRD)

スーパーケージ側への Me_4N^+ の分布の有無は、ZK-4 の合成時における出発溶液作製に用いた各種原料物質のモル比に依るところが特に大きい^{13, 16)}。ゆえに、 Me_4N^+ によるケージ占有が不完全に生じている Si/Al \sim 2 あたりでの分析や議論は避け、

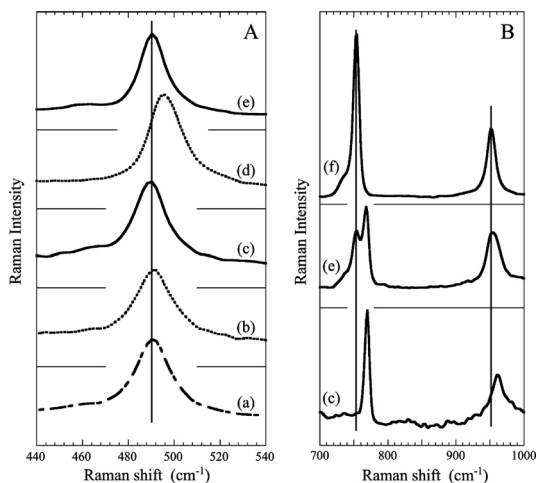


図6 合成直後及び焼成処理を施した ZK-4 の 1064 nm 励起ラマンスペクトル。(a): A 型 (Si/Al=1), (b): 焼成処理 ZK-4 (Si/Al=1.25), (c): Me_4N^+ 内包 ZK-4 (Si/Al=1.25), (d): 焼成処理 ZK-4 (Si/Al=2.95), (e): Me_4N^+ 内包 ZK-4 (Si/Al=2.95), (f): Me_4NOH 水溶液のスペクトル。図中の縦線は 490, 753, 952 cm^{-1} を表す。

ソーダライトケージのみ、および全てのケージに Me_4N^+ が存在する Si/Al \sim 1 および 3 について、ラマン散乱法による振動状態からの局所構造及び粉末 X 線回折 (PXRD) 法による平均構造の評価を行った。

4.1 ラマン散乱スペクトル

ZK-4 に関するラマン散乱スペクトルは Dutta らにより詳細に研究されている^{24, 25)}。ここでは、我々のデータ¹⁵⁾を元に先駆者の結果を含めながら ZK-4 の振動状態について説明する。

まず SDA である Me_4N^+ のケージ内での分子振動であるが、図 6 右側 (B) に水溶液中の Me_4N^+ と比較する形で図示した。ソーダライトケージのみに Me_4N^+ が存在する Si/Al=1.13 の ZK-4 では、分子内 N-C 原子間結合の対称および非対称伸縮振動にそれぞれ対応する 760 および 960 cm^{-1} 近傍に現れるピークは水溶液中のそれらと波数が異なる。一方、Si/Al=2.95 では、Si/Al=1.13 のスペクトルと水溶液中のものを重ね合わせたスペクトル形状をしている。ゆえに、ZK-4 の Si/Al 比とそれに対応する Me_4N^+ の存在場所を考慮すれば、ソーダライトケージ内の Me_4N^+ はケージとの相互作用があり、

一方スーパーケージ内の Me_4N^+ はほとんど骨格と相互作用がないことが分かる。760 cm^{-1} 近傍のラマンピークの位置は、内包される骨格構造の種類によって微妙に異なることが Hong により報告されており、そのピーク位置と骨格の TO_4 四面体 2 個を連結する酸素原子の結合角、すなわち T-O-T 角と相関があることを見いだしている²⁶⁾。

一方、骨格の振動状態に目を向けて見ると、SDA を除去した水和 ZK-4 では、 $\text{Si}/\text{Al}=1$ すなわち A 型ゼオライトを基準として Si/Al 比が高くなるに伴い、490 cm^{-1} 近傍のラマンピークは図 6 左側 (A) の破線のスペクトルに示すように高波数側にシフトする。T-O (T=Si, Al) の結合距離は Si-O の方が短いため、骨格の Si/Al 比が高くなるにつれて、このようなシフトが系統的に起きたように一見思われるが、 Me_4N^+ 内包状態でのラマン散乱スペクトルの測定により、それは全く違っていることが分かった。実線のスペクトルで示した、 Me_4N^+ 内包状態の $\text{Si}/\text{Al}=1.13, 2.95$ の ZK-4 共に A 型の骨格振動の波数と変わらない。この特徴は我々が初めて見いだしたものである。

490 cm^{-1} に現れるゼオライト骨格由来のラマン散乱ピークは骨格の T-O-T 角の振動 (変角振動) に由来し、そのピーク位置は結晶全体にわたる平均 T-O-T 角に依存する²⁷⁾。このことを鑑みると、SDA 不要の合成条件で得られた A 型と同様の平均 T-O-T 角を、ZK-4 では Me_4N^+ がソーダライトケージへ内包されることにより実現したと見ることができる。そして、それは特に Si/Al 比が高い ZK-4 でより顕著と言える。

4.2 ZK-4 の粉末 X 線構造解析

$\text{Si}/\text{Al}=1.13$ および 2.95 の Me_4N^+ 内包 ZK-4 の PXRD パターンおよびその詳細な解析結果は参考文献 15 に譲り、ここでは結果の特徴的な点を説明する。

まず、ソーダライトケージ中の Me_4N^+ はケージの中心に N 原子があり、メチル基 ($-\text{CH}_3$) が $[111]$ 方向に存在している。これは、図 7 (a), (b) の結晶構造に示すように、 Si/Al 比の違いは影響しない。ちなみにソーダライトケージ中の Me_4N^+ には 8 個のメチル基が存在しているように見えるが、これは配向が異なる 2 種類の Me_4N^+ が各ケージにそれぞれ 50% の確率で分布していることを意味す

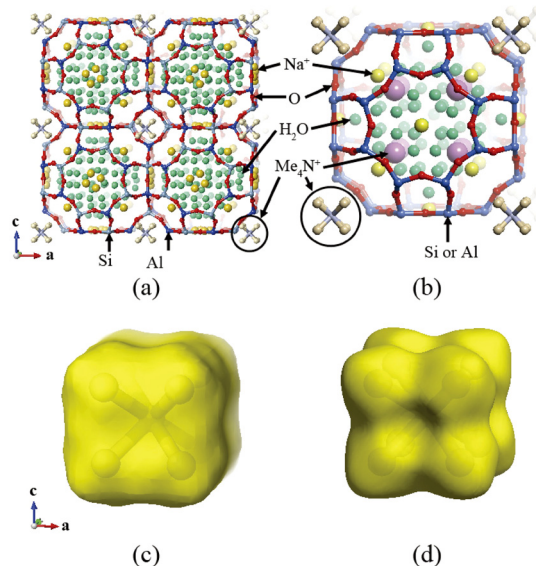


図 7 PXRD データの MPF 解析により得られた $\text{Si}/\text{Al}=1.13$ (a), 2.95 (b) の ZK-4 の結晶構造とそれぞれのソーダライトケージ内 Me_4N^+ の等電子密度面 $0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ($\text{Si}/\text{Al}=1.13$ (c), 2.95 (d))。これらは VESTA により描かれた²⁸⁾。

る。一方、スーパーケージ側の Me_4N^+ は、例えばメチル基が明瞭に見えないことから、平均構造の視点からは不規則な分子配向をしていることが分かる。2 種類のケージに存在している Me_4N^+ のこれらの構造的特徴は、先のラマン散乱の結果と矛盾しない。

さらにソーダライトケージ内の特徴として、 $\text{Si}/\text{Al}=1.13, 2.95$ の両方とも Me_4N^+ 以外に水分子などが存在しないことが挙げられる。これはかなりの驚きである。通常の A 型ゼオライトを高真空下 ($<10^{-5}$ torr) で 623 K で加熱脱水しても、ソーダライトケージ中の水分子は若干ながらもしぶとく残留するのは、好対照である²⁹⁾。その他、ソーダライトケージ内の Me_4N^+ は単に原子座標を元に構造を描画すると図 7 (a), (b) のように表されるが、その熱振動には有意な違いが見られ、それを電子密度分布の形で示したのが図 7 (c), (d) である。(c) の $\text{Si}/\text{Al}=1.13$ では、等価電子密度面は立方体状であり、メチル基の方向 ($[111]$ 方向) に最も電子が広がっているのは前述の通りであるが、 $[100]$ や $[110]$ 方向との差異は小さい。一方、(d) の $\text{Si}/\text{Al}=2.95$ では、 $[100]$ および $[110]$ 方向への電子

の広がり小さく、結果として $[111]$ 方向への電子の広がりが際立っている。このメチル基の電子密度分布の局在化は、メチル基の熱振動が (c) と比較して小さいことを示している。

ここで一度簡単にまとめると、 Si/Al 比が高くなるに伴い、1) Me_4N^+ のメチル基の熱振動が制限されること、2) 490 cm^{-1} 近傍の骨格のラマン散乱ピーク位置は Me_4N^+ の存在により保持される、3) 逆に焼成除去すると次第にラマンシフトが次第に大きくなり、SDA なしで合成可能な A 型ゼオライトのラマンピーク位置から遠ざかる、という複数の実験事実を組み合わせれば、 Si/Al 比が高いほどソーダライトケージ内部に存在する Me_4N^+ が、LTA 骨格を形成するのに最適な平均 T-O-T 角の維持に寄与していると結論できる。

5. ZK-4 合成における Me_4N^+ の役割

前節の議論から、ソーダライトケージ中の Me_4N^+ はケージ内から骨格の最適な平均 T-O-T 角をもたらしていることが分かった。しかし、同じく Me_4N^+ を SDA として用いる $\text{Si}/\text{Al} \sim 5$ のソーダライトでは、同じソーダライトケージを有するものの、その結晶構造は異なっている⁷⁾。大きな違いは、ソーダライトケージ中の Me_4N^+ の相対的配向方向である。ソーダライトでは、 Me_4N^+ のメチル基はソーダライトケージ中央から $[110]$ 方向に存在おり、このような違いが骨格構造の違いとなって反映されているものと推察される。

Me_4N^+ はあたかもソーダライトケージを形成す

るためのテンプレートであるようにも取れる。しかし、アルミノシリケート型の LTA 型構造を有するゼオライトでは種々の研究から、骨格を形成する際の基本パーツは図 8 (a) に示すような二重 4 員環 (D-4R) であるのは間違いない³⁰⁻³²⁾。このことを勘案すると、図 8 (b) \rightarrow (c) の D-4R 間の脱水・重縮合反応により D-4R 間にソーダライトケージが形成され、ZK-4 ではこのソーダライトケージ内に Me_4N^+ が内包されることにより、先の LTA 型構造の形成に必要な平均 T-O-T 角が保持され、ネットワークが形成されるものと考えられる。

しかし、完全なシリカの D-4R、すなわち $(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$ は Me_4N^+ 水溶液下で安定に存在することが知られている³³⁾ にもかかわらず、シリカ LTA 結晶は Me_4N^+ を SDA として用いても合成できない。 $\text{Si}/\text{Al}=3$ が上限である。その理由として、次のことが考えられる。

一つは、ソーダライトケージに存在する Me_4N^+ ではもはや、LTA 合成に最適な平均 T-O-T 角が高 Si/Al 比の条件では形成できないということである。これはシリカ型 LTA 結晶では、平均 T-O-T 角に対応するラマン散乱ピークが 501 cm^{-1} に現れ³⁴⁾、図 6A に示した $\text{Si}/\text{Al}=2.95$ の ZK-4 の場合と比べ、さらに高波数側に移動していることからの推論である。二つめは、シリカ D-4R の水溶液中で安定に存在するための条件である。水溶液内のシリカ D-4R の周りには、およそ 6 個の Me_4N^+ が配位することにより、安定化していることが分子動力学法シミュレーションにより示されている³⁵⁾。LTA

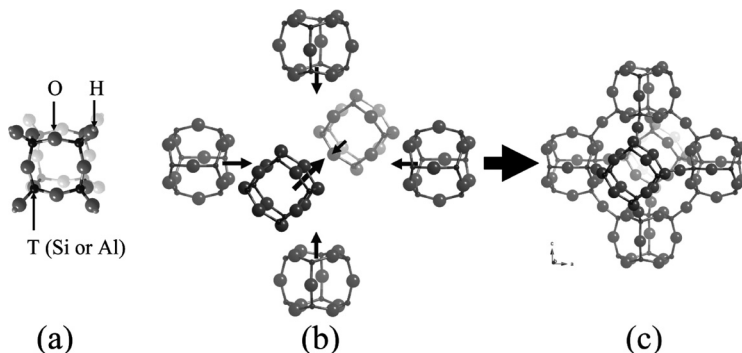


図 8 二重 4 員環 (D-4R) からソーダライトケージが形成される場合の模式図。(a): D-4R ($\text{T}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$; ここでは電気的中性のために水酸基で終端してある。), (b) \rightarrow (c): D-4R が 6 個近接し、重合することによりソーダライトケージが形成される。

構造の擬単位胞には3個のD-4Rが存在するが、図5のように単位胞には最大でも2個の Me_4N^+ しか取り込めない。すなわち、例えば図8のようにソーダライトケージを6個のD-4Rで形成する場合、多数の Me_4N^+ がD-4R同士の接近を妨げる(ある種の立体障害)結果、D-4Rは互いに結合できず、LTA骨格がマクロに形成されないことが考えられる。SDAが無くとも $\text{Si}/\text{Al}=1$ のLTA(通常のA)が合成可能である事実から、 Si/Al 比が高くなるにつれて、水溶液中でのD-4Rの安定的存在に必要な Me_4N^+ の数が増し、D-4R間の結合が可能となる上限が $\text{Si}/\text{Al}=3$ なのかもしれない。 $\text{Si}/\text{Al}=3$ はD-4Rの化学組成としては $(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})^{6-}$ となるが、その存在は6個未満の Me_4N^+ により達成されるものと推察できる。スーパーケージに存在する Me_4N^+ は、合成反応初期過程でのD-4R安定化に寄与した Me_4N^+ が、それ以降の合成反応過程では「余り物」となった結果、ケージとの相互作用もほとんど無く、単なる電荷補償イオンとして存在している可能性がある。

6. まとめ

最もポピュラーな骨格構造であるLTAと、最も単純なSDAである Me_4N^+ の組み合わせで得られるのがZK-4である。その合成における Me_4N^+ の役割を、得られた粉末結晶に対する詳細な物理化学的手法により分析し、議論した。ソーダライトケージ中に存在する Me_4N^+ はLTA骨格の平均T-O-T角を保持するために存在していると考えられるが、他方、スーパーケージ側の Me_4N^+ の役割は確定できなかった。LTA合成の基本的な合成パーツとしてD-4Rがあるが、その形成と安定化にも Me_4N^+ が関与していると言われる。ZK-4の Si/Al 比の上限が3である理由に関して、それを考慮した2種類の合成モデルにより推論した。これらが本当であるのか、今後 Me_4N^+ のSDAとしての役割がさらに研究されることを期待している。

謝 辞

本総説に含まれる内容の一部は科学研究費補助金(20310066, 23350107)により実施された。

文 献

- 1) R. M. Barrer and P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, **971** (1961).
- 2) B. M. Lok, T. R. Cannan and C. A. Messina, *Zeolites*, **3**, 282 (1983).
- 3) K.-J. Cao, J.-C. Lin, Y. Wang, G. H. Lee, *Zeolites*, **6**, 35 (1986).
- 4) ゼオライトの科学と工学(小野嘉夫, 八島建明編: 講談社サイエンティフィク), pp. 30-35.
- 5) S. Narayanan, A. Sultana, K. Krishna, P. Meriaudeau and C. Naccache, *Catal. Lett.*, **34**, 129 (1995).
- 6) G. S. Zhu, S. L. Qiu, J. H. Yu, Y. Sakamoto, F. S. Xiao, R. R. Xu, and O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **10**, 1483 (1998).
- 7) Ch. Baerlocher and W. M. Meir, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 188 (1969).
- 8) R. Aiello, R. M. Barrer, J. A. Davis and I. S. Kerr, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1610 (1970).
- 9) E. Galli, *Cryst. Struct. Commun.*, **3**, 339 (1974).
- 10) T. B. Reed and D. W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956).
- 11) J. F. Charnell, *J. Cryst. Growth*, **8**, 291 (1971).
- 12) G. T. Kerr, *Inorg. Chem.*, **5**, 1537 (1966).
- 13) Jarman, R. H.; Melchior, M. T.; Vaughan, D. E. W. Synthesis and Characterization of A-Type Zeolites. ACS Symposium Series; Stucky, G. D., Dwyer, F. G., Eds.; American Chemical Soc.: Washington DC, Vol. 218, pp. 267-281 (1983).
- 14) A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature (London)*, **431**, 287 (2004).
- 15) T. Kodaira and T. Ikeda, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12885 (2010).
- 16) W. Fan, F. Meneau, W. Bras, M. Ogura, G. Sankar, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**, 134 (2007).
- 17) T. Ikeda, T. Kodaira, T. Oh, and A. Nisawa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **57**, 249 (2003).
- 18) A. K. Cheetham, M. M. Eddy, J. Klinowski, and J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **23** (1983).
- 19) T. Oh, J. S. Yu, T. Ikeda, and T. Kodaira, *Solid State Commun.*, **123**, 387 (2002).
- 20) T. Kodaira and Y. Murakami, *J. Chem. Phys.*, **127**, 094704 (2007).
- 21) 小平哲也, 応用物理, **76**, 410 (2007).
- 22) R. H. Jarman and M. T. Melchior, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 414 (1984).
- 23) S. Hayashi, K. Suzuki, S. Shin, K. Hayamizu, and O. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 368 (1985).
- 24) P. K. Dutta and B. Delbarco, *J. Phys. Chem.*, **92**, 354 (1988).
- 25) P. K. Dutta, B. Delbarco and D. C. Shieh, *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 200 (1986).
- 26) S. B. Hong, *Microporous Mater.*, **4**, 309 (1995).
- 27) P. K. Dutta, D. C. Shieh, and M. Puri, *Zeolites*, **8**, 306 (1988).
- 28) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- 29) T. Ikeda, F. Izumi, T. Kodaira, and T. Kamiyama, *Chem.*

- Mater.*, **10**, 3996 (1998).
- 30) S. Sugiyama, S. Yamamoto, O. Matsuoka, H. Nozoye, J. Yu, G. Zhu, S. Qiu, and O. Terasaki, *Microporous Mesoporous Mater.*, **28**, 1 (1999).
- 31) T. Wakihara, S. Kohara, G. Sankar, S. Saito, M. Sanchez-Sanchez, A. R. Overweg, W. Fan, M. Ogura, and T. Okubo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3416 (2005).
- 32) W. Fan, M. Ogura, G. Sankar, and T. Okubo, *Chem. Mater.*, **19**, 1906 (2007).
- 33) P. K. Dutta and D. C. Shieh, *J. Raman Spectrosc.*, **16**, 312 (1985).
- 34) Y. Huang and Z. Jiang, *Microporous Mater.*, **12**, 341 (1997).
- 35) S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, and M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10429 (2005).

