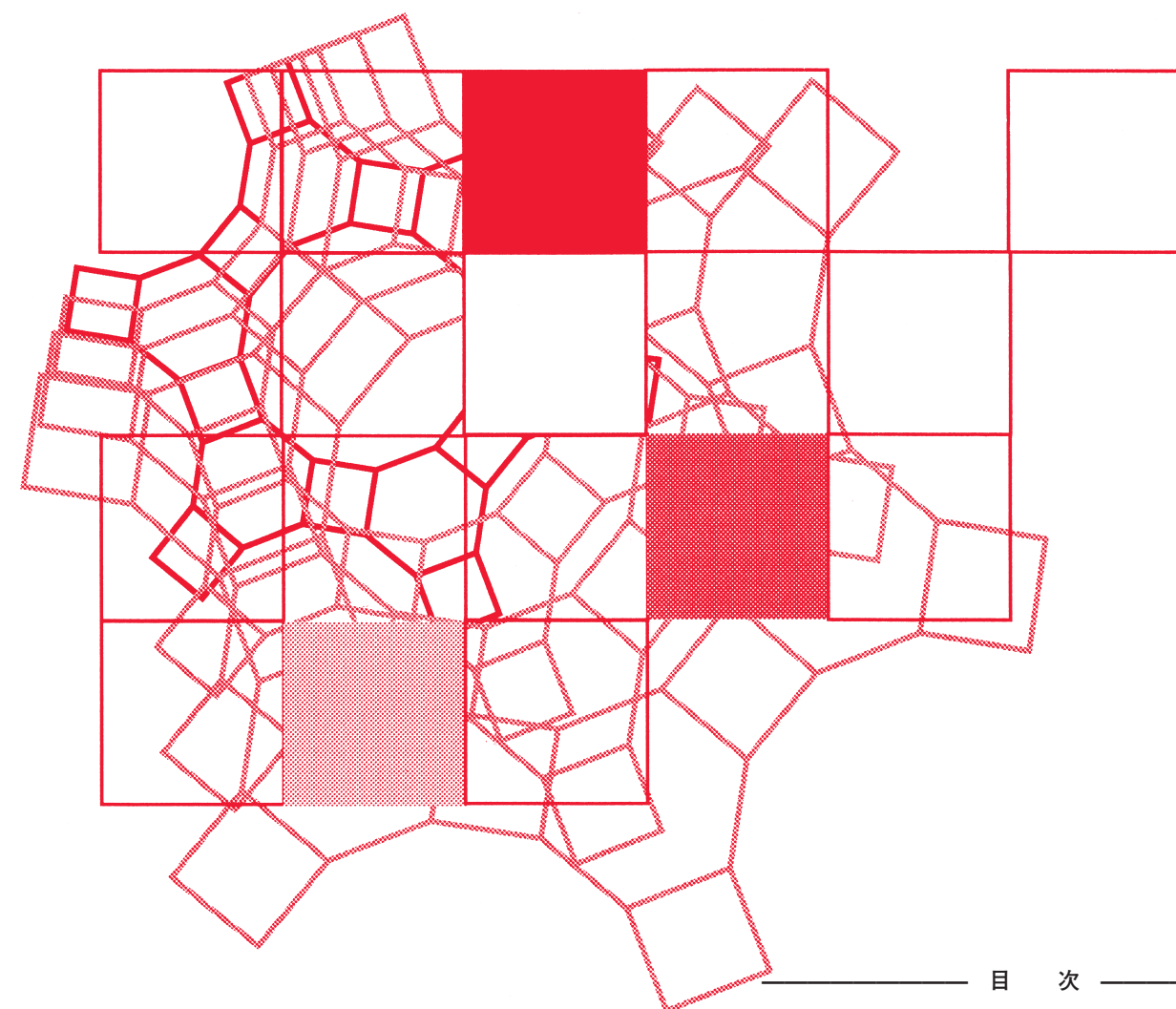


ゼオライト学会30周年

Vol.30
No.3
2013

ゼオライト

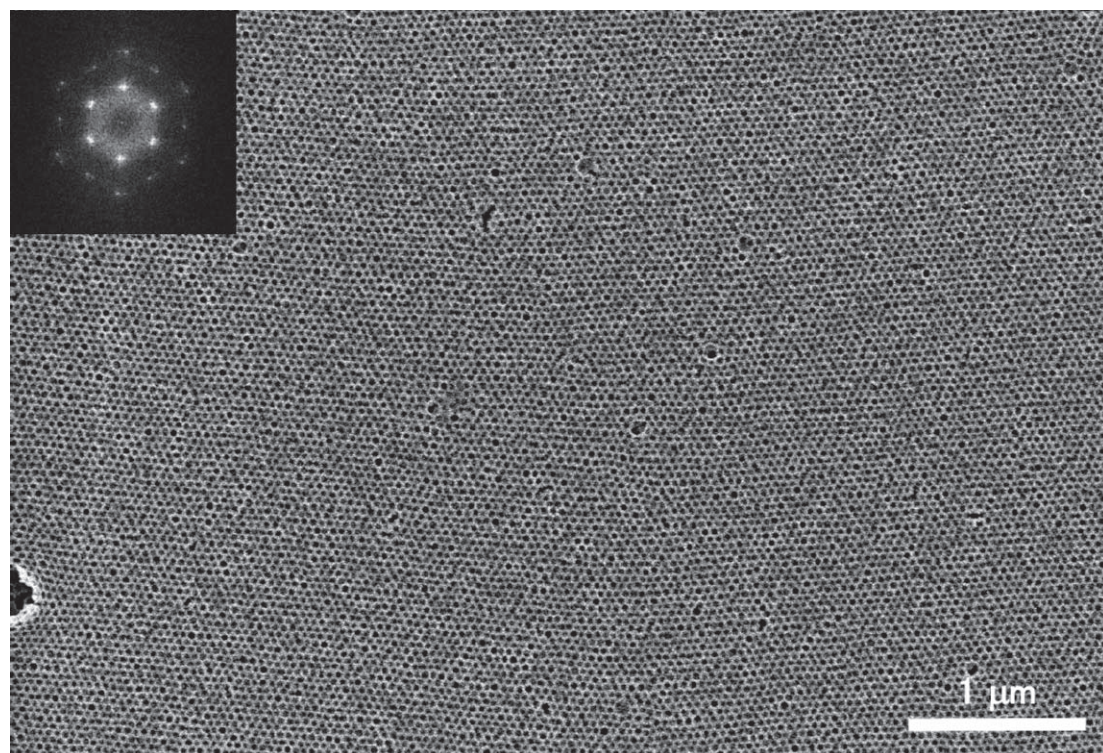


目次

解 説	多孔性錯体材料（PCP）を用いた新しい CO ₂ 分離・変換の化学	魚谷信夫・堀毛悟史・小林浩和・北川 進・北川 宏 ... 73
解 説	非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜の新展開	鈴木孝宗・山内悠輔 ... 85
解 説	原料多様化用触媒／無機系機能材料としてのゼオライトの応用展開	瀬戸山 亭 ... 95
ゼオゼオ	ENSICAEN・LCS（フランス・ノルマンディー）滞在記	稲垣 怜史 ... 108

レポート（112）お知らせ（120）
法人会員名簿（130）

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



高規則性メソポーラスアルミナ薄膜の走査電子顕微鏡像（薄膜表面）

（写真提供：（独）物質・材料研究機構 WPI- 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 山内悠輔）

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 30, No. 3 平成25年9月30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 国際文献社

《 解 説 》

多孔性錯体材料 (PCP) を用いた新しい
CO₂分離・変換の化学

魚谷信夫*・堀毛悟史**・小林浩和***

北川 進*・北川 宏***

*京都大学物質—細胞統合システム拠点

**京都大学工学研究科

***京都大学理学研究科

二酸化炭素 (CO₂) の濃度上昇は近年ますます深刻な社会問題となっている。地球各地で排出される CO₂ を回収し、有用な物質へ変換する技術の発展が望まれる。ここでは CO₂ が含まれた気体 (ガス) から CO₂ のみを分離でき、また CO₂ を他の物質に変換する触媒材料として、多孔性錯体を紹介する。金属と有機物を共に含む多孔性錯体は 10 年ほど前から急激に発展している固体結晶材料であり、高い表面積や化学特性を構造中に付与できる機能性材料である。

CO₂ 分離において重要なのは高い分離特性だけではなく、分離した後の CO₂ 回収にかかるエネルギーを低減する技術である。多孔性錯体を用いると高い CO₂ 分離特性と低エネルギー回収を両立することができ、既存の吸着剤と比べ、総分離プロセスにおいて大きなメリットを生み出す。また多孔性錯体の内部空孔を利用すると、CO₂ を変換する金属ナノ粒子などの触媒を高分散に担持することができる。この多孔性錯体と金属ナノ粒子の複合体は、ナノ粒子単体と比べ、CO₂ の高い拡散挙動や触媒の高活性化が可能であり、CO₂ に対する不均一触媒としての機能が期待される。最近の研究成果の詳細について説明する。

キーワード：多孔性錯体、二酸化炭素 (CO₂)、ガス分離、不均一触媒

1. 二酸化炭素 (CO₂) を取り巻く現状1.1 CO₂ の影響

大気中の CO₂ 濃度は年々増進しており、2011 年には世界平均で 390.9 ppm に達し、産業革命以前と比較すると 40% も増加した¹⁾。IPCC の第四次報告書 (2007 年) では地球温暖化は人的活動から発生する温室効果ガスによるものと結論づけられ、2012 年の特別報告書では、世界各地の異常気象の増加は地球温暖化と関連し、今後さらにこの傾向が高まると警告している。温度上昇により気候のみならず農業、健康、生態系、政治などへ影響が現れてきている。

1.2 CO₂ の発生源と新たなビジネス

温室効果ガスは、世界でも日本でも化石燃料由来する CO₂ が 6 割近くを占めている。CO₂ を効率的に回収するには、火力発電所や工場など一箇所から多量に発生する設備からの回収が効果的である。工業プロセスのなかでは、化石燃料由来の CO₂ の排出量は、発電所から発生するものが全体の 80% 近くを占めており、特に石炭を燃料とする発電所から排出される量は極めて多い。回収の対象となる主な設備の CO₂ の排出量、圧力、濃度、成分を表 1-1 に示す²⁾。天然ガスの生産、水素製造などの発生源からの CO₂ 分離・回収ビジネスも始まっており、その規模は 20 年後には 10 兆円市場に成長することが見込まれている³⁾。

受理日：2013 年 5 月 19 日

* 京都大学物質—細胞統合システム拠点

E-mail: nuotani@icems.kyoto-u.ac.jp

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

表 1-1 世界のCO₂の排出源、濃度、圧力、副生成分

発生源	CO ₂ 濃度 [vol. %]	排出量 [Mton]	排出ガスの全圧 [MPa]	CO ₂ の分圧 [MPa]	副生成分	
発電	石炭	12～15	7984	0.1	0.012～0.014	N ₂ , O ₂ , NOx, SOx
	天然ガス	3	985	0.1	0.003～0.004	
	天然ガス	7～10	743	0.1	0.007～0.010	
	燃料油	11～13	1108	0.1	0.011～0.33	
セメント製造	20	932	0.1	0.14～0.33	N ₂ , O ₂	
鉄鋼	15	630	0.2～0.3	0.04～0.06	N ₂ , CO	
水素製造	8～20	113	2～7	0.16～1.4	H ₂ , CO, H ₂ S	
天然ガス生産	2～65	50	0.9～8	0.05～4.4	CH ₄ , C ₂ H ₄ , SOx, NOx	

