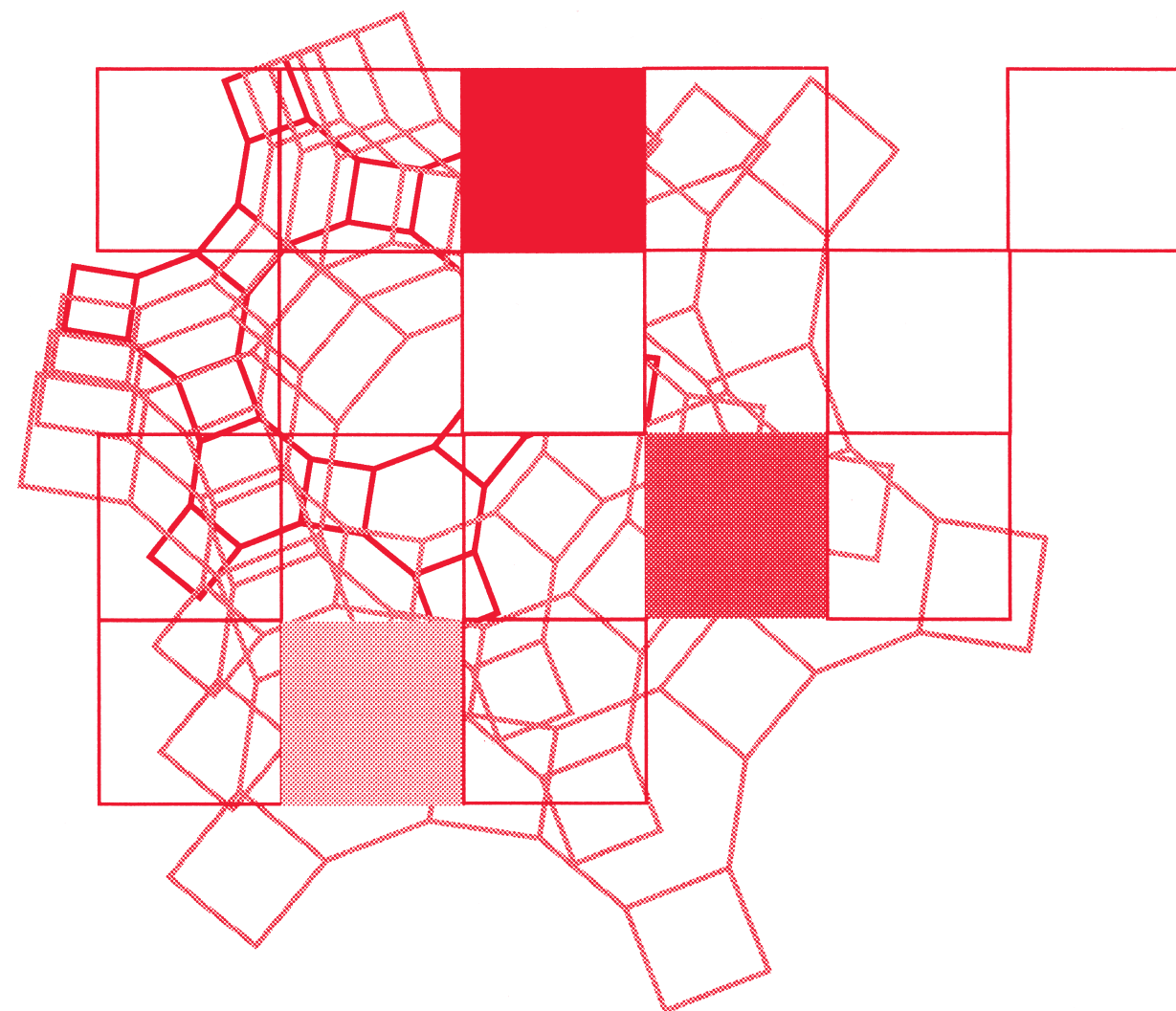


ゼオライト学会30周年

Vol.30
No.2
2013

ゼオライト



ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

目次

解 説	有機 SDA とゼオライト骨格の相互作用解析 岡 秀行 ...	45
解 説	種結晶添加による有機構造規定剤を用い ないゼオライト合成 伊與木健太・板橋慶治・大久保達也 ...	52
30 周年特別写真展	最近の ZMPC から	61

お知らせ (65)
法人会員名簿 (71)

《 解 説 》

有機SDAとゼオライト骨格の相互作用解析

岡 秀行

(株)東ソー分析センター

ハイシリカゼオライトの合成において、有機アミンなどの構造指向剤 (Structure-Directing Agent: SDA) が用いられている。ゼオライト結晶化の際、SDAがどのように作用し、最終的に結晶構造を形成するのか詳細は明らかでなく、報告されている例は少ない。固体NMRは、試料を“在るがままの姿”で測定することが可能であり、そのスペクトルは、試料の局所構造を敏感に反映しているので構造解析の研究に適し、材料の化学構造や分子の運動性に関する情報が得られる。そこで、本解説では、主に固体NMRを用いて、2種類の異なる有機SDA (ピリジン、ピペリジン) を含むハイシリカフェリエライトをモデルに、ホスト-ゲスト間相互作用を解析し、SDAのテンプレート作用と構造安定化の役割を明らかにした結果を紹介する。ピリジンはゼオライト中で主に細孔充填しているが、ピペリジンはカウンターカチオンとして骨格と結合し電気的中性を保つSDAの存在を示した。ピペリジンを用いて合成した H^+ 型FERは、ピリジンを用いて合成したFERよりも耐熱水安定性が低い。これは、ピペリジン-FER合成時により多くの構造欠陥が生成したためと考えられた。

キーワード：ゼオライト、有機SDA、固体NMR、分子軌道計算、相互作用

1. はじめに

有機SDAを含有するゼオライト構造は、これまでXRD、NMR、ラマン分光、計算化学等により解析する方法が報告されている¹⁻⁷⁾。通常行われるゼオライトの ^{29}Si および ^{27}Al MAS NMRでは、試料の結晶状態に関わらず測定が可能であり、 SiO_4 の縮合度 ($Q^0 \sim Q^4$) や脱Alなど骨格に対する知見を与えるが、細孔中に存在する分子と骨格との作用を直接観測することは困難である。

SDAを含むゼオライトの分析例として、例えば、 ^{29}Si CP/MAS NMRにより、Si-ZSM-5合成時のSDA (テトラプロピルアンモニウムカチオン) とシリケートとの相互作用を詳細に観測し⁸⁾、さらに、異種核間の双極子相互作用による2次元NMR^{9,10)}により、MCM-41¹¹⁾やシリケート構造¹²⁾中のSDA (セ

チルトリメチルアンモニウムカチオン等) と骨格の結合状態の違いを把握する研究などが行われてきた。

一方、有機SDAの種類によって、SDAを除去し生成する H^+ 型ゼオライトの疎水性および耐熱安定性が異なることが報告されている¹³⁾。Si/Al比の大きいハイシリカFER (HS-FER) の合成では有機SDAの添加が必須であり、SDAとしてピリジンを用いて合成しSDAを焼成除去した H^+ 型FERは、SDAにピペリジンを用いた試料よりも高い耐熱安定性を示すがその理由は明確でない。筆者らは、これまでSDAを含有するゼオライト中のSDA分子の構造を解析し、SDAのテンプレート作用と構造安定化の役割を考察してきた。本解説では、固体NMR測定および分子軌道計算の手法により、異なるSDA (ピリジン及びピペリジン) を用いて合成したHS-FERのSDA-シリケート間の相互作用の差異を解析し、SDA含有HS-FERの構造を明らかにした結果¹⁴⁾を紹介し、他のゼオライトへの適用例¹⁵⁾についても述べる。

受理日：2013年3月7日

〒746-0006

山口県周南市開成町4560

(株)東ソー分析センター 南陽事業部 解析グループ

E-mail: oka@tosoh-arc.co.jp

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

2. 固体NMRによる相互作用解析¹⁴⁾

2.1 SDAの状態解析

2種類のHS-FER中のSDAの状態を固体NMR解析した。試料は、アモルファスシリカ、 NaAlO_2 、 NaOH 、水および2種類のSDA（ピリジン、ピペリジン）のうち一つを混合し、水熱合成法により調製した¹³⁾。ピリジン(Py)-FERの化学式は $\text{Na}_{1.1}\text{Si}_{35}\text{Al}_{1.1}\text{O}_{72}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{3.0}$ 、ピペリジン(Pip)-FERが $\text{Na}_{0.3}\text{Si}_{35}\text{Al}_{1.1}\text{O}_{72}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_{3.8}$ 、Si/Al比はともに32、Na/Al比はPy-FERが1.0、Pip-FERが0.26であった。

図1にPy-FERおよびPip-FERの ^{13}C CP (Cross Polarization, 交差分極)/MASおよび ^1H MAS NMRスペクトルを示す。試料は、室温で24 h真空排気し脱水処理した後、窒素ボックス中で充填し測定した。

Py-FERおよびPip-FERの ^{13}C CP/MAS NMRスペクトルは、各々ピリジンおよびピペリジンへ帰属されるピークが観測された。 ^{13}C ピークの分裂は、FER細孔中に結晶学的に2つの異なるピリジン分子が存在するためと考えられ、XRDによる結晶構造解析結果³⁾と整合する。ピリジンは、ゼオライトのシラノールと水素結合すると ^1H NMRの ~ 10 ppm

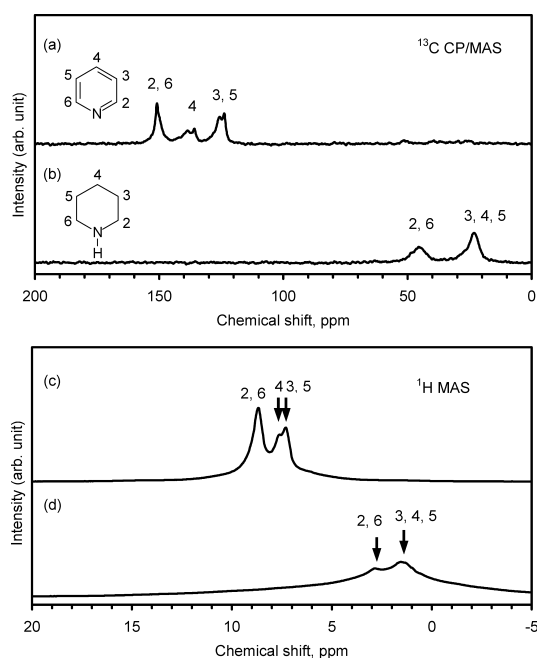


図1 有機SDAの異なるHS-FERの ^{13}C CP/MASおよび ^1H MAS NMRスペクトル：(a, c) pyridine-FER, および (b, d) piperidine-FER

に信号が観測される¹⁶⁾。Py-FERではこのピークが観測されず、ピリジン分子由来³⁾の ^1H のみ検出され、またNa/Al比が1.0であることから、ピリジンはゼオライト骨格と電荷補償せず主にフリーの状態では細孔充填していると考えられる。

一方、Pip-FERの ^1H ピークは、ピペリジン分子に帰属され¹⁷⁾、Py-FERに比べ線幅が広く強度が弱い。広い線幅は、磁気双極子相互作用が大きいことを示し、SDA分子の ^1H - ^1H 距離の違い（代表的な ^1H - ^1H 距離は、ピリジンが2.50 Å、ピペリジンが1.83 Å）による ^1H - ^1H 双極子相互作用が原因と推定された。このように、固体 ^{13}C および ^1H NMRは、有機SDA分子（局所構造）の直接観察が可能であり、その存在状態を明らかにできる。