Roles of an Organic Structure Directing Agent on the Synthesis of LTA and Their Dependence on Si/Al Ratios

Tetsuya Kodaira* and Takuji Ikeda**

*Nanosystem Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

**Compact Chemical System Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

ZK-4 zeolite has an LTA framework structure with Si/Al=1-3. It can be synthesized by using an organic structure directing agent (SDA), tetramethylammonium ion (Me_4N^+). Its role, however, has been not made clear up to now. Analytical results of powder X-ray diffraction patterns of as synthesized ZK-4s suspect us a Me_4N^+ in a sodalite cage plays a role to support and stabilize the structure of the sodalite cage from its inside. With the Raman spectroscopy method, the Raman peak positions at ca. 490 cm^{-1} , which is related to average T-O-T (T=Si or Al) angles of zeolite frameworks, were invariant to the Si/Al ratios of as synthesized ZK-4s. However, those of SDA removed ZK-4s depend on their Si/Al ratios. The optimized average T-O-T angle realized by the existence of Me_4N^+ enables us to synthesize ZK-4 zeolites. Roles of Me_4N^+ as an SDA are also discussed considering the previous results, e.g. crystal structure of SOD synthesized by using Me_4N^+ .

Key words: ZK-4, LTA, Si/Al ratio, organic structure directing agent, synthetic mechanism

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《解 説》

ゼオライト表面のメトキシ種・エトキシ種の IR 観測

山崎弘史, 野村淳子

東京工業大学資源化学研究所

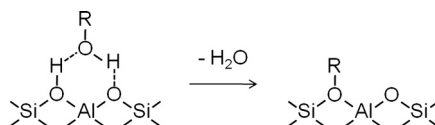
ゼオライトにメタノールやエタノールを導入すると、酸点 OH 基上に水素結合を形成した後、脱水して表面アルコキシ種を形成することが知られている。そこで我々は表面アルコキシ種であるメトキシ種とエトキシ種の反応性を赤外分光法を用いて検討した。本稿ではメトキシ種に着目して、メトキシ種とエチレンの反応を観察した結果を紹介する。同位体を用いた反応観察からメトキシ種とエチレンからプロピレンが生成する過程で、メトキシ種がカルベン的な反応中間体（もしくは遷移状態）を形成することを見出した。

キーワード：赤外分光法，反応機構，MTO

1. はじめに

現在、燃料や化学原料の多様化を目的として、天然ガスや石炭、バイオマスと言った非石油系資源から、高付加価値な炭化水素に転換する技術に関する研究が精力的に行われている。その中でゼオライトを用いたメタノールやエタノールの転換反応によるプロピレン製造は注目を集めている。

ゼオライトに室温でメタノールやエタノールを導入すると、酸性 OH 基上に水素結合を形成して吸着する。その後、昇温することで酸性 OH 基とアルコールの間で脱水して表面アルコキシ種を形成することが核磁気共鳴法 (NMR)^{1, 2)} や赤外分光法 (IR)³⁻⁵⁾ を用いた観察から報告されている (スキーム 1)。当グループでは IR 法によるゼオライト表面の観察と質量分析 (MS) 法による脱離成分の測定から、表面エトキシ種からエチレンが生成する際の活性化エネルギーを算出した。その結果、モルデナイト、H-ZSM-5、そしてフェリエライトの順で、細孔径が小さくなるほど活性化エネルギーが高くなることを見出した⁶⁾。本稿では、IR 法を用いたメトキシ種とエチレンの反応を検討した結果を中心に紹



スキーム 1 アルコキシ種の形成：R=CH₃-, C₂H₅-.

介する。

2. メタノール転換反応⁷⁾

H-ZSM-5 を用いたメタノールからガソリン成分を合成する Methanol to Hydrocarbons (MTHC) は、1976 年に Mobil 社の Meisel らによって報告された⁸⁾。この研究は第一次オイルショック後に発表されたため、大きな注目を集めた。日本では 1980 年から始まった C₁ 化学プロジェクトの一端としてゼオライトを用いたメタノール転換反応の研究が行われた。近年においてもプロピレン需要の増加などから低級オレフィンの収率の向上を図った Methanol to Olefin (MTO) が注目を集めている。

MTHC や MTO は反応生成物分布に対する接触時間依存性からスキーム 2 の経路で反応が進行すると考えられている⁹⁾。まず、メタノールの脱水反応によりジメチルエーテルが生成する。次にメタノールとジメチルエーテルの平衡状態から低級オレフィンが生成する。その後、生成したオレフィンがメチル化や重合反応などを通して炭素鎖成長を起こしたり、環化や水素移行により芳香族やコーク成分が生

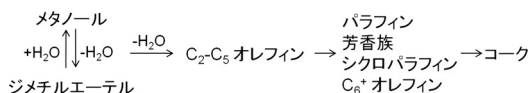
受理日：2011 年 7 月 1 日

〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 R1-10

東京工業大学資源化学研究所

E-mail: jnomura@res.titech.ac.jp

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



スキーム 2 メタノール転換反応の反応経路.

成すると考えられている。また近年は hidrocarbon ぽうぽう機構^{10, 11)} による反応の解釈が広く行われている。これはポリメチルベンゼン類などの hidrocarbon ぽうぽう種が、メタノールやジメチルエーテルによるメチル化を介して、低級オレフィンの生成と hidrocarbon ぽうぽう種の回復を繰り返すものである。しかし、メタノールやジメチルエーテルからオレフィンが生成する際の初期炭素-炭素結合の形成など、詳細な反応機構は未だ解明されていない。

近年、Hunger らは NMR を用いてメトキシ種の反応性について検討を行ってきた^{2, 12, 13)}。彼らは hidrocarbon ぽうぽう種に関わるトルエンがメトキシ種によってメチル化されてキシレンが生成することを見出した。そこで、我々はメタノール転換反応の素反応の1つであると考えられるメトキシ種によるエチレンのメチル化に着目して、IR を用いたメトキシ種の反応性の検討¹⁴⁾を行った。

3. メトキシ種とエチレンの反応

図 1 は H-ZSM-5 (JRC-Z5-90H) に 25°C (a) と 300°C (b) でメタノールを導入して排気した時に観測されるスペクトルである。このスペクトルはメタノール導入前のスペクトルを差し引いた差スペクトルとなっている。以後、IR スペクトルは前処理後のスペクトルを差し引いたものを示す。25°C のスペクトルで 3744 cm⁻¹ と 3609 cm⁻¹ の逆ピークはそれぞれ孤立した状態のシラノールと酸性 OH 基の減少を示している。これはシラノールと酸性 OH 基がメタノールと水素結合を形成するためである。また、吸着メタノールに帰属される吸収は、OH 伸縮振動が 3500 cm⁻¹ 付近、CH 伸縮振動が 3000~2800 cm⁻¹ に観測された。

水素結合した酸性 OH 基は低波数側にシフトして、~2900 cm⁻¹ と ~2400 cm⁻¹ と ~1600 cm⁻¹ に ABC バンドと呼ばれる特徴的なバンドを形成する¹⁵⁻¹⁷⁾。この ABC バンドは低波数側にシフトした酸性 OH 基の OH 伸縮振動が酸性 OH 基の面内変

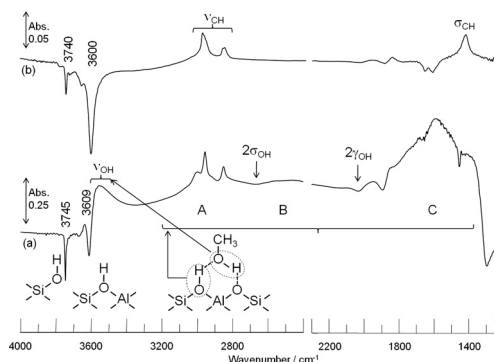


図 1 H-ZSM-5 に 25°C (a), 150°C (b) でメタノールを導入して排気した時の IR スペクトル.

角振動および面外変角振動の倍音とフェルミ共鳴することにより、1つのブロードな振動が二つの逆ピークによって分割されて形成されたものである。また、メタノールの CH 変角振動は C バンドと重なるため、明確なピークとなって現れない。一方、300°C でメタノールを導入した場合、メタノールの OH 基伸縮振動と ABC バンドが観測されなかった (図 1b)。しかし、3740 cm⁻¹ と 3600 cm⁻¹ に孤立シラノールと孤立酸性 OH 基の減少に基づく逆ピークと 3000~2800 cm⁻¹ の CH 伸縮振動と 1460 cm⁻¹ の CH 変角振動に基づくピークが観測されたままである。したがって、水素結合したメタノールが脱水して、シラノールと酸性 OH 基上にメトキシ種が生成したことを確認した。メタノールの導入と排気を繰り返した結果、メトキシ種の酸性 OH 基に対する最大被覆率は約 40% であり、300°C で 60 分間真空排気しても酸性 OH 基上のメトキシ種は減少しなかった。このことから、300°C ではメトキシ種の分解やメトキシ種同士の反応は起こらないことがわかった。次にメトキシ種の反応性を検討した。

300°C で生成したメトキシ種に対して 250°C でエチレン (メトキシ種の 25% モル) を導入したときに観測された IR スペクトルの経時変化を図 2 に示す。導入 30 分後と導入前の差スペクトル (図 2c) から酸性 OH 基の回復に基づくピークとともに、CH 伸縮および変角振動の減少に基づく逆ピークが観察された。メトキシ種は真空中では安定に存在することから、酸性 OH 基上のメトキシ種がエチレンと反応して減少したと考えられる。この時の気相成分の分析結果を表 1 に示す。この結果から導入 5

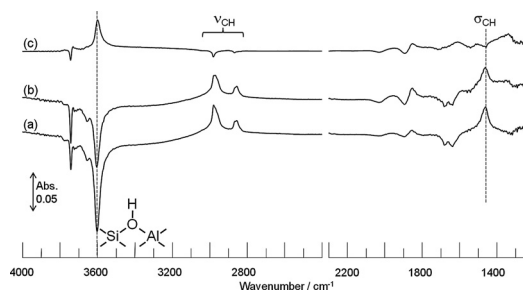


図2 250℃でメトキシ種にエチレンを導入した時のIRスペクトルの経時変化: a) エチレン導入前; エチレン導入 b) 30分後; c) b) - a) の差スペクトル。

表1 H-ZSM-5 上のメトキシ種とエチレンの反応における生成物分布^{a)}

反応時間 /min	エチレン転化率 /%	収率 /mol%		
		C ₃	C4	C5-C6
5	0.8	0.8	0	0
10	2.3	1.9	0.4	0
30	12.3	8.2	3.4	0.8
60 ^{b)}	0	—	—	—

^{a)} 触媒: 60 m; エチレン: 15 Pa; 反応温度: 250℃.

^{b)} メトキシ種を形成させていない H-ZSM-5 を用いた場合.

分後ではプロピレンのみ生成することがわかった。一方、メトキシ種が存在しない H-ZSM-5 に対して、エチレンを単独で導入した場合には 60 分経っても反応が起こらなかった。したがって、メトキシ種とエチレンからプロピレンが生成したことが分かった。また、時間経過とともに生成物の炭素数が増加していくことから生成したオレフィンが逐次反応によって炭素鎖成長したと考えられる。

メトキシ種とエチレンからプロピレンが生成することを確認するため、¹³C-メタノールを用いて、¹³C-メトキシ種を形成させてエチレンと同様の条件で反応させた。MS スペクトルから反応初期に生成したプロピレンには¹³Cが一つ含まれており、¹³C-メトキシ種とエチレンからの生成を支持する結果が得られた。また、導入 60 分後のエチレンに含まれている¹³Cの存在比は自然存在比と変わらないことから、¹³C-メトキシ種同士からエチレンが生成しないことも確認された。以上のことから、エチレンはエチレン同士よりもメトキシ種によるメチル化による

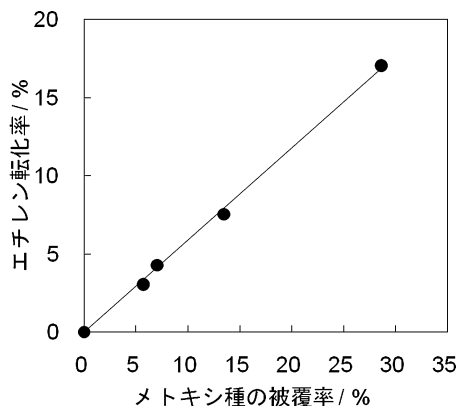


図3 エチレン転化率に対するメトキシ種の被覆率の影響: 触媒: 60 mg; エチレン: 15 Pa; 反応温度: 300℃; 反応時間: 10 分間.

プロピレン生成の方が進行しやすいことがわかった。Kolboe らも流通系反応装置を用いた検討から、メタノール転換反応中におけるエチレンの重合反応の影響は小さく、メタノールによるエチレンのメチル化の寄与の方が大きいことを報告している¹⁸⁾。

4. 反応次数の検討

H-ZSM-5 上のメトキシ種とエチレンの反応における表面メトキシ種と気相エチレンのそれぞれの反応次数を検討した。反応条件は 300℃, 10 分間に固定し、メトキシ種の転化率とエチレンの転化率を測定した。

まず、酸性 OH 基に対するメトキシ種の被覆率依存性を検討するため、異なる被覆率のメトキシ種に対してエチレンの導入圧を一定 (15 Pa) にして反応させた。横軸にメトキシ種の酸性 OH 基に対する被覆率、縦軸にエチレンの転化率をとると、傾きが正の直線が得られた (図 3)。したがって、エチレンの転化反応はメトキシ種の量に対して 1 次で進行することがわかった。

次に、エチレンの導入圧依存性を検討するため、被覆率が 35% のメトキシ種に対してエチレンの導入圧を変化させて反応させた。反応前のメトキシ種の被覆率を 100% としてメトキシ種の減少率をメトキシ種の転化率とすると、メトキシ種の転化率はエチレンの導入圧に対して傾き 0 の直線で得られた (図 4)。したがって、メトキシ種の転化率はエチレンの導入圧に依存しないことがわかった。以上のこ

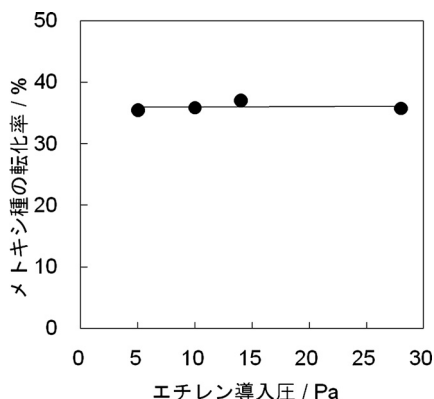


図4 メトキシ種転化率に対するエチレンの導入圧の影響：触媒：60 mg；メトキシ種の被覆率：35%；反応温度：300℃；反応時間：10 分間。

とから、メトキシ種とエチレンの反応はメトキシ種の被覆率にのみ依存することがわかった。

5. $[d_3]$ -メトキシ種とエチレンの反応

反応メカニズムをより詳細に検討するために、 $[d_3]$ -メタノールを用いて 300℃で H-ZSM-5 上に $[d_3]$ -メトキシ種を形成させた。この $[d_3]$ -メトキシ種に図 2 の実験と同様に、反応温度 250℃でエチレンを導入した。図 5a に示したように酸性 OH 基の減少による逆ピークとともに CD 伸縮振動が 2300～2000 cm^{-1} に観測され、H-ZSM-5 上に $[d_3]$ -メトキシ種が形成したことを確認した。また、CD 変角振動は同位体シフトによる低波数シフトのため、観測することが出来なかった。 $[d_3]$ -メトキシ種に対してエチレンを導入すると、酸性 OD 基に起因する 2655 cm^{-1} のピークが現れ、増加していく様子が観測された。反応 20 分後と反応前の差スペクトル（図 5e）をとると、CD 伸縮振動の減少に基づく逆ピークと酸性 OD 基の増加に基づくピークが確認された。一方、3600 cm^{-1} の酸性 OH 基は導入前後で変化しないことがわかる。これはプロピレンが生成する際に、エチレンの水素ではなく $[d_3]$ -メトキシ種の重水素が選択的に表面に残り、酸性 OD 基を生成することを示している。したがって、 $[d_3]$ -メトキシ種とエチレンからプロピレンが生成するときに $[d_3]$ -メトキシ種はメチル基 (CD_3 -) としてではなく、メチレン基 (CD_2 -) としてエチレンに導入されることがわかった。

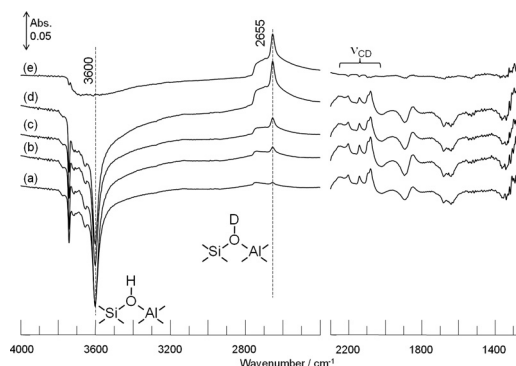
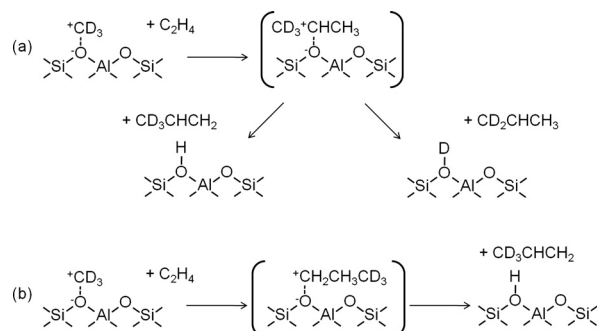