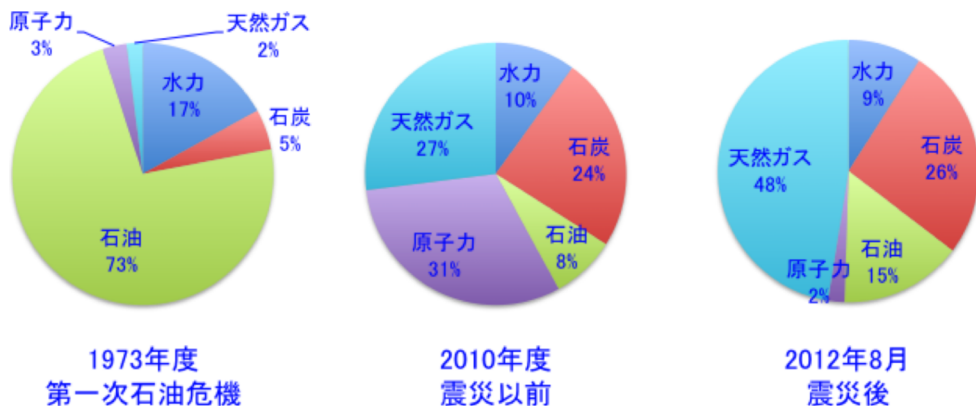


図 1-1 日本の発電源の変化

1.3 CO₂の今後の濃度

我が国のエネルギー源別発電電力量をみると、東日本大震災により原子力発電が停止したことから、火力発電への依存度が6割から9割へと増加した(図1-1)⁴⁾。2011年度のCO₂の排出量は、その影響で前年度より3.9%増の13億700万トンとなった。

一方、海外ではシェール層からガスを取り出す技術が確立され、アメリカではすでに商業生産が始まっている。シェールガスは全世界で、2008年の世界の年間消費量3兆立方メートルの実に60倍に相当する188兆立方メートルが技術的に回収可能と推定されている⁵⁾。シェールガスの台頭により、アメリカ国内の天然ガスの価格は100万BTU当たり3ドル程度まで低下した。アメリカは天然ガスの生産量で2010年には世界一となり、2020年には需給が逆転し天然ガス輸出国に転じるとも云われている⁶⁾。

このように多量にあって安価な天然ガスは、今後

世界で火力発電の燃料以外にも、車両や船舶の新たな燃料、コークスに替わる還元鉄の製造、ナフサに替わる化成品の製造などに利用されることが考えられている。新興国による資源、エネルギー需要の増加と新規天然ガスの供給により、CO₂の排出量が益々増えていくことが懸念されている。

1.4 CO₂の分離

CO₂の分離回収技術には、大きく分けて5つある。アルカリ性溶液を吸収液として利用する化学吸収法、ポリエチレングリコールなどの吸収液を使用して高圧、低温下で物理的に吸収させる物理吸収法、各気体の透過速度の違いを利用する膜分離法、混合ガスを極低温に冷却して液化させそれぞれのガスが凝縮するときの温度の違いを利用して分離する深冷分離法、そして多孔質の吸着剤を用い吸脱着の圧力差で分離する物理吸着法である⁷⁾。

1.4.1 化学吸収法とアミン材料

工業的に利用され始めたものは、アミン溶液を利用した化学吸収法で、圧力の低いガスに適しており、高純度でCO₂を回収することができる。アミンの再生に熱エネルギーが必要となるためエネルギーの消費が著しいことが課題となっている。プラント廃熱などの低エネルギーで再生させるために、吸収熱の低いアミン材料の開発が進められている。アミンとCO₂との反応では、アミンの構造によって生成するアニオンが異なるため消費されるCO₂の量が変わってくる。1級アミン2モルはCO₂と反応してアニオン性のカーバメートと対応するアンモニウムカチオンを生成するのにに対し、2級あるいは3級アミンはCO₂と反応してバイカーボネートアニオンとアンモニウムカチオンを生成する。そのため、モノエタノールアミンのような立体障害の低いアミンはCO₂ローディングが0.56 mol/アミン-molと低く、ヒンダードアミンのCO₂ローディングは0.63～0.73 mol/アミン-molと高くなる⁸⁾。またCO₂の吸収に伴う発熱は、2級あるいは3級アミンの方が1級アミンよりも低いため前者が用いられている。アルコールアミンのCO₂吸収に伴うエンタルピー変化の範囲は、-50～-100 kJ/molである⁹⁾。しかしな

がら、アミンによるCO₂の回収では、吸収液の再生に解離熱 (CO₂吸収による発熱と同等と考える)、顕熱、蒸発熱を含む熱量が必要となるため、アミンの再生にはさらに多くのエネルギーを要する。モノエタノールアミンの場合、1 kgのCO₂を解離させるだけで162.5 kJ/mol - CO₂もの熱量が必要で、再生するのにさらに顕熱、蒸発熱を要する。

1.4.2 物理吸着法と多孔性錯体材料

一方、CO₂の物理吸着熱は、一般的に化学吸着熱に比べて小さいことが知られている。活性炭のMAXSORBは14.6 kJ/mol、BPL carbonは24.3 kJ/mol¹⁰⁾、ゼオライト13Xは49 kJ/molと低い¹¹⁾。また分子設計の自由度の高い多孔性錯体材料は、分子構造により異なるが、通常15～35 kJ/molの範囲で、活性炭、ゼオライトよりもさらに低い材料を選定することができる¹²⁾。

ここで主に紹介する多孔性錯体材料は、金属イオンと有機多座配位子とからなる自己形成集積体で、金属の種類と配位子の種類との組合せで種々の材料が合成されている。英語ではPorous coordination polymer (PCP) またはMetal-organic framework (MOF) と呼ばれる。以後PCPと呼ぶが、これらは図1-2に

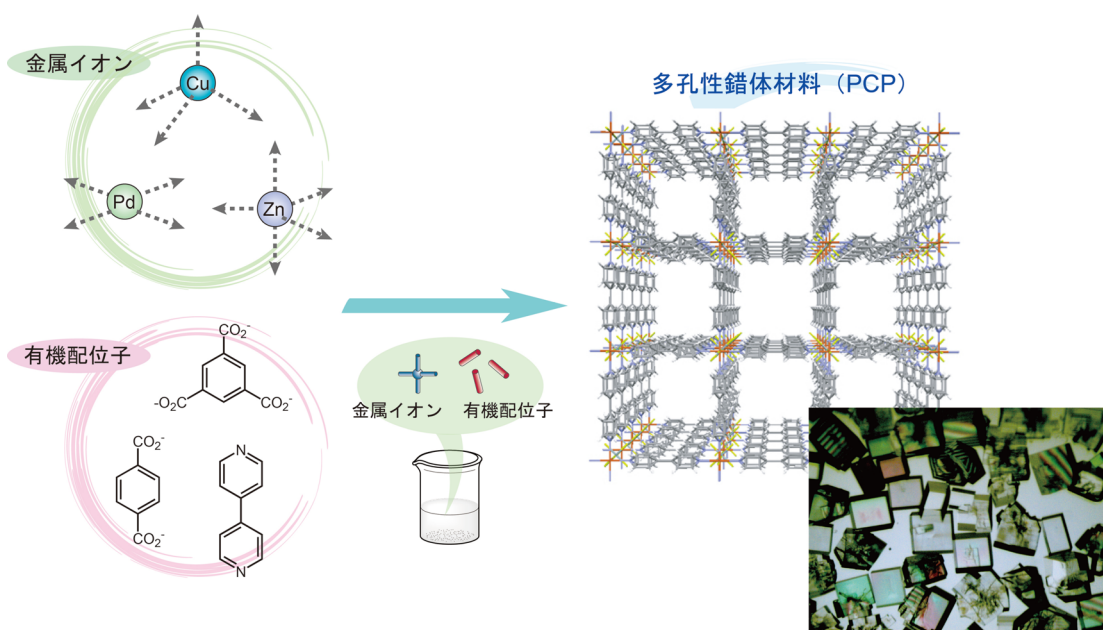


図1-2 様々な金属イオンと有機配位子を溶液中で搅拌・反応させることで得られる多孔性錯体材料 (PCP). 右下の写真は得られるPCPの結晶の例.

表1-2 分子の物理的性質

分子	沸点 [K]	直径 [Å]	分極率 [$\times 10^{-25} \text{ cm}^3$]	双極子モーメント [D]	四極子モーメント [$\times 10^{40} \text{ C} \cdot \text{m}^2$]	
二酸化炭素	CO ₂	216	3.3	26.3	0.0	13.4
メタン	CH ₄	109	3.8	26.0	0.0	0.0
エタン	C ₂ H ₆	184	4.0	44.7	0.3	0.5
プロパン	C ₃ H ₈	231	4.3	62.9	0.1	4.0
水素	H ₂	44	2.9	8.0	0.0	2.2
窒素	N ₂	77	3.6	17.6	0.0	4.9
酸素	O ₂	90	3.5	16.0	0.0	1.3
硫化水素	H ₂ S	213	3.6	39.5	1.0	1.4
一酸化炭素	CO	82	3.8	19.5	0.1	6.9
水	H ₂ O	373	2.7	14.5	1.8	0.9

示すように、金属、配位子を選ぶことができるため、設計の自由度が高く、さらに配位子の特長を生かした性質、たとえば極性、細孔サイズ、形を反映させることができる。混合気体を分離する場合、気体の性質に応じて構造を選べるので、極めて高い分離能を有する材料を得ることができる。

工業的なCO₂の回収は、水素製造ではCO₂/H₂の分離、天然ガス精製ではCO₂/CH₄の分離、CO₂貯留CCSではCO₂/N₂の分離が主に求められる（表1-1参照）。何れの分離でも気体の大きさと沸点の違いを利用したPCPを設計すれば、混合気体の分離精製は可能になる。表1-2に各種ガス分子の物理的特性を載せている。分子のサイズ、沸点が近い分子どうしの分離では、気体の別の物性で分離することもできる。特にCO₂は四極子モーメントが大きいため、その性質を利用して、たとえば、PCPの内部にカチオンを内包させておくこととCO₂とカチオンとの相互作用でCO₂を内部に吸着することができる。

混合ガスの分離を実際に行う場合、CO₂の分圧がプロセスによって異なること、また混合ガス中に水蒸気が含まれることを考慮しなければならない。発電、セメント製造、鉄鉱石の還元は、低圧、水素製造は中圧、天然ガス生産では高圧でCO₂の分離を行う（表1-1）。PCPにおける分離では、CO₂の吸着能は、高い圧力ではPCPの表面積と細孔容積に依存し、低い圧力ではPCPの吸着熱に依存するため、使用する圧力に応じたPCPの設計が必要となる。水蒸気を含む混合気体の分離を行う場合、水自体に配位性があるため長期の使用ではPCPの劣化が懸念される。PCPでは、水分子による配位子置換の活性化エネルギーが大きい程、耐湿熱性が高いことが知ら

れている。亜鉛とメチルイミダゾールからなるZIF-8は耐性が高くその活性化エネルギーは55.7 kcal/mol、一方、亜鉛とテレフタル酸からなるMOF-5は耐性が低く11 kcal/molである¹³⁾。PCPの耐湿熱性は、ポストシンセシスでフッ素化合物、芳香族化合物、アルキル基をオープンメタルサイトへ導入することなどで上げる工夫がなされている。

1.5 CO₂の利用

CO₂の生成エンタルピーは−394.01 kJ/molと最も低い¹⁴⁾。生成エンタルピーが−137.15 kJ/molの一酸化炭素、−166.1 kJ/molのメタノール、−50.75 kJ/molのメタンに還元するにも大きなエネルギーを要するため、工業的な利用はかなり限定される。物理的な利用では、低温輸送にドライアイスが、冷却用、精製飲料水の製造などに液化炭酸ガスが多量に利用されているが、化学的利用となると尿素、天然ガスの改質、カーボネート類程度で、その使用される量も2011年で89万トン程度である。CO₂を原料とする化合物として、最も多く生産されている尿素でさえも40万トン（2008年）程度で、日本のCO₂全排出量のわずか0.1%に過ぎない。シェールガスの台頭により排出されるCO₂の量は増大することが懸念されるなかで、高効率でCO₂を還元して有用な化学製品へ転換することが今後ますます大きな課題となってくるだろう。