2.2 ゼオライト骨格構造の解析

HS-FERの骨格構造を ^{29}Si NMRにより解析した。

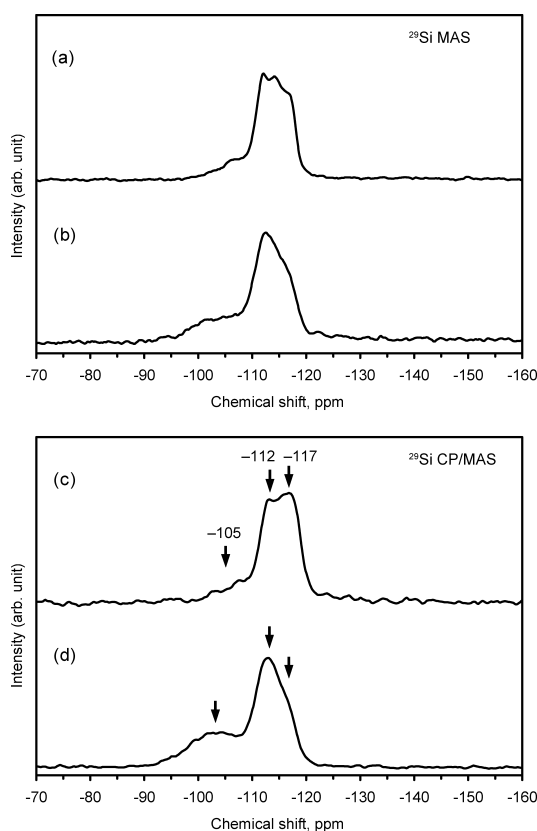


図2 有機SDAの異なるハイシリカFERの ^{29}Si MASおよび ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトル：(a, c) pyridine-FER, および (b, d) piperidine-FER

図2a, 2bにPy-FERおよびPip-FERの ^{29}Si MAS NMRスペクトルを示す。Py-FERのSi/Al比34は、化学分析値32と良く一致し、 -105 ppm の ^{29}Si ピークは Q^4 (1Al)へ帰属された。一方、Pip-FERのSi/Al比19は化学分析値32と異なり、また ^1H 近傍の ^{29}Si を高感度に観測可能なCP/MAS測定で -105 ppm ピークの強度向上が認められたことより(図2c, 2d), -105 ppm は主にシラノール基(Q^3)への帰属が推

定された。両試料の -112 および -117 ppm のピークは Q^4 へ帰属され、 Q^3/Q^4 比($-105\text{ ppm}/(-112$ および $-117\text{ ppm})$)は、Py-FERが ≈ 0.13 , Pip-FERが ≈ 0.27 であり、Pip-FERでは合成時に構造欠陥のシラノール基が生成しやすいと考えられる。

2.3 SDAとゼオライト骨格の相互作用解析

次に、SDAの細孔内での構造を解析するため、有機SDA分子のHとゼオライト骨格のSiに注目し、 $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ 間の交差緩和時間(T_1^{HSi})測定を行った。図3にPy-FERおよびPip-FERのCP緩和曲線を示す。

$^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ 間の交差緩和時間は、 ^{29}Si CP/MAS NMR測定を行い、測定時のコンタクトタイムによるピーク強度変化より算出した。関係線は、理論式(1)に従いシミュレートして、交差緩和時間(T_1^{HSi})と回転座標系の $T_{1\rho}^{\text{H}}$ を求めた。 $M(t)$ はピーク強度を、 t はコンタクトタイムを表す^{18,19)}。

$$M(t) = \frac{M_0}{1-\lambda} \left\{ \exp\left(\frac{-t}{T_{1\rho}^{\text{H}}}\right) - \exp\left(\frac{-t}{T_1^{\text{HSi}}}\right) \right\} \quad (1)$$

$$\lambda = T_1^{\text{HSi}} / T_{1\rho}^{\text{H}}$$

CP実験での磁化回復の時間変化を記述した上記式が成立する場合、最初は交差分極により磁化の増加が観測され、コンタクトタイムが長くなると $T_{1\rho}^{\text{H}}$ に応じた磁化の減衰を観測できる。交差緩和時間(T_1^{HSi})は、交差分極時の磁化移動の効率に左右され、激しい運動が起こっていない場合や $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ 間距離が短いほど小さくなる。また、回転座標系の $T_{1\rho}^{\text{H}}$ は、プロトンの運動を反映する。

表1に、Py-FERおよびPip-FERについて求めた各Siピークの T_1^{HSi} および $T_{1\rho}^{\text{H}}$ をまとめた。 $T_{1\rho}^{\text{H}}$ は、ピペリジンがピリジンよりも $1/7 \sim 1/3$ 短い。これは、ピリジンとピペリジンの $^1\text{H}-^1\text{H}$ 双極子相互作用の強さを反映している。ピペリジンのメチレン基とピリジンのベンゼン環のプロトンについて、最も短いH-H距離(後述する*ab initio*計算より算出)の比の

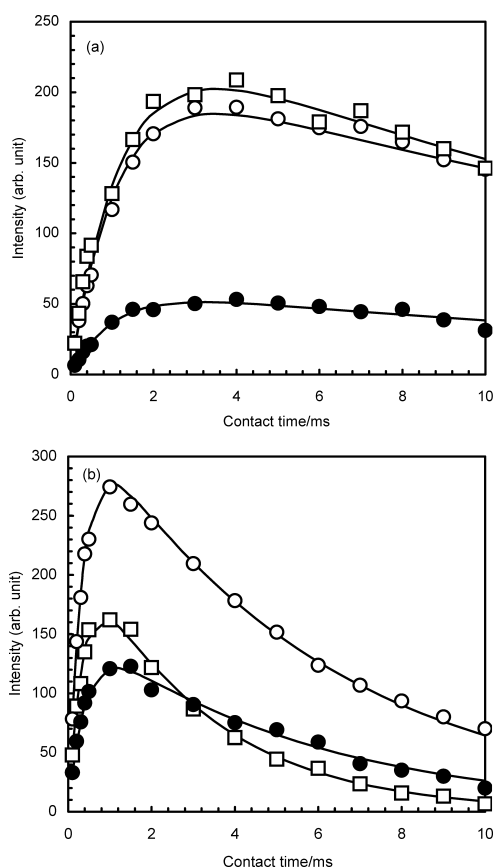


図3 ハイシリカFERのコンタクトタイムによる ^{29}Si CP/MAS NMRピーク強度変化：(a) pyridine-FER (● Q^4 (1Al); ○ Q^4_1 ; □ Q^4_2), および (b) piperidine-FER (● Q^3 ; ○ Q^4_1 ; □ Q^4_2)

表1 異なる有機SDAを用いて合成したハイシリカFERのCP実験による緩和時間測定結果

	Pyridine-FER			Piperidine-FER		
	Q^4 (1Al)	Q^4_1	Q^4_2	Q^3	Q^4_1	Q^4_2
$T_1^{\text{HSi}}/\text{ms}$	1.02	1.10	1.20	0.36	0.35	0.41
$T_{1\rho}^{\text{H}}/\text{ms}$	20.0	23.0	18.7	3.0	5.9	5.5

6乗, $(d_{\text{piperidine}}/d_{\text{pyridine}})^6$ は約 1/8 であり, 概ね実測された $T_{1\rho}^{\text{H}}$ の比を説明できる。この結果は, 前述した ^1H MAS NMR スペクトルの線幅が⁸, SDA 分子の ^1H - ^1H 距離の違いによる双極子相互作用が原因と推定したと矛盾していない。

交差緩和の時定数 T_1^{HSi} は, (1) 式が成立する場合, H と Si 原子間の双極子相互作用による線幅の二次モーメント M_2^{IS} に反比例する²⁰⁾。また, 線幅に対する M_2^{IS} は, スピン間距離の 6 乗に反比例する。 Q^3, Q^4 ピークともに, Pip-FER の T_1^{HSi} は, Py-FER の値に比べ 1/3 程度短い。CP 測定時に Hartmann-Hahn 条件を満たしており, Pip-FER と Py-FER で ^1H - ^{29}Si の揺らぎがほぼ同じ程度であるならば, Pip-FER と Py-FER での T_1^{HSi} の比 (~ 3) は M_2^{HSi} の比 ($M_2^{\text{HSi}}_{\text{piperidine}}/M_2^{\text{HSi}}_{\text{pyridine}}$) であり, つまり H-Si 間の平均距離の違い ($d_{\text{pyridine}}/d_{\text{piperidine}} = 3^{1/6} \sim 1.2$) を表していると考えられる。

以上より, 短い T_1^{HSi} の Pip-FER のほうが長い T_1^{HSi} の Py-FER より, H-Si 間の平均距離が 20% ほど短いといえる。

3. 分子軌道計算を用いた相互作用解析

NMR で観測された磁気双極子相互作用の大きさの違いを解析するため, SDA 分子を含有するゼオライトのモデル構造を用いて, 非経験的分子軌道計算の *ab initio* 法により SDA とゼオライト間の相互作用を調べた。ゼオライトのような大きな化合物の計算においては, 計算に用いる適切なモデルの設定, 必要な計算パラメータ (基底関数など) に関する知見が非常に重要である。Py-FER と Pip-FER のクラ

スターモデルは, 実験結果に基づきゼオライトの一部を切り出して作成し, *ab initio* 計算は, Gaussian03W²¹⁾ を用いて B3LYP/6-31G* 基底関数により行った。

図4に得られたクラスターモデルの安定構造を示す。*ab initio* 計算より, ピペリジンイオンはゼオライト骨格に近接し, 構造欠陥と水素結合することが分かり, カチオンが骨格と強く相互作用することと矛盾しない。したがって, ピリジンは主に細孔充填していること, およびピペリジンはカウンターカチオンとしてゼオライト骨格の Al サイトおよび構造欠陥と結合し電荷バランスしていると推定された。

クラスターモデルから求めた H-Si 間の平均距離は, Py-FER が 3.4 Å, Pip-FER が 2.9 Å であり, Pip-FER のほうが H-Si 間の平均距離が約 16% 短い。これは, 先に NMR の T_1^{HSi} より見積もった Pip-FER の H-Si 間の平均距離が Py-FER より 20% ほど短いこととはほぼ整合する。以上より, クラスターモデルを用いた非経験的分子軌道計算は, ホスト-ゲスト間相互作用を定量的に解析し, 実測の結果を説明できる手法として有用であることが明らかである。

4. 耐熱水安定性と構造との関連性

SDA を焼成除去した H^+ 型 FER の耐熱水安定性と構造との関連性を調べた。

図5に, 脱水状態で測定した H^+ 型 FER (SDA にピリジンを用いた H^+ 型 FER (H-Py-FER) および SDA にピペリジンを用いた H^+ 型 FER (H-Pip-FER)) の ^1H MAS NMR スペクトルを示す。観測された 1.8, 2.4 および 4.3 ppm のピークは, 各々シラノール, 骨

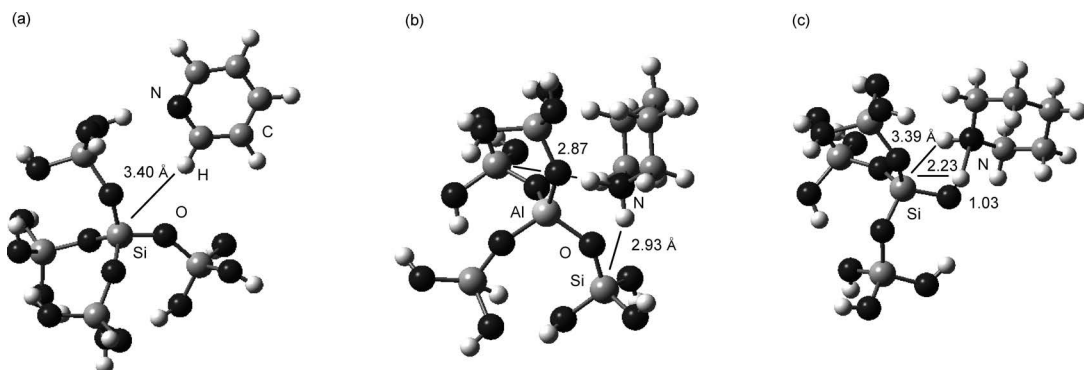


図4 構造最適化したSDA含有HS-FERモデル: (a) pyridine-FER, (b) $[\text{Al-O}]^-$ -piperidium カチオン, および (c) $[\text{SiO}]^-$ -piperidium カチオン

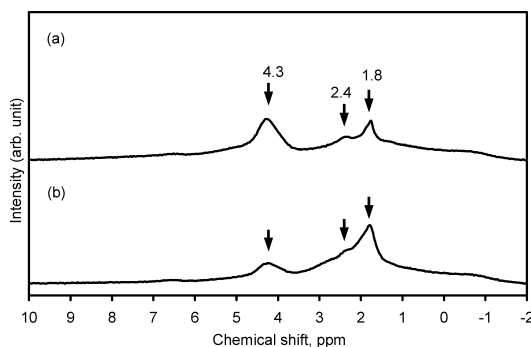


図5 脱水状態で測定した H^+ 型FERの 1H MAS NMR スペクトル: (a) H-pyridine-FER, および (b) H-piperidine-FER