図5 250℃で $[d_3]$ -メトキシ種にエチレンを導入したときの IR スペクトルの経時変化：a) エチレン導入前；エチレン導入 b) 5 分後；c) 10 分後；d) 20 分後；e) d) - a) の差スペクトル。

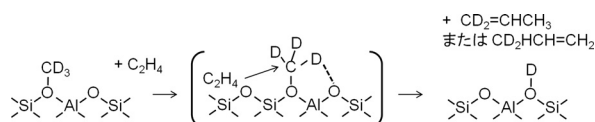
6. 反応機構の推定

ゼオライト表面に形成されるアルコキシ種は理論計算から遷移状態としてカルベニウムイオンを経由して反応することが報告されている^{19, 20)}。また、小野らは酸性 OH 基のプロトンが表面を移動するようにメトキシ種からメチルカチオンが生成して移動すると提唱した^{3, 21)}。このメトキシ種からのメチルカチオンの生成は DFT 計算によってモデル化されている^{22, 23)}。カルベニウムイオン機構で $[d_3]$ -メトキシ種とエチレンの反応が進行すると考えると、 $[d_3]$ -メトキシ種が $[d_3]$ -メチルカチオンとしてエチレンと反応し、2-プロピルカチオンを形成すると考えられる。この 2-プロピルカチオンからプロピレンと酸性水酸基を生成する場合、2つの経路が考えられる（スキーム 3a）。 $\text{CD}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ が脱離して酸性 OH 基が生成する経路と、 $\text{CD}_2=\text{CHCH}_3$ が脱離して酸性 OD 基が生成する経路である。つまり、この 2-プロピルカチオンを経由する経路では酸性 OH 基と酸性 OD 基の両方が生成する。これは同位体効果を考慮しても酸性 OH 基が観測されなかったことと矛盾する。したがって、2-プロピルカチオンを経由した反応は進行していないと考えられる。

一方で最近、理論計算からメトキシ種とエチレンから 1-プロピルカチオンが生成することが提唱されている²³⁾。この機構では $[d_3]$ -メトキシ種とエチレンから $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$ の 1-プロピルカチオンを形成後、 $\text{CH}_2=\text{CHCD}_3$ が脱離して酸性 OH 基が生成



スキーム 3 カルベニウムイオンを経由してメトキシ種とエチレンからプロピレンが生成すると仮定した場合の反応経路。



スキーム 4 カルベ的な反応中間体を経由してメトキシ種とエチレンからプロピレンが生成すると仮定した場合の反応経路。

する (スキーム 3b)。このように 1-プロピルカチオンを経由して反応が進行する場合、酸性 OH 基が生成するはずである。これら 2つの異なる反応経路を仮定しても、メトキシ種とエチレンからプロピレンを生成する反応はカルベニウムイオン機構で進行していないと考えられる。

Hunger らは NMR を用いた反応観察から、メトキシ種の C-H 結合が格子酸素によって活性化されたカルベ的な反応中間体の形成を提唱した^{12, 13)}。このカルベ的な中間体を経由して反応が進行すると仮定すると、格子酸素によって C-D 結合が活性化された $[d_3]$ -メトキシ種と吸着エチレンが反応してプロピレンが生成すると考えられる (スキーム 4)。この場合、プロピレンが脱離する時には酸性 OD 基だけが生成する。これは IR 法による直接観察による結果とよく一致するため、H-ZSM-5 上のメトキシ種とエチレンからプロピレンを生成する反応はカルベ的な中間体を経由して協奏的に反応が進行すると考えられる。また、Si/Al 比の異なる H-ZSM-5 (Si/Al=25, 150) やトポロジーの異なるゼオライト (FAU, MOR, CHA) を用いた場合にも同様な結果を得た。したがって、ゼオライト上のメトキシ種とエチレンの反応はカルベ的な中間体を経由して反応が進行することが示唆された。

7. まとめ

同位体を用いて H-ZSM-5 上のメトキシ種とエチレンの反応を検討した結果、メトキシ種がカルベ的な反応中間体を経由し、エチレンと反応してプロピレンが生成することを見出した。また、この反応は気相エチレン圧には 0 次で、表面メトキシ種の量に 1 次であることから、格子酸素によるメトキシ種の C-H 結合の活性化が律速段階であると考えられる。今後、さらにメタノール転換反応の機構について詳細に検討していきたいと考えている。

文 献

- 1) W. Wang, M. Seiler and M. Hunger, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12553 (2001).
- 2) W. Wang, J. Jiao, S. S. Ray and M. Hunger, *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 1467 (2005).
- 3) Y. Ono and T. Mori, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 2209 (1981).
- 4) T. R. Forester and R. F. Howe, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5076 (1987).
- 5) J. N. Kondo, K. Ito, E. Yoda, F. Wakabayashi and K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10969 (2005).
- 6) J. N. Kondo, D. Nishioka, H. Yamazaki, J. Kubota, K. Domen and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 20107 (2010).
- 7) 触媒学会編, 触媒便覧, 講談社 (2008).
- 8) S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler, and P. B. Weisz, *Chemtech*, **6**, 86 (1976).
- 9) C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).

- 10) I. M. Dahl and S. Kolboe, *Catal. Lett.*, **20**, 329 (1993).
- 11) J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus and J. Nicholas, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 317 (2003).
- 12) W. Wang, A. Buchholz, M. Seiler and M. Hunger, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15260 (2003).
- 13) W. Wang and M. Hunger, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 895 (2008).
- 14) H. Yamazaki, H. Shima, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi and J. N. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1853 (2011).
- 15) A. G. Pelmenschikov, J. H. M. C. van Wolput and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3612 (1995).
- 16) A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano and F. Geobaldo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 4863 (1996).
- 17) C. Paz, S. Bordiga, C. Lamdetti, M. Salvalaggio, A. Zecchina and G. Bellussi, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4740 (1997).
- 18) S. Svelle, P. O. Rønning and S. Kolboe, *J. Catal.*, **224**, 115 (2004).
- 19) V. B. Kazanski, *Catal. Today*, **51**, 419 (1999).
- 20) P. E. Sinclair, A. de Vries, P. Sherwood, R. C. A. Catlow and R. A. van Santen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 3401 (1998).
- 21) T. Baba, T. Mori, Y. Ono and H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 804 (1998).
- 22) C. M. Zicovich-Wilson, P. Viruela and A. Corma, *J. Phys. Chem.*, **102**, 12334 (1995).
- 23) T. Maihorn, B. Boekfa, J. Sirijaraensre, T. Nanok, M. Probst and J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 6654 (2009).

Observation of Surface Methoxy Species and Ethoxy Species on Zeolite Using Infrared Spectroscopy

Hiroshi Yamazaki and Junko N. Kondo

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

The formation of surface alkoxy species on zeolite upon exposure to alcohol was observed by infrared (IR) spectroscopy. The reactivity of surface methoxy species and ethoxy species was studied using IR. The reaction of surface methoxy species with ethene is reported in this article. It was found that the recovered acidic hydroxy groups after the reaction of $[d_3]$ -methoxy groups with ethene on zeolite were all deuterated. The result indicates that the reaction occurs through methylene units rather than methyl units.

Key words: infrared spectroscopy, reaction mechanism, MTO

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

FE-SEM を利用したナノ多孔体の細孔構造観察の進展

遠藤 明

独立行政法人 産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門

電界放出走査電子顕微鏡 (FE-SEM) は、近年の低加速電圧領域の性能の飛躍的向上により、ナノメートルオーダーの細孔構造を直接観察する手段として注目されている。電子顕微鏡による細孔構造の直接観察には透過型電子顕微鏡 (TEM) が用いられるのが一般的である。TEM 観察においては、通常 100 kV 以上の高電圧で加速した電子を試料に照射するため、得られる情報は試料厚み方向についての積算情報となる。また、試料の形態によっては FIB 法やイオンシニングなどの前処理が必要となることも多い。一方、FE-SEM は分解能の点では TEM に劣るものの、試料作製が比較的容易であること、加速電圧をある程度低く設定することにより試料の最表面構造情報のみを抽出することが可能であること、広い視野の観察が可能であることなどの利点がある。また、ブロードイオンビーム (BIB) 法などを用いて試料を加工することにより、多孔体内部の構造を観察することも可能である。本稿では、FE-SEM の新しい機能や観察技術等を紹介し、それらを用いたメソポーラスシリカの構造観察例を通じて、ナノ多孔体の直接構造観察のツールとしての FE-SEM の可能性について論じる。

キーワード：電界放出走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、低加速電圧、ナノ多孔体、ブロードイオンビーム法

1. はじめに

ナノ多孔体の細孔構造直接観察は透過電子顕微鏡 (TEM) により行われることが多いが、最近では電界放出走査電子顕微鏡 (FE-SEM) の低加速電圧領域の性能が飛躍的に向上したことから、試料表面のナノ構造を直接観察する手段として注目されている¹⁻⁵⁾。ナノ多孔体の多くは密度の小さい絶縁体で構成されるため、試料内部での入射電子散乱による像分解能やコントラストの低下、チャージアップやダメージによる像障害、またそれらの障害を低減する目的で行う試料表面への金属コーティングによるナノ構造の消失やアーティファクト (試料に元々存在する構造ではなく、観測上何らかの理由で生じた人為構造) の生成などが懸念されることから、この

分野での SEM の利用はあまり活発ではなかった。しかし、最近の FE-SEM はこうした課題を克服しつつある上に、低加速電圧において反射電子情報取得を可能にするエネルギーフィルタの採用やブロードイオンビーム (BIB) を用いた試料断面加工法などの新たな技術が加わり、比較的前処理の簡単なナノ多孔体評価ツールとしてその活用が期待されている。

本稿では、FE-SEM の新しい機能や観察技術原理とそれらを用いたメソポーラスシリカの構造観察例 (表面構造観察、BIB による断面加工と内部構造観察、および低加速反射電子像による Pt 導入メソポーラスシリカの観察) を紹介する。なお、本稿に掲載した SEM 像は日立ハイテクノロジーズ社製 FE-SEM (主として S-4800、一部 SU8000) により観察したものである。

2. FE-SEM によるナノ多孔体構造評価の利点と課題への対応

ゼオライトのマイクロ孔など 1 ナノメートル以下の細孔構造観察は TEM に譲るとして、それより大

受理日：2011 年 7 月 11 日

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5-2

独立行政法人 産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門

E-mail: endo-akira@aist.go.jp

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

きな対象に対してはFE-SEM 観察の利点は少ない。TEM 観察は一般に 100 kV 以上の高い電圧で加速した電子を試料に照射して行うため、得られる情報は試料の厚さ方向の積算情報で、その主なものは透過波（電子）による透過像（散乱コントラスト像）や透過波と回折波による干渉像（位相コントラスト像）である。したがって、結像に適した厚さの試料を選ぶか、集束イオンビーム（FIB）法やイオンシニング法などの前処理によって試料厚さを最適化する必要がある。一方 SEM 観察では試料表面に直接電子ビームを照射しそこで発生した二次電子や反射電子（後方散乱電子）を検出して像形成を行うため、基本的に前処理は不要である。つまり試料本来の、特に表面近傍のナノ構造をそのまま迅速に観察できることが SEM の利点である。この利点を最大限に活かすには、装置や観察技術に関していくつかの考慮すべき事柄がある。

SEM では一般に加速電圧を高くすれば細い電子ビームが得られ、高い分解能が期待できる。一方、シリカなど密度の小さい試料では図 1⁶⁾に示すように試料内部での電子散乱が大きくなり、情報源が大きくなるとともに深さ方向の情報が混入し十分な分解能やコントラストが得られないことがある。反面、低加速電圧にすれば電子散乱の影響は低減できるが、レンズ収差の増大により細い電子ビームを得ることが困難になる。このディレンマを克服したのが低加速性能を向上させた FE-SEM で、その技術

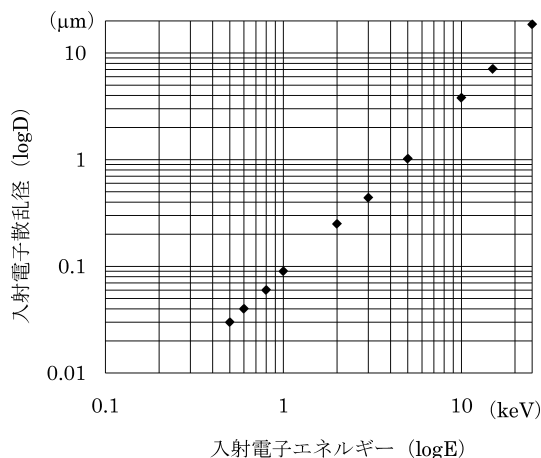


図1 モンテカルロシミュレーション⁶⁾による SiO₂ 試料内入射電子散乱径の計算例（ただし、SiO₂ の比重は 2.33 g/cm³ とした）

的なポイントは放出電子のエネルギー幅が小さい（< 0.2 eV）冷陰極形電界放出電子銃、短焦点距離化を図ったインレンズまたはセミインレンズ方式対物レンズ、さらに試料直前で入射電子を減速させるリターディング機構（詳細は後述）などの採用によるレンズ収差の低減であり、これらによって現在市販されている FE-SEM では加速電圧 1 kV において 1 ナノメートルに迫る分解能（公称分解能およびその定義は各電子顕微鏡メーカーにより異なる）が達成されている。

絶縁体試料を観察する場合には、チャージアップが深刻な問題となることが多い。チャージアップを防止する目的で一般に行われている金属コーティング法（Pt, Pt-Pd など）は、コーティング膜によって本来のナノ構造が損なわれる可能性があるためナノ多孔体の観察には適していない。よって、観察条件や像取得方法によって極力チャージアップを低減することが重要となる。図 2 は二次電子放出比（ δ ）の入射電子エネルギー依存性と絶縁体表面におけるチャージアップ現象を示したものである。試料への電子線照射と試料からの二次電子放出のバランスにより試料表面の帯電状態が変化するが、試料表面のチャージ（帯電電荷）が二次電子によって持ち去られて二次電子放出比 δ が $\delta=1$ となるような入射電子エネルギー（試料によって異なるが一般に 0.5~1.5 kV）で観察することにより、チャージアップを回避することが可能である。しかし、 δ は試料

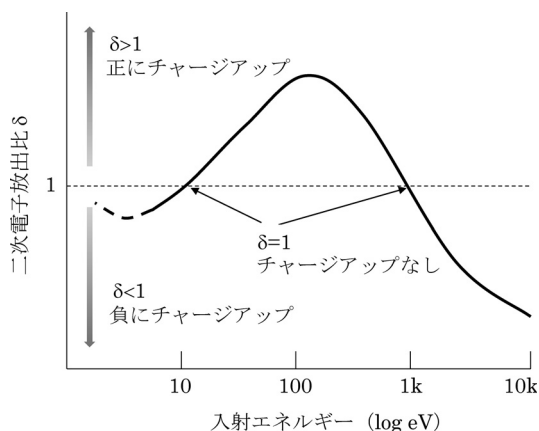


図2 二次電子放出効率（ δ ）の入射電子エネルギー依存性と絶縁体表面におけるチャージアップ現象

の材質や電子の入射角度に大きく依存することから、多様な材質の組み合わせや形状を持つ実際の絶縁体試料ではチャージアップを完全に回避することが困難な場合がある。そこで、スキャン方法を工夫することによりチャージアップの低減を図ることも重要となってくる。SEM 像を取得する手法としては、一般的にはスロースキャン方式と積算方式がある。スロースキャン方式は1画素当たりのビーム滞在時間が長く、S/Nの良い画像を取得することができる反面、チャージアップが起りやすくなる。一方、積算方式は、1画素当たりのビーム滞在時間は短く、スロースキャンと比較してチャージアップは起りにくいが、高分解能観察においては積算途中での試料のドリフトの影響を受けやすくなるという欠点がある。そこで、最近ではこれら二つのスキャン方式を組み合わせ、走査ラインごとに積算を行うライン積算方式が多くのFE-SEMで採用されており、次節以降に示すSEM像もすべてこの方式で観察したものである。

3. リターディング機構によるメソポーラスシリカの細孔配列観察⁴⁾

ナノ多孔質材料に対して低加速電圧観察が効果的であることは前項で述べたが、低加速電圧領域でレンズ収差を低減するためのひとつの手段としてリターディング機構（呼称は各メーカーにより異なる）が開発され、特にセミインレンズFE-SEMへの搭載が進んでいる。本節では、メソポーラスシリカSBA-15の細孔構造観察を通じて、リターディング法の優位性を示すこととする。セミインレンズSEMは、インレンズSEMと比較して分解能の点では若干劣るものの、リターディング機構により低

加速電圧での観察ではほぼ同等の分解能を実現することが可能となっている。リターディング機構は図3に示すように試料に負電圧（リターディング電圧） V_r を印加し、ある加速電圧 V_{acc} で加速された電子を試料に到達する直前に減速させ、所望のエネルギー V_i ($V_i = V_{acc} - V_r$)の照射電子ビームを得るものである。したがってレンズを通過する際の電子のエネルギーは試料に入射するときのそれよりも大きいためレンズ収差が小さく、リターディングを行わないときに比べて細い電子ビームが得られる^{7,8)}。図4はメソポーラスシリカSBA-15粒子の観察例で、粉体の切断面を加速電圧0.5kVでリターディング無/有の条件で同一視野で比較したものである。リターディング有(b)の条件で観察した像はリターディング無(a)で観察したものに比べて分解能とコントラストの顕著な向上が認められ、粒子切断面におけるヘキサゴナル細孔配列が鮮明に観察されている。またSBA-15のc軸に垂直な表面では、メソ孔がループ上につながった構造(U字型細孔)が存在することが知られている²⁾が、図5の観察例からエージングによりループ構造が変化