2. PCPを用いたCO₂分離技術

前節で述べたように、CO₂の分離方法はいくつかあり、それらは分離対象や分離スケールによって使い分けられている。固体のCO₂分離材はアミンなど

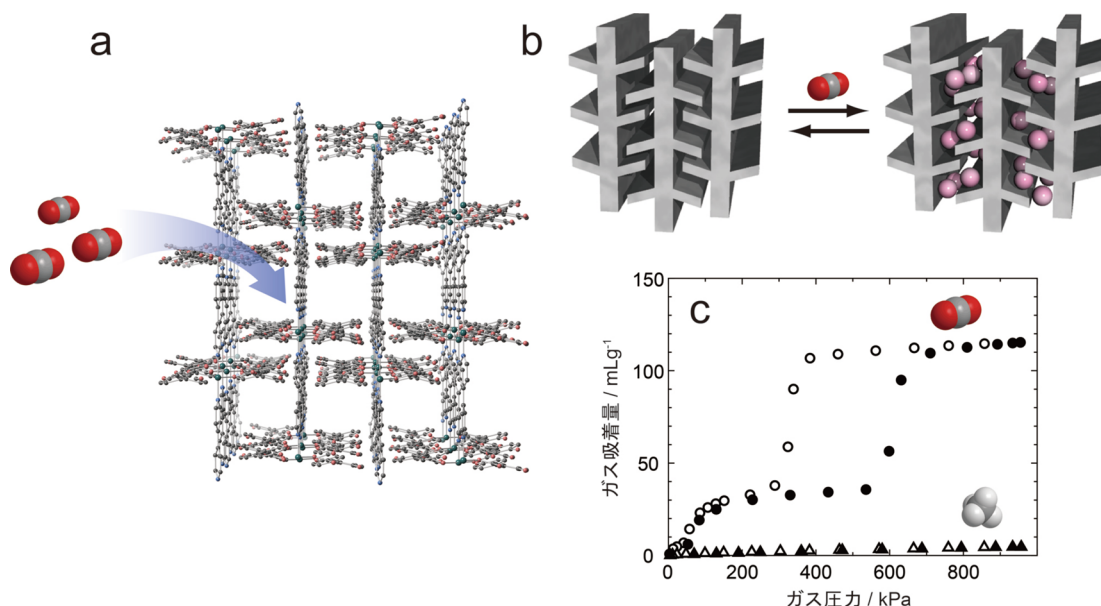


図2-1 (a) 銅 (II) イオンと4,4'-ジヒドロキシビフェニル-3-カルボン酸と4,4'-ビピリジンからなるPCPの結晶構造 (b) CO₂吸着・脱着におけるソフトな二次元構造PCPの構造変化の模式図 (c) (a) で示したPCPの273 KにおけるCO₂およびメタンの吸着 (●), 脱着 (○) 等温線。

の液体法と比べ、安全性や環境負荷という点において利点を有し、更なる検討が望まれている。固体のCO₂分離材としては上述したように、活性炭やゼオライトといった多孔性材料が以前より知られている。CO₂などの小分子ガスは表1-2に示すように分子径が0.5 nm以下のものがほとんどであり、このような小さな分子を吸着・分離するためには同程度のサイズの細孔を無数に持つ材料が適しているためである。また、多孔性材料を用いたCO₂分離には主に吸着速度の差を利用した分離と、平衡状態における吸着量の差を利用した分離の2つが挙げられる。例えば活性炭は、CO₂の分離は高速で起こるのに対し、メタンの分離は遅いため、あるタイミングではCO₂が選択的に吸着した状態となり、これを利用して分離を行う。

我々は金属イオンと有機配位子が組み上がる多孔性材料である、PCPを利用したCO₂分離を検討している¹²⁾。PCPは90年代後半に多孔体としてのガス吸着機能が見出された。金属イオンは周期表のほとんどの種類を用いることができ、有機配位子も設計できることから、これまで数千を超える新たな多孔性構造が報告されている。これらのほとんどは結晶構造が厳密に分かっており、その中の多くはゼオラ

イトでは見られない結晶構造（トポロジー）を有する。

我々はPCPの持つ様々な特性を利用した新たなCO₂分離特性を用いた応用の可能性を探っている。多孔性材料を用いたCO₂分離法の一つは、CO₂分離吸着-放出（脱着）というサイクルを何度も繰り返すことによって行われる。これは圧力スウィング法（Pressure swing adsorption, PSA）と呼ばれ、大量のCO₂分離を実現するために欠かせない技術である。このプロセスにおいて求められる固体材料の機能は、CO₂分離能が高いことはもちろん、吸着-脱着の一連の過程が高速で実施されること、そしてエネルギー的に負荷が小さいことが重要である。我々はPCPの一部が、これらの要求を十分に満たすことを見出してきたので、以下、具体的に紹介したい。

銅 (II) イオンと4,4'-ジヒドロキシビフェニル-3-カルボン酸と4,4'-ビピリジンを反応させると、二次元レイヤー状の結晶構造が組み上がり、さらにこのレイヤー構造が何層も重なりあって、図2-1aのような三次元の結晶構造を作る¹⁵⁾。この化合物はレイヤー間に細孔を有し、CO₂を吸着する。ここで興味深いのは、この構造はCO₂を吸着することによって、結晶構造が大きく変化することである。図2-1b

に示した模式図を見てもらうとわかるように、X線解析から、吸着前は比較的に密に積層している構造が、CO₂吸着後には大きく広がり、より大きな細孔を有するようになる。また吸着したCO₂を取り除くと、化合物の構造は元の積層構造に戻ることが分かっている。我々はこの構造が可逆的に変化しながらCO₂吸着-脱着を行うPCPをソフト（柔軟）なPCPと呼んでおり、様々な点でCO₂分離に適していることを確認している。このソフトなPCPはCO₂分離において、以下の特徴を有している。

- (1) 図2-1cに示すように、273 KにおいてCO₂吸着が6気圧付近で開始される。一方、CO₂脱着が4気圧付近で開始される。
- (2) 273 K, 10気圧まで、メタンや窒素を全く吸着しない。
- (3) 吸着-脱着のプロセスを何度行なっても性能が劣化しない。
- (4) CO₂の分離に強い化学的な相互作用を使っていないため、吸着・脱着の速度が大きい。
- (5) 吸着量は十分に大きい。

ここで特に(1)は重要である。すなわちCO₂を放出(脱着)する際の圧力が大気圧以上であることは、CO₂回収にかかるエネルギーを大幅に低減できることを意味している。もしCO₂の脱着が大気圧よりだいぶ小さい圧力領域で起こる場合、我々は減圧・加熱操作が必要となり、総エネルギーは格段に大きなものになってしまう。このようなソフト（柔軟）な挙動は、PCPを形成する配位結合に起因する。配位結合は共有結合やイオン結合と比べて結合力が小さく、結晶構造中の局所的な部位に柔軟性をもたせることができる。

このような二次元レイヤー状のPCPは、他の金属イオンと有機配位子の組み合わせにおいても、多数合成できる。例えば亜鉛(II)イオンと5-ニトロイソフタル酸と4,4'-ビピリジンを用いると図2-2aに示すようなレイヤー構造が得られる¹⁶⁾。この化合物も同様にレイヤー構造同士が積層し、細孔構造を作る。この化合物もCO₂の吸着前後で大きく構造が変化するソフトなPCPである。一方、5-ニトロイソフタル酸を5-メトキシイソフタル酸に変えて合成した化合物は、全体の結晶構造はほぼ同じであるにもかかわらず、図2-2bに示すようにCO₂の吸着前後で細孔構造が全く変化しない、いわゆる柔軟性を持

たないPCPとなる。有機配位子の置換基を変えただけで柔軟性が大きく変化する理由は、配位子の持つ電子吸引性の違いやPCPの結晶構造のパッキングのわずかな違いによるものである。

この5-ニトロイソフタル酸および5-メトキシイソフタル酸からなるそれぞれのPCPをうまく組み合わせると、構造の柔軟性を連続的に変化させることができる。すなわち、PCPの内部にこれら二種類の配位子を任意の割合で混ぜ合わせることによって、5-ニトロイソフタル酸が担う高い柔軟性と5-メトキシイソフタル酸が担う非柔軟性が混ざり合い、全体としての柔軟性を制御できる。実際、それぞれの配位子の割合を変えていった化合物についてCO₂吸着特性を調べたところ、図2-2cに示すように様々な吸着挙動が得られた。このソフトなPCPは、先に述べた吸着速度の差を利用したCO₂分離においても効果を発揮する。例えば273 Kで全圧8気圧のCO₂とメタンの混合ガスを用いたとき、5-ニトロイソフタル酸からなるPCPは柔軟性が大きすぎる、すなわち構造変化が大きすぎるため、うまくCO₂を分離できない。一方で非柔軟性である5-メトキシイソフタル酸からなるPCPはCO₂とメタンを共に吸着してしまい、分離能は低くなる。5-ニトロイソフタル酸：5-メトキシイソフタル酸=9:1の割合からなるPCPのみがCO₂とメタンを高い分離能で分けることができる。このPCPの構造の柔軟性はCO₂-メタンの混合ガスのみならず、他のガスの分離においても有効である。例えばCO₂とエチレンの混合ガスからの分離を検討した場合、以下に示すソフトなPCPを利用することによって高い分離特性が得られる。

亜鉛(II)イオンと5-ニトロイソフタル酸およびジピリジルエチレンからなるPCPは図2-3aに示すように、これまで示した二次元レイヤー構造ではなく、ジャングルジムのような三次元の網状構造を作る¹⁷⁾。この網状構造は結晶構造を形成する際、お互いが入れ子のように相互に貫入することが分かっている。この化合物では3つの同じ網状構造が相互に貫入した複雑な構造を作る。そしてお互いのネットワークが貫入したその隙間を細孔として利用することができる。この化合物を用いると、図2-3bに示すように、CO₂とエチレンガスにおいて顕著な分離特性を得られる。すなわち273 KにおいてCO₂は低圧から吸着を示すのに対し、エチレンは4気圧あ

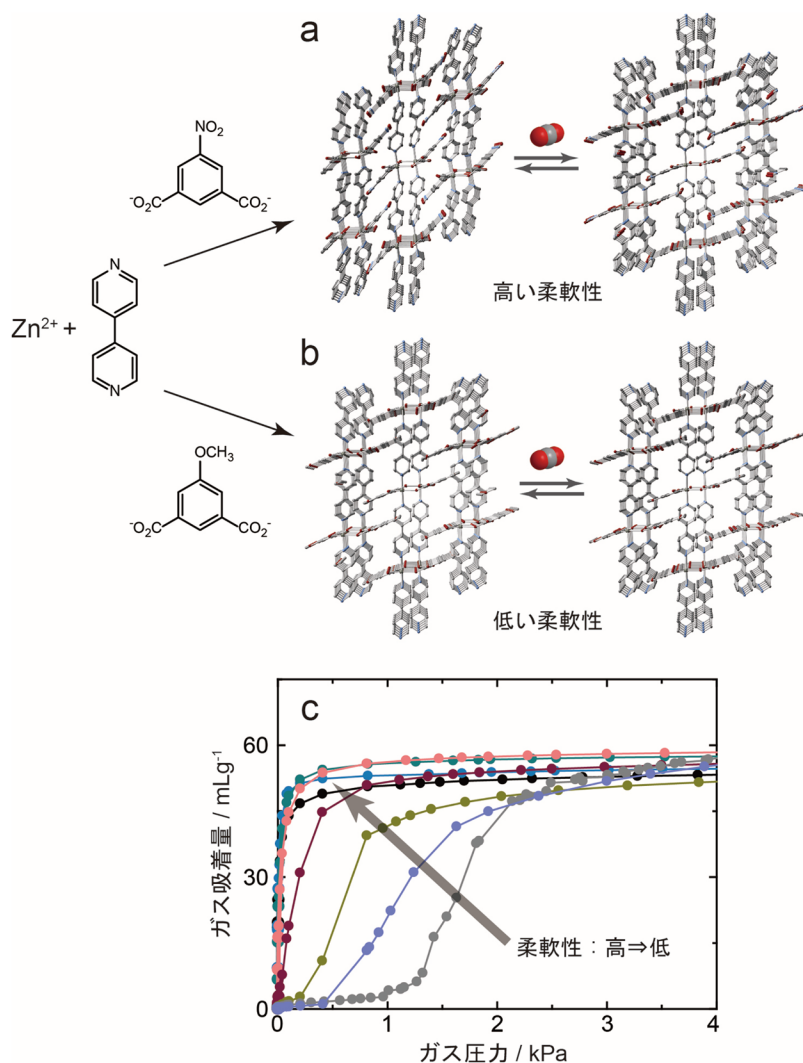


図2-2 (a) 5-ニトロイソフタル酸からなるPCPの CO_2 吸着前後の結晶構造. 構造に高い柔軟性を有する. (b) 5-メトキシイソフタル酸からなるPCPの CO_2 吸着前後の結晶構造. 吸着前後によらず構造は変化しない. (c) これら2つのPCPを任意の割合で混合し, 構造の柔軟性を変えた固溶体型PCPによる CO_2 吸着等温線 (195 K).