格外AlおよびBrønsted酸点に結合するH種に帰属された^{16,23}。シラノールおよび骨格外Alのピーク強度はH-Pip-FERの方が1.5~2.5倍大きく、Brønsted酸点ピークはH-Pip-FERの方が半分程度小さい。これは、 ^{29}Si MAS NMRより求めた Q^3/Q^4 比および ^{27}Al MAS NMRの4配位Alピーク強度の違いと整合する。

1273 Kの水熱処理前後での比表面積は、H-Py-FERがほとんど変化せず ($290\text{ m}^2/\text{g} \rightarrow 292\text{ m}^2/\text{g}$)、H-Pip-FERは $290\text{ m}^2/\text{g}$ から $250\text{ m}^2/\text{g}$ と小さくなり、ゼオライト骨格の構造変化が推定された。したがって、H-Pip-FERは、H-Py-FERよりも耐熱水性が低く、 H^+ 型FERの耐熱水性に構造欠陥であるシラノール基が影響していることを示している。前述したように、Py-FERとPip-FERはSDAのテンプレート作用と構造安定化の役割が異なる。耐熱水性の違いは、Pip-FER合成時により多くの構造欠陥が生成したためと考えられた。

5. 他の合成ゼオライトへの応用¹⁵⁾

有機SDAとしてテトラエチルアンモニウム水酸化物を用いて合成した β ゼオライト (Si/Al 比=24) について、固体NMRの2次元NMRや 1H - ^{29}Si 間および 1H - ^{27}Al 間の交差緩和時間測定から、有機SDAとゼオライトの相互作用を解析し、微細構造を明らかにした結果を紹介する。

はじめに、 1H - ^{29}Si および 1H - ^{27}Al 2次元NMR解析を行った。本手法は、双極子-双極子カップリングを利用した方法であり、1 nm以下の情報が得られる¹⁾。 β ゼオライトの細孔は0.8 nm以下であり、全

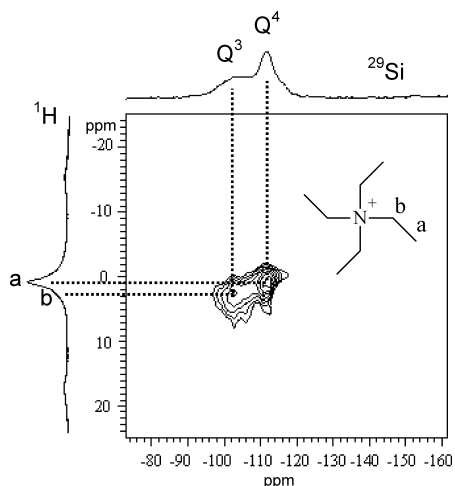


図6 有機SDA (TEA^+) 含有 β ゼオライトの2次元 1H - ^{29}Si NMR スペクトル

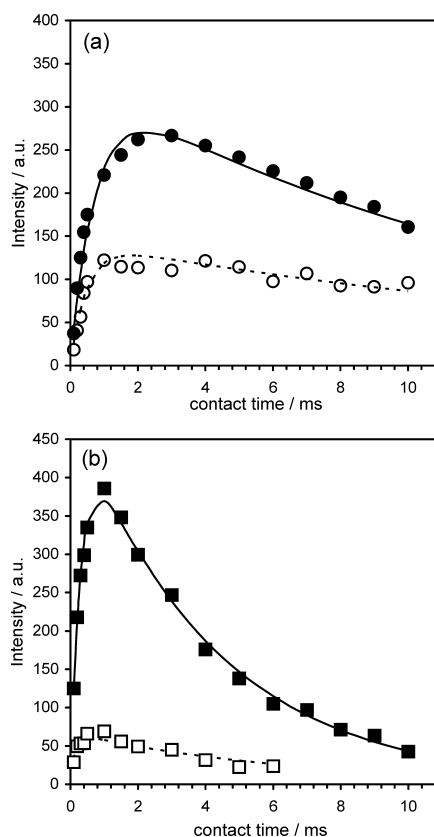


図7 有機SDA (TEA^+) および H^+ 型 β ゼオライトのコンタクトタイムによる ^{29}Si および ^{27}Al CP/MAS NMR強度変化: (a) ^{29}Si CP曲線 (● Q^3 (TEA^+ 含有品); ○ Q^3 (H^+ 型)), および (b) ^{27}Al CP曲線 (■ Q^3 (TEA^+ 含有品); □ Q^3 (H^+ 型))

での骨格原子と有機分子の相互作用が観測可能と考えられる。図6に ^1H - ^{29}Si 2次元NMRスペクトルを示す。 ^1H NMRのテトラエチルアンモニウムカチオン (TEA^+) のメチル基と ^{29}Si NMRの Q^4 との交差ピークおよび TEA^+ のメチレン基と Q^3 の SiO^- との交差ピークが観測された。 TEA^+ には少なくとも2つの存在状態があり、ゼオライト骨格の SiO^- 構造と TEA^+ の相互作用、および TEA^+ がゼオライト細孔のポアフィラーとして相互作用していることを示すと考えられた。 ^1H - ^{27}Al 2次元NMRスペクトルでは、 TEA^+ の ^1H ピークと骨格の4配位Alとの交差ピークが観測され、Al近傍に TEA^+ が存在し、 TEA^+ がゼオライト骨格のAlを電荷補償していることを示す。

TEA^+ 含有 β および H^+ 型 β を ^1H - ^{29}Si および ^1H - ^{27}Al 交差緩和時間測定し、 ^1H - ^{29}Si および ^1H - ^{27}Al CP曲線を比較した (図7a, 7b)。 TEA^+ 含有 β のほうが H^+ 型 β よりもピーク強度が大きく緩和曲線の減衰が速いことより、CPでのH磁化は TEA^+ に起因し、ゼオライト骨格の SiO^- およびAlと TEA^+ の相互作用が確認された。

したがって、固体2次元NMRの化学シフト相関および交差緩和時間測定より、 β ゼオライト中に複数のSDAが存在する可能性を示し、ゼオライト細孔のポアフィラー、 SiO^- と結合した TEA^+ および骨格中のAlを電荷補償している TEA^+ を推定した。

6. おわりに

本報では、HS-FERの合成過程で添加するSDAの役割やゼオライト骨格との相互作用について、主として固体高分解能NMR法を用いて調べ、SDAの違いがゼオライトの安定性や骨格構造に及ぼす影響について微視的見地から解析した。これは、HS-FER以外の合成ゼオライトにおいても、その熱的安定性に対する評価法の指針を与える可能性を秘めている。

今回紹介した固体NMRによる分子-骨格間のダイナミクス解析と計算シミュレーションを用いて、ゼオライト骨格に及ぼす有機SDA分子の影響を調べる手法は、耐久性の優れたゼオライト合成のための重要な知見が得られる可能性を示しており、今後、合成のブレークスルー技術として、新規なゼオライトやゼオライトをベースとする機能材料の創出

につながることを期待される。

謝 辞

本研究でデータ取得や試料をご提供頂いた(株)東ソー分析センターおよび東ソー(株)南陽研究所の方々に感謝申し上げます。

文 献

- 1) R. E. Morris, S. J. Weigel, N. J. Henson, L. M. Bull, M. T. Janicke, B. F. Chmelka, and A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11849 (1994).
- 2) S. J. Weigel, J. -C. Gabriel, E. Gutierrez Puebla, A. Monge Bravo, N. J. Henson, L. M. Bull, and A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2427 (1996).
- 3) J. E. Lewis, J. Clemens, C. Freyhardt, and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5039 (1996).
- 4) A. Davidson, S. J. Weigel, L. M. Bull, and A. K. Cheetham, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3065 (1997).
- 5) D.-C. Lin, H.-Y. He, W.-Z. Zhou, and Y.-C. Long, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **86**, 152 (2005).
- 6) A. B. Pinar, L. Gomez-Hortiguera, and J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.*, **19**, 5617 (2007).
- 7) R. Garcia, L. Gomez-Hortiguera, I. Diaz, E. Sastre, and J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.*, **20**, 1099 (2008).
- 8) S. L. Burkett and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4647 (1994).
- 9) A. J. Vega, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1049 (1988).
- 10) C. A. Fyfe, Y. Zhang, and P. Aroca, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3252 (1992).
- 11) M. T. Janicke, C. C. Landry, S. C. Christiansen, D. Kumar, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6940 (1998).
- 12) S. C. Christiansen, D. Zhao, M. T. Janicke, C. C. Landry, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4519 (2001).
- 13) M. Hironaka, K. Itabashi, and M. Nakano, 13th International Zeolite Conference, Recent Research Reports, 14-R-05 (2001).
- 14) H. Oka and H. Ohki, *Anal. Sci.*, **26**, 411 (2010).
- 15) 岡 秀行, 物質構造解析研究会 第2回討論会, 講演概要集, 17 (2010).
- 16) P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, and J. Seelig, "Solid-State NMR II", Springer-Verlag, New York, Chap. 2 (1994).
- 17) Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) prepared by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>.
- 18) G. E. Maciel and D. W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7606 (1980).
- 19) D. T. Okamoto, S. L. Cooper, and T. W. Root, *Macromolecules*, **25**, 1068 (1992).
- 20) A. Pines, M. G. Gibby, and J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **59**, 569 (1973).
- 21) Gaussian 03, Revision C.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B.

- Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- 22) R. Kefi, F. Lefebvre, and C. B. Nasr, *Cryst. Res. Technol.*, **42**, 333 (2007).
- 23) M. Hunger, M. W. Anderson, A. Ojo, and H. Pfeifer, *Micropor. Mater.*, **1**, 17 (1993).

Structural Analysis of Host-Guest Interaction in Zeolites with Organic Structure-Directing Agents

Hideyuki Oka

TOSOH Analysis and Research Center

Structure-directing agent such as organic amines is used to synthesize the high-silica zeolite. To clarify the properties of the H^+ -zeolite, it is necessary to understand the structure of as-synthesized zeolites, that is, it is essential to understand the functions in a template and the stabilizing role of the SDA. Solid-state NMR is well suited for investigating the local structure of a particular zeolite with an SDA because these spectra are sensitive to the local structure of the sample.

In this study, we mainly conducted solid-state NMR analysis on high-silica FER with different SDAs, pyridine, and piperidine, and have quantitatively analyzed the SDA that interacts with aluminosilicate. Relaxation experiments show the results correlate with the bonding property in terms of the distance between the zeolite framework and the SDA.

While pyridine mainly acts as a pore filler in FER, piperidine, which is adjacent to the aluminosilicate framework and framework defects, acts as a counter cation to balance the charge. The H^+ -FER synthesized with piperidine shows low hydrothermal stability as compared to that synthesized with pyridine. This can be explained as being a result of the formation of framework defects during the synthesis of the FER with piperidine.