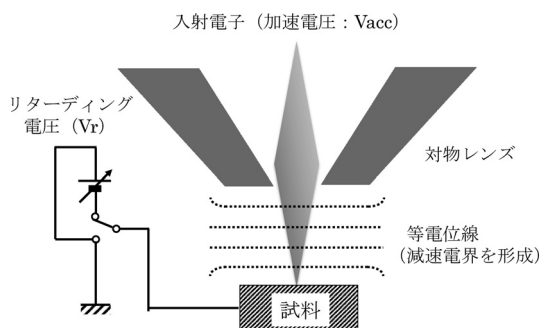


図3 リターディング機構の原理

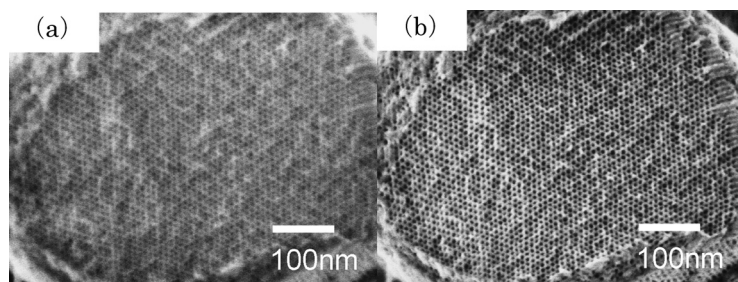


図4 メソポーラスシリカSBA-15粒子切断面の二次電子像（加速電圧：0.5kV）
(a) リターディング無、(b) リターディング有

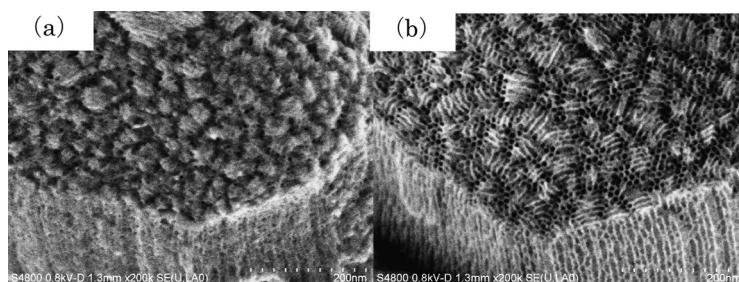


図5 SBA-15 粒子表面の U 字型細孔の観察例 (加速電圧 0.8 kV, リターディング有)
(a) エージングなし, (b) 130℃で 3h エージング

していることが明瞭に把握できる。エージング無の粒子の表面像 (a) ではほとんどの細孔がループ上につながっているが, 130℃でエージングしたもの (b) ではループ状の細孔が開きオープンポアが形成されていることがわかる。エージング無の SBA-15 は, 焼成後であっても電子線照射に対して非常に弱く, 加速電圧を高くすると観察中に構造が壊れてしまうため, 高分解能と低ダメージを両立することができるリターディング機構を用いた観察の有用性が最もよく現れる試料である。

4. BIB 加工装置によるナノ多孔体の断面作製とその内部構造の観察

ナノ多孔体の評価において, 表面に加えて内部構造の観察が可能となれば試料の情報量は大幅に増大する。試料の内部構造を観察するにはできるだけ平坦な断面を得る必要がある。主な断面剖出法として次の 3 つが挙げられる。

① 割断法

簡便であるが, 狙った部位の平滑な断面を得るのが難しい。

② FIB (Focused Ion Beam) 法

狙った部位のピンポイントの断面剖出が可能, 加工範囲はやや狭く (<数 10 μm), 装置は高価である。直径数 nm の Ga イオンビーム (10~30 keV) を用いて加工するため試料表面にダメージ層が形成される場合がある。SEM 観察においては, このダメージ層により構造観察が困難になる可能性がある。

③ BIB (Broad Ion Beam)

直径数 100 μm の Ar イオンビームを試料に照射し, 広範囲 (~数 100 μm) の平滑な断面が

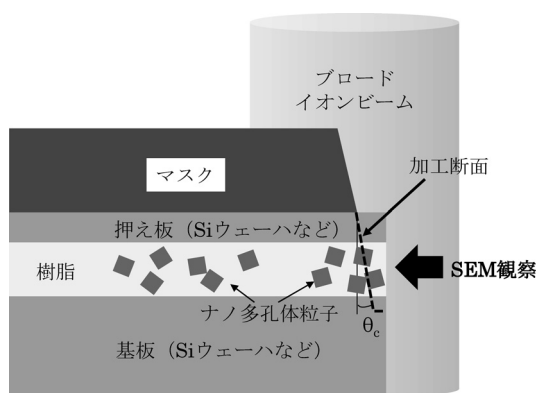


図6 ブロードイオンビーム (BIB) による断面形成の原理

得られ, ダメージも比較的少ない。(詳細な加工方法は後述, 日立ハイテクノロジーズ社製イオンミリング装置 E-3500 を使用)

これらの中で③ BIB 法をナノ多孔体の構造観察へ応用した例はまだ少ないが, 数 100 μm にわたる広い領域で平滑な断面が得られるため今後の利用拡大が期待される。ここでは BIB 装置の原理およびメソポーラスシリカ粒子の内部構造観察への応用例⁴⁾を紹介する。

BIB 加工装置は図 6 に示すように, 試料を樹脂などで包埋したのち加工目的部位以外をマスクで覆い, ブロード Ar イオンビームを照射して平坦な断面を形成するものである。なお, 加工断面は垂直面に対して θ_c だけわずかに傾くが, 通常 $\theta_c < 5$ 度である。イオンビーム径は約 400 μm , 試料は加工中に加工断面と平行に $\pm 25^\circ$ スイング動作をする。

この方法で平滑な断面を得るためのポイントは, マスクと試料の密着を良くすること, マスクからの

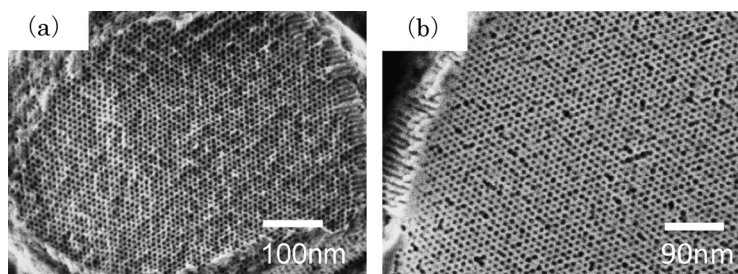


図7 SBA-15 の断面観察の比較
(a) 割断面, (b) BIB 加工断面

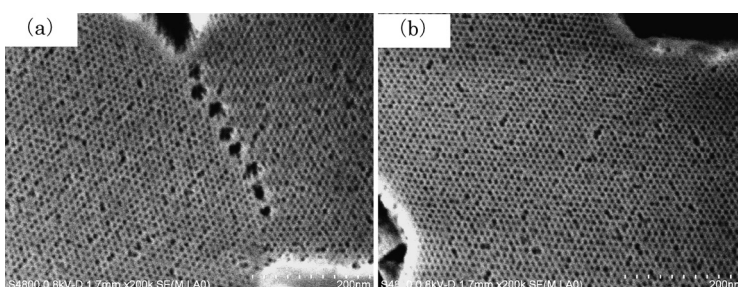


図8 SBA-15 粒子の粒界における細孔の連続性
(a) 粒界に大きなメソ孔が存在, (b) 粒子をまたいで規則性が連続

試料の突出距離を $50\mu\text{m}$ 程度とすることである。このため試料はシリコンウェーハなどで挟み込んで樹脂包埋し加工面はあらかじめサンドペーパーなどで研磨してから BIB 加工を行うのが一般的である。またナノ多孔体観察において包埋用樹脂は観察中のアウトガスや電子ビームダメージがなくチャージアップの少ないものが望ましく、熱硬化性樹脂、導電性高分子、シアノアクリル樹脂などが用いられる。

図7にメソポーラスシリカ SBA-15 粒子の内部構造を観察する目的で、割断により割出した断面と BIB 加工断面を比較観察した例を示す。前者ではメソポーラスシリカ本来の細孔構造に割断の際に生じた凹凸によるコントラストが重畳されているが、後者ではそうしたアーティファクトは観察されず細孔配列を明瞭に把握できる。また、図8は二つの一次粒子の粒界部分の観察例であるが、細孔の規則的配列が粒子をまたがって連続している場合もあるものの、多くは細孔の不整合により大きなメソポアが形成されていることがわかる。

以上より、ここで述べてきた BIB 加工による断

面形成は、粒子内における欠陥や粒界における細孔接続性のキャラクター化に有効であることを示している。

5. 低加速反射電子像による Pt 導入メソポーラスシリカ表/断面の Pt 分布の観察⁵⁾

SEM の二次電子像 (SE 像) は主として試料の凹凸によるコントラストを与えるが、反射電子像 (BSE 像) は組成コントラストを可視化できるため、金属ナノ粒子を担持したナノ多孔体におけるナノ粒子の分散状態などを観察するための手段として期待できる。

密度の小さいナノ多孔体の構造と金属粒子の分布状態を同時に観察するには、第2節で述べたように試料内部での電子散乱を最小にするため低加速電圧で観察を行う必要がある。しかし一般的な反射電子検出器はその構造的な制約から低加速領域で感度が低下するため、従来は高加速電圧 (3~25 kV) 観察に頼らざるを得なかった。最近のインレンズまたはセミインレンズを備えた FE-SEM では図9に示すように試料と検出器の間にエネルギーフィルタを備

え、二次電子検出を抑制して反射電子情報を得る機構が搭載されているものがあり、低加速電圧領域 (< 3 kV) で高感度の反射電子像が容易に得られるようになった。

図9において、低加速電子ビームが試料を照射すると表面で発生した二次電子は対物レンズ磁場内を小さな半径で回転しながら上昇するが (図中回転の記述は省略)、反射電子は保有エネルギーが高いため比較的大きな回転半径で磁場内を進む。この反射電子軌道上に制御電極を配置して衝突させるとそこで反射電子情報を持った二次電子が放出される。制御電極が正電位のときは反射電子由来の二次電子は

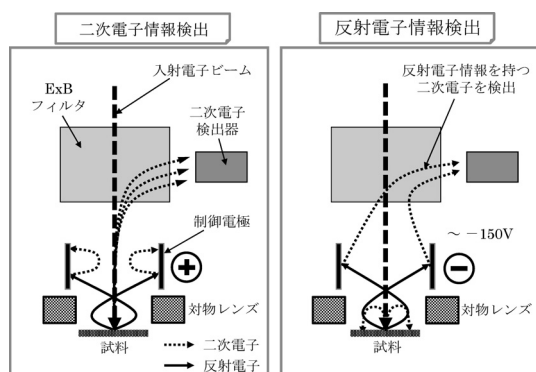


図9 エネルギーフィルタの構成と二次電子／反射電子信号検出の原理

引き戻されて検出されず、試料表面で発生した二次電子が検出器に到達し二次電子情報が得られる。一方、制御電極を負にすると試料表面で発生した二次電子は追い返されて検出器に到達できず、制御電極で発生した反射電子由来の二次電子が二次電子検出器に到達し低加速反射電子像が得られる。

図10 (a) は加速電圧 1.2 kV で取得した Pt 導入メソポーラスシリカ SBA-15 表面の反射電子像で、ポア中に散在する直径数 nm の Pt 粒子 (白く光っている粒子) の分散状態が良く観察されている。この像からは SBA-15 表面に白金粒子が多く付着している様に見えるが、加速電圧を 0.6 kV まで下げると (b) の像のように Pt 粒子はほとんど見られなくなる。電子ビーム散乱径から白金粒子は最表面ではなくある程度 (10 nm 程度) 内部に存在するものと推測され、加速電圧が大きくなるとより内部の情報をもった反射電子が検出器まで到達するようになったと考えられる。(c) および (d) は同じ試料の BIB 加工による断面像で、粒子内部におけるメソポアの配列と Pt の分散状態が明瞭に把握できる。SBA-15 のシリンドー細孔方向に平行な断面 (c) では、Pt ナノ粒子がいくつかのメソ細孔に集中し、すぐ隣の細孔には Pt 粒子が存在しない場合があることが観察されている。また、SBA-15 のシリンドー細孔方向に対して垂直の断面 (d) において、

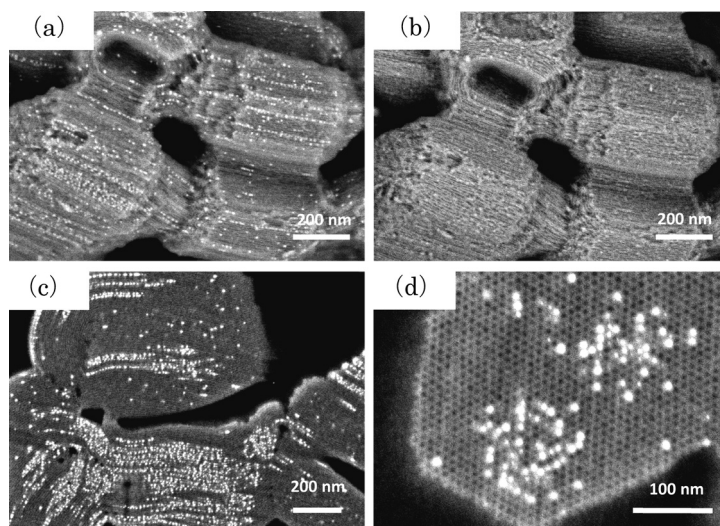


図10 Pt 導入メソポーラスシリカの表面／断面の低加速反射電子像

- (a) 加速電圧 1.2 kV, (b) 加速電圧 0.6 kV, (c) BIB 加工によるシリンドー細孔に対して平行な断面像, (d) シリンドー細孔に対して垂直方向の断面像

Pt ナノ粒子はSBA-15 粒子の中心付近に多く存在する様子も観察された。通常、反射電子法ではこのような高分解観察は困難であるとされてきたが、加速電圧を1 kV 程度に抑えることにより、SBA-15 の細孔構造と白金ナノ粒子を同時に観察することが可能となった。

おわりに

最近のFE-SEM の新機能や観察技術原理とそれらを用いたメソポーラスシリカの構造観察例を紹介した。ナノ多孔体の細孔構造直接観察における低加速電圧FE-SEM の有用性を示してきたが、もちろんメソポーラスシリカ以外にも幅広い材料に対して適用可能である。最表面構造観察を低損傷・高分解能で迅速に行うことがFE-SEM の得意とするところであり、試料の種類、形状、観察目的などにあわせてTEM や他のキャラクタリゼーション手法と使い分けるあるいは組み合わせることが重要である。FE-SEM のこの分野における益々の利用拡大を期待したい。

謝 辞

本稿をまとめるにあたり、多大なるご協力をいただいた日立ハイテクノロジー社グローバルアプリケーションセンタの皆様、(独)産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門の山田満彦博士、井川信彰博士(現・旭硝子(株)所属)に感謝申し上げます。

文 献

- 1) H. Miyata and K. Kuroda, *Adv. Mater.*, **11**, 857 (1999).
- 2) S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, S. H. Joo, R. Ryoo O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2182 (2003).
- 3) H. Tüysüz, C. W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt and F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11510 (2008).
- 4) A. Endo, M. Yamada, S. Kataoka, T. Sano, Y. Inagi and A. Miyaki, *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects*, **357**, 11 (2010).
- 5) N. Ikawa, M. Yamada, A. Miyaki, and A. Endo, *Chem. Commun.*, **46**, 4342 (2010).
- 6) D. C. Joy, An introduction to Monte Carlo simulations, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93*, Volume 1, 23 (1988).
- 7) M. Lenc and I. Müllerová, *Ultramicroscopy* **45**, 159 (1992).
- 8) I. Müllerová, *SCANNING*, **23**, 379 (2001).

Recent progress on the FE-SEM technology for the characterization of nanoporous materials

Akira Endo

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Recent progress on scanning electron microscope (SEM) technology has enabled us to observe the porous structure of nanoporous materials in a nanometer scale. The most commonly used method for the direct structural observation of nanoporous materials employs a high-resolution transmission electron microscopy (TEM). However, the TEM images correspond to the projected structures of the specimen because the electrons are accelerated at a high voltage of generally more than 100 kV. In addition, certain pre-treatment processes that may damage the structure of the specimen, such as the use of a focused ion beam (FIB), or ion thinning with Ar ions, are necessary prior to the TEM observation. In contrast, an SEM has advantages over a TEM in terms of ease of sample preparation and the observation of top-surface images with a lower electron acceleration voltage. We can also expect to use SEM to investigate internal porous structures with a cross-section fabrication technique. Very recently, we proposed an HR-SEM observation technique of internal mesostructure in mesoporous silica in combination with a broad ion beam (BIB) method. This paper reports recent results for the direct imaging of the surface and internal structure of mesoporous silica materials using a low acceleration voltage FE-SEM and recently developed techniques.