たりから徐々に吸着を開始する。この吸着を開始する圧力の違いを用いると、これらのガスを分離できる。X線解析を行うと、 CO_2 が細孔に取り込まれることによって、三重に相互貫入した構造がわずかに広がることが分かっている。一方でエチレンはこのような挙動を引き起こすことができないため、明確な分離能が発現する。すなわちこの場合においても、化合物の構造柔軟性がガス分離の鍵となっている。298 Kにおいて CO_2 とエチレンの混合ガスをこのPCPに吹きつけ分離能を調べたところ、図2-3c

に示すように確かに CO_2 のみを濃縮できることが分かっている。もちろんこの化合物も構造の柔軟性のみを用いているため、 CO_2 を取り除くことは容易であり、繰り返し安定性も高い。

以上のようにソフトなPCPと呼ばれる化合物群を設計することによって、混合ガス中の CO_2 を様々な圧力において高効率に分離でき、かつ放出(脱着)を容易に実現できる。課題としては、このようなPCPを構成する金属イオンと有機配位子を含む合成のコストをどれだけ抑えられるか、そして化学的な

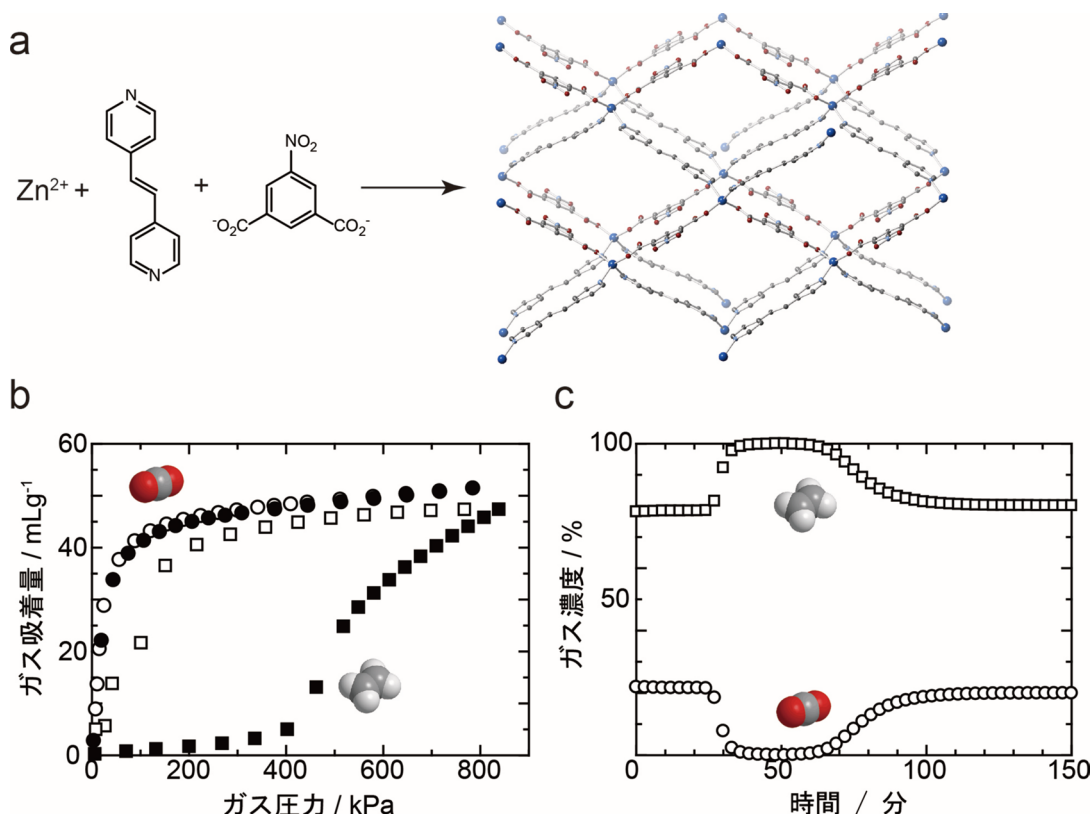


図2-3 亜鉛(II)イオンと5-ニトロイソフタル酸およびジピリジルエチレンからなるPCPの(a)結晶構造および(b)298 Kにおけるエチレン(■, □)およびCO₂ガス(●, ○)の吸脱着等温線。(c)298 Kにおけるエチレン-CO₂混合ガスを用いた破過曲線。

安定性や繰り返し耐久性をどこまで向上できるか、など挙げられるが、現在はペレット化や大量生産も可能となっており、CO₂分離が必要とされるプロセスで幅広く検討されることが期待される。柔軟性という特徴を利用したCO₂分離はこれまで例がなく、この機構を用いることによって、これまで検討されていなかった混合ガスからのCO₂分離機能への応用など今後の発展が期待される¹⁸⁾。

3. PCPを用いたCO₂変換触媒の現状とPCPナノ金属複合物質の開発

3.1 はじめに

PCPは数Å～数十Å程度の細孔サイズを精密に制御できる。これらは従来の多孔性物質では実現しにくい「細孔サイズ、合理的設計」、「表面機能化」、「高い規則性」、「柔軟で動的な骨格」を特長として有する。このような機能性ナノ空間を用いて、ガス貯蔵、

選択的なガスの分離・濃縮が実現する。さらに、ナノ空間を反応場として利用することで触媒材料としても期待されている。これまでに、PCPを触媒として利用した研究例はいくつか報告されているが、CO₂の変換(還元反応)に関するものは殆どない。これは、CO₂は炭素が燃えてできるもの、すなわちエネルギーを放出しきって安定な状態に落ち着いた分子であり、これを改めて反応させるのは非常に難しいためである。他方で、PCPとナノ金属触媒を組み合わせた複合物質では、既存のナノ物質を凌駕する高効率・高選択性に優れた触媒になり得る可能性があり、2008年から欧米を中心に精力的に研究が行われている^{19,20)}。実際、PCPナノ金属複合物質を触媒に用いることで、一酸化炭素の酸化反応²¹⁾やカップリング反応²²⁾など、産業界で重要な反応においても高活性・高選択性を示しており、触媒としてのポテンシャルを備えている。また、CO₂からメ

タノールへの変換触媒としても報告されている²³⁾。触媒として銅-酸化亜鉛、PCPとしてMOF-5から成る複合触媒を用いることにより、既存のアルミナやメソポーラスシリカMCM-41、MCM-48などの担持触媒に比べ銅の重量当りの触媒活性は高い。しかしながら、PCP複合物質を用いたCO₂還元反応に関する研究例は極めて少なく、更なる物質開発が必要不可欠である。触媒特性はPCPと金属との複合状態に大きく影響するため、その複合化手法の開発もまた精力的に行われている。そこで、本節では金属とPCPの複合化手法について解説し、最近、我々が開発したナノ複合物質について紹介する。

3.2 Pd/MOF-74ナノ複合物質の作製方法

金属ナノ粒子とPCPの複合化手法に関しては、大きく気相法と液相法に分類される¹⁹⁾。気相法では昇華性の高い金属錯体を原料に用いることで、PCP細孔中に金属原料を導入し、その後、還元して複合化させる化学蒸気浸透法が主流である。液相法ではPCP存在下で金属原料を液相還元し、複合化させる手法が中心に検討されている。複合化の手法やPCP細孔径と金属原料のサイズを考慮することで、PCPの表面にナノ金属触媒が担持されたものやPCPの内部にナノ金属を埋め込んだ複合物質が開発されてきた。本節ではナノ金属表面にPCPのナノ膜を被覆させる新たな複合化手法とその複合物質について紹介する(図3-1)。このナノ複合物質はPCPのガス濃縮効果や分子篩といった機能細孔が保持されており、さらに、PCPと金属ナノ粒子の接触界面の割合が高いため、特に触媒として利用した場合、PCPとナノ粒子の相乗効果が期待される。

著者らは一次元細孔を有するZn₂(dhtp)(H₄dhtp=2,5-dihydroxyterephthalic acid)配位高分子(MOF-74)をPdナノ結晶の表面に被覆したコア・シェルタイプのPCPナノ複合物質をボトムアップ手法より作製した。合成手法としては、コア部に平面性の高い立方体の形状を有するPdナノ結晶を用いた。まず、粒径を制御する保護剤、結晶面を制御するキャッピング試薬を用い、Pd塩をアスコルビン酸で還元することにより立方体型のPdナノ結晶を作製した²⁴⁾。得られたPdナノ結晶の溶液にPCPの原料を加え、加熱・攪拌することにより、Pdナノ結晶にPCPナノ膜が被覆したナノ複合物質(Pd/MOF-

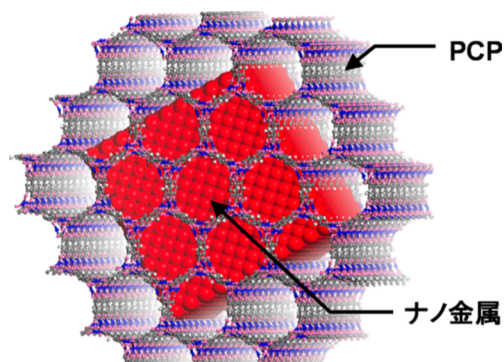


図3-1 ナノ金属表面にPCPのナノ膜が被覆した複合物質

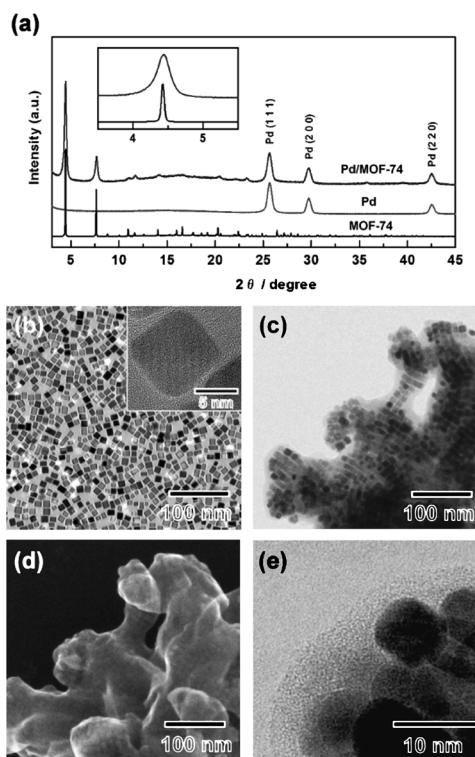


図3-2 XRDパターン(a)、TEM像: Pdナノ結晶(b)、複合物質(c)、複合物質のSEM(d)および高分解能TEM(e)像

74)を作製した。

3.3 Pd/MOF-74ナノ複合物質の構造

Pd/MOF-74ナノ複合物質の構造を調べるために、高輝度放射光X線源を用いて粉末X線回折測定を行った(SPring-8, BL02b2, 波長: 1.000 Å)。結果