Key words: zeolite, organic structure-directing agent, solid-state NMR, molecular orbital calculation, interaction

《 解 説 》

種結晶添加による有機構造規定剤を用いない
ゼオライト合成

伊與木健太・板橋慶治・大久保達也

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

ゼオライト合成時に利用される有機構造規定剤 (OSDA) は様々な骨格構造の合成を可能としてきたが、コスト・環境負荷の面から考えると、その使用量は極力低減されることが望ましい。近年、種結晶添加法を用いたOSDAを利用しない合成が相次いで報告され注目を集めている。本解説では、種結晶添加法による最近のOSDAを用いない合成について概説したのち、筆者らが合成条件を設定するために提案した「Composite Building Unit (CBU) 仮説」について解説する。CBU仮説は、種結晶ゼオライトと種結晶無添加反応ゲルから得られるゼオライトとの間に共通のCBUが存在する場合に合成が可能であるとした仮説である。CBU仮説提案の背景を解説すると共に、CBU仮説に基づくZSM-11, ZSM-12およびECR-18などの合成について紹介する。また、本合成法を適用する場合の必要条件と本合成法によって得られるゼオライトの特徴について述べる。

キーワード：ゼオライト，合成，種結晶，有機構造規定剤，コンポジットビルディングユニット

1. はじめに

ゼオライトの骨格構造は現在206種類¹⁾を数え、年を追うごとに増え続けている。これほど多様な骨格構造が合成可能であるのは、フッ素イオンやヘテロ金属種の導入などによるものであるが、とりわけ寄与が大きいと考えられるのは様々な有機構造規定剤 (organic structure-directing agent; OSDA) の活用である。ゼオライト合成の歴史を見ると、A型 (LTA) やX, Y型 (FAU), mordenite (MOR) など初期の合成ゼオライトはOSDAを用いずに合成されており、これらのゼオライトは工業的に重要な役割を担ってきた。一方、近年合成された新規構造を有するゼオライトは高価なOSDAの使用が必須であるものがほとんどである。これらは特に大細孔、ハイシリカ組成などの特徴を持つものが多く、新たな応用が期待されている。しかしながら複雑化したOSDAは高価で

あるばかりでなく、合成プロセスにおいて生じる有機物含有廃液や、合成後のOSDA除去のための焼成時の排ガスの処理などが必要となる。そのため、OSDAの利用に伴う生産コストの増大、プロセスの煩雑化、高環境負荷などは不可避である。また、フッ素イオンやAl以外のヘテロ金属の利用も、実用化には大きなハードルとなっている。工業的な観点からはOSDAやフッ素イオンを用いないアルミノシリケートゼオライトの合成法の開発が望まれている²⁾。

2. 近年における種結晶添加合成法の進展

最近OSDAの使用が必須とされていたゼオライトを、目的とするゼオライトと同じ構造を有するゼオライトを種結晶として添加することにより、OSDAを使用することなく合成する試みが報告されている。この方法は高価なOSDAを使用せず、有機物含有廃液の処理や焼成処理などが不要であることから、工業的に価値のあるゼオライトの安価かつ低環境負荷な合成方法として期待されている。種結晶は、結晶化速度の増大、生成物の特性の制御などを目的にこれまでも利用されてきたが、特定のゼオラ

受理日：2013年4月5日

〒808-0135 文京区本郷7-3-1

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

イトを生成する系に同じゼオライトの種を添加する系が専ら用いられてきた³⁾。最近の種結晶添加合成法の嚆矢となったのは2008年にXieらにより報告されたゼオライト beta (*BEA) の例である⁴⁾。beta は石油化学分野の触媒や自動車排ガス処理用吸着剤として現在最も工業的価値の高いゼオライトのひとつであり、テトラエチルアンモニウムなどのOSDAが必須でありながら、実用化されている数少ないゼオライトである。Xieらの論文において、限定されていた反応ゲルの組成範囲 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比など) はその後のMajanoら⁵⁾や我々⁶⁾の報告など^{7,8)}により拡張され、不明瞭であった合成条件や種結晶の要件、生成物の詳細などが明らかになった。現在では再現性よく高収率でbetaを得ることができおり、本方法により得られたbetaは低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比であること、種結晶と比較して細孔特性が良好であることが特徴として挙げられる。また、我々はOSDA-free条件で合成したbetaをさらに種結晶として利用可能であることを示し、この方法により合成されたbetaをGreen ChemistryにならってGreen Betaと命名した⁶⁾。これにより、OSDAが必要であるのは最初の種結晶合成時のみであり、以降は一切OSDAを必要としないプロセス構築の可能性が示された。

その後、それまでOSDAが必須であった種々のゼオライトのOSDA-free合成が同様に可能であることが報告されており、種結晶添加法はbetaに限らず適用可能であることが明らかになりつつある。Yokoi, YoshiokaらによるTTZ-1 (RTH)^{9,10)}の報告では、それまで合成が困難であるがゆえに詳細に検討されて来なかったRTH型ゼオライトが合成され、MTO反応においてプロペン選択性の高い触媒として有望であることを示した。さらに、詳しくは後述するが、低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の生成物が得られやすいOSDA-free合成において、[Al]-TTZ-1は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 82$ という、例外的に高い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有している点においても興味深い。我々はZSM-12 (MTW)¹¹⁻¹³⁾の一連のOSDA-free合成について報告した。ZSM-12は12員環の1次元細孔を有すゼオライトであるが、それまではメチルトリエチルアンモニウムを始めとするOSDAが必須であった。その他、SUZ-4 (SZR)¹⁴⁾や、Levyne (LEV)^{7,15,16)}についても種結晶添加法による合成が報告されている。Yashikiらによる

Levyneの合成¹⁵⁾は、Y型ゼオライトを原料としたものであり、それぞれのゼオライトの水熱条件下での安定性の違いを利用している。すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比等の違いにより、種結晶として働くLevyneは合成条件下で構造が壊れるY型よりも安定であると言える。一方、構造そのものはOSDAを用いずに合成可能であるが、ナノサイズZSM-5 (MFI)¹⁷⁾やハイシリカ ferrierite (FER, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$)¹⁸⁾といった、OSDAを用いずには合成が難しい特性を持ったゼオライトも種結晶添加法を利用することにより合成可能であることが報告されている。

また、筆者らはbetaの合成系において、種結晶の添加有無によって結晶化直前の非晶質物質の構造は変化しないことをラマン分光法、固体NMR、および高エネルギーX線回折により確認している¹⁹⁾。これらを踏まえ、ゲルの溶解により液相経由で前駆体が種結晶表面に供給され、betaが結晶成長しているとの考察がなされている。種結晶が一部溶解していることも示唆され、betaは残存した種結晶表面から結晶成長していると考えられる。

しかしながら、この方法によるゼオライトの結晶成長の本質は明らかにされていない。筆者らはこれまでの一連の検討結果^{6,11-19)}を基に、種結晶の役割、種結晶とそれを添加するゲルから得られるゼオライトとの構造相関性、結晶成長機構等について考察し、種結晶添加・OSDA無添加法により多様なゼオライト種を合成可能にするための作業仮説を提案した²⁰⁾。その後の継続的検討により、この仮説に基づいて合成可能なゼオライト種は一部のものに限定されず、応用範囲が広いことが明らかになりつつある。以下に我々が検討した合成法について解説する。

3. betaの合成と構造の異なる種結晶の添加効果

種結晶添加法によりbetaが合成可能である反応ゲルは、種結晶無添加時に長時間水熱処理を行うとmordeniteを与えることを明らかにした^{5,19)}。なぜ、本来mordeniteのみが結晶化する組成の反応ゲルにbeta種結晶を添加すると、betaの結晶成長が起こるのであるか？ この疑問が明らかにならない限り、この合成法の更なる展開は困難であった。

この理由を明らかにするために、結晶構造の異なる種結晶の添加効果を検討した。本方法において

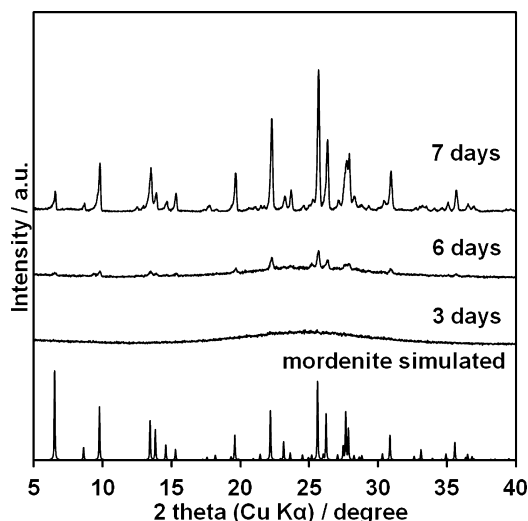


Fig. 1. Evolution of the XRD patterns of the product from the seed-free gel with hydrothermal treatment at 140°C. Reprinted with permission from reference 20). Copyright (2012) American Chemical Society.

beta が比較的短時間 (48 h) で結晶化する $0.3\text{Na}_2\text{O} : 0.01\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 20\text{H}_2\text{O}$ の組成のゲルに、種結晶として mordenite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18.0$) または ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32.0$) を添加した。この反応ゲルは種結晶無添加時に 140°C で 168 h 加熱すると mordenite が得られる (Fig. 1)。一方、mordenite を種結晶とした場合は、140°C で 1 h 加熱後には明らかな mordenite の結晶成長が認められ、12 h 後に XRD より求めた結晶化度が最大となった (Fig. 2)。また、ferrierite を種結晶とした場合も ferrierite の結晶化は速く、150°C で 24 h 加熱後に XRD 結晶化度が最大となった (Fig. 3)。

添加した種結晶はいずれも新たなゼオライト結晶成長のための核として有効に作用していることがわかる。また、液相に存在するアルミノシリケートまたはシリケート種のうちのあるものは上記3種のゼオライトの結晶成長に共通して有効に作用していると考えられる。すなわち、3種のゼオライトには構造的共通性があると推定した。

3種のゼオライトの共通構造を知るために骨格内リング分布と構造単位 (Composite Building Unit; CBU) について検討した。共通するリング構造は5員環 (5R) と12員環 (12R) のみであり、それらの

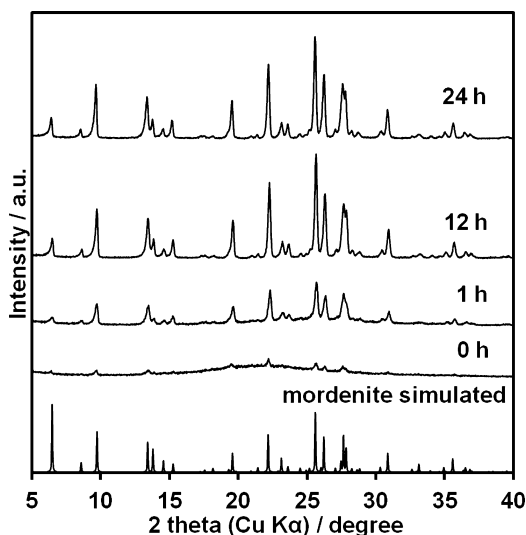


Fig. 2. Evolution of the XRD patterns of the products from the gel with mordenite seeds with hydrothermal treatment at 140°C. Reprinted with permission from reference 20). Copyright (2012) American Chemical Society.

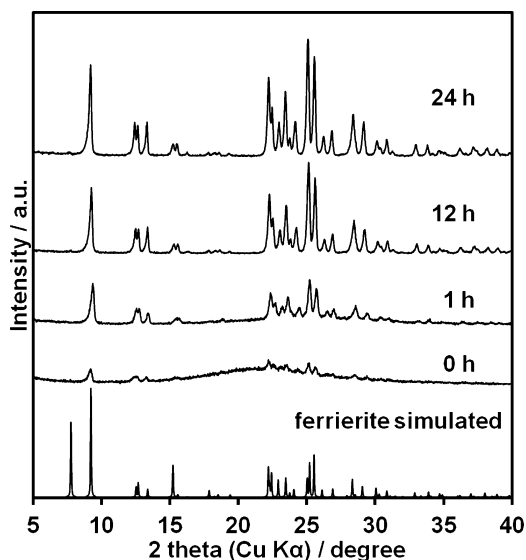


Fig. 3. Evolution of the XRD patterns of the products from the gel with ferrierite seeds with hydrothermal treatment at 150°C. Reprinted with permission from reference 20). Copyright (2012) American Chemical Society.

割合についても共通する特徴を見出すことはできなかった (Fig. 4)。それに対して、Structure Commission of the International Zeolite Association¹⁾ のデータ

ベースに記載されている47種のCBUの中で3種のゼオライトに含まれるCBUは、Table 1に示すものであった。mordeniteは*mor*ユニットのみを有し、betaは3種のユニットのうちのひとつが*mor*である。また、betaの骨格構造を観察すると、それは*mor*ユニットと4員環のみから構築可能であり、残りの2つのユニット(*bea*, *mtw*)は、*mor*ユニットと4員環が組み上がった結果として構造中に見出されるということが分かった。一方、ferrieriteは*fer*ユニットのみを含むが、*fer*ユニットは*mor*ユニットに5員環

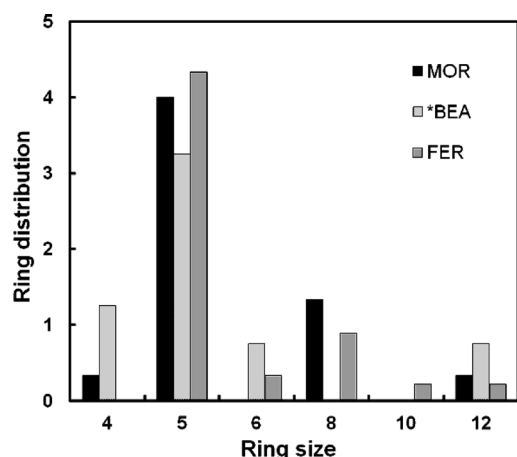


Fig. 4. Ring distributions in MOR, *BEA, and FER. Reprinted with permission from reference 20). Copyright (2012) American Chemical Society.