Key words: FE-SEM, low acceleration voltage, nanoporous materials, broad ion beam method

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 ゼオゼオ 》

アンモニア昇温脱離研究の流れ

丹羽 幹

鳥取大名誉教授, 愛知工業大客員教授, 名古屋産業科学研究所上席研究員

1. はじめに

里川編集委員長からゼオライト研究のことについて、若い人の参考になるようなことを書くようにということでしたので、思いつくまま書いてみたいと思います。これまでもたくさん発表してきましたが、私のゼオライト触媒に関する研究は大別して二つあり、一つはシリカの化学蒸着による細孔入口径精密制御、もう一つはアンモニアの昇温脱離法によるゼオライト酸性質の測定、この二つです。昨年発刊した我々の著作¹⁾では、これに金属担持機能を加え、ゼオライトの三つの重要な触媒機能と位置付けています。ゼオライト誌には、これまですでにこれらに関するいくつかの解説を書いておりますので、その内容についてはそれらをご参考いただくこととし、ここでは、その中でも最近もっとも詳しく研究したアンモニアの TPD 測定とゼオライトの酸性質に関する研究のこれまでの流れを振り返り、研究のあるべき姿、失敗談、また展望など、書き残しておこうと思います。

2. なぜアンモニア TPD なのか

もともとこの研究は、私が率先して始めたのではなく、名古屋大学の村上研究室において、服部忠先生、伊藤浩文博士がメタノールの転化反応を研究する過程で酸性質の測定を手掛けたのが始まりです。実験の一部はフィリピンからの留学生 Dr. Carmela Hidalgo が担当し、私は最後のまとめるところを担当しました。この酸性質測定の論文²⁾は、私のすべての論文中 Citation の最も高いものとなっています。中身については一部正しくないところがありますが、Y, ZSM-5, それにモルデナイトと代表的なゼ

オライトの TPD ができていますので、便利がよいらしく、よく引用されています。

ところがその後、触媒学会の参照触媒委員会がゼオライト酸性質のためのアンモニア TPD 測定の標準化というプロジェクトを立ち上げ、私があるまとめ役として指名されました。これが最も重要なきっかけとなり、長い間このテーマに取り組むことになりました。

3. 参照触媒の取り組み

ご存じだと思いますが、参照触媒というのは大変にユニークな取り組みで、日本の触媒学会が世界に誇るものの一つです。もともとは試料を配布しているだけでもいいのですが、ときどき基本的なテーマで共同研究を行い、おもに若い人を中心にして、大学・会社の別なく、広く実験結果や意見をあつめ、研究レベルの向上に役買ってきました。このアンモニア TPD 酸性質測定も面白いテーマで、大勢の人が協力してくれました。

もともとの目的は酸量と酸強度の測定で、10 グループぐらいの研究室がこれを行い、私に報告してきました。脱離アンモニアの面積から酸量を、脱離温度から酸強度を測定しようということでやりました。報告された値をみてすぐに気付いたのは、脱離温度の測定値に非常に大きなばらつきがあることでした。温度の測定に 100℃ 以上の誤差が出るわけがありませんので、よく見ましたところ、これは W (サンプル量)/ F (流速) に依存することがわかりました。参照触媒の研究では、詳しい実験条件を設定していませんでしたので、各自が自分流で測定したため、自然に W/F に大きな差が生まれ、これが理由で温度の違いが明白となりました。図 1 からわかりますが、 W/F は 1000 倍もの差がありますが、もしも一つの研究室でこれを追求しようとしめると、

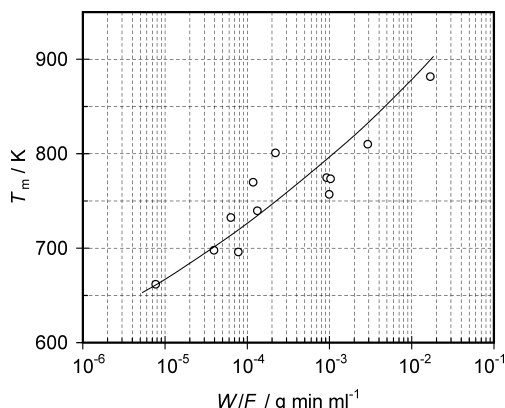


図1 脱離温度 (T_m) の W/F 依存性³⁾

せいぜい10倍程度の差しかつけられないかもしれませんが。その場合温度のずれが明確となったのかどうか疑問で、誤差で片づけられたかもしれません。そういう点からすると、この共同研究というやり方は優れた方法だといってもよいでしょう。

また同時に低温の脱離ピークが酸性質を直接示すものでないこともわかりました。これも W/F 依存性からわかることですが、ある会社の方が、夕方実験をはじめ午後5時になったので実験を中断し、翌日朝午前9時になって昇温を開始したところ、低温の I -peak がなくなってしまったという発見をされたことが大きなヒントとなっています。

4. 学会発表と論文の制作

上の内容は、私が代表となって第二回ゼオライト研究発表会(京都)で発表しました。この発表は大勢の人の注目を集め、議論が非常に活発に行われたため、たまたま最後の発表であとがないという理由で、持ち時間の倍ぐらいの発表をしました。こういう厳しい議論というのは、人を非常にやる気にさせるもので、今から思ってもありがたかったと思います。脱離温度が条件で変わるというのはわかったのだが、それじゃどうするのだ、という質問が当然出ます。酸量が変われば、これに伴い温度も変わることになるので、どうやったら酸強度がわかるのか、という質問もまた当然のもので、困ったというのが率直なところ。ある人からエントロピーのことを聞かれましたが、当時はそこまでわからなかった。しかし実はこれが非常に重要な物理化学的コメントで、ちょっと聞いただけでここまでわかる

というのは、本当に偉い人です。

これに関する論文は岩本先生、瀬川先生と共著で出すこととなりました。これが Bulletin に出ている珍しい共著の論文³⁾ですが、実は最初は J. Catal. に投稿し、落ちたのです。アンモニアの TPD に関する論文は、アメリカに敵(かたき)のような先生がおり、なんでも全部落としてしまうので通るわけがなかった。ただしその頃、雨宮先生がたまたま名古屋に来られて、「私が通してもよいと言ったのに」と言われたのを聞いています。意見にばらつきがあったのですが、一度だめだったからといってがっかりしては体がいくつあっても足りません。

この段階というのは、問題点がわかっただけで結論には至らないという中途半端な状態です。その中で、一つ興味深いエピソードがあります。これは、1988年の Calgary で開催された第9回国際触媒会議での発表⁴⁾です。この時私は脱アルミモルデナイトによるメタノール転化反応のポスターを発表しました。適当に脱アルミすると触媒の長寿命化が可能となるというものです。そのとき TPD も測定されており、脱アルミによって酸量が減少するとともに、酸強度も低下すると結論した。TPD の脱離温度は脱アルミによって徐々に低温にシフトするので、これをもって酸強度が低下したと述べたわけです。ところが発表を見に来た日系のアメリカ人女性が、英語ですが、この結論は間違いだという。脱アルミすると組成がシリカリッチになるのだから、酸強度は強くなるに決まっているというわけです。背景に酸強度はシリカアルミナ比に依存するという当時の常識があったのですが、この質問にもこまってしまった。これに関する正確な理解は、そのあとしばらく経ってようやくわかりました。強くなるというのも弱くなるというのも両方とも間違い、正しくは、酸強度は変わらないのです。しかし、こういう質問を受けて立ち往生というのもその後の進歩の大きな糧になることであり、甘んじて受けるべきでしょう。

5. 理論の構築および酸強度測定

上のようなことをいつまでやっても全く進歩がありませんが、これはアンモニア吸着平衡の理論式提出、および式の微分による新しい方法の提案によってようやく克服されました。この段階では、澤

正彦博士の貢献がまことに大きい。提出した理論式に関する研究は簡単に認められ、Zeolite 誌⁵⁾に出ました。実験的にはアンモニア吸着熱測定との照合によりその有用性も確かめられました。この重要な Break-through は数学によってなされたものです。とかく数学の苦手な人が多いというのが化学の世界の特徴ですが、そんなこと自慢にもならない。ときどき、数式にまじめに取り組むべきです（文章末のかこみに、そのときの微分の問題をつけました）。

しばらくして転勤となり、鳥取大に移りましたが、そこでこの理論式の最も重要な内容であるエントロピー変化の一定という原則がきちんと理解されました。このころから現在の鳥取大・片田教授との共同研究ですが、私も講義で熱力学を担当することになり、少しは熱力学に慣れを感じるようになりました。また、片田先生は数学的な考察が得意で、今のような研究方法になっていきました。これらのことは 1995 年⁶⁾と 97 年⁷⁾の J. Phys. Chem. に掲載されています。どういうわけだかこのときだけは、論文が落ちなかった。例の敵のような先生が、この分野を見限ったらしい。

1996 年の第 12 回ゼオライト研究発表会では、これらの顛末を特別講演で話しました。私には、一応完成したとの自負がありました。座長は難波先生で、何か面白い副題をつけたらいいといわれるので、つけたタイトルが、「間違いだらけのアンモニア TPD」というもので、これは受けました。何が一番いいかったかということ、酸強度を温度で代用するというのは間違いというものです。これを口が酸っぱくなるほど言ってきましたが、いまだに、よくわからない人がいるのではないのでしょうか。

6. IR 同時測定への展開

私の場合には、触媒の研究ということがもともと研究目的にあり、ゼオライトについてもその触媒作用が研究の中心にあります。したがって、酸性質を測定すればいいというのではなく、その結果を触媒作用の理解につなげる、あるいはそれをネタにして新しい触媒の開発がおこなわれるかどうか、ポイントでした。この研究姿勢が良いか悪いかは別にして、そういう生き方をしたいと常々おもってきました。アンモニアの TPD も同じで、酸性質測定の結果は、必ず触媒活性に関連づける努力をしてきた。

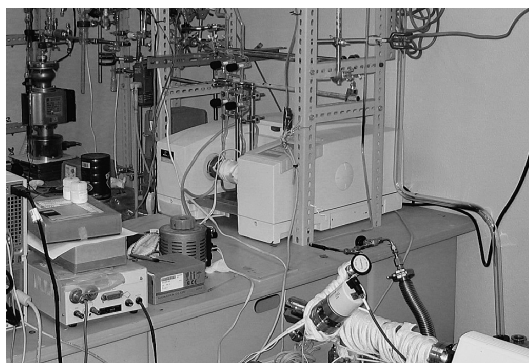


図2 IRMS-TPD 実験装置

これまでの説明でえられた結論を、そういう観点でながめてみると、うまくいくこともあったが、全くダメなこともあり、どうもこれでは役に立たないとおもうことがしばしばだった。

そういう中でまた新しい測定を試みたのが IR の同時測定、いわゆる IRMS-TPD 測定です。はじめ V/Ti 酸化物触媒でやったあまりきれいでないデータを、みずから化学会で発表しました。また β ゼオライトの結果は触媒討論会で、再度自分で発表しました。これは面白くなりそうだという感覚が、初めからありました。この研究では装置の手作りという段階が重要です。最近、お金持ちの研究室が多くなり、市販のきれいな装置がずらりと並んでいることがあります。私の場合、こういうものとはあまり縁がありませんでした。自作の装置の良いところもありますので、皆さんにもぜひお勧めしたい。この実験装置の 1 号機の写真を図 2 に示しました。手前が MS、少し向こうに IR があり、全体が真空ラインで作られています。MS の排気系が十分に作動していることが実験装置のポイントです。

IRMS-TPD 測定は、最初、Bronsted 酸あるいは Lewis 酸の識別が目的で始めたものでした。ところが、ゼオライトでやってみるとほとんどが Bronsted 酸点で、その分布が中心となる研究が展開されました。このときはじめて、Molecule のレベルで酸性質の研究が行われるようになったことができます。モルデナイト⁸⁾、Y ゼオライト、USY と続き、詳しい Bronsted 酸点の解析が可能となりました。

7. DMol³の利用

以上のような展開がまとめられたのか、2006年に科学研究費基盤Aを頂きました。その時に投資したのが理論計算ソフトです。私は以前から、理論計算に興味がありました。とくにヨーロッパの学会では、スペクトルと計算が交互に出てくるような発表があり、その質の高さに感心してきました。そこで、その気になって試みたのですが、最初はソフトが動くかどうか心配でした。これがいつの間にか活発に動くようになるのですが、これはひとえに、鈴木克生博士の大活躍によるものです。また、その時には外国の研究者にグループに加わってもらいました。これが、Dr. German Sastreで、Valenciaのゼオライトの分野の大家、A. Corma先生の推薦によるものです。われわれが理論計算をするというと、信用しない人がいるとおもい、専門家に見てもらうことにしたのです。このGermanの協力も大きかった。そして、IRMS-TPDとDMol³の併用による酸性質に関する研究という、まことに興味深い研究方法が立ち上がりました⁹⁾。基本はアンモニアのTPD実験で、IRの併用によってBronsted酸点の構造を確認しながら量と強度の測定が実行されます。このようにして得られた分子レベルでの測定について、理論計算による確認あるいは推測が行われます。全く異なる三方向からのアプローチで、非常に信頼性の高い情報が得られるはずで、これが現在行われている研究手法となります。

8. おわりに

こうして振り返ってみますと、一つの研究に大変に大勢の人が関与し、協力してくれたことがよくわかります。中心にいた私は幸せな研究生活を送ったと言えます。この研究が今後どのように発展していくか、大いに楽しみなどころがあります。今のところ、他の方からの報告はありませんが、近い将来、似た発表があるものと予想されます。もともとゼオライトに対象を限定しているものではありません。酸化物触媒への応用は直近の課題でしょう。まったく違う研究対象を他の方と共同研究すると面白いかもしれません。機器の進歩による高感度化、計算速度の高速化などが行われると、さらに高精度の研究が可能となるはずで、世間から評価が得られるかどうか、本当のところはこれからだと思います。

す。

(この原稿は平成23年7月20日、東工大馬場研究室で行ったセミナーの内容をもとにし、再編集したものです。)

文 献

- 1) M. Niwa, N. Katada and K. Okumura, "Characterization and Design of Zeolite Catalysts", Springer, 2010.
- 2) C. V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa and Y. Murakami, *J. Catal.*, **85**, 362 (1984).
- 3) M. Niwa, M. Iwamoto and K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3735 (1986).
- 4) M. Niwa, M. Sawa and Y. Murakami, Proc. 9th Intern. Congr. on Catalysis, 380 (1988).
- 5) M. Sawa, M. Niwa and Y. Murakami, *Zeolites*, **10**, 307 (1990).
- 6) M. Niwa, N. Katada, M. Sawa and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8812 (1995).
- 7) N. Katada, H. Igi, J. H. Kim and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5969 (1997).
- 8) M. Niwa, K. Suzuki, N. Katada, T. Kanougi and T. Ato-guchi, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 18749 (2005).
- 9) K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada and M. Niwa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 5980 (2007).

アンモニア TPD 理論式と数学的展開。時間があれば、やってみてください。

$$C_g = \frac{\beta A_0 W}{F} \frac{d\theta}{dT} = \frac{\theta}{(1-\theta)} \frac{P^0}{RT} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

脱離ピーク温度 (T_m) を調べるためには、 C_g (気相アンモニア濃度) の温度 (T) に関する次の微分が必要です。

$$dC_g/dt=0$$

ここで、 β は昇温速度 dT/dt , A_0 , W , F はそれぞれ酸量 (mol kg^{-1}), サンプル量 (kg), キャリヤーガス流速 (m^3s^{-1})。 θ , ΔH , ΔS はアンモニアの被覆率, アンモニア脱離のエンタルピー変化, エントロピー変化です。なお θ は温度があがるに従い、徐々に減少します。

IMMS2013 の日本開催に向けて

IMMS2013 組織委員長 稲垣伸二

1. はじめに

1990 年に早大の黒田一幸先生らが、1992 年にモービル R & D の研究グループが、それぞれ独立に規則構造型メソポーラス物質の合成を報告し、これをきっかけにメソポーラス物質の研究は世界中に拡がり一つの研究分野を形成するに至った。メソポーラス物質に関する論文数は年々増加傾向にあり、2010 年には 3,500 報を超えた (図 1)。これはカーボンナノチューブの論文数を超えるものであり、メソポーラス物質に関わる研究者数が着実に増えてきたことを示す。

このような背景のもと、1998 年にメソポーラス物質の国際組織 IMMA (International Mesoporous Materials Association) が発足し、IMMA の公式な国際会議である IMMS (International Mesoporous Materials Symposium) が同年にボルチモア (米国) で開催された。その後、ケベック (カナダ、2000 年)、済州島 (韓国、2002 年)、ケープタウン (南アフリカ、2004 年)、上海 (中国、2006 年)、ナムール (ベルギー、2008 年)、ソレント (イタリア、2010 年) で開催され、そして次の第 8 回 IMMS は 2013 年に日本で開催することが決まった。黒田先生のパイオニア的な仕事やその後の日本人研究者の貢献を考えると、第 8 回での日本開催は遅すぎた感があるが、これは単に日本から開催地としての立候補をしてこなかったためである。IMMS2013 の開催地として、日本とカナダの 2 カ国が立候補したが、IMMA Council メンバーの投票の結果、圧倒的多数で日本が選ばれたことは、日本開催への期待感の表れと思われる。なお、前回のソレント以降、IMMS の開催は 2 年ごとから 3 年ごとに変更された。

2. IMMS2013 について

IMMS2013 は、2013 年 5 月 20~24 日の日程で、兵庫県の淡路島にある淡路夢舞台国際会議場で開催される (図 2)。本国際会議場は、自然豊かな環境

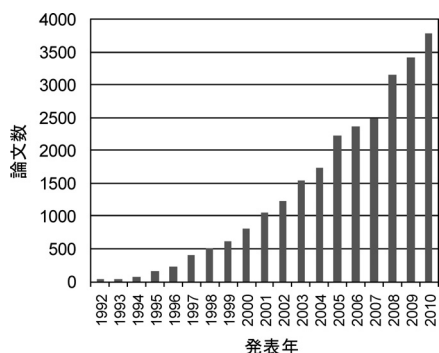


図 1 メソポーラス物質に関する論文数の推移
Keyword "mesoporous"

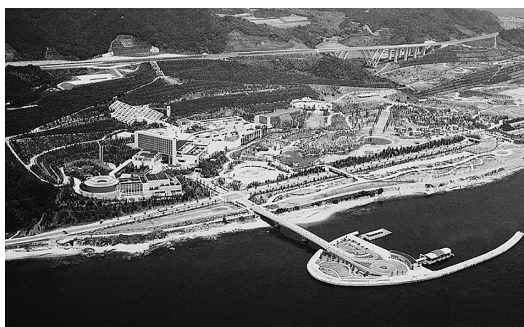


図 2 淡路夢舞台国際会議場

の中に、最新鋭の会議設備、ホテル、レストランに加え、会議の合間に疲れを癒す遊び空間がちりばめられたリゾート地となっており、会議に集中して過ごすのに適した場所として選択した。表 1 には、IMMS2013 の組織委員会を示した。名誉委員長には、2006~2010 年に IMMA の President を務められた黒田先生に就いて頂いた。発表は、Plenary (50 min), Keynote (30 min), Oral (20 min), そして Poster から成り、過去の IMMS を踏襲し一会場ですべての発表を行う。参加者数は 400 名以上を見込む。IMMS には、この分野の世界の第一線の研究者が集まり、最新成果の紹介と活発な議論が行われる。最近の研究の動向としては、メソポーラス物質