を図3-2aに示す。得られたPd/MOF-74ナノ複合物質の回折パターンは、PdとMOF-74、それぞれの回折ピークの足し合わせで再現された。ここで、低角度側に観測されているMOF-74格子に由来する回折ピークに注目する。ナノ複合物質の回折ピークは単独のMOF-74のものに比べブロードニングにしていることがわかる(図3-2a inset)。この結果は、複合物質を構成しているMOF-74の結晶子サイズが小さいことを示しており、MOF-74のナノシェルがPdナノ結晶の表面に形成していることを示唆している。そこで、PdとMOF-74の複合状態についての詳細な知見を得るため、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。コア部に用いたPdナノ結晶およびナノ複合物質のTEM写真を図3-2b,cにそれぞれ示す。TEM写真から、Pdナノ結晶とPd/MOF-74複合物質の平均粒径はそれぞれ 10.1 ± 0.8 nm, 10.0 ± 0.9 nmと見積もられ、複合化の前後で粒径および形状に変化がないことがわかった。また、MOF-74との複合化に伴い、Pdナノ結晶の周りに薄い膜が観測された。走査型電子顕微鏡(SEM)写真から表面状態を調べた結果、Pdナノ結晶に起因した像が観察されないことから、この薄い膜はPdナノ結晶表面を完全に被覆していることが明らかになった(図3-2d)。高分解能TEM写真からこの膜はナノメートルオー

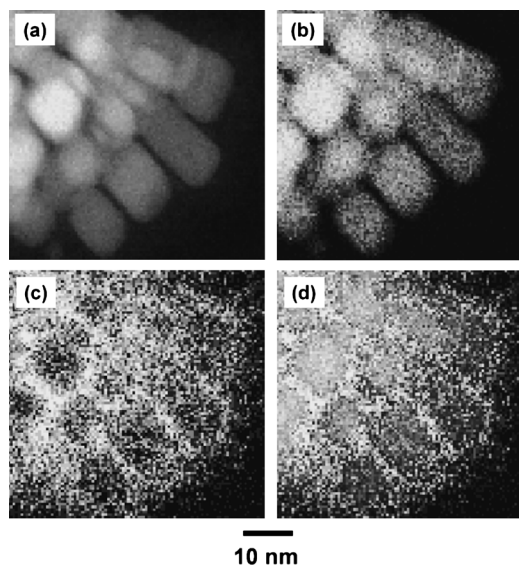


図3-3 Pd/MOF-74ナノ複合物質のHAADF-STEM像 (a), STEM-EDS (Pd成分: (b), Zn成分: (c), Pd-Zn成分: (d))

ダーと非常に薄く、電子線回折結果から結晶性であることがわかった。さらに、環状暗視野(ADF)像によるSTEM-EDS分析を用いることで、PdとMOF-74の複合状態について詳細に調べた。

HAADF-STEM像(図3-3a), Pd-L(図3-3b), Zn-L(図3-3c), Pd-L+Zn-L(図3-3d)の結果を図3-3に示す。Pd元素とZn元素のマッピングイメージの重ね合わせから、Pdナノ結晶の表面にPCPの構成成分であるZnがナノメートルオーダーの厚みで形成していることがわかる。これらの結果より、作製された複合物質はPdナノ結晶表面に結晶性MOF-74ナノ膜が被覆していることが明らかになった。さらに、原料の濃度を調製することでMOF-74シェルの厚みを系統的に制御可能である。

3.4 Pd/MOF-74ナノ複合物質のガス吸着特性

Pdは常温・常圧下で水素を多量に吸蔵する水素

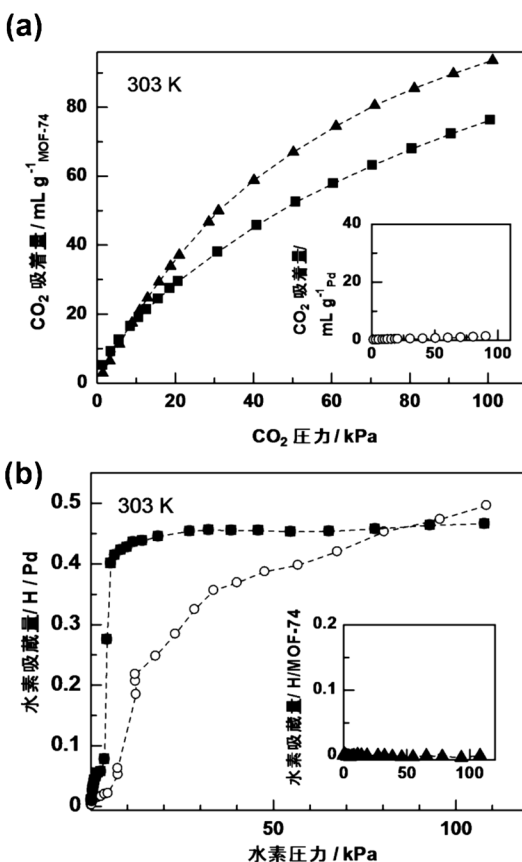


図3-4 CO₂ (a) および水素 (b) 吸着特性 (303 K): Pd (○), MOF-74 (▲), 複合物質 (■)

吸蔵金属である²⁵⁾。一方、MOF-74はCO₂を室温で吸着する代表的なPCPである²⁶⁾。このような異なるガス吸着特性をもつ金属とPCPから構成されたナノ複合物質では新規でかつ高性能・高機能な貯蔵材料に成り得る可能性がある。そこで、我々はPd/MOF-74複合物質のCO₂および水素吸着特性を調べた。図3-4aより、コア部に用いたPdナノ結晶ではCO₂を全く吸着しないことがわかるが、この複合物質は単独のMOF-74と同様、CO₂を吸着することがわかった。この結果は、吸着されたCO₂は複合物質のMOF-74シェル部に貯蔵されていることを示している。水素吸蔵特性については、CO₂の吸着挙動とは対照的にPdナノ結晶と同様、水素圧の加圧に伴い水素を吸蔵することがわかった(図3-4b)。このことから吸蔵された水素は複合物質のPdコア部に貯蔵されていると考えられる。得られたPCPナノ複合物質はCO₂および水素ガスの分離・貯蔵が可能な系であり、PdとMOF-74の高い接触界面の割合を有することから、CO₂を還元する有用な触媒として期待される。

3.5 まとめ

PCPとナノ金属触媒との複合物質では、既存のナノ物質を凌駕する高効率・高選択性に優れた触媒になり得る可能性があり、近年、精力的に研究が行われている。本研究では、ナノ金属表面上にPCPをボトムアップにより組み上げる新しい複合化手法を紹介した。Pdナノ結晶の表面にMOF-74ナノ膜が被覆したコア・シェルタイプのナノ複合物質はCO₂および水素ガスの分離貯蔵が可能であることを見出した。我々は、PCPとナノ金属の接触界面を積極的に利用することで、「確実に取り込み(PCPによる選択吸着)、確実に反応させる(ナノ金属触媒による物質変換)」革新的な複合触媒を得たいと考えている。

4. おわりに：産官学の取り組み

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発」事業では、京都大学の北川宏教授をプロジェクトリーダーとして、2009年から5カ年の計画で、「PCPを利用した副生ガスの高効率分離・精製プロセスの基礎技術開発」に取

り組んでいる。これは、PCPを用いて、副生ガスに含まれる低濃度CO₂等を効率よく分離、吸着する技術を開発し、さらに高濃度に濃縮されたCO₂から有用な化学品をグリーンに生産するための基盤技術について検討を行っている。本稿では主に上記プロジェクトに関連した成果の一部を紹介した。CO₂を捕捉・回収し、有用な化合物へ変換する化学は非常に大きな規模で人類に貢献できる科学である。まだ課題は多く残っているが、日本発の新規機能材料の創出と、それに伴う新規技術の開拓を根気強く行なってゆくことが何より大切と考える。

参考文献

- 1) 温室効果ガス世界資料センター(WDCGG)の解析による。
- 2) IPCC, "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage" 2005; M. C. Trachtenberg, R. M. Cowan and D. A. Smith in Proceedings of the Sixth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, Pittsburgh, 2007.
- 3) 日本経済新聞, 2012年10月16日。
- 4) エネルギー白書(73年度・10年度), 電力調査統計(12年8月)。
- 5) World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions Outside the United States, 2011.
- 6) EIA, Annual Energy Outlook 2013 Early Release.
- 7) <http://www.meti.go.jp/committee/materials2/downloadfiles/g81125d04j.pdf>.
- 8) 松本公治, 三村富雄, 飯島正樹, 光岡薫明, CO₂固定化・隔離の最新技術, 2000.
- 9) E. B. le Bouhelec, P. Mougín, A. Barreau and R. Solimando, *Energy Fuels*, **21**, 2044 (2007).
- 10) K. B. Lee, M. G. Beaver, H. S. Caram and S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 8048 (2008).
- 11) R. V. Siriwardane, M.-S. Shen, E. P. Fisher and J. A. Poston, *Energy Fuels*, **15**, 279 (2001).
- 12) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, **112**, 724 (2012).
- 13) J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15834 (2009).
- 14) M. Aresta, ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2003.
- 15) Y. Inubushi, S. Horike, T. Fukushima, G. Akiyama, R. Matsuda and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, **46**, 9229 (2010).
- 16) T. Fukushima, S. Horike, Y. Inubushi, K. Nakagawa, Y. Kubota, M. Takata and S. Kitagawa, *Angew Chem Int Edit*, **49**, 4820 (2010); S. Horike, Y. Inubushi, T. Hori, T. Fukushima and S. Kitagawa, *Chm. Sci.*, **3**, 116 (2012).
- 17) S. Horike, K. Kishida, Y. Watanabe, Y. Inubushi, D. Umeyama, M. Sugimoto, T. Fukushima, M. Inukai and S.

- Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9852 (2012).
- 18) S. Horike, S. Shimomura and S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, **1**, 695 (2009).
- 19) M. Mikhail, Y. Kirill, E. Daniel, T. Stuart, V. T. Gustaaf and A. F. Roland, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3701 (2010).
- 20) J. A. Jana, G. Jorge and K. J. Freek, *Mater. Chem.*, **22**, 10102 (2012).
- 21) H. L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 11302 (2009).
- 22) B. Yuan, Y. Pan, Y. Li, B. Yin and H. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4054 (2010).
- 23) M. Maike, S. Hermes, K. Kevin, W. E. v. Maurits, M. Martin and A. F. Roland, *Chem. Mater.*, **20**, 4576 (2008).
- 24) B. Lim, M. Jiang, J. Tao, P. H. C. Camargo, Y. Zhu and Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 189 (2009).
- 25) G. Alefeld and J. Völkl, Eds., *Hydrogen in Metals*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1978.
- 26) R. C. Stephen, G. W. Antek and J. M. Adam, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10870 (2008).

Chemistry of CO₂ separation and conversion by porous coordination polymer

Nobuo Uotani, Satoshi Horike, Hirokazu Kobayashi,
Susumu Kitagawa, Hiroshi Kitagawa

CO₂ separation and conversion are one of most important challenges in chemistry. We have developed a new class of porous solids, porous coordination polymer (PCP) and metal organic framework (MOF) for CO₂ separation and conversion. PCP are constructed from metal ions and organic ligands, and their high surface area, chemical functionality are promising to have high performance of CO₂ separation/conversion. For CO₂ separation, PCP could have both high CO₂ separation property and low energy consumption of CO₂ release, and it contribute to reduce the total energy consumption of gas separation process. In terms of CO₂ conversion, we synthesize the composite catalysts composed of PCP and metal nanoparticle. The regular and high porosity of PCP enables to encapsulate the catalytically active metal nanoparticle, and the PCP-nanoparticle composites are promising to have high CO₂ conversion property because of high diffusivity of CO₂ gas into the composite, and high reactivity of well dispersed metal nanoparticle in the framework. Chemical stability and large scale synthesis of these materials have also been investigated by both academia and industrial companies. In this short review, we present the recent results on these topics.