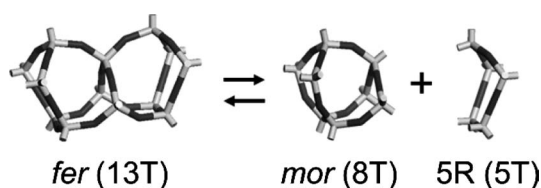


Fig. 5. Structural correlation of the composite building units between *fer* and *mor*. Reprinted with permission from reference 20). Copyright (2012) American Chemical Society.

Table 1. Effect of different seeds and CBU in products.

Seed	Product (FTC)	CBU
—	mordenite (MOR)	<i>mor</i>
beta	beta (*BEA)	<i>mor</i> , <i>bea</i> , <i>mtw</i>
mordenite	mordenite (MOR)	<i>mor</i>
ferrierite	ferrierite (FER)	<i>fer</i> = <i>mor</i> + 5R

(5R) が結合した構造である (Fig. 5)。これらの結果から、mordenite, beta, ferrierite の3種のゼオライトには共通のCBUとして*mor*が存在することになる (Table 1)。

4. CBU仮説とその妥当性

上記の検討結果から、以下の作業仮説を提案した²⁰⁾。「種結晶添加・OSDA無添加法ゼオライト合成において、種結晶無添加の反応ゲルを水熱処理することにより生成するゼオライトと目的ゼオライトが少なくともひとつのCBUを共有するという関係にあるとき、目的ゼオライトの種結晶をその反応ゲルに添加すれば、目的ゼオライトが結晶化する」。

この仮説は、ゼオライト合成用反応ゲル中に、共通CBUと同一構造を有するシリケート分子、アルミノシリケート分子、イオンの存在を主張するものではなく、あくまでも種結晶添加法における合成条件検討の指針として提案したものである。

MordeniteとZSM-5およびZSM-11 (MEL)はFig. 6に示すCBUの相関性を有することから、上記の仮説に基づけばbetaを合成した前記のゲルにそれぞれの種結晶を添加すれば合成できるはずである²⁰⁾。仮説の妥当性を確認するため、ZSM-5種結晶 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23.8$) およびZSM-11種結晶 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=66.0$) を添加して合成した結果、それぞれ $140^\circ\text{C} \times 20\text{ h}$ および $140^\circ\text{C} \times 15\text{ h}$ でXRD結晶化度が最大となった (Fig. 7, Fig. 8)。これらの結果より、CBU仮

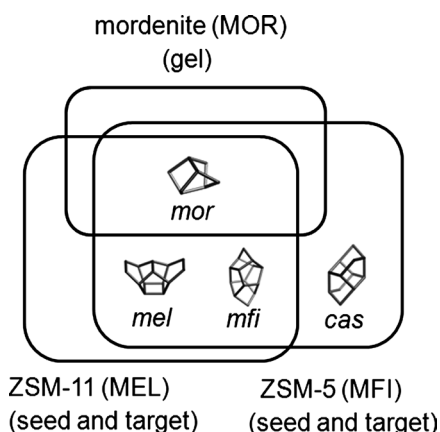


Fig. 6. Correlation of common composite building unit between MOR, MFI and MEL. Reprinted with permission from reference 20). Copyright (2012) American Chemical Society.

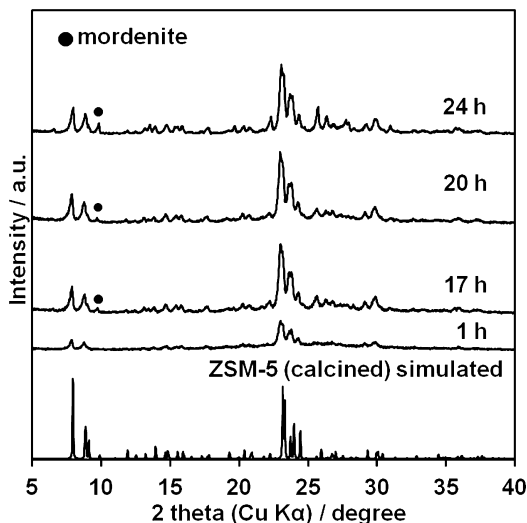


Fig. 7. Evolution of the XRD patterns of the products with hydro-thermal treatment at 160°C. Filled symbols indicate the mordenite impurity. Reprinted with permission from reference 20). Copyright (2012) American Chemical Society.

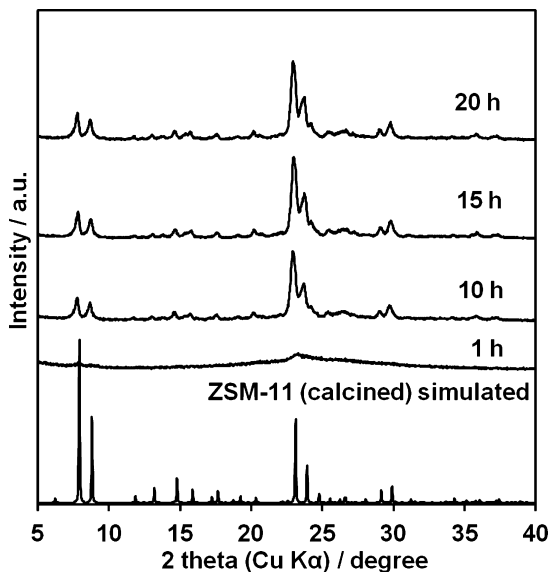


Fig. 8. Evolution of the XRD patterns of the products from the gel with ZSM-11 seeds with hydrothermal treatment at 140°C. Reprinted with permission from reference 20). Copyright (2012) American Chemical Society.

説は beta および ferrierite 以外の系にも適用可能であることが分かる。ここで得られた ZSM-5 と ZSM-11 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はそれぞれ 18.6 と 17.6 である。

ZSM-5 のその値は、これまでの OSDA-free 合成により得られている結晶の下限値よりも小さい値である。また、ZSM-11 の OSDA-free 合成は初めての例である。

その後、種結晶を添加するゲル組成の最適化により、beta と ZSM-11 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はそれぞれ 9.2 および 15.4 まで低い結晶が合成できるようになった。これらの低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比結晶では、これまでとは異なる興味深い特性が見出されており（未発表）、新たな応用が期待される。

5. 種結晶添加合成における必要条件

この仮説に基づいて目的とするゼオライトを結晶化させるためには、CBU の共通性に加え、少なくとも以下に示す 4 つの条件を満たすことが必要であると考えられる。

第 1 に、種結晶は合成条件下で一部溶解するため、結晶成長が起こる前に種結晶が完全に溶解してはならない。これは反応ゲル中のアルカリ濃度や種結晶の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比などを調整する必要があることを示している。また、未焼成で細孔内に OSDA を含んでいる種結晶は焼成により OSDA を除去した種結晶よりも安定で溶解しにくいと考えられる⁵⁾。実際に、Majano ら⁵⁾ の beta の合成において、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高い種を焼成して用いると beta が得られないことが分かっており、種結晶が完全に溶解してしまったと考えられる。一方、反応条件下で適度な溶解度を持つ種結晶を用いた場合、中空構造を有するゼオライトを合成することも可能である²¹⁾。

第 2 の条件は、目的ゼオライトの結晶化が完了する前に、種結晶無添加時に反応ゲルから得られるゼオライトの自発核生成が起こらないことである。種結晶添加時においても、長時間水熱処理を行なうと種結晶無添加時に反応ゲルから得られるゼオライトが生成してくることが分かっている。これらのゼオライトは、その反応条件下において目的ゼオライトよりも熱力学的に安定である。つまり、種結晶添加法による目的ゼオライトの結晶化は反応速度の面で有利なだけであると言える。そのため、できるだけ他のゼオライトの核生成が遅い反応条件を選択すること、および種結晶ゼオライトを速やかに結晶成長させることが求められる。これには反応温度を始め、反応ゲル組成や攪拌の有無などが影響してくる

と考えられる。自発核生成を避け、速やかに結晶成長を完了させる方法のひとつとして、種結晶無添加の反応ゲルを予備加熱した後に種結晶を添加する、いわゆる途中添加法が有効である¹⁹⁾。

第3に、種結晶の表面が非晶質シリカなどで覆われずに液相へ露出しており、結晶成長のための前駆体が結晶表面に直接接触可能である必要がある¹⁹⁾。これは非晶質物質の溶解度を上げるために高温で反応させる、混合物のアルカリ濃度を上げる等の他、上記のように種結晶を加熱途中に添加することによっても改善可能である。

最後の条件は、反応ゲルおよび種結晶の組成の最適化である。CBU仮説を適用するためには、目的ゼオライトと共通のCBUを有するゼオライトのOSDA無添加合成における反応ゲル組成を正確に把握することが前提となる。その上で、種結晶と反応ゲル組成との組合せ、結晶化条件設定の検討が必要となる。したがって、CBU仮説は反応ゲル組成、結晶化条件の設定に指針を与えるものではあるが、容易に満足できる結果が得られることを必ずしも保証するものではない。

6. 仮説の応用による他種ゼオライトの合成

CBU仮説がさらにその他のゼオライト合成にも適用可能であることを示すため、種結晶と反応ゲルについていくつかの組み合わせを検討した。ZSM-12が有しているCBUは *bik*, *cas*, *jbw*, *mtw* の4種あり、mordeniteとは共通のCBUが存在しない。そのため、CBU仮説に照らし合わせると、前述のmordeniteが得られる反応ゲルは多くのゼオライトを結晶化させるが、ZSM-12の種結晶を添加した場合にはZSM-12の結晶成長は起こらないことになる。一方、ZSM-5とZSM-12では *cas* が共通CBUである (Fig. 9a)。そのため、CBU仮説に則れば、OSDAを用いないZSM-5合成用ゲルにZSM-12種結晶を添加すればZSM-12が得られるはずである。OSDAを用いないZSM-5とmordeniteの合成条件は隣接していることが知られているが、反応ゲル中のNa₂O/Si比とSiO₂/Al₂O₃比をコントロールすることにより作り分け可能である。具体的にはZSM-5を与える反応ゲルは、mordeniteのものよりもSiO₂/Al₂O₃比が高くNa₂O/Si比が低い組成である。実験の結果はこの仮説を支持しており、広いゲル組成範

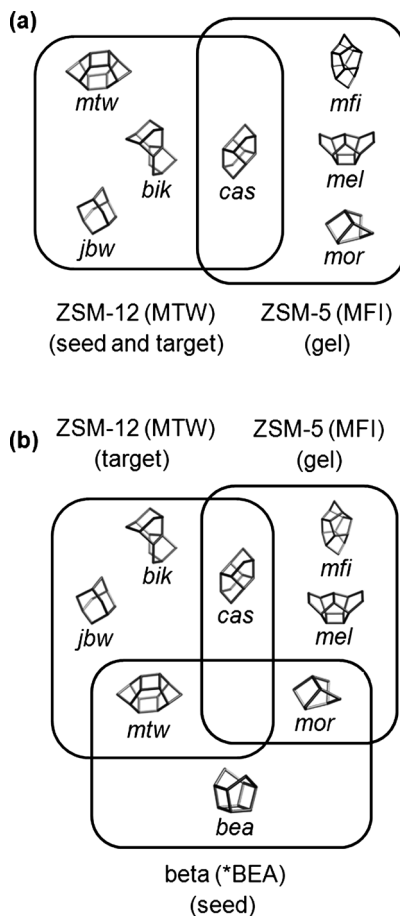


Fig. 9. Correlation of common composite building units between (a) MFI and MTW, and (b) MFI, *BEA and MTW. Reprinted with permission from reference 20). Copyright (2012) American Chemical Society.