表1 IMMS2013 組織委員会

<i>Honorary Chairman:</i>	黒田一幸 (早大)
<i>Chairman:</i>	稲垣伸二 (豊田中研)
<i>Co-Chairman:</i>	山下弘巳 (阪大)
<i>Secretary General:</i>	木村辰雄 (産総研中部)
<i>Treasurer:</i>	吉武英昭 (横国大)
<i>Programs:</i>	小倉賢 (東大) マヘンドラ・カプール (太陽化学)
<i>Local Arrangement:</i>	野村淳子 (東工大) 森浩亮 (阪大)

の合成と構造に関する研究だけでなく、応用を強く指向した研究が増えていることが挙げられる。従来の触媒や吸着剤に加え、センサー、発光材、電極材、電解質、ガス貯蔵材、除放剤、DDS、太陽電池、人工光合成、人工酵素など非常に多岐に渡っている。IMMS2013は、これらの最新成果の発表の場となるとともに、今後のこの分野の方向性を示す重要な会議になると考える。

3. メソポーラス物質とゼオライト学会との関係

図3には、ゼオライト研究発表会での総発表件数に対するメソポーラス物質に関する発表件数の比率の推移を示した。黒田先生らとモービル R & D のグループの論文発表の直後の 1993 年から発表比率は年々増加し、2000 年には 25% を超え、その後はおおむね 25~35% の範囲で推移している。ゼオライト学会の中で、メソポーラス物質の研究が大きな柱の一つとなっていることを示す。また、ゼオライト学会が発行・主催する学会誌や講演会などでもメソポーラス物質に関する話題が頻繁に登場しており、多くの会員の関心を集めるところとなっている。IMMS の日本開催は、これら会員の国際舞台での発表と国際交流を促進するとともに、学生など若手研究の育成に大きく貢献するものと思われる。ゼオライト学会の会則には「本会は、天然および合成ゼオライト（ゼオライト類似の結晶性鉱物、モレキュラーシープなどを含む）に関する基礎研究および利用技術の一層の発展を図るため、その研究開発に携わるものが一堂に集まり、情報や意見の交換を通じて相互に交流する機会を作ることを目的とする」とある。ゼオライト学会の発足当初の会則には、研究対象がゼオライトに限定されていたが、時

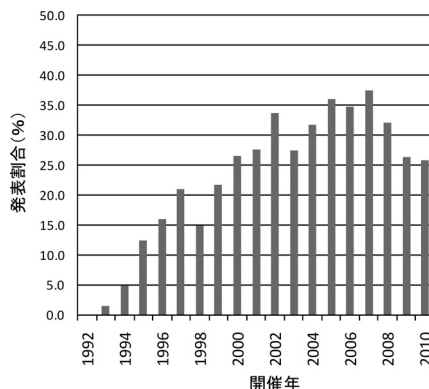


図3 ゼオライト研究発表会でのメソポーラス物質に関する発表割合

代の変遷とともに、類似の多孔性物質にもその範囲が拡張されてきた経緯がある。

ゼオライト学会（当時はゼオライト研究会）は、国際ゼオライト協会 (IZA) の公式な国際会議 IZC (International Zeolite Conference) の日本開催 (7th IZC, 1986 年) を機会に 1984 年に設立された。そして、財政面も含めた全面的なバックアップを行い、7th IZC を成功に導いた。また、1990 年からは、ゼオライト学会が独自で主催する国際会議 ZMPC (Zeolite and Microporous Crystals) を 3 年あるいは 4 年ごとに開催してきた。最近の ZMPC では、ゼオライトに関する研究発表に留まらず、メソポーラス物質に関する数多くの研究発表が行われるようになってきた。

4. おわりに

IMMS は、メソポーラス物質を主要テーマとするため、上記二つの国際会議と同列に扱うことはできないが、ゼオライト学会の大きな柱の一つにまで成長した研究テーマを扱う国際会議であり、ゼオライト学会の積極的な関与を期待したい。また、ゼオライト学会の個人および法人会員の皆様には、積極的な研究発表の申込みと学会参加および宣伝の場としての活用をお願いしたい。

IMMS2013 の日本開催が、ゼオライト学会と会員の皆様の発展に大きく貢献できるように、組織委員一同全力を尽くして参りますので、何卒ご協力を賜りたくお願い申し上げます。

「平成 23 年度 ゼオライトフォーラム」報告

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 上村佳大

本年度のゼオライトフォーラムは、6月24日（金）東京大学本郷キャンパス、工学部11号館講堂にて開催されました。本フォーラムは、昨年の7月に逝去されました豊橋技術科学大学名誉教授、本学会名誉会員であられた高石哲男先生の追悼の意を込めてテーマを「ゼオライト温故知新」とし、「ゼオライトをはじめとする多孔質材料の歴史に学び、新しい技術を開発」という趣旨の下、現在ご活躍中の4名の先生方にご講演頂きました。参加者は当初の予定を遥かに上回る100名以上に達しており、盛大な印象を受けました。また講演後の質疑応答では様々な視点から活発な議論が交わされ、ナノ空間材料に対する関心の高さが窺われました。

開会の辞は、東京大学工学系の大久保達也先生よりいただきました。最初のご講演は早稲田大学理工学術院の山崎淳司先生より「ゼオライトの結晶構造研究の流れ—特に天然ゼオライトの(Si, Al)分布と結晶学的性質の相関について—」という題目で、天然ゼオライトの基礎、骨格構造の分類、天然ゼオライトにおけるこれからの課題について、ゼオライト合成研究の歴史も踏まえながら説明いただきました。また、高石先生によって提唱されました Connectivity-configuration Matrices (CCM) 法を用いたゼオライト骨格中の(Si, Al)分配の決定と物性の相関についても紹介いただきました。

2番目のご講演は信州大学エキゾチックナノカーボン研究拠点の金子克美先生より「ナノ細孔系における構造的物理吸着研究の流れ」という題目で、ナノ細孔空間での分子吸着・濃縮における基本概念、そしてナノ細孔空間が分子系に対して示すさまざまな分子機能（高圧効果、低温効果、濃縮貯蔵効果及び量子分子ふるい効果）について説明いただきました。また、固体構成原子の全てが表面に存在する「表面固体」、ここでは単層カーボンナノチューブ（Single-Wall Carbon Nanotube; SWCNT）を例に、表面固体のナノメートルスケールの分子環境鋭敏性についても紹介いただきました。表面固体の特性評

価に関しては今後も研究展開が期待されている分野であり、著者自身も大変興味深く聞かせていただきました。

2件のご講演の後、コーヒープレイクを挟み、3番目のご講演はBASFジャパンの竹中憲彦先生より「PCP/MOFの実用化に向けて」という題目で、活性炭やゼオライトよりも高比表面積、大細孔容積を示し、理論上ゲスト分子のアクセス不可能な空間（デッドスペース）をもたない金属-有機構造体（Metal-Organic Frameworks; MOF）の合成、特性、そして最先端の応用例まで幅広く紹介いただきました。特にMOFは水素貯蔵材料としての実用化が期待されており、BASFの実用化に向けた取り組みや、実用化に際しての今後の検討課題などにつ



講師の先生方（写真左上：山崎先生，右上：金子先生，左下：竹中先生，右下：赤間先生）



講演会場の様子（写真左）、懇親会の様子、写真中央は高石先生のご令弟、高石昭吾様（写真右）

いて説明いただきました。

最後のご講演は日産自動車株式会社総合研究所先端材料研究所の赤間弘先生より「自動車触媒におけるゼオライト～現在・過去……～」という題目で、これまでの日産自動車における Cu-ゼオライト系リーノ NO_x 触媒研究開発の紹介と、代表的な自動車触媒である吸着型三元触媒、ディーゼル酸化触媒、尿素-SCR 触媒におけるゼオライト活用の現状と今後の展開についてさまざまな事例を踏まえなが

ら解説いただきました。

講演終了後は東京大学構内の松本楼にて懇親会が行われ、高石先生の教え子である板橋慶治さんによる献杯のご発声の後、さらに活発な議論と意見交換が行われました。また、懇親会では高石先生のご令弟、高石昭吾様にもご参加いただき、高石先生との思い出を語っていただきました。最後に、ご講演いただきました講師の先生方に心より感謝申し上げます。

5th International Federation of European Zeolite Associations Conference (FEZA 2011) 参加報告

東京工業大学総合理工学研究科 吉岡 真人

2011年7月3日～7日の日程で標記学会がバレンシア（スペイン）の Valencia Conference Center にて開催されました。バレンシアは地中海に面し、学会会期中は雲ひとつない青空とじりじりと照りつける太陽に恵まれたこともあり、海岸で泳がれた方もいらっしまったのではないのでしょうか？

今回の FEZA 2011 では各国から多数の参加者を集め、盛大な学会となりました。2つの講演会場で 5th FEZA Prize for PhD work Lecture 1 件、Plenary Lecture 5 件、Keynote Lecture 7 件、Oral 72 件の各講演と Recent Research Report を含む Poster 発表 443 件が行われました。発表分野は合成・修飾や触媒を中心に分析・構造解析や吸着・分離、MOF などのハイブリッド材料と多岐にわたり、とりわけメソポーラスゼオライトをはじめとした、従来のゼオライトに対し拡散性を高めるアプローチを行った材料に関する発表が多い印象がありました。このような講演が多いことはよりパルキーな基質への応用やファインケミカルへの展開に関心が集まっていることの証左であるように筆者には感

じられました。各講演後の質疑応答では非常に活発な議論がなされ、そのために予定時間をおしてしまうこともしばしばとなりました。

ポスター発表は4日と6日の二日間で行われ、一日に200件を超えるポスターが立ち並びました。参加者も非常に多く、もともと会場が手狭であったこともあり、ポスターを見て回るのも困難なほどに盛況となりました。ここでも参加者による熱心な議論が各所で行われており2カ所のポスター会場は熱気あふれたものとなっていました。

筆者自身は参加しませんでした。5日には Masia Campo Anibal にて Informal Dinner が、6日には Palau de les Arts Reina Sofia にて Congress Dinner がそれぞれ行われ、料理とお酒を楽しみながら交流を深められたそうです。Informal Dinner では花火が上がったりと、かなり夜遅い時間まで盛り上がりを見せていたそうです。

本会翌日からはポストスクールも行われ、第一線で活躍される先生方に基礎的な内容から最近の研究までさまざまなトピックを解説いただき、学生を中心とした若い研究者たちが熱心に聞き入っていました。

今回の 6th FEZA はドイツのライプチヒにて 2014 年 9 月 7 日～10 日の会期で開催が予定されています。



佐野学会長も参加されました。



5th FEZA の会場。



A detailed map of the Kansai University 100th Anniversary Venue. The map shows the university's main campus (千里山キャンパス) and the 100th Anniversary Memorial Hall (100周年記念会館). Key locations include the main gate (正門), the main building (本館), the library (図書館), and the sports center (体育館). The venue is located near the Kintetsu Nishiku Station (近鉄西久保駅) and the Kintetsu Nishiku Station (近鉄西久保駅). The map also shows the surrounding area, including the Kintetsu Nishiku Station (近鉄西久保駅) and the Kintetsu Nishiku Station (近鉄西久保駅). A compass rose is located in the top left corner. A scale bar is located in the bottom right corner.

正門
関西大学
千里山キャンパス
関大前
フタバパウル
名神高速道路
北口
関大前駅
南口
会場
関西大学
100周年記念会館
関西大学
第一高等学校
関西大学
第一中学校
至北千里
至梅田
南口より徒歩5分

プログラム 第一日 12月1日(木) 午前の部			
A 会場		B 会場	C 会場
(9:00~)	(9:00~)	(9:00~)	(9:00~)
A1 Al 含有量の異なるゼオライトペータのスターミング耐性と酸性質の変化 (横国大院工) ○小松来太・稲垣怜史・窪田好浩	B1 ゼオライト P 中の Na および K クラスターの光学的・磁気的性質 (阪大理 ^A ・マレーシア工科大 ^B) ○中野岳仁 ^A ・森朝文也 ^A ・Gaya Prasad Hettiarachchi ^A ・西田憲史 ^A ・Pham Tan Thi ^A ・Mohd Nazlan Mohd Muhid ^B ・Halimatun Hamdan ^B ・野末泰夫 ^A	C1 電子線アシスト型触媒反応の可能性 (島根県産技セ) ○田島政弘	
A2 高磁場固体 NMR によるゼオライト酸点の構造解析 (旭化成 ^A ・旭化成ケミカルズ ^B) ○名雪三依 ^A ・橋本康博 ^A ・宮崎隆介 ^B ・赤岸賢治 ^B	B2 ニオブ酸ナノシート液晶の電場による配向と光反応 (東農工大院 BASE) ○南野佳宏・中戸晃之	C2 Ni-SBA-15 触媒を用いた CO ₂ の CO 変換特性 (国立環境研) ○魯 保旺・川本克也	
A3 固体 NMR による H 型モルデナイトの酸性質の観測 (産総研) ○小島奈津子・林 繁信	B3 有機鑄型法を用いた規則性メソポーラスカーボンの合成と構造制御 (阪大院基礎工) ○三留敬人・江頭靖幸・西山憲和	C3 メソポーラスシリカを触媒とする直接的アミド化反応 (岐大工) ○小村賢一・村瀬大介・中野 勇・緒額 守	
A4 赤外分光法による MWW 型ゼオライトの酸性質評価 (東工大資源研) ○松永祐一・横井俊之・今井裕之・辰巳 敬・野村淳子	B4 メソポーラスカーボンの調製と電気二重層キャパシタ特性 (関西大工) ○松井孝友・田中俊輔・三宅義和	C4 メソポーラスシリカ固定化 Pt 錯体における発光および光触媒活性の相関 (阪大院工) ○渡邊健太郎・森 浩亮・山下 弘巳	
休憩			

第一日 12月1日(木) 午前の部		
A 会場	B 会場	C 会場
<p>(10:30~)</p> <p>A5総 種結晶添加・有機構造規定剤無添加法ゼオライト合成の作業仮説とその検証 (東大院工) ○板橋慶治・上村佳大・下嶋敦・大久保達也</p> <p>A6 Beta 種結晶添加・有機構造規定剤無添加法によるMTW型ゼオライトの合成 (東大院工) ○上村佳大・伊與木健太・板橋慶治・下嶋敦・大久保達也</p> <p>A7 有機構造規定剤フリーでのゼオライト転換過程 (広大院工) ○板倉正也・本田昂太郎・井出裕介・定金正洋・佐野庸治</p> <p>A8 有機構造規定剤を用いないFAUゼオライト転換 (広大院工) ○矢鋪綾子・藤本あゆみ・本田昂太郎・板倉正也・井出裕介・定金正洋・佐野庸治</p>	<p>(10:30~)</p> <p>B5総 ゼオライト鋳型炭素の構造とエネルギー貯蔵材料としての応用 (東北大多元研) ○京谷隆・西原洋知</p> <p>B6 CVD法によるメソポーラスシリカの細孔内壁への均一炭素被覆 (東北大多元研) ○干川康人・込山拓・Castro Muniz Alberto・京谷隆</p> <p>B7 中空多孔性シリカを鋳型とする中空多孔性炭素の合成 (東工大院理工) ○望月道久・岡本昌樹</p> <p>B8 シリカナノ粒子を用いた二元系超格子構造の混合比依存性 (阪府大工^A・東大院工^B・物材機構^C・JSTとかがけ^D・早大先進理工^E・早大材研^F・阪府大ナノ科学材料セ^G) ○東岡進^A・黒田義之^B・山内悠輔^{C,D}・松井利之^A・黒田一幸^{E,F}・阪本康弘^G</p>	<p>(10:30~)</p> <p>C5 Pd/SiO₂@Ti 含有メソポーラスシリカコアシェール触媒によるone-pot酸化反応の高効率化 (阪大院工) ○岡田周祐・王生翔平・亀川孝・森浩亮・山下弘巳</p> <p>C6 酸化チタン粒子—シリカ多孔体複合光触媒による気相有機物の分解特性評価 (広大院工) ○阪井博行・窪田雄之・山口康介・福岡宏・犬丸啓</p> <p>C7 Ti 含有メソポーラスシリカナノ粒子の調製条件の検討と酸化触媒性能評価 (東工大資源研) ○横井俊之・Liu Tingting・野村淳子・辰巳敬</p> <p>C8 Ti-MCM-68触媒を用いたフェノール酸化における溶媒添加の影響 (横国大院工) ○坪井靖之・稲垣怜史・窪田好浩</p>

第一日 12月1日(木) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(13:00~)</p> <p>A9 有機構造規定剤フリーでのLEV型ゼオライトからの低密度相(CHA)へのゼオライト転換 (広大院工)○五刀郁浩・板倉正也・柴田翔平・井出裕介・定金正洋・佐野庸治</p> <p>A10 -LIT型ゼオライト及び-LIT型メタロシリケートの合成 (産総研)○長瀬多加子・池田拓史・日吉範人・阿部千枝・長谷川泰久・清住嘉道・花岡隆昌</p> <p>A11 ソルボサーマル合成で得られた-LIT型アルミノシリケートの結晶構造解析 (産総研)○池田卓史・長瀬多加子・阿部千枝・長谷川泰久・清住嘉道・花岡隆昌</p> <p>A12 FAU型ゼオライト合成における界面活性剤添加効果 (北大院工)○谷口太一・藤原沙緒梨・中坂佑太・多湖輝興</p>	<p>(13:00~)</p> <p>B9 ポリスチレン系ブロック高分子を鋳型に用いたメソポーラス有機シリカ薄膜の作製 (豊田中研・JST-CREST)○小田雅文・関純太郎・猪飼正道・谷孝夫・稲垣伸二</p> <p>B10 Preparation of mesoporous alumina films with various pore architectures (NIMS^A・Waseda Univ.^B・JST^C) Xiangfen Jiang^{A,B}・Nagy Labieb Kamal Torad^{A,B}・Yusuke Yamauchi^{A,B,C}</p> <p>B11 SAPO-34膜の合成と蒸気透過特性 (阪大院基礎工)○廣田雄一朗・渡部和生・江頭靖幸・西山憲和</p> <p>B12 高シリカCHA膜(MSM-1)の構造特性による浸透気化性能への影響と耐酸性 (三菱化学科学技術研究セ)○杉田美樹・藤田直子・宮城秀和・大島一典・林幹夫・武脇隆彦</p>	<p>(13:00~)</p> <p>C9 [Ti]-YNU-2ゼオライト触媒の調製過程におけるスチーミングの影響 (横大院工)○佐藤裕哉・佐々木麻希子・稲垣怜史・窪田好浩</p> <p>C10 タタン含有オクトシリケートの合成と性質 (早大工研^A・早大教育^B)○森田将司^A・小川誠^{A,B}</p> <p>C11 プロピル硫酸基で表面修飾した層状ケイ酸塩によるビスフェノールAの選択的合成 (広大院工)○井出裕介・香川典子・板倉正也・定金正洋・佐野庸治</p> <p>C12 金属トリフラーートをシリカ骨格内に導入したメソポーラスシリカの調製と各種ルイス酸触媒反応への応用 (阪府大院工)○池田光・齋藤雅和・堀内悠・松岡雅也</p>
休憩		