Key words: CO₂ separation, heterogeneous catalysis, porous coordination polymer, metal-organic framework, metal nanoparticle

《 解 説 》

非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜の新展開

鈴木孝宗*・山内悠輔**

*(独)物質・材料研究機構 若手国際研究センター

**(独)物質・材料研究機構 WPI-国際ナノアーキテクニクス研究拠点

メソポーラス物質は、有機鋳型存在下で無機種の加水分解・重縮合反応を行い、有機/無機ハイブリッド複合体を作製し、最後に有機鋳型を除去することで合成できる。有機鋳型の形状・サイズ・配列を調節することで、そのレプリカであるメソポーラス物質の細孔の形状・サイズ・配列も調節可能である。メソポーラス材料の形態は、ナノ粒子、バルク、ファイバーなど多岐にわたるが、特にメソポーラス薄膜はデバイス応用への観点から注目を集めている。ゲスト種の薄膜中へのアクセシビリティや薄膜中でのそれらの拡散性の向上は、デバイス応用上重要になってくるが、通常のメソポーラス薄膜の細孔配向や細孔サイズが必ずしも適しているわけではなかった。また、細孔骨格の組成としてはシリカが一般的であるが、その絶縁性および物性の乏しさなどにより、メソポーラス薄膜の応用範囲が限られてしまっている。したがって、メソポーラス薄膜のさらなる応用展開のためには、非シリカ系物質へ骨格組成を拡大させ、同時に細孔空間をより精密に構造制御させる必要がある。本解説では非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜に関するこれまでの研究を紹介するとともに、我々が最近着手している一連の研究成果をまとめる。

キーワード：メソポーラス物質、メソポーラス薄膜、金属酸化物、チタニア、アルミナ

1. はじめに

高比表面積を有するポーラス物質は、IUPAC（国際純正応用化学連合）により直径2 nm以下の細孔を持つミクロポーラス物質、直径が2 nmから50 nmの細孔を持つメソポーラス物質、および直径50 nm以上の細孔を持つマクロポーラス物質に分類されている。メソポーラス物質は、中間領域の細孔を持つナノ空間物質群の代表例であり、ミクロ孔を持つゼオライトでは取り扱えないかさ高い分子（たんぱく質・DNAなど）を包接可能なホスト材料として期待されている。メソポーラス物質は、有機分子の集合体からなる超分子鋳型を用いたソフトテンプレ-

受理日：2013年7月30日

*〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

(独)物質・材料研究機構 若手国際研究センター

**〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1

(独)物質・材料研究機構 WPI-国際ナノアーキテクニクス研究拠点

E-mail: YAMAUCHI.Yusuke@nims.go.jp

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

ト法により合成することができる。この有機鋳型は界面活性剤などの両親媒性分子が自己集合することで形成され、その有機鋳型存在下で無機種の加水分解・重縮合反応を行うことで、有機/無機ハイブリッド複合体が作製される。最後に、有機鋳型を焼成（または溶媒抽出）により除去することでメソポーラス物質が得られる（図1）。有機鋳型の形状・サイズ・配列は使用する界面活性剤の種類、界面活性剤と無機種の比、反応温度・反応時間・出発混合物のpHといった様々な合成条件などにより調節可能であることから、そのレプリカであるメソポーラス物質の細孔の形状・サイズ・配列も調節可能である。ここでは、一般的なメソポーラス物質の解説は省くが、詳細に関しては最近のレビューを参考にしたい¹⁻⁴⁾。

1990年代初頭にメソポーラス物質の合成が報告されて以来、シリカ組成を中心に研究され、形態（粉末・薄膜・繊維状など）、メソ構造・細孔サイズ制御などの研究が進んできた^{5,6)}。メソポーラス薄膜は、無数にある細孔空間を生かした低誘電率膜

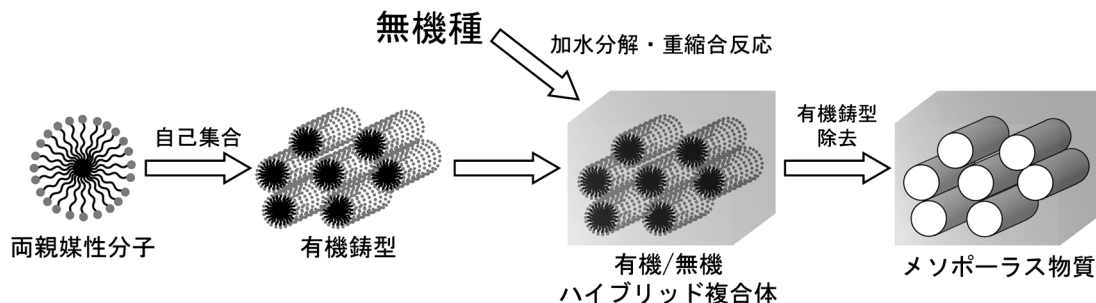


図1 有機鋳型を用いたメソポーラス物質の合成方法（ソフトテンプレート法）

や低屈折率膜としての応用が検討されている。しかしながら、シリカ骨格は機械的・熱的に安定であるものの、絶縁体かつ化学的に不活性であるため、メソポーラスシリカ薄膜の応用は一部の分野に限られてしまう。したがって、メソポーラス薄膜のさらなる応用展開のためには、非シリカ系物質を細孔骨格に持つメソポーラス薄膜の作製が必要不可欠である。本解説では非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜に関する研究をハイライトするとともに、我々が最近着手しているメソポーラス誘電体薄膜に関する研究にも触れる。

2. 垂直配向した一次元メソ空間をもつ金属酸化物薄膜

非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜は、触媒担体や吸着剤としての応用以外に、光触媒、燃料電池・色素増感太陽電池などの電極材料、および分子センサーなどへの応用も検討されている。それらの応用の中で、メソポーラス薄膜の機能性を十分に発揮するためには、ゲスト種の薄膜中へのアクセシビリティ、また薄膜中での拡散性の向上が極めて重要になってくる。2000年代初頭に、結晶化した細孔骨格と規則的なメソ細孔構造を持つチタニア薄膜がいくつかのグループにより合成されているが、基板に対して水平にメソ細孔が配向したり⁷⁾、3次元のケージ状細孔構造であったりするため^{8,9)}、上記の課題を実現させるためには好ましい構造ではない。

最近になって、非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜中で1次元メソ細孔を基板に対して垂直に配向させる試みが活発に行われ始めている。Shanらのグループは、基板上に前駆溶液を滴下し、基板に対して特定の角度から温風を加えることで、垂直配

向性メソポーラスチタニア薄膜の合成に成功している¹⁰⁾。また、呉らは代表的なプルロニック系界面活性剤（ポリエチレンオキシド-*b*-ポリプロピレンオキシド-*b*-ポリエチレンオキシドからなるトリブロックコポリマー）であるP123を用いて、メソポーラスチタニア薄膜を作製し、焼成を行うことにより、基板面直方向にアナターゼ型に結晶化したナノピラーを形成させた。それらのピラー間には、一次元メソ空間が規則的に配列している^{11,12)}。本手法は、焼成過程における構造転移を利用している。焼成前の薄膜では、球状ミセルがABABABと最密充填している $P6_3/mmc$ 構造をとっているが、焼成過程でメソ細孔骨格の結晶化とともに面直方向での異方的な収縮が起こる。その結果、メソ細孔同士が結合しあい、基板面直方向にアナターゼ型に結晶化したチタニアナノピラーが形成される（図2(a)）。しかしながら、結晶化前（構造転移前）の薄膜中には、 $P6_3/mmc$ 構造のみならず、もう一つの最密充填構造である $Fm\bar{3}m$ 構造（球状ミセルがABCABCとスタッキングしている。）が部分的に混在している。 $P6_3/mmc$ 構造とは異なり、 $Fm\bar{3}m$ 構造では貫通する一次元ピラー構造の形成は難しい。

我々も、同様の界面活性剤を用いて、アルミニウムトリ-*n*-ブトキシドをアルミニウム源に用いたメソポーラスアルミナ薄膜の作製も行っている。チタニアの場合と同様に、結晶化前（構造転移前）の薄膜において、球状の細孔が異なる2つの最密充填構造（ $P6_3/mmc$ 構造と $Fm\bar{3}m$ 構造）を形成し、基板に対しそれぞれ〈001〉と〈111〉の方向に配向していた。1000℃で焼成することで γ 相に結晶化したアルミナナノピラーが得られるが、このような構造変化は $P6_3/mmc$ 構造をとっていた薄膜表面層のみに限ら

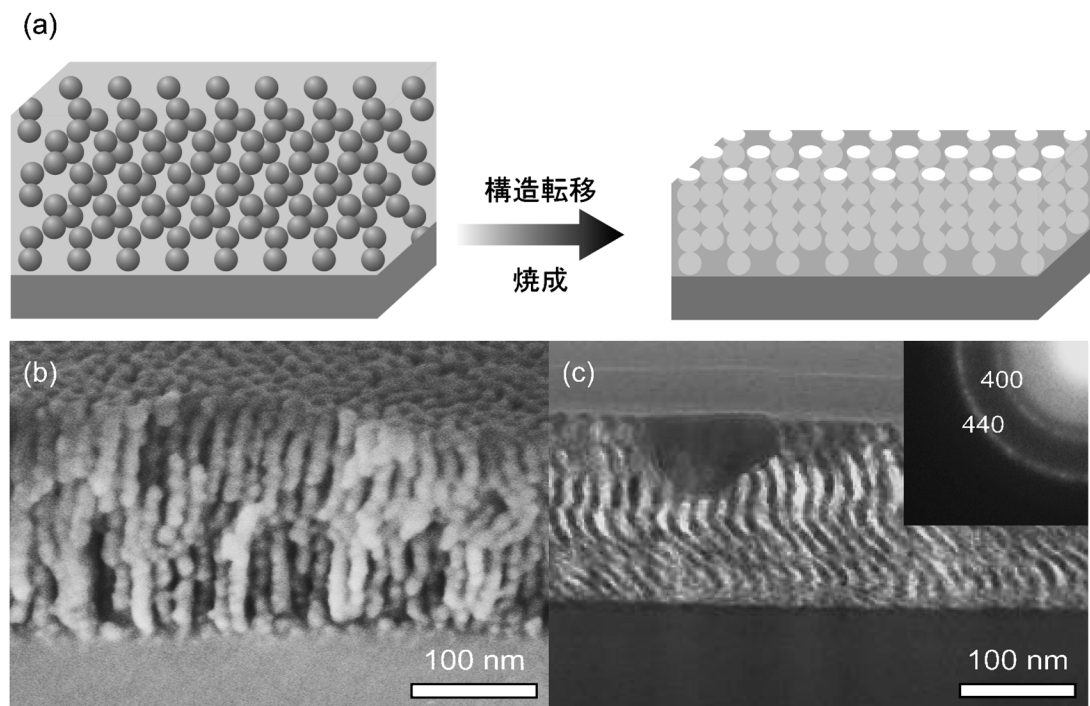


図2 (a) 焼成過程における構造転移を利用した1次元メソ空間を有する薄膜の作製スキーム。(b, c) F127を用いて作製した垂直配向した1次元メソ空間を有するアルミナ薄膜の断面図。(b) は走査電子顕微鏡像, (c) は透過電子顕微鏡像であり, (c) の挿入図は電子回折パターンである。

れ, 完全垂直配向には至っていない¹³⁾。

このような背景の中, 我々はもう1つの代表的なブルニック系界面活性剤であるF127を用いてチタニア薄膜の作製を行い, 電子顕微鏡像および斜入射X線小角散乱測定から, 成膜条件を最適化することで $Im\bar{3}m$ 構造のみが一樣に広がっている薄膜が合成できることを見出した¹⁴⁾。このような条件下で, F127を界面活性剤に用いてメソポーラスアルミナ薄膜を合成した場合, 結晶化前の段階で球状のメソ細孔が体心立方構造($Im\bar{3}m$)に配列していた。広範囲にわたり $\langle 001 \rangle$ が基板垂直に配向していた。焼成により膜厚が基板面直方向に80%以上収縮するとともに, 細孔壁が γ 相に結晶化することで, メソ細孔同士が結合し合い基板から薄膜表面まで貫通している一次元のメソ細孔空間が形成できた(図2(b), (c))¹⁵⁾。メソポーラスアルミナ薄膜において, メソ空間を垂直配向させた例は今までなく, $Im\bar{3}m$ 構造からの構造転移はより垂直配向性の高い薄膜を合成する上でも, 今後重要になってくると思われる。