囲でZSM-12の結晶化が確認された¹²⁾。

また、betaのpolymorph Bの直線状12員環に対して垂直な面とMTWの *ac* 面はトポロジカルに同一構造を有すること²²⁾、条件が揃えばbetaからZSM-12への再結晶化が起こること²³⁾、またFig. 9bに示したCBUの共通性があることから、ZSM-5が結晶化するゲルにbeta種結晶を添加すればZSM-12を結晶化させることが可能との推論が成り立つ²⁰⁾。実験の結果、MTW種結晶を添加した場合とほぼ同じゲル組成範囲で、ZSM-12の結晶化が確認できた¹⁹⁾。

ここまで検討を行ってきたゼオライトは5員環を多く含む、ペンタシル型のゼオライトである。CBU仮説の汎用性を示すため、偶数員環のみからなり、

ケージ構造を有するゼオライトも対象として検討を行なっている。ECR-18はPAU型のゼオライトであり、CBUとして $d8r$, pau , lta , gis を有している。同一構造を有する天然ゼオライトはPaulingiteである。ECR-18は広く工業的に用いられているゼオライトではないが、多くのケージを含むため理論空隙率が非常に高く、Krivovichevによる報告では全ゼオライトの中で2番目に複雑な構造を有しているとされている²⁴⁾。このような構造がOSDA無添加で合成可能であるかは興味深い。OSDAを用いたECR-18の合成は3種のカチオン (TEA^+ , Na^+ , K^+) を必要とし、合成時間も長く、反応ゲルの僅かな組成の違いによっても容易に副生成物が混入する。CBU仮説に基づくECR-18合成の反応ゲルとして、種結晶無添加時にLinde W (MER) が得られる反応ゲルを選択した。Linde Wが有するCBUは $d8r$ および pau であり、いずれもECR-18と共通である (Fig. 10)。

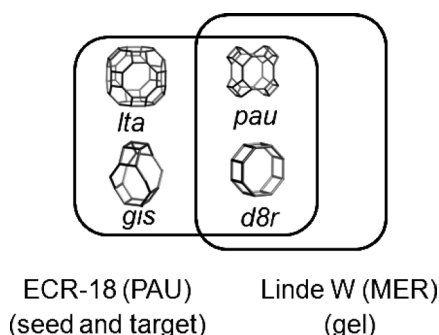


Fig. 10. Correlation of common composite building units between MER and PAU. Reprinted with permission from reference 20). Copyright (2012) American Chemical Society.

実験の結果は仮説のとおりであり、これまでOSDAを用いた上で2週間以上を要していたECR-18の合成がOSDAなしに3日で可能であることを明らかにした²⁰⁾。

Table 2に、CBU仮説に基づいて合成されたゼオライトとその際に用いた反応ゲル、および共通のCBUをまとめて示す。

7. 種結晶添加法により OSDA-free 合成されたゼオライトの特徴

これまでOSDAが必須であった種々のゼオライトが、CBU仮説に基づく方法によりOSDAを用いずに合成が可能であることを示してきた。しかしながら、これにより得られたゼオライトはOSDAを用いて合成された種結晶ゼオライトと同一のものであるのだろうか。いうまでもなく、XRDから分かる結晶構造が同じであっても、ゼオライトの性質は組成や粒子径、構造欠陥の有無などで大きく変化する。本方法により合成されたゼオライトには以下のいくつかの特徴がある。

第1に、生成物の SiO_2/Al_2O_3 比はOSDAを用いたものに比べ低くなる傾向にあり、得られるゼオライトの SiO_2/Al_2O_3 比は種結晶無添加時に反応ゲルから得られるゼオライトの SiO_2/Al_2O_3 比とほぼ同じである。一般に、OSDAの電荷密度は低く、シリケート種と疎水的相互作用によって集合体を形作ると考えられているのに対して、 Na^+ 等のアルカリ金属カチオンは電荷密度が高く、ゼオライト合成条件下では主にアルミノシリケート種の負電荷との相互作用によって集合体を形成していると考えられる。そのため、アルカリ金属のみを用いた合成では骨格中に

Table 2. Synthesized zeolites according to CBU hypothesis and common CBU.

Seed (FTC)	Reactant gel (FTC)	Product (FTC)	Common CBU	Reference
Beta (*BEA)	Na-mordenite (MOR)	Beta (*BEA)	<i>mor</i>	6) 19) 20)
CIT-6 (*BEA)	Na-mordenite (MOR)	Hollow beta (*BEA)	<i>mor</i>	21)
ZSM-11 (MEL)	Na-mordenite (MOR)	ZSM-11 (MEL)	<i>mor</i>	20)
ZSM-12 (MTW)	Na-ZSM-5 (MFI)	ZSM-12 (MTW)	<i>cas</i>	12)
Beta (*BEA)	Na-ZSM-5 (MFI)	ZSM-12 (MTW)	<i>mtw, cas</i>	13)
MCM-68 (MSE)	(Na, K)-mordenite (MOR)	MCM-68 (MSE)	<i>mor</i>	25)
ECR-18 (PAU)	K-Linde W (MER)	ECR-18 (PAU)	<i>d8r, pau</i>	20)
Omega (MAZ)	(Na, K)-T (OFF/ERI)	Omega (MAZ)	<i>gme</i>	26)

Alを多く含むゼオライトが得られることとなる。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低いゼオライトはより親水性が高くなることが知られており、種結晶添加法により得られたゼオライトの水吸着測定結果は、これを支持している。ただし、必ず種結晶よりも生成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が低いわけではなく、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低い種結晶を、それよりも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高いゼオライトが得られる反応ゲルに添加した場合には、種結晶よりもハイシリカナ生成物が得られると考えられる。OSDA無添加時の生成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の上限は一般に40程度であるが、唯一の例外は、Yokoiらにより報告されたTTZ-1 (RTH) の場合 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 82$) である⁹⁾。

第2の特徴として、生成結晶の粒子径は種結晶よりも大きくなり、OSDAを用いた場合と比較して晶癖がはっきりと見られる。種結晶よりも大きくなるのは、種結晶は一部反応中に一部溶解するものの残存し、種結晶表面から新たな結晶成長が起こっているためと考えられる。晶癖についてはbetaなどの例で顕著である。TEAOHなどを用いて合成したbetaは微結晶の凝集体として得られることが多く、不規則な形状をしているのに対して、OSDAを用いずに合成したbetaは同一構造を有する天然ゼオライトtschernichiteに類似した形状を有する²⁷⁾。OSDAを用いた結晶化においては、核生成が最終的な構造を支配する傾向が強いが、本合成法においては結晶成長が支配的であると考えている。

第3の特徴として、細孔特性の違いが挙げられる。本方法によって合成されたゼオライトはOSDAを含まないため焼成が不要であり、焼成による脱アルミや骨格の崩壊などが起こらない。そのため、焼成済み種結晶と比較しても良好な細孔特性を示す場合が多い。特にbetaの場合は種結晶と比較して六配位Alがなく、原子欠損欠陥が少ないため、ミクロ孔比表面積、容積が種結晶よりも大きい⁶⁾。また、一次元細孔を有するZSM-12については特異的な現象が見られている。OSDAを用いずに合成したZSM-12の窒素吸着量は種結晶と比較して著しく低下することが分かっている。この原因の完全な解明はまだであるが、骨格外Al種や非晶質シリカなどが見られないこと、窒素分子よりも小さな水やアンモニアは吸着することから、結晶成長時の積層のずれにより有効細孔径が減少し、8員環細孔程度の孔径になって

いるのではないかと推定される¹²⁾。これも本合成法では結晶成長が支配的であるということの反映であると考えている。

8. おわりに

種結晶添加法によるゼオライト合成は古くから知られてきた手法でありながら、近年になってOSDAを用いない合成法として産学を問わず多くの注目を集めている。OSDA無添加合成が様々なゼオライト構造において可能であることが示されれば、これまで合成コストの高さが問題となっていたゼオライト種においても工業的応用の道が拓けるはずである。しかしながら、種結晶と反応ゲル、反応条件の組み合わせは膨大であり、試行錯誤的にならざるをえない。CBU仮説はその際の合成指針として有効であると考えられ、更なる発展が期待される。

文 献

- 1) <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 2) S. I. Zones, *Microporous Mesoporous Mater.*, **144**, 1 (2011).
- 3) S. Kasahara, K. Itabashi, K. Igawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 185 (1986).
- 4) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li and F.-S. Xiao, *Chem. Mater.*, **20**, 4533 (2008).
- 5) G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev and S. Mintova, *Chem. Mater.*, **21**, 4184 (2009).
- 6) Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima and T. Okubo, *Chem. Asian J.*, **5**, 2182 (2010).
- 7) B. Xie, H. Zhung, C. Yang, S. Liu, L. Ren, L. Zhang, X. Meng, B. Yilmaz, U. Muller and F.-S. Xiao *Chem. Commun.*, **47**, 3945 (2011).
- 8) K. Honda, A. Yashiki, M. Itakura, Y. Ide, M. Sadakane and T. Sano *Microporous and Mesoporous Mater.*, **142**, 161 (2011).
- 9) T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai and T. Tatsumi *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9884 (2009).
- 10) M. Yoshioka, T. Yokoi, M. Liu, H. Imai, S. Inagaki and T. Tatsumi *Microporous and Mesoporous Mater.*, **153**, 70 (2012).
- 11) K. Iyoki, Y. Kamimura, K. Itabashi, A. Shimojima and T. Okubo, *Chem. Lett.*, **39**, 730 (2010).
- 12) Y. Kamimura, K. Itabashi and T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **147**, 149 (2012).
- 13) Y. Kamimura, K. Iyoki, S.P. Elangovan, K. Itabashi, A. Shimojima and T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **163**, 282 (2012).
- 14) W. Zhang, Y. Wu, H. Zhou and J. Wang *Mater. Res. Bull.*, **46**, 1451 (2011).
- 15) A. Yashiki, K. Honda, A. Fujimoto, S. Shibata, Y. Ide, M. Sadakane and T. Sano *J. Crystal Growth*, **325**, 96 (2011).
- 16) H. Zhung, C. Yang, L. Zhu, X. Meng, B. Yilmaz, U. Muller,

- M. Feyen, C. Li and F.-S. Xiao *Microporous Mesoporous Mater.*, **155**, 1 (2012).
- 17) G. Majano, A. Darwiche, S. Mintova and V. Valtchev *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 7084 (2009).
- 18) H. Zhung, Q. Guo, L. Ren, C. Yang, L. Zhu, X. Meng, C. Li and F.-S. Xiao, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9494 (2011).
- 19) Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakihara A. Shimojima and T. Okubo., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 443 (2011).
- 20) K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima and T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11542 (2012).
- 21) K. Iyoki, K. Itabashi and T. Okubo, *Chem. Asian J.*, in press DOI: 10.1002/asia.20130365.
- 22) R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, I. Chan, C.-Y. Chen, S. I. Zones and M. E. Davis *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3732 (1997).
- 23) P. R. H. P. Rao, K. Ueyama, E. Kikuchi and M. Matsukata *Chem. Lett.*, **27**, 311 (1998).
- 24) S. V. Krivovichev, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **171**, 223 (2013).
- 25) T. Okubo and K. Itabashi, 1st Euro-Asia Zeolite Conference, Plenary Lecture (2013).
- 26) A. Ogawa, K. Iyoki, Y. Kamimura, K. Itabashi, and T. Okubo, ZMPC2012, RRR-30 (2012).
- 27) 上村佳大, 棚橋紳也, 板橋慶治, 大久保達也, 山縣繁樹, ゼオライト, **28**, (2011) 表紙裏写真.