第一日 12月1日 (木) 午後の部			
A 会場		B 会場	C 会場
(14:30～) A13 高 Si/Al 比を有する HEU 型ゼオライトの合成 (成蹊大理工) ○秋山 智・冨塚悠馬・浦崎浩平・里川重夫	(14:30～) B13 ゼオライト転換法を利用した高シリカ CHA 膜の合成と PV 性能 (産総研 ^A ・広大院工 ^B) ○清住嘉道 ^A ・阿部千枝 ^A ・志村瑞己 ^A ・長瀬多加子 ^A ・長谷川泰久 ^A ・板倉正也 ^B ・佐野庸治 ^B	(14:30～) C13 多孔質材料をホストとしてへテロポリ酸塩を固定化した光触媒材料の開発 (阪府大院工) ○中尾圭佑・中室友良・竹内雅人・松岡雅也・安保正一	
A14 Q ⁴ 構造をもつリンを骨格中に含むシリカゼオライトの合成 (東大院工 ^A ・東大生研 ^B) ○藤森嵩央 ^A ・築場豊 ^B ・森田一樹 ^B ・小倉 賢 ^B	B14 AFI 配向自立膜の合成とその形成過程 (産総研) ○小平哲也・眞子祥子・池田卓史	C14 種々の有機リンカーを用いた Metal-organic framework (MOF) 光触媒の創製とその上での水素生成反応 (阪府大院工) ○鳥屋尾隆・齋藤雅和・堀内悠・松岡雅也	
	B15 含水極性有機溶媒からの水の選択透過を達成するモルデナイトナノ結晶積層膜の開発 (北大院工) ○佐藤由貴・平田彩・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫	C15 各種担体に固定化した CpRu ⁺ 錯体触媒の調製と 1-ヘキシンのヒドロシリル化反応への応用 (阪府大院工 ^A ・阪大院工 ^B) ○細川拓也 ^A ・齋藤雅和 ^A ・亀川 孝 ^B ・堀内 悠 ^A ・松岡雅也 ^A	
休憩			
(15:40～) 総会	休憩 (5分)		
(16:25～) 特別講演 1 柔らかい多孔性結晶 (PCP/MOF) の化学と応用 (京大物質・細胞統合システム拠点) 北川 進	休憩 (5分)		
(17:25～) 特別講演 2 バインダーレスゼオライト成形体の創成とエタノールアミン製造への応用 (日本触媒) 常木英昭			
(18:30～) 懇親会			

第二日 12月2日 (金) 午前の部		
A 会場	B 会場	C 会場
<p>(9:00~)</p> <p>A15 Charge Density Mismatch を用いた UZM-4 の生成機構 (東大院工) ○茂木堯彦・大久保達也</p> <p>A16 Li 型 ABW の合成に及ぼす出発物質の Na 型ゼオライト構造の影響 (栃木県産技セ^A・龍谷大^B) ○松本泰治^A・後藤義昭^B</p> <p>A17 モルデナイト合成におけるアルカリ金属塩の添加効果 (防衛大応化) ○定森健次朗・粕川雅弘・溝湖美那子・神谷奈津美・西 宏二・横森慶信</p> <p>A18 N ドープシリカゼオライトの合成と二酸化炭素の吸着特性の評価 (東大院工^A・東大生研^B) ○福澤真也^A・小倉賢^B</p>	<p>(9:00~)</p> <p>B16 シリカライト-I 分離膜の合成に及ぼす結晶化温度の効果とキシレン分離特性 (早大先進理工^A・早大理工研^B) ○松方正彦^{A,B}・三品健吾^A・関根 泰^{A,B}・菊地英一^{A,B}</p> <p>B17 モルデナイト膜の酢酸/水蒸気分離特性の検討 (早大先進理工^A・早大理工研^B) 松方正彦^{A,B}・○檜島雅俊^A・酒井 求^A・今西勇平^A・関根 泰^{A,B}・菊地英一^{A,B}</p> <p>B18 Al 濃度の高い MFI 型ゼオライト分離膜の微細構造解析 (JFCC^A・山口大工^B) ○佐々木優吉^A・関川みゆき^A・吉田 要^A・喜多英敏^B</p> <p>B19 細孔壁内部にカラム状πスタック構造を有するメソポーラス有機シリカの合成 (豊田中研^A・JST-CREST^B・名大院工^C) ○溝下倫大^{A,B}・谷 孝夫^{A,B}・忍久保 洋^C・稲垣伸二^{A,B}</p>	<p>(9:00~)</p> <p>C16 BEA 型ゼオライト触媒を用いたバイオマス由来含水アセトンからのイソブテン選択合成 (北大院工) ○山崎聖治・今野大輝・中坂佑太・二宮 航・安川隼也・多湖輝興・増田隆夫</p> <p>C17 DDR 型ゼオライトの合成と MTO 反応特性 (東工大資源研) ○吉岡真人・横井俊之・今井裕之・辰巳 敬</p> <p>C18 粉碎再結晶化法により得られたゼオライトナノ粒子の触媒特性評価 (横国大院環境情報^A・横国大院工^B) ○脇原徹^A・稲垣怜史^B・佐藤洗基^A・井原章夫^A・多々見純一^A・米屋勝利^A・目黒竹司^A・窪田好浩^B</p> <p>C19 Silicalite 被覆触媒のパラキシレン選択性に反応物が及ぼす影響 (岐大院工^A・岐大工^B・阪大院基工^C・岐大生命^D) ○馬淵公太^A・宮本 学^B・廣田雄一朗^C・近江靖則^D・西山憲和^C・上宮成之^B</p>
休憩		

第二日 12月2日 (金) 午前の部		
A 会場	B 会場	C 会場
<p>(10:30~)</p> <p>A19総 骨格アルカリ土類金属種を持つゼオライト様物質の合成 (北九州市大^A・産総研^B) ○出田知愛^A・池田卓史^B・山本勝俊^A</p> <p>A20 RTH型ゼオライトの結晶化学動 (東工大資源研) ○吉岡真人・横井俊之・今井裕之・辰巳 敬</p> <p>A21 温和な条件下でのゼオライト層状前駆体の剥離 (北大院工^A・Chevron Energy Technology Company^B・Univ. of California, Berkeley^C) ○荻野 勲^{A,C}・Stacey I. Zones^{B,C}・Alexander Katz^C</p> <p>A22 スズ含有層状ゼオライトの合成と層間拡張処理による構造変換 (東工大資源研) ○今井裕之・横井俊之・野村淳子・辰巳 敬</p>	<p>(10:30~)</p> <p>B20総 架橋有機基に金属配位子を有するメソポーラス有機シリカの創製と錯形成 (豊田中研・JST-CREST) ○脇 稔・溝下倫大・谷孝夫・稲垣伸二</p> <p>B21 メッシュ状アルミナフィルムの作製とそれを用いた酵素固定化 (宇都宮大^A・川研フアインケミカル^B・産総研^C) ○永井直文^{A,B}・鈴木洋平^C・小平哲也^C・伯田幸也^C・高島 浩^C・阪東恭子^C・水上富士夫^C</p> <p>B22総 メソポーラス金属の形態・構造制御 (早大理工^A・物材機構^B・JST さきがけ^C・早大材研^D) ○高井あずさ^A・山内悠輔^{A,B,C}・黒田一幸^{A,D}</p>	<p>(10:30~)</p> <p>C20総 HZSM-5 および修飾 HZSM-5 触媒のヘプタン分解活性に及ぼすステイラム処理の影響 (工学院大) ○久保光平・飯田 肇・難波征太郎・五十嵐哲</p> <p>C21 ゼオライト触媒を用いたアミナールの二段降転位の反応メカニズムの検討 (横国大院工^A・東ソー^B) ○西村俊之^A・稲垣 惺史^A・小林 渉^B・窪田好浩^A</p> <p>C22 結晶サイズを微小化させた MFI 型ゼオライトによる <i>n</i>-ヘキサンの接触分解 (北大院工) ○今野大輝・岡村拓哉・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫</p> <p>C23 NaOH 水溶液処理を施した塊状 Ti-MFI 粒子の H₂O₂ 酸化に対する触媒特性 (早大先進理工^A・早大理工研^B) 松方正彦^{A,B}・○藪崎佑介^A・長島健太郎^A・関根 泰^{A,B}・菊地英一^{A,B}</p>

第二日 12月2日(金) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(13:00~)</p> <p>A23 層状ケイ酸塩 RUB-51 の SiCl_4 による層間修飾 (早大理工^A・大阪府大ナノ科学材料セ^B・早大材研^C) ○朝倉裕介^A・阪本康弘^B・黒田一幸^{A,C}</p> <p>A24 新規層状ケイ酸塩 HUS-1 の合成と海水からの Ni^{2+} イオンの選択的吸着 (広大院工) ○津野地直・本田昂太郎・井出裕介・定金正洋・佐野庸治</p> <p>A25 層状亜鉛-1,3,5-ベンゼントリホスホネートのカチオン交換による層間架橋構造形成 (東農工大院工) 高松良平・川和佳奈子・望月美希・近藤 篤・○前田和之</p> <p>A26 層状遷移金属酸化物のクリック反応を利用したナノ複合体合成とその触媒応用 (東工大理工) ○望月 大・熊谷 槇・米谷真人・和田雄二</p>	<p>(13:00~)</p> <p>B23総 Design of Mesoporous Pt with Superior Electrocatalytic Activity (NIMS^A・Waseda Univ.^B・JST^C) Hongjing Wang^{A,B}・Hamed Atae-Esfahani^{A,B}・Masataka Imura^A・Liang Wang^A・Yoshihiro Nemoto^A・○Yusuke Yamauchi^{A,B,C}</p> <p>B24総 PS-b-PEO の凝集体由来の球状マクロ孔を含有する遷移金属酸化物薄膜 (産総研) ○木村辰雄</p> <p>B25 ハードテンプレート法によるメソポーラス酸化タンゲステンの合成と物性評価 (早大理工) ○宇佐美佳宏・本郷照久・山崎淳司</p>	<p>(13:00~)</p> <p>C24 アルミノフォスフェート型吸着材 AQSOA の NO_x 選択還元反応への応用 (三菱化学科学技術研究セ) ○陳海軍・松尾武士・西岡大輔・大島一典・清野健一・武脇隆彦</p> <p>C25 異なる手法により非晶質化させた A 型ゼオライトの構造解析 (横国大院環境情報) ○佐藤可久・脇原 徹・多々見純一・米屋勝利・目黒竹司・小原真司</p> <p>C26 ZSM-5 の Si/Al 比が酸性質およびへキサノ接触分解特性に及ぼす影響 (東工大資源研) ○望月大司・横井俊之・今井裕之・難波征太郎・野村淳子・辰巳 敬</p> <p>C27 高分解能 MQMAS NMR 法によるゼオライトの構造解析 (東工大資源研) ○横井俊之・今井裕之・野村淳子・辰巳 敬</p>
休憩		

第二日 12月2日(金) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(14:30~)</p> <p>A27 フッ化物法で調製したゼオライトペーパータでのAl含有量が親疎水性に与える影響 (横国大院工)○稲垣恰史・新村正和・窪田好浩</p> <p>A28 高比表面積ケイ酸カルシウム水和物およびシリカゲルの合成と性質 (日大理工^A・クリオン^B)○柴田哲也^A・梅垣哲士^A・植松純^B・川名竜司^B・小嶋芳行^A</p> <p>A29 系中で発生させたリントングステートとアノモニウムカチオンとの反応によるミクロ細孔を有するリントングステン酸アンモニウム合成 (広大院工)○佐廣浩一・井出裕介・佐野庸治・定金正洋</p> <p>A30 かご型シルセスキオキサンのイミニン形成反応による多孔性ネットワークの構築 (東大院工)○神野一輝・Watcharop Chaikittisilp・鳴瀧彩絵・下嶋敦・大久保達也</p>	<p>(14:30~)</p> <p>B26 Nb含有コロイド溶液を用いたSi-Nb系メソ多孔体の合成 (秋田大院工資)○小笠原正剛・小田知美・堀内宏佑・加藤純雄・中田真一</p> <p>B27 アルカリ処理による球状メソポーラスシリカの中空形成 (東工大院理工)○深澤峻・岡本昌樹</p> <p>B28 層状シリケートを出発物質としたメソ多孔体の合成とSEM観察 (産総研)○川合章子・山田満彦・遠藤明</p> <p>B29 表面遷移金属錯体によるオキシアニオン吸着におけるアミノ基配位数とメソ細孔構造の効果 (横国大院工)○大塚亮・吉武英昭</p>	<p>(14:30~)</p> <p>C28 メカノケミカル法で合成したアルカリ土類金属含有シリケートの結晶構造 (産総研^A・北九州市大^B)○池田卓史^A・出田知愛^B・安田麻理恵^B・山本勝俊^B</p> <p>C29 シリカライト-1のstraight channelとsinusoidal channelの歪みについて (防衛大応化)○横森慶信・岩間渉・工藤智和・神谷奈津美・西宏二</p> <p>C30 ジビリジルエタン系ピラー配位子を持つ多孔性配位高分子CPLの吸着特性と吸着誘起構造変化 (豊橋技科大理工^A・産総研^B)○松本明彦^A・中森翔理^A・池田卓史^B</p> <p>C31 ジビリジルエタン(dpe)をピラー配位子とする新規多孔性配位高分子CPL-dpeの粉末X線構造解析 (産総研^A・豊橋技科大理工^B)○池田卓史^A・中森翔理^B・松本明彦^B</p>
休憩		

第二日 12月2日(金) 午後の部		
A 会場	B 会場	C 会場
<p>(16:00~)</p> <p>A31 フリーデール-クラフツ反応を利用した高表面積有機シリカの合成 (東大院工) Watcharop Chaikititsilp・久保優・茂木堯彦・鳴瀧彩絵・○下嶋敦・大久保達也</p> <p>A32 ケーজ状構造単位の固相反応による多孔性シリカの合成 (東大院工) ○伊與木健太・下嶋敦・大久保達也</p> <p>A33 架橋型有機シランを用いた有機-無機ハイブリット型シリケート材料の合成 (北九州市大^A・産総研^B) ○入佐亜美^A・河野美季^A・山本勝俊^A・池田卓史^B</p>	<p>(16:00~)</p> <p>B30 シリカ表面のアミノプロピル基の配向制御に関するメソ細孔の効果 (横国大院工) ○小泉輝明・吉武英昭</p> <p>B31 メソポーラスシリカに包接されたパラジクロロベンゼンの脱離挙動 (早大工研^A・早大教育^B) ○矢澤里沙^A・小川誠^{A,B}</p> <p>B32 メソポーラスシリカによるトリチウム水の吸着及び脱着 (富山大水素研セ) ○田口明・齋藤真貴子・鳥養祐二・松山政夫</p>	<p>(16:00~)</p> <p>C32 単結晶 X 線回折法による CO₂ のシリカライト-1 への吸着過程の検討 (防衛大応化) ○藤山伸次郎・神谷奈津美・西宏二・横森慶信</p> <p>C33 MFI ゼオライトの細孔評価 (ミクロ~マクロ孔) (日本ベル^A・早大理工^B・早大理工総研^C) ○仲井和之^A・吉田将之^A・直野博光^A・上田浩太郎^B・関根泰^{B,C}・菊地英一^{B,C}・松方正彦^{B,C}</p> <p>C34 ブタノール吸着分離におけるゼオライトの構造の影響 (岐大生命セ^A・岐大工^B・産総研^C) ○近江靖則^A・中村竜也^B・根岸秀之^C・池上徹^C・神啓二^C・宮本学^B・上宮成之^B</p>

お知らせ

First Circular
International Symposium on Zeolites and
Microporous Crystals 2012
(ZMPC2012)

July 28–August 1, 2012, Hiroshima

Organized by Japan Association of Zeolite



Invitation

The organizing committee cordially invites you to participate in ZMPC2012.

It will take place during July 28 – August 1, 2012 at ASTER PLAZA, Hiroshima, Japan. The symposium aims at promoting the fundamental and applied studies on microporous, mesoporous, and layered materials. The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations.

The Japan Association of Zeolite (JAZ) has organized a series of symposia as CMPC (Chemistry of Microporous Crystal) in 1990 (Tokyo), ZMPC1993 (Nagoya), ZMPC1997 (Tokyo), ZMPC2000 (Sendai), ZMPC2006 (Yonago), and ZMPC2009 (Tokyo). The past symposia have earned a good reputation as a series of international symposia on zeolites and microporous crystals.