このような垂直配向した1次元メソ空間を有する薄膜のメリットをいかし, 我々は様々な応用例を示してきた。まず, 電子ペーパーの電極としてメソポーラス薄膜を用いることを提案した。溶液中に溶存するロイコ分子を電極基板上で, 電気化学的に酸化還元を繰り返すことで色を変化させ, 様々な絵や文字を表示させる。垂直配向したナノ空間は, ロイコ分子を溶液中から取り込みやすい構造になっており, また一旦, 細孔中に導入されたロイコ分子は細孔中に安定化し, 基板面内方面へのドリフトを防ぐことが可能となる。そのため, 高速で書き込みを行っても, 鮮明な像が得られ, 高解像な表示を実現することができた¹⁶⁾。また, 垂直ナノ空間を利用した共役高分子を用いたフォトルミネッセンスデバイスへの展開も行ってきた。青色発光ポリマーであるポリ(9,9-ジ-オクチルフルオレニル-2,7-ジイル)は垂直ナノ空間内へ毛细管現象により簡単に導入でき, それらは細孔に沿うように, 基板に対して垂直に配列した。偏光板を用いてレーザー光を照射した際, 基板垂直方向に偏向子を設定させたときに, 最

も強い発光強度が得られた。このように配向性メソポーラス薄膜を基板として用いることで、高分子鎖を基板全面で異方的に配向させることが可能となった¹⁷⁾。

3. 大口径メソポーラス金属酸化物薄膜

前述したメソ細孔の配向制御の他に、メソ細孔のサイズを大きくすることもメソポーラス薄膜合成において重要な課題である。バイオセンサーやドラッグ貯蔵などの生物医学的用途に非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜を利用するためには、比較的大きな分子（たんぱく質や抗体など）を取り込む必要がある。プルロニック系界面活性剤を用いた場合、得られる細孔径は高々15 nm程度であり、それ以上細孔を大きくすると細孔の配列に乱れが生じてしまう。

そこで近年、プルロニック系界面活性剤の代わりにポリスチレン系の疎水部を有するブロックコポリマー（例えば、ポリスチレン-*b*-ポリエチレンオキ

シド (PS-*b*-PEO) など) を用い、よりサイズの大きなミセルを有機鋳型に用いることで、細孔径の大きなメソポーラス金属酸化物薄膜が合成されている。木村らのグループは、分子量の大きいPS-*b*-PEOを用いることで、メソ（マクロ）ポーラスチタニア薄膜を合成し、細孔径のサイズも40 nmから100 nmにわたる広範囲で制御可能としている¹⁸⁾。これらの薄膜に、ウマ心臓由来シトクロムcを取り込むことにも成功している。また、同様の手法でメソ（マクロ）ポーラス無機酸化物半導体（酸化チタン、酸化亜鉛および酸化スズ）薄膜の合成も行っており、色素でラベルされたDNA・抗体・抗原-抗体複合体の取り込み、および色素由来の蛍光・光電流を用いたセンシングにも成功している¹⁹⁾。これらの薄膜は結晶化した細孔骨格を有するものの、メソ孔（マクロ孔）の配列の規則性は低く、大きな細孔を規則的に配列させるには、合成手法のより高度な最適化が必要であると考えられる。

我々は、塩化チタンとPS-*b*-PEO（それぞれのブ

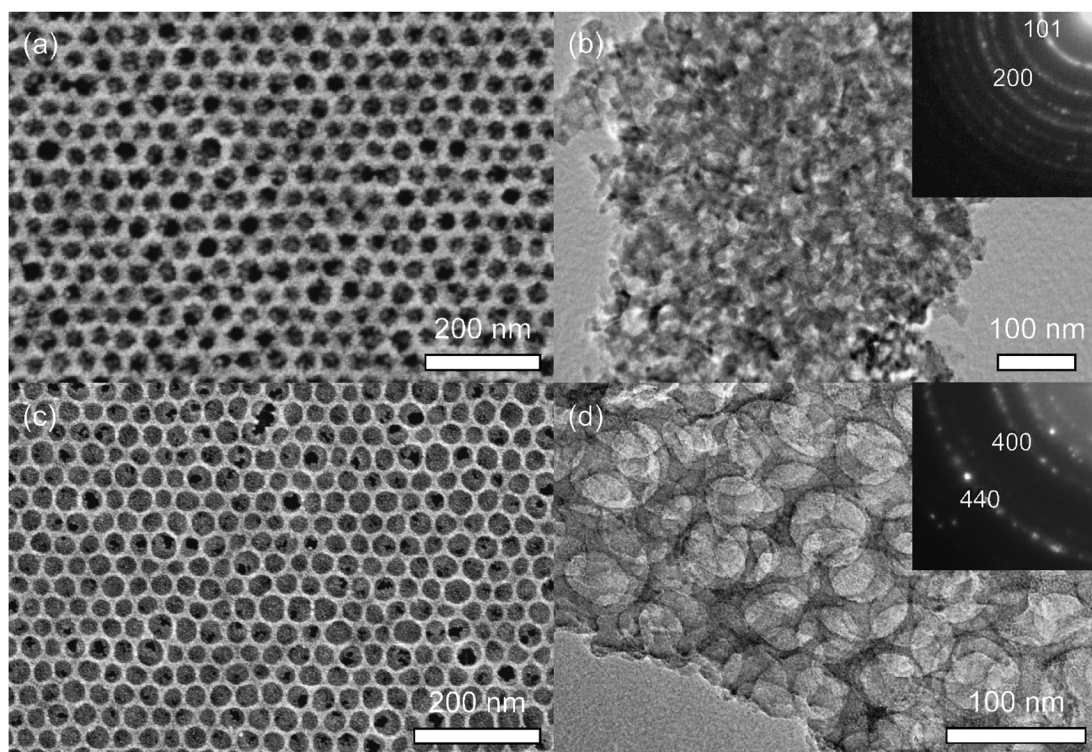


図3 PS-*b*-PEO ブロックコポリマーを用いて作製した (a, b) メソポーラスチタニア薄膜および (c, d) メソポーラスアルミナ薄膜の電子顕微鏡像。(a, c) は走査電子顕微鏡像, (b, d) は透過電子顕微鏡像であり, (b, d) の挿入図は電子回折パターンである。

ロックの分子量は、それぞれ18000と7500である。)からなる前駆溶液の調製方法の最適化を行うことで、直径約30 nmのメソ孔が規則的に配列したチタニア薄膜の合成に成功した(図3(a))。薄膜中の細孔配列の規則性は、前駆溶液中の溶媒、および酸化チタンの加水分解速度に強く依存する。用いる溶媒としては、PS-*b*-PEOを溶解させるためのテトラヒドロフランの他に、エタノールを加えた混合溶媒を用いることで、水溶性のチタン溶液と混合した際にPS-*b*-PEOが激しく凝集することを防ぐことができる。また、塩酸を用いてpHを調整することで、塩化チタンの加水分解・重縮合速度を制御させることができる。このような最適前駆溶液から作製した結晶化前の薄膜では、一様なサイズの球状ミセルが広い範囲にわたって密に充填されており、薄膜表面ではハニカム状に配列した球状ミセルが確認できた。350℃での焼成でミセルは完全に取り除くことができ、骨格はアナターゼ型へ結晶化した(一般的に、アナターゼ型への結晶化温度は、300℃から400℃である。)(図3(b))。結晶化後も、メソ構造の規則性が保持されていることを電子顕微鏡像および斜入射X線小角散乱測定から確認している²⁰⁾。

我々は、同様のPS-*b*-PEOブロックコポリマーを用いて、メソポーラスアルミナ薄膜の合成へ展開している(図3(c), (d))。この場合、アルミニウム源として塩化アルミニウムを用いた。チタニアの場合同様、共溶媒として用いるエタノールの存在が極めて重要な役割を果たすことが分かった。エタノールの量を最適にした場合、PS-*b*-PEOと塩化アルミニウムの比を変化させても、ミセルの形状に顕著な変化は起こらず、得られる薄膜のメソ細孔構造も類似したものであった。一方、塩化アルミニウムの量を減らすと、メソ細孔の骨格壁は薄くなるため、細孔間に小さなウィンドウが形成され、細孔間同士の結合性が向上した。チタニアとは異なり、アルミナは高い熱的安定性のあるセラミックであり、本メソポーラスアルミナ薄膜も1000℃以上の安定性を確認しており、触媒担体などへの応用も期待できる²¹⁾。

4. 骨格の結晶化向上への取り組み

非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜の性能を十分に発揮するためには、メソ細孔の配向やサイズ

を制御し、ゲスト種のアクセシビリティを向上するほかに、細孔骨格組成由来の物性を最大限利用する必要がある。そのためには、細孔骨格の結晶化向上は不可欠である。ほとんどの金属酸化物は熱処理により容易に結晶化するため、焼成過程を利用して有機鋳型の除去と同時に骨格の結晶化が行われている。しかしながら、有機鋳型に用いられる一般的な界面活性剤は比較的低温で燃え尽きてしまうため、骨格内の結晶粒子が比較的小さい(壁厚を超えない)場合にはメソ細孔構造はある程度保持されるものの、結晶成長が進み結晶子サイズが大きくなる(壁厚を超える)とメソ細孔構造は崩壊してしまう傾向にある^{22, 23)}。

メソ細孔構造を保持しつつ細孔骨格の結晶化を向上させるための手法は、これまでもいくつか提案されてきた。例えば、まずCVD法を用いて酸化物骨格表面をシリカ層でコーティングした後、焼成により骨格の結晶化を行い、最後にシリカ層を溶解除去する方法があげられる²⁴⁾。ただし、この手法ではシリカ層を溶解除去する際に金属酸化物骨格にダメージを与えないよう十分配慮する必要がある。また、炭素コアを利用する合成も行われている。はじめに不活性ガス雰囲気下で焼成を行うことで有機鋳型を炭化させ、メソ孔を炭素で充填させた後、高温焼成により骨格を結晶化させる。最後に酸素雰囲気下で焼成することで炭素コアを取り除く。この手法では焼成過程を2度行う必要があるため、より簡便な方法が求められる²⁵⁾。

最近、我々はポリメチルスチレンとポリエチレン/ポリブタジエンからなるブロックコポリマーを水素化・スルホン化した熱耐性ブロックコポリマー(以下、Sulfonated HmSEBmSと省略する。)を新たに合成し、これを有機鋳型として用いることで、結晶性の高いメソポーラス酸化スズ薄膜を大気中での焼成で得ることに成功した。熱重量測定からSulfonated HmSEBmSは400℃に達した時点でも、約65 wt%残っていることを確認しており、この温度は酸化スズの結晶化温度よりも高い。実際、焼成温度が400℃に達した時点で取り出した試料は、コポリマー由来の炭素が存在しているため黒い。この時、広角X線回折の結果からは、骨格結晶化がすでに始まっていることが確認できた。コポリマー由来の炭素コアは細孔骨格の結晶化の際、メソ細孔構造

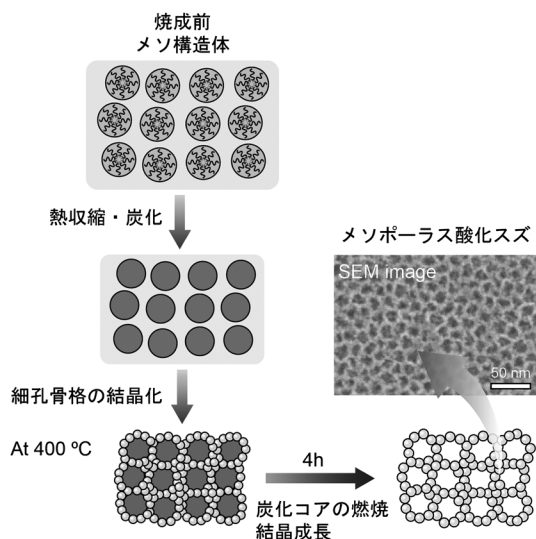


図4 熱耐性ブロックコポリマー (Sulfonated HmSEBmS) を用いた際のメソポーラス酸化スズの作製スキーム

を保持する支持体として働くが、焼成過程が進むにつれ徐々に取り除かれる。その結果、メソ細孔構造の規則性は保持しつつ、細孔骨格の結晶化度を上げたメソポーラス酸化スズ薄膜を得ることができる(図4)²⁶⁾。