Seed-assisted Synthesis of Zeolites without the Use of Organic Structure-Directing Agents

Kenta Iyoki, Keiji Itabashi and Tatsuya Okubo

Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

Organic structure-directing agents (OSDAs) have enabled us to synthesize zeolites with novel framework types; however, the use of OSDAs is undesirable from a practical view point because of the high environmental burdens as well as their high cost by the complex total process. Therefore, the synthesis of zeolites without the use of OSDAs has been one of the most important topics for the commercialization of zeolites. Recently, the OSDA-free syntheses of useful zeolites have been achieved by utilizing the zeolite seed crystals. In this review, the overview of recent advance in seed-assisted, OSDA-free synthesis of zeolites is shown, and a new working hypothesis named “Composite Building Unit (CBU) Hypothesis” proposed by us for broadening zeolite types by seed-assisted synthesis is explained. This hypothesis focuses on the structural relationship between seed (target) zeolite and the zeolite obtained from the reactant gel without seeds. The background of the proposal of this hypothesis is explained, and the validity of the hypothesis is introduced. It is confirmed that several zeolites such as ZSM-11, ZSM-12 and ECR-18 can be synthesized by applying this hypothesis. In addition, some requirements for the successful synthesis of zeolites by this method and the unique features of zeolites obtained are explained.

Key words: Zeolites, Synthesis, Seed, Organic Structure-Directing Agent, Composite Building Unit

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《30周年特別写真展》

最近のZMPCから

本会は1990年に東京で Chemistry of Microporous Crystals を開催して以来、1993年より全国各地で国際会議 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) を主催しています。ここでは、最近10余年に開催されたZMPCの写真をピックアップして紹介します。

ZMPC2000

2000年8月6日(日)～8月9日(木)／仙台国際センター，仙台市



Welcome Party から



Welcome Party から



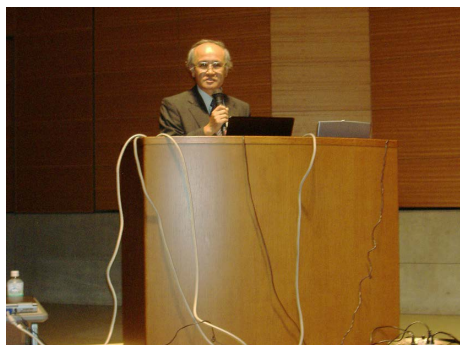
Oral Session から



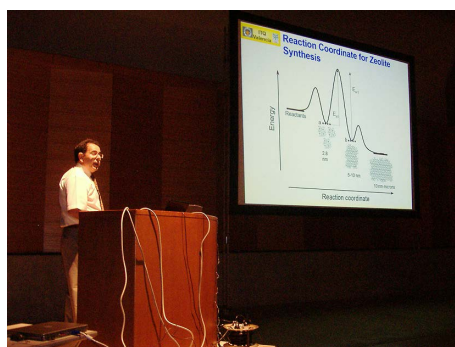
Symposium Dinner から

ZMPC2006

2006年7月30日(日)～8月2日(水)／米子コンベンションセンター，米子市



Opening Remarks から



Plenary Lecture から



Plenary Lecture 会場



Banquet から

ZMPC2009

2009年8月3日(月)～8月7日(金)／早稲田大学早稲田キャンパス，東京都新宿区



集合写真



Opening Remarks から



Oral Session 会場

ZMPC2012

2012年7月28日(土)～8月1日(水)／アステールプラザ，広島市



Opening Remarks から



Poster Session から



Oral Session 会場



Banquet から

お知らせ

2013年度ゼオライトフォーラム
「規則性多孔体利用技術の最前線」

主 催：ゼオライト学会
共 催：早稲田大学、触媒学会規則性多孔体研究会
協 賛：日本化学会、石油学会、化学工学会、粘土学会、日本吸着学会、(予定)
日 時：2012年6月26日(水) 13:30~17:00
場 所：早稲田大学18号館国際会議場
(〒152-8550 東京都新宿区西早稲田1-20-14)
(<http://www.waseda.jp/jp/campus/waseda.html>)

プログラム：

1. 「USYとZSM-5の触媒活性はなぜ高いのか」
(鳥取大学) 片田直伸
2. 「多孔質SiONがもたらす固体塩基触媒特性」
(東京大学) 小倉 賢
3. 「メソポーラスシリカの水蒸気吸着特性と省エネ空調技術への展開」
(産業技術総合研究所) 遠藤 明
4. 「CHA型ゼオライトの最近の応用展開」
(三菱化学科学技術研究センター) 武脇隆彦

参加費：無料 (下記電子メール宛に事前参加登録をお願いいたします。申込に際しては、氏名、所属、懇親会への参加の有無をお知らせ下さい)

懇親会：講演会終了後、大隈ガーデンハウスにて懇親会を開催します。懇親会参加費は4,000円。

参加申込み・問い合わせ先：

松方正彦 (早稲田大学 先進理工学研究科 応用化学専攻)
Tel & Fax: 03-5286-3850
E-mail: mmatsu@waseda.jp

第21回ゼオライト夏の学校

主 催：ゼオライト学会
協 賛：触媒学会、石油学会、日本化学会、日本吸着学会
日 時：2013年8月29日(木) 午後~8月31日(土) 午前 (2泊3日)
場 所：関西セミナーハウス〈修学院キララ山荘〉
〒606-8134 京都市左京区一乗寺竹ノ内町23
Tel: 075-711-2115,
<http://www.academy-kansai.com>
〈JR京都駅から〉
◎地下鉄烏丸線 (国際会館行き)「北山駅」
所要時間約16分
2番出口 タクシーで約10分
◎市バス (5番系統岩倉操車場前行き)
「修学院道」所要時間約50分、下車徒歩約15分

講 義：

西山憲和先生 (大阪大)
「ソフトテンプレート法によるメソポーラスカーボンの合成と応用」
松田亮太郎先生 (京都大)
「高選択的気体吸着機能を示す多孔性金属錯体の設計と合成」
山本勝俊先生 (北九州市立大)
「ヘテロ配位金属種を骨格に持つ多孔性物質の合成」
多湖輝興先生 (北海道大)
「反応工学的考察に基づくゼオライト設計法」
馬場俊秀先生 (東工大)
「低級オレフィン転化反応のプロピレン選択性を決定するゼオライト細孔空洞容積の役割」

ポスター発表：20件程度

参加募集人数：40名程度

参加費：本会学会会員 (協賛学会会員を含む)
40,000円、学生25,000円、一般50,000円。
テキスト・宿泊費・食事代を含みます。当日会場でお支払い下さい。

世話人：森 浩亮、松倉 実 (ユニオン昭和),
堀内 悠 (大阪府大)

申込締切：7月31日(水)

申込方法：以下の情報の下Eメールにて下記申込

先にご連絡ください。

①氏名, ②性別, ③年齢あるいは学年, ④所属 (大学の方は研究室まで), ⑤連絡先 (住所, 電話番号), ⑥メールアドレス, ⑦ポスター発表の意向

申込先: 森 浩亮 (大阪大学大学院工学研究科)

E-mail: mori@mat.eng.osaka-u.ac.jp

Tel: 06-6879-7460

第29回ゼオライト研究発表会

主 催: ゼオライト学会

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

日 時: 2013年11月27日(水)~11月28日(木)

会 場: 東北大学・片平さくらホール (〒980-8577
仙台市青葉区片平2-1-1,
Tel: 022-767-1080
<http://www.bureau.tohoku.ac.jp/sakura/newpage1.html>)

テーマ: ゼオライトやメソ多孔体に関わる材料技術
~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 (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, それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分)
- 3) 一般研究発表 (未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分)

発表使用機器: 液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込: 総合研究発表及び一般研究発表を募集いたします。7月1日(月)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。

* Web申込が利用できない場合には, 7月10日までに問い合わせ先までご連絡ください。

講演申込締切: 8月8日(木)

予稿原稿締切: 10月25日(金) (9月中旬に執筆要領をお送りします。)

予稿送付先: zeolite@res.tagen.tohoku.ac.jp

登録費: 会員 (主催ならびに協賛の学協会の個人会員, およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む) 5,000円, 学生2,000円, 非会員10,000円 (予稿集代を含む。当日申し受けます。)

懇親会: 11月27日(水)講演終了後, 同館内にて。参加費4,000円 (学生2,000円) の予定

問い合わせ先:

村松淳司 (東北大学多元物質科学研究所)

Tel: 022-217-5163, Fax: 022-217-5165,

E-mail: mura@tagen.tohoku.ac.jp

第5回役に立つ真空技術入門講座

主 催: 日本真空学会関西支部

日 程: 平成25年8月21日(水)・22日(木)

場 所: 大阪電気通信大学 寝屋川駅前キャンパス
〒572-0837 大阪府寝屋川市早子町12-16
Tel (072) 824-8900

URL: <http://www.osakac.ac.jp/institution/access.html>

申込締め切り: 平成25年8月2日(金) (当日受付も承ります)

協 賛: ゼオライト学会他

本講座の概要:

本講座では, 真空機器ユーザーの新入社員・学生の方々を主要な受講者と考えております。「真空」について全く学習したことがないのに, 真空機器を操作している技術者や学生に対して, 真空に関する基礎知識を身に付けてもらうことを主眼としております。両日とも講義後に質問や相談を行う時間を設けておりますので, 講義の内容や日頃疑問に思っていることなど多くの質問をお受けいたします。

プログラム:

8月21日

開会の挨拶

日本真空学会関西支部支部長

笠井秀明

真空の概念Ⅰ 大阪市立大学大学院工学研究科
福田常男

真空の概念Ⅱ 大阪市立大学大学院工学研究科
福田常男

(昼食)

真空系の構成 神港精機 小松永治

真空ポンプ 大阪真空機器製作所 濱口宗久

(休憩)

真空計測 大阪電気通信大学 安江常夫

質問・相談コーナー

8月22日

真空の取扱い 京都大学 後藤康仁

真空部品と真空機器の保守点検

アルバックテクノ 阪本光司

(昼食)

真空の応用例 低真空分野

清水電設工業 藤井清利

真空の応用例 中真空分野

東京エレクトロン 上田博一(予定)

(休憩)

真空の応用例 高真空分野

日本原子力研究開発機構 SPring-8

寺岡有殿

質問・相談コーナー

閉会の挨拶 日本真空学会関西支部 川西教介

参加要項:

○参加費

	一般	学生
日本真空学会個人会員	¥17,000	¥5,500
日本真空学会法人会員		
協賛団体会員	¥18,000	¥6,500
非会員	¥22,000	¥9,500

○受講人数

学生・一般を合わせて最大100名

○申し込み方法

1. オンライン申込み

申し込み期間 平成25年6月3日(月)~8
月2日(金)

[http://www.vacuum-jp.org/FS-APL/FS-Form/
form.cgi?Code=new-vac](http://www.vacuum-jp.org/FS-APL/FS-Form/form.cgi?Code=new-vac)

2. Faxでの申込み

ONLINE申し込みページをプリントして、
内容を記載頂き以下に送付

Fax: 06-6821-9702

担当: 日本真空学会関西支部 真空入門

講座担当 川西教介

Tel: 06-6821-9701, Fax: 06-6821-9702

E-mail: [shinku-kansai@e3.eei.eng.osaka-u.
ac.jp](mailto:shinku-kansai@e3.eei.eng.osaka-u.ac.jp)

○申込締め切り 平成25年8月2日(金)(当日受
付も承ります)

第26回イオン交換セミナー

テーマ: イオン交換体 新しい形状と材質

主 催: 日本イオン交換学会

協 賛: ゼオライト学会他

日 時: 平成25年7月12日(金) 9:50~16:40

(懇親会: 17:10~)

会 場: 上智大学四ツ谷キャンパス

(〒102-0094 東京都千代田区紀尾井町7-1)

プログラム:

セミナー開催にあたって 会長挨拶

宮田栄二氏(日本イオン交換学会会長)

セルロース系キレート繊維の特性および応用事例

伊藤 治氏(中部キレスト株式会社)

新規セルロース材料の開発と、高比表面積性に基づ
く吸着担体としての可能性

大島達也氏(宮崎大学)

(昼食)

グラフト鎖を有するアニオン交換中空糸膜によるタ
ンパク質医薬品の精製

白瀧浩伸氏(旭化成メディカル株式会社)

製塩用次世代イオン交換膜の研究開発

吉川直人氏(財団法人塩事業センター)

(休憩)

分離、計測材料としての氷

岡田哲男氏(東京工業大学)

液状イオン交換体としてのイオン液体—レアメタル
のリサイクル応用を例として—

後藤雅宏氏(九州大学)