Scope

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

1. Mineralogy and Crystallography

2. Synthesis
3. Post-synthetic Treatment
4. Characterization
5. Ion Exchange
6. Catalysis
7. Adsorption and Diffusion
8. Membranes and Films
9. Computational Chemistry
10. Layered Materials
11. New Porous Materials
12. Novel Applications
13. Industrial Applications

Scientific Program

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

Plenary Speakers

Avelino Corma (Universidad Politécnica de Valencia, Spain)

Jiří Čejka (J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech Republic)

Kazuyuki Kuroda (Waseda University, Japan)

Ryong Ryoo (Korea Advanced Institute of Science and Technology, South Korea)

Takashi Tatsumi (Tokyo Institute of Technology, Japan)

Valentin Valtchev (ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, France)

Keynote Speakers

Hyoung Jin Choi (Inha University, South Korea)

Plinio Innocenzi (Università di Sassari, Italy)

Freek Kapteijn (Delft University of Technology, Netherlands)

Stefan Kaskel (Dresden University of Technology, Germany)

An-Hui Lu (Dalian University of Technology, China)

Masahiko Matsukata (Waseda University, Japan)

Russell E. Morris (The University of St Andrews, UK)

Alexander Neimark (Rutgers University, USA)

Tatsuya Okubo (The University of Tokyo, Japan)

Carlo Perego (Istituto Eni Donegani, Eni SpA, Italy)

Wieslaw J. Roth (J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech Republic)

George Shimizu (University of Calgary, Canada)

Ben Slater (University College London, UK)

Takahiko Takewaki (Mitsubishi Chemical Co., Japan)

Hideaki Tsuneki (Nippon Shokubai Co., Ltd., Japan)

Jeroen A. van Bokhoven (ETH Zurich, Switzerland)

Peng Wu (East China Normal University, China)

Yushan Yan (University of Delaware, USA)

Instruction for Authors

All authors (oral and poster sessions) are requested to submit an extended abstract via web (<http://www.zmpc.org/>) in October 15–December 15, 2011. The instruction can be downloaded from the web. The abstract must be in English and should be two pages (12 pt., single line spacing on A4 or 8" × 11" paper with margins of 2 cm in a camera-ready form), including tables, figures, and references. The title of paper, the name(s) and affiliation(s) of author(s), the contact address (e-mail address and fax number) of the corresponding author, and a short summary should be put at the first part of the abstracts (<170 × 65 mm); these will be printed in a book of abstracts. Other parts will be included in a USB memory. The authors must select the field in which the paper is to be accommodated, and the authors' preference (oral or poster and on the submission of proceeding in case of oral) on the web. After sending these terms via the web, the authors should send a file of the extended abstract in a Microsoft Word or PDF format by e-mail according to the instruction.

Selection of the papers and the mode of presentation will be made by the Organizing

Committee based on the extended abstracts. Notice of the acceptance and mode of presentation will be sent to the corresponding author by February 29, 2012.

Time for each oral presentation will be 20 min including the discussion. The speaker can use a PC projector. Time and board size for the poster presentation will be noticed after the acceptance.

Publication

Selected papers presented at ZMPC2012 will be published in a regular issue of Microporous and Mesoporous Materials. Authors, who want to submit their papers to the journal, please use the Elsevier Editorial System (<http://ees.elsevier.com/micmat/>). Those papers will be reviewed in the same standard as for regular issues and selected papers will be published as a part of regular issue.

Key Dates

Dec. 15, 2011 Deadline for extended abstracts

Feb. 29, 2012 Notice of paper acceptance

Apr. 30, 2012 Deadline for early registration

Jul. 26–27, 2012 Pre-symposium in Kyoto

Jul. 28–August 1, 2012 ZMPC2012

Organizing Committee

Chair Tsuneji Sano (Hiroshima Univ.)

Vice Chair Takashi Tsunoda (Asahi Kasei Chemicals Corp.)

Secretary Kei Inumaru (Hiroshima Univ.)

Treasurer Yasunori Oumi (Gifu Univ.)

Program & Publications

Chair persons: Kazuyuki Maeda (Tokyo Univ. of Agr. & Technol.), Naonobu Katada (Tottori Univ.)

Atsushi Satsuma (Nagoya Univ.), Akihiko Matsumoto (Toyohashi Univ. of Technol.), Norikazu Nishiyama (Osaka Univ.), Katsutoshi Yamamoto (Univ. of Kitakyushu), Akira Endo (AIST), Takuji Ikeda (AIST)

Local Organizing Committee

Toshinori Tsuru (Hiroshima Univ.), Masahiro

Sadakane (Hiroshima Univ.), Tomohisa Yoshioka (Hiroshima Univ.), Yusuke Ide (Hiroshima Univ.), Masakoto Kanezashi (Hiroshima Univ.)

Registration

The registration fee is to be announced on the web in December 2011.

Correspondence

Prof. Kei Inumaru (Secretary, ZMPC2012)
Department of Applied Chemistry, Hiroshima University
E-mail: secretary@zmmpc.org
Fax: +81-82-424-5494

Detailed Information

<http://www.zmmpc.org/>

膜学実験法「人工膜編」講習会のお知らせ

ご好評をいただいております膜学実験法「人工膜編」講習会を、今年度は大阪で開催いたします。膜学実験法「人工膜編」(改訂版)の執筆者が講師となり、膜作りのノウハウ、膜性能と構造の評価法などをわかりやすく解説します。近年、注目されている気体バリア性評価法についても丁寧に講義します。さらに、「膜透過の分子シミュレーション基礎と実習」では、実際にパソコンで分子ソフトシミュレーションを操作することで、膜内を分子が透過するイメージがクリアになります。2日間13時間にもおよぶ講習で、膜学実験法「人工膜編」の基礎と応用について、広い範囲に渡って十分学ぶことが出来ます。企業・研究機関・大学などで、新たに膜の研究を始める方や膜評価の効率化をお考えの方に最適な講習会です。多数のご参加をお待ちしております。

日本膜学会 会長 半田哲郎
講習会担当委員 都留稔了, 馬越 大

主 催: 日本膜学会

共 催: 先端膜工学研究推進機構

日 時: 第1日目 2011年10月24日(月)・第2日目 2011年10月25日(火)

会 場: 大阪大学基礎工学部シグマホール/セミナー (<http://www.es.osaka-u.ac.jp/access/index.html>)

●プログラム

10月24日(月)

10:00~12:00

無機膜の調製法と膜細孔径の評価法

広島大学 都留稔了

13:00~15:00

逆浸透膜, ナノ濾過膜, 限外濾過膜

工学院大学 中尾真一

15:15~17:15

気体透過膜とバリア膜の評価法

明治大学 永井一清

10月25日(火)

9:20~10:50

浸透気化/蒸気透過法

京都工芸繊維大学 吉川正和

11:00~12:30

精密濾過膜の評価法と膜構造の評価法

旭化成ケミカルズ(株) 久保田 昇

13:10~15:10

高分子膜の調製法

神戸大学 松山秀人

15:20~17:20

膜透過の分子シミュレーション基礎と実習

東北大学 高羽洋充

参加費:(テキスト代含む) 日本膜学会会員・協賛
団体会員: 30,000 円/非会員: 42,000 円/学生:
8,000 円

テキスト: 日本膜学会編膜学実験法「人工膜編」
CD版(膜透過の分子シミュレーションソフトウェア付属)

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

申込方法と申込先: ①日本膜学会事務局まで, 名前・所属・連絡先・会員・非会員・学生の別を記

載してメールでお申し込みください。協賛学協会告知をご覧の方はその旨お書きください。②請求書必要の有無と送付先（申込人と住所が異なる場合）もお知らせください。

日本膜学会事務局 〒113-0033 東京都文京区本郷 5-26-5-702

Tel & Fax: 03-3815-2818

Email: membrane@mua.biglobe.ne.jp

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

郵便振替・日本膜学会膜編集委員会 00100-2-46574

銀行振込・みずほ銀行本郷支店普通口座 0961801

第 25 回日本吸着学会研究発表会 (吸着学会創立 25 周年記念大会) のお知らせ

今年度の発表会は、吸着学会創立 25 周年記念大会として、11 月 10-12 日の 3 日間の日程で沖縄産業支援センター（沖縄県那覇市）において開催します。11 日に「25 周年記念シンポジウム」を企画する予定です。奮ってご参加ください。

会 期：平成 23 年 11 月 10 日（木）、11 日（金）、12 日（土）

会 場：沖縄産業支援センター（〒901-0152 沖縄県那覇市字小禄 1831 番地 1）情報は <http://www.okinawa-sangyoushien.co.jp/> をご覧ください。研究発表会の最新情報は <http://www.j-ad.org/> にてご確認ください。

発表申込方法：以下の 1~5 の事項を記入し、e-mail でお申し込みください。

1. 講演題目
2. 発表者所属機関（略称）
3. 発表者氏名（講演者に○）
4. 希望発表形式（口頭、ポスター、いずれでも可）希望に添えないことがあります。
5. 連絡先（所属、住所、氏名、TEL、FAX、e-mail）

発表申込締切：平成 23 年 9 月 2 日（金）（必着）

講演要旨締切：平成 23 年 10 月 3 日（月）（必着）

参加申込締切：平成 23 年 10 月 7 日（金）（必着）

申込・連絡先：九州大学大学院総合理工学研究院
寺岡靖剛

e-mail: jsad2011@mm.kyushu-u.ac.jp,

TEL: 092-583-7526

参加募集

平成 23 年度 日本セラミックス協会
資源・環境関連材料部会見学会（案）
「島原の火山と天草の鉱物資源」

主 催 日本セラミックス協会資源・環境関連材料部会

協賛（予定）（独）産業技術総合研究所東北センター、Clayteam,

日 程 平成 23 年 11 月 10 日（木）～11 日（金）

見学先および内容

① 平成新山ネイチャーセンター

見学内容：雲仙火山の歴史や普賢岳噴火による平成新山の誕生について、各種展示や岩石の見学を行います。また屋外展示では垂木台地の地層断面や火砕流堆積物、自然の再生の様子等を見学します。

② 雲仙岳災害記念館（がまだすドーム）

見学内容：平成噴火による火砕流・土石流など災害の記録や、江戸時代の噴火と防災、人と火山の共生などの分野について 11 の展示エリアを見学します。

③ 有限会社木山陶石鉱業所

事業内容：石英やセリサイト、カオリナイトを主成分とする天草陶石を採鉱されています。また天草古陶の技法を復元した天草陶磁器「内田皿山焼」を作られています。

見学内容：海拔約 100 m に位置する海岸脈の切羽にて露天掘の採掘現場を見学します。

④ 上田陶石合資会社

事業内容：陶磁器や工業用磁器原料に使用されている天草陶石の採掘および、酸処理等による鉱石の精製が行われています。

見学内容：天草 3 大陶石脈の一つである皿山脈の選鉱場と採掘場を見学し、その後陶磁器工場と脱鉄工場を見学します。

募集 30 名（同業他社の方はご遠慮いただく場合がありますので予めご了承ください。）

参加費 一般：22,000 円、学生・大学院生：15,000

円 ※非会員（一般、学生・大学院生）の方も同額です。多数の方のご参加をお待ちしています。

※ 参加費の内訳

見学会費：8,210 円（バス料金 5,700 円（高速代含む）、フェリー代 810 円、入館料 500 円（雲仙岳災害記念館）、2 日目昼食代 1,200 円）

宿泊費：13,650 円（宿泊費 7,000 円、夕食代 5,150 円および翌日朝食代 1,500 円含む）

集合場所と日程

第 1 日（11 月 10 日）

12:00 長崎空港 集合・出発

12:30 JR 諫早駅 集合・出発

14:15～15:00 平成新山ネイチャーセンター 見学

15:30～16:00 雲仙岳災害記念館 見学

17:30 頃 宿泊所着（雲仙温泉 富貴屋 長崎県雲仙市小浜町雲仙 320）

19:00 頃 夕食会

第 2 日（11 月 11 日）

6:30 朝食

7:00 宿泊所 集合・出発

8:00～ 8:30 フェリー乗船（口之津港～鬼池港）

9:00～ 9:40 木山陶石鉱業所社 海岸脈互層採掘場 見学

10:30～12:30 上田陶石社 皿山脈選鉱場、伝兵衛木場採掘場、陶磁器工場、脱鉄工場 見学

13:00～14:00 昼食

17:30 頃 JR 熊本駅および熊本空港にて解散

申込締切 2011 年 9 月 30 日（金）定員になり次第、締め切らせていただきます。

申込方法 FAX または E-mail ①氏名（ふりがな）、②年齢、③性別、④所属（勤務先・学校名、住所、TEL、FAX、E-mail アドレス）、⑤参加費のお振り込み予定日、⑥1 日目の集合希望場所と 2 日目の解散希望場所、⑦見学会参加中の連絡先（携帯番号等）を記載のうえ、下記までお申し込み下さい。

（社）日本セラミックス協会 資源・環境関連材料部会 見学係（担当：遠藤）

〒169-0073 東京都新宿区百人町 2-22-17

TEL: 03-3362-5231, FAX: 03-3362-5714,

E-mail: raw-apply@cersj.org

参加費用

参加費は、お申し込み後 2 週間以内を目処に下記口座へお振り込み願います。振込領収書を領収書にかえさせていただきます。手書き領収書をご希望の方は、申し込みの際に宛名等の詳細をご連絡ください。

振込先：ゆうちょ銀行 記号 10090

口座番号 10137741

他金融口座からの振り込み口座番号

店名 ○○八（ゼロゼロはち） 店番 008

普通口座 1013774

口座名義

公益社団法人日本セラミックス協会資源・環境関連材料部会

読み：シャ）ニホンセラミックスキョウカイ シゲン カンキョウカンレンザイリョウブカイ

問合せ先：株式会社エーアンドエーマテリアル 技術開発研究所 基礎加飾グループ 河崎英治（かわさきえいじ）

TEL: 0296-52-6521 FAX: 0296-52-6524

e-mail: ek920177@aa-material.co.jp

膜シンポジウム 2011

主題 “人工膜と生体膜の接点を探る”

膜シンポジウム 2011 を下記の要領にて沖縄で開催します。本年度の主題は“人工膜と生体膜の接点を探る”とし、異なる専門領域間の交流・融合の場とできればと考えております。

生体膜、生体模倣膜、人工膜を問わず膜を使った新しい試みをはじめ、膜構造と膜機能に関する基礎から応用までの広範囲にわたる研究発表をお寄せ頂き、膜科学ならびに膜技術の発展に貢献したいと考えております。発表内容は、充分に討論できる内容であれば未発表、既発表を問いませんので奮ってお申し込み下さい。本年は一般発表のほか、学生発表のセッションを企画しております。学生の皆様からの発表も歓迎いたします。

主 催：日本膜学会

開催日：2011 年 11 月 18 日（金）～19 日（土）

会 場：健康文化村 カルチャーリゾートフェス

トーネ <http://festone.jp/>

〒901-2224 沖縄県宜野湾市真志喜3丁目28番1号

発表時間：一般発表（発表12分，討論8分），学生発表（発表10分，討論5分）（予定）

研究発表申込締切り：8月6日（土）必着

以下の事項を記入の上，E-mailにて日本膜学会事務局にお申し込み下さい。

(1) 発表題目，(2) 所属，(3) 研究者（発表者に○印，ただし研究者に会員がいることが必須），(4) 発表内容（150字程度），(5) 一般か学生の区別，(6) 連絡先（氏名，所属，郵便番号，住所，電話，E-mail）

(2)

講演要旨締切り：9月23日（金）必着 執筆要領は申込者に連絡致します。

懇親会：11月18日（金）18時より会場にて会費5,000円（当日6,000円）

膜シンポジウム2011 運営委員長 後藤雅宏
副委員長 丸山 徹

申込み・問い合わせ先：日本膜学会事務局 担当：木下

〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702

Tel/Fax: 03-3815-2818, E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp

運営委員長連絡先：〒819-0395 福岡市西区元岡744 九州大学工学研究院応用化学部門

E-mail: m-goto@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

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：第一原理計算または第一原理分子動力学法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。具体的には，第一原理計算または第一原理分子動力

学法を用いて，工学分野（例えば，エレクトロニクス，半導体，強相関電子材料，触媒反応，表面反応，酵素反応，燃料電池，二次電池，太陽電池，セラミックス，有機材料，高分子材料など）において，先導的な研究を行える方を求めます。化学，物理，材料，金属，機械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：平成24年4月1日以降のできるだけ早い時期

任期：平成27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（平成24年3月までに学位取得予定の方を含む）

公募締切：平成23年9月30日（金）

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），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
4. これまでの研究の概要（A4版2000字程度）
5. 研究に対する抱負（A4版1000字程度）
6. 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）
7. 本人の能力，人柄を評価できる2名の名前，連絡先住所，電話番号，E-mail アドレス

書類送付先および問い合わせ先：

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻青葉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下さい。）

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>

「お詫び」

ゼオライト誌 Vol 28, No. 2 (2011) に掲載されました植村先生・海老原先生の解説記事の図の表記が適切ではございませんでした。

編集委員一同、深くお詫び申し上げます。

61 ページの図 8 のキャプションにて、「MeOH (青), EtOH (緑), IPA (黒), Me₂CO (赤)」となっておりますが、モノクロ印刷であったため、丸プロットの判別がつかなくなっております。

ゼオライト学会 HP から会員の皆様に公開しております PDF 原稿はカラーになっておりますので、そちらをご参照くださいますようお願いいたします。

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成 23 年 8 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. 昭和電気(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) | |

表紙裏写真の説明

粉碎・再結晶化を施した LTA 型ゼオライトの電子顕微鏡像
(写真提供: 横浜国立大学, 脇原 徹・多々見純一)

A 型ゼオライトナノ粒子をトップダウン手法で作製した。ビーズミルを用いてゼオライトを粉碎処理すると 100 nm 以下まで微細化することは可能だが, 大部分が非晶質化してしまう。この非晶質層をアルミノシリケート溶液を用いて再結晶化させたところ, 平均 40 nm の高結晶性 A 型ゼオライトが得られた。

編集後記

私のゼオライト誌との出会いは、7thIZCに遡る。1986年第7回世界ゼオライト会議が日本で開かれるのをきっかけにゼオライト研究会が発足し、ゼオライト・ニュースレター（ゼオライト誌の前身）が刊行されたのを記憶している。当時、石油会社の研究所で精製プロセスおよび触媒開発の研究に携わっていた企業研究者の私にとって、ゼオライトは、活性、選択性に優れた実用性能のみならず、その規則正しい構造から活性発現機構を研究し、さらには触媒設計を進めるのに大変魅力的な材料と映り、数十年にわたるその後の長いお付き合いが始まった。

ゼオライトの触媒利用にとって、最大の用途は流動接触分解触媒であり、しかもY型ゼオライトが中心であることは当時も今も変わらない。ただし、対メタル性、対コーク性、耐熱性などの諸性状は、その合成法、変成法等の改良により、日々、改善が進んでいる。現在、希土類金属の高騰で諸産業がその対策に迫られているが、流動接触分解触媒もそのひとつである。希土類交換による耐熱性向上の機構の解明とそれに基づく代替技術の開発が待たれるところであるが、多分野にわたるゼオライト研究者が結集し学際的な情報の交換が可能な本誌の活用が望まれる。

(M. U.)

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*)