懇親会:

参加申込締切:平成25年7月5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:4,000円

参加費支払方法:郵便振替(加入者番号:00110-4-
322891,加入者名:日本イオン交換学会
(イオン交換セミナー))

問い合わせ先:日本イオン交換学会事務局

Tel: 03-5950-1290, Fax: 03-5950-1292,

E-mail: office.jaie@jaie.gr.jp

第7回触媒道場

日 時:2013年9月4日(水)午後~6日(金)午前

場 所:鳥取市浜坂1390-230 国民宿舎ニュー砂
丘荘

Phone: 0857-26-2728, Fax: 0857-26-2766

Web <http://new-sakyusou.jp/>

主 催:一般社団法人触媒学会

協賛・後援等:ゼオライト学会他

協 力:鳥取県砂丘事務所

プログラム:

9月4日

開始挨拶

基礎講義 遷移金属酸化物触媒

犬丸 啓(広島大学)

基礎講義 環境触媒

八尋秀典(愛媛大学)

リクルートセッション 企業から学生に向けての求
人, アピールの場。

(夕食)

ナイトセッション 日本の化学産業と触媒のこれま
で・これから

瀬戸山 亨(三菱化学)

ポスターセッション

9月5日

基礎講義 錯体触媒

野上敏材(鳥取大学)

基礎講義 酸塩基触媒

片田直伸(鳥取大学)

(昼食)

基礎講義 金属触媒

小俣光司(鳥根大学)

トピックス講演 固体触媒によるバイオマス資源の
変換

恩田歩武(高知大学)

Dr. Candidate 講演 ZnMFI中のH₂, CH₄活性化サイ
トモデルの構築とその妥当性

織田 晃(岡山大学)

トピックス講演 自動車排ガス浄化触媒の現状と課
題

山田貞二(エヌ・イーケムキャット)

エクスカーショ 山陰ジオパーク, 国立公園鳥取
砂丘を解説付で歩いて見学, 日本海に沈む夕陽を
眺める予定(協力:鳥取県砂丘事務所)

懇親会, 表彰式

9月6日

トピックス講演 エレクトライド触媒—アンモニア
生産のブレークスルーを求めて—

原 亨和(東京工業大学)

トピックス講演 三元触媒上の自動車排ガス浄化反
応のマクロモデリング

河瀬元明(京都大学)

トピックス講演 可視光と光触媒を利用した芳香族
アルコール選択変換反応

東本慎也(大阪工業大学)

トピックス講演 X線発光分光法による軽元素の
キャラクタリゼーション

山本 孝(徳島大学)

修了式

参加費:全日程参加 学生 ¥19,000 触媒学会・
協賛学会会員(団体会員含む) ¥22,000
非会員 ¥26,000 一部参加は割引あり

問い合わせ先:〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用
工学専攻 片田直伸

E-mail: katada@chem.tottori-u.ac.jp

Tel/Fax: 0857-31-5684

参加申込など詳細は <http://katalab.org/dojo7/>

をご参照ください。

第29回日本イオン交換研究発表会

主 催：日本イオン交換学会

協 賛：ゼオライト学会他

日 時：平成25年10月17日(木)～10月18日(金)

場 所：東北大学青葉山キャンパス 青葉記念会館
〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-04,
Tel: 022-795-7993
アクセスは、東北大学工学研究科・工学部
ホームページ <http://www.eng.tohoku.ac.jp/>を
参照してください。

講演申込：

締 切：2013年8月2日(金) 17:00

申込方法：本学会ホームページ (<http://www.jaie.gr.jp>) のトップページ「研究発表会」からお申込みください。指定の書式に従って必要事項を入力、送信してください。

発表形式：口頭(発表12分 質疑応答3分)またはポスター(90分を予定)。

口頭発表申し込み件数が多い場合、ポスター発表に変更させていただく場合があります。

口頭発表形式：Power Pointに限る。

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

ポスター発表形式：ポスター掲示用ボードのサイズは横80 cm, 縦110 cmです。

講演要旨：

締 切：2013年9月6日(金) 17:00

ホームページ上の「執筆要領」, 「見本」に従って要旨原稿を作成してください(A4版縦1枚, Wordファイルに限ります)。

参加申込：本学会ホームページ (<http://www.jaie.gr.jp>) のトップページ「研究発表会」からお申込みください。指定の書式に従って必要事項を入力、送信してください。

締 切：2013年10月10日(木) 17:00

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

懇親会：

申込締切：2013年10月11日(金)

場 所：東北大学青葉山キャンパス 青葉記念会館内3階『四季彩』

申込方法：本学会ホームページ (<http://www.jaie.gr.jp>) のトップページ「研究発表会」からお申込みください。

懇親会費：予約4,000円, 当日5,000円(学生1,000円)

問い合わせ先：

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-01-2

東北大学大学院 工学研究科 量子エネルギー工学専攻 三村 均(実行委員長)

Tel・Fax: 022-795-7913

E-mail: symposium@jaie.gr.jp

第27回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

日本吸着学会研究発表会は、吸着の基礎科学から応用技術にわたる最新の研究成果が討論される1年に一度の大会です。今回は20年ぶりに千葉大学での開催となります。多数の皆様のご参加をお願い申し上げます。

会 期：平成25年11月21日(木), 22日(金)

会 場：千葉大学 けやき会館

(〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)

交通アクセスの詳細につきましては、千葉大学ホームページ (<http://www.chiba-u.ac.jp/access/>) をご参照ください。

宿 泊：各自で手配をお願いいたします。西千葉駅周辺はあまりありませんので千葉駅周辺が便利です。

講演会場：千葉大学 けやき会館 1F大ホール(口頭発表) および 3Fレセプションホール(ポスター発表)

発表要領：口頭発表：講演12分, 質疑7分, 交代1分。プロジェクター(Power Point)での発表をお願いします。

ポスター発表：発表時間1時間30分。ポスターサイズは、横90 cm程度、縦120 cm程度

発表申込：日本吸着学会のWebサイト (<http://www.j-ad.org>) よりお申込下さい。(ただし、Mac 版 Internet Explorer には対応しておりません。)

申し込みサイトへのアクセスにはユーザー名とパスワードの入力が必要です。以下に従って入力してください。

ユーザー名：jsad

パスワード：gakkai27

発表形式（口頭・ポスター）についてはご希望に添えない場合がありますので予めご了承ください。

要旨集原稿：A4版1ページに、講演題目、1行あけて所属（略称）、氏名（発表者に○）、1行あけて要旨を1行あたり45字、1段送りで記載し、最下行に連絡先（TEL, FAX, E-mail）を記入してください。原稿はE-mailの添付書類（MS Word2000-2010,あるいはpdf形式で）として、下記実行委員会宛てお送りください。なお、学会ホームページに原稿のテンプレート（MS Word2003形式）を用意しますのでご利用ください。参照できない場合には下記連絡先までお問い合わせください。

懇親会：11月21日（木）千葉大学生協食堂（詳細は学会会場にてご案内いたします。）

参加登録費：日本吸着学会・協賛学会会員：8,000円（官・学）、10,000円（産）、4,000円（学生）

非会員：10,000円（官・学）、12,000円（産）、4,000円（学生）

上記は当日登録者の登録費です。参加登録費には要旨集1冊を含みます。下記要領で10月9日までに参加予約をして参加登録費を振り込まれる場合は、上記参加登録費から2,000円減額してください。（要旨集を追加購入される場合には1冊につき3,000円となります。）

懇親会費：一般8,000円、学生5,000円。ただし、10月9日までに参加登録と同時にWebサイトで予約後振り込みをしていただいた場合は2000円割引いたします。

参加予約申込：日本吸着学会のWebサイト (<http://www.j-ad.org>) よりお申込下さい（7月上旬準備予定）。（ただし、Mac 版 Internet Explorer には対応しておりません。）お申し込み後は速やかに予約参加登録費と予約懇親会費を下記銀行口座にお振込みください。（振り込み手数料は各自ご負担ください。）

銀行口座：京葉銀行みどり台支店、普通預金、口座番号5484341、口座名義 加納 博文（カノウ ヒロフミ）

発表申込締切：平成25年9月9日（月）

要旨原稿締切：平成25年10月9日（水）

参加予約締切：平成25年10月9日（水）

実行委員会（問い合わせ・連絡先）：

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学大学院理学研究科 加納博文

E-mail: adsorption@pchem2.s.chiba-u.ac.jp,

Tel: 043-290-2784, fax: 043-290-2788

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成25年5月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|--------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ(株) | 19. 大陽日酸(株) |
| 2. 出光興産(株) | 20. 千代田化工建設(株) |
| 3. イビデン(株) | 21. 帝人(株) |
| 4. (株)インパクト | 22. 東京ガス(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 23. 東ソー(株) |
| 6. (株)エア・ウォーター総合開発研究所 | 24. (株)豊田中央研究所 |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25. 日揮(株) |
| 8. 花王(株)素材開発研究所 | 26. 日揮触媒化成(株) |
| 9. カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン
合同会社 | 27. 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 10. クラリアント触媒(株) | 28. 日本ガイシ(株) |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所 | 29. 日本ケッチェン(株) |
| 12. JFE スチール(株) | 30. 日本ベル(株) |
| 13. JX日鉱日石エネルギー(株)研究開発本部 | 31. 日立造船(株) |
| 14. (株)島津製作所 | 32. 富士化学(株) |
| 15. 昭和電工(株)研究開発センター | 33. 水澤化学工業(株) |
| 16. 新東北化学工業(株) | 34. 三井化学(株) |
| 17. 住友化学(株) | 35. 三菱化学(株) |
| 18. 太陽化学(株) | 36. 三菱レイヨン(株) |
| | 37. ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

ゼオライトDDR 高分解能TEM写真

(写真提供：(一財)ファインセラミックスセンター 佐々木優吉, 日本ガイシ(株) 富田俊弘)

ゼオライトDDRの代表的な二つの方位から観察した高分解能TEM写真である。メタンと二酸化炭素の分離などに有効なゼオライトであり、8員環が分離に寄与する細孔チャンネルである(写真(右)に挿入した図に示す)。この結晶は、hexagonal表記で{1-102}, {1-101}, {0001}を結晶表面とする晶相を持っており、それら3通りの結晶面の成長速度の都合によって左下図のような晶癖を示す。各粒子表面には、双晶関係にある微結晶が形成されている。

編集後記

学会30周年。小生、学生時代のゼオライトとの出会いから25年が経過し、学会発足から5年遅れで追従している格好である。そして、縁あってこの編集委員会に参画し、6年目が経過した。参画したての頃、肩に力が入り過ぎて周囲にも目を配ることすら出来なかったように思う。交流を通して変わってきた現状を振り返り、時間の影響の大きさを改めて感じている。

Vol. 30記念号ではゼオライト学会に貢献頂いた産官学の方々に色んな角度からゼオライト研究の歴史を振り返って頂いた。結晶構造としての新規性、結晶化手法の進展、更には材料解析や用途開発の進歩からもゼオライトや規則性多孔体の技術領域の経時的な進化は明らかである。これから先も連続的な技術進展が図られるであろうし、その進展はより高速化されるかも知れない。

ゼオライトは、比較的単純な骨格組成でありながらも多様に富む興味深い材料であるが、それが故十分に解明されていない技術要素を多分に含んでいる。技術進展と共に謎のバールが一つずつめくられるだろうが、ゼオライト学会誌もその一助になれば幸いである。(H.O)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

松本明彦 (豊橋技科大)

Editor-in-Chief

Akihiko Matsumoto (*Toyohashi University of Technology, Toyohashi*)

幹事

西 宏二 (防衛大)

Managing Editor

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

阿部川弘明 (住友化学)

Hiroaki Abekawa (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka*)

稲垣怜史 (横浜国大)

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

牛尾 賢 (日揮触媒化成)

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

遠藤 明 (産総研)

Akira Endo (*AIST, Tsukuba*)

近江靖則 (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*)

西山憲和 (大阪大)

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

宮治孝行 (エヌ・イー ケムキャット)

Takayuki Miyaji (*N. E. CHEMCAT Corp., Numazu*)

望月 大 (東京工大)

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

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

涌井顕一 (触媒技術研究組合)

Kenichi Wakui (*REACT, Tokyo*)