さらに、Sulfonated HmSEBmSを用いて、メソポーラスチタニア薄膜の合成も行った。電子顕微鏡像によりメソ細孔構造を確認したところ、700℃で焼成した薄膜においてもメソ細孔骨格の膨張は生じておらず400℃で焼成した薄膜と同様のメソ細孔構造が見られた。焼成温度が上昇するにつれ広角X線回折のピーク幅が狭くなることから、メソ細孔骨格内での結晶成長が確認できた。比較としてP123を用いた薄膜も合成したが、400℃での焼成後の段階では良好なメソ細孔構造が見られたものの、それ以上の高温で焼成するとメソ細孔骨格の完全結晶化に伴いメソ細孔構造は完全に崩壊した²⁷⁾。これは、P123は低温(約250℃)ですべて燃え尽きてしまうため、骨格が結晶化する温度では細孔構造を保持する支持体はすべてなくなっているためである。同様の比較実験は、KLEと呼ばれる他のブロックコポリマーを用いた報告でも確認されている²⁸⁾。

5. 異種原子ドーピング

これまで、単一成分を骨格に有する非シリカ系メソポーラス金属氧化物薄膜に関して述べてきたが、異種原子を細孔骨格にドーピングした薄膜についても簡単に触れる。異種原子ドーピングの効果の1つにメソ細孔骨格を熱的に安定化させる効果がある。上記で用いた熱耐性ブロックコポリマー (Sulfonated HmSEBmS) を用いて、メソポーラス酸化スズ薄膜を作製したところ、400℃焼成後においては規則性の高いメソ細孔構造を有する薄膜が得られたものの、高温焼成時にはメソ細孔構造の規則性は低下してしまった(図5(a), (b))。一方、亜鉛ドーピングを行った薄膜では、600℃焼成後においてもメソ細孔構造がはっきりと確認できた(図5(c))。また、斜入射X線小角散乱測定ではメソ細孔の規則性に由来するピークが顕著に表れた(図5(d))。広角X線回折測定の結果、酸化スズ由来の回折ピークのみ観測され、酸化亜鉛由来の回折ピークは観測されなかったことから、骨格内で相分離は起こしておらず、亜鉛はよく分散していると考えられる。シェラー式で結晶子サイズを見積もったところ、亜鉛をドーブした薄膜中では、ドーブ無しの薄膜中に比べて結晶子サイズが小さかったことから、ドーブされた亜鉛は酸化スズの結晶成長を抑制する効果があることが分かった。このように、亜鉛をドーブすることにより、高温においてもメソ細孔構造の崩壊は起こらず、もともとのメソ細孔構造を保持することができる²⁶⁾。

また、異種原子ドーピングによりメソ細孔骨格の機能性を強化することも可能である。例えば、メソポーラス酸化スズ薄膜の骨格にアンチモンドーピングを行うことで、伝導電子を注入し、導電性を上げることができる。我々は、メソポーラスアンチモンドーブ酸化スズ (ATO) 薄膜を作製し、メソ構造と導電性の関係性について系統的に調べた。コポリマー量が相対的に少ない場合、結晶化前の薄膜では規則構造が見られるが、細孔壁の結晶化に伴いメソ細孔の規則性が失われる(図6(a))。このような薄膜では、多くの箇所で細孔骨格が断絶しているため、電子が流れにくく抵抗率も高い(図6(c))のコポリマー量20 mg~40 mgの領域)。一方、コポリマーと無機種の比が最適な場合、結晶壁が結晶化してもメソ細孔の規則性を保持することが可能とな

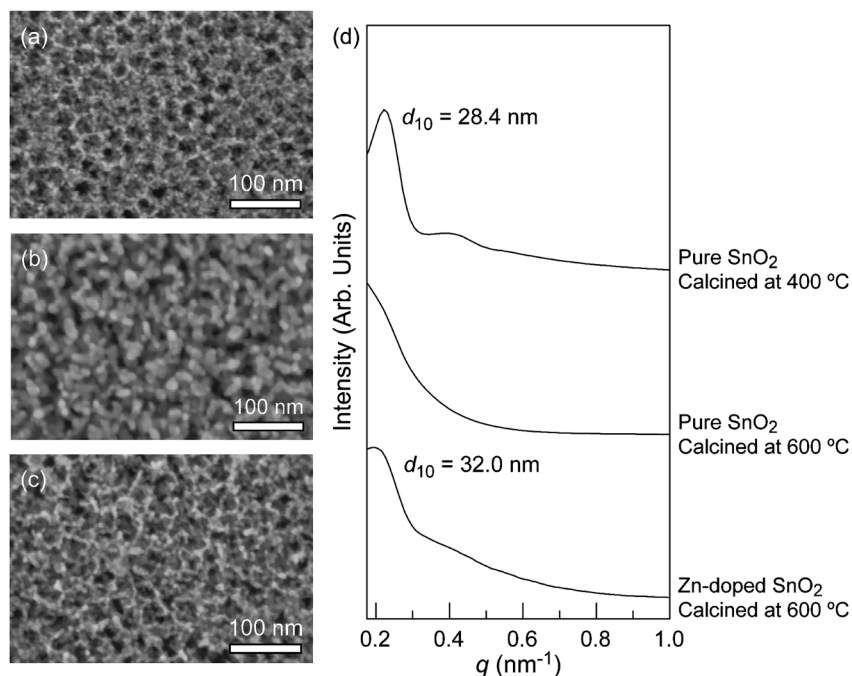


図5 Sulfonated HmSEBmSを用いて作製した (a) 400℃および (b) 600℃焼成後のメソポーラス酸化スズ薄膜の走査電子顕微鏡像および (c) 600℃焼成後の亜鉛ドーピングメソポーラス酸化スズ薄膜の走査電子顕微鏡像。(d) 各薄膜における斜入射X線小角散乱測定による in-plane 方向のプロファイル。

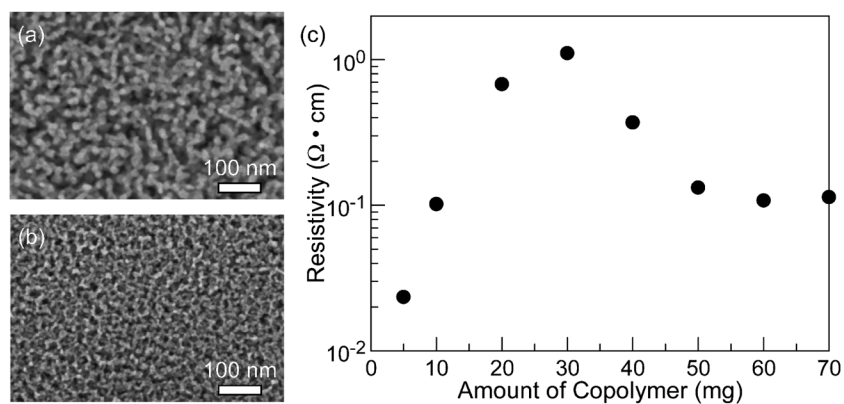


図6 (a) Sulfonated HmSEBmSの量が少ない時および (b) 最適時におけるアンチモンドーピングメソポーラス酸化スズ薄膜の走査電子顕微鏡像。(c) 作製した薄膜における抵抗率のコポリマー量依存性。

り、細孔骨格の断絶を食い止めることができる (図6(b))。その結果、抵抗率を $\sim 1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ にまで下げることに成功した (図6(c) のコポリマー量 50 mg ~ 70 mg の領域)²⁹⁾。この値は、KLEを用いた他のグループの結果と同程度であるが³⁰⁾、市販されている (無孔性) 透明電極の抵抗率の域には残念ながら達していない。しかしながら、無数に存在す

るメソ細孔空間の特長を生かすことができれば、新たな透明電極材料として利用できる可能性がある。

6. 最近の展開：メソポーラス誘電体

最後に、我々が取り組みはじめたメソポーラス誘電体薄膜の研究を紹介する。今日の情報化社会の進展はめざましいものがあり、それに伴いデジタル電

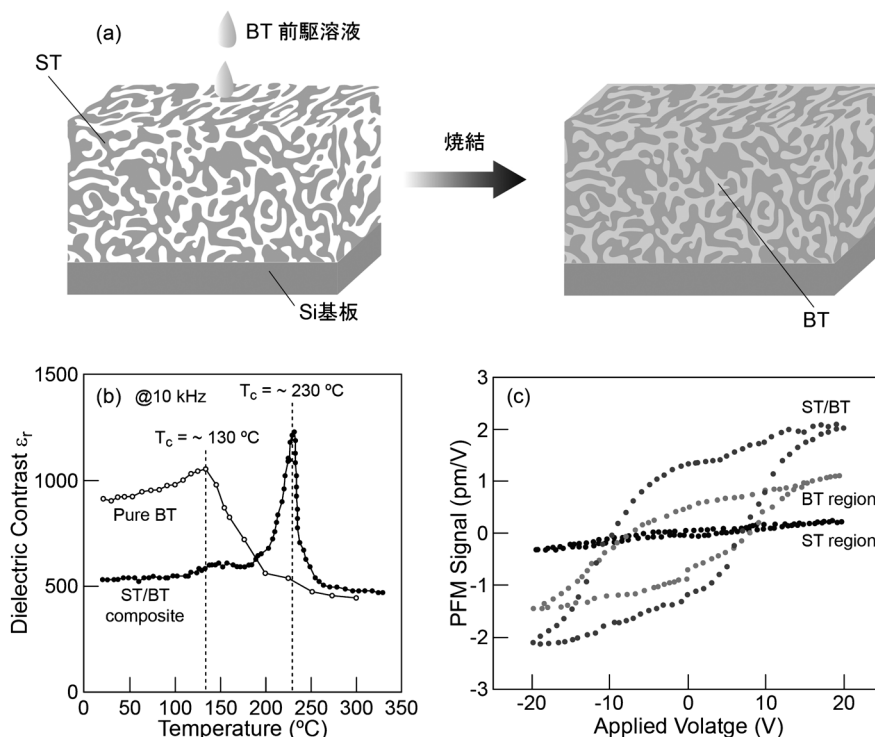


図7 (a) メソポーラス構造を利用したST/BT複合体の作製スキーム。(b) ST/BT複合体における比誘電率の温度依存性。(c) 圧電応答顕微鏡を用いて測定した圧電ヒステリシス曲線。

子機器が取り扱うべき情報は増加の一途をたどっている。そのため、現在ではより高性能なメモリが求められている。強誘電体メモリ (Ferroelectric Random Access Memory; FeRAM) は高速に何回でも書換え可能な不揮発性メモリ (電源を供給しなくても記憶を保持するメモリ) であることから新型メモリとして注目されている。これまでチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) を強誘電体物質に用いた FeRAM 研究が活発に行われているが、有害な鉛を使用しているため環境規制に対応するのは難しい。そのため、より環境負荷の少ない強誘電体であるチタン酸バリウム (BT) がその代替物質として注目されている。しかしながら、BT のキュリー温度 (強誘電性を発現できる限界温度: T_c) は約 130°C と低く、FeRAM に応用するためにはそのキュリー温度の上昇が必要不可欠である。先行研究から基板との界面歪みにより BT 薄膜のキュリー温度・誘電性が上昇することが報告されている³¹⁾。我々は、メソポーラス構造を用いれば、細孔壁の結晶に歪みを効果的に加えることができ、BT 薄膜のキュリー温度・誘電性向上が

起こるのではないかと考えた。

まず、BT の基板材料として一般的なチタン酸ストロンチウム (ST) のメソポーラス薄膜を、界面活性剤に P123 を用いたソフトテンプレート法により合成する。その後、 600°C 以上の焼成温度で細孔壁の結晶化を行う。ST の場合、結晶成長が穏やかであるため、 1000°C で焼成した薄膜においてもメソ細孔構造が保持される。合成した ST 薄膜のメソ細孔空間内に BT の前駆溶液を導入した後、加熱処理を施すことで BT を結晶化させ、メソポーラス ST/BT 複合体を作製した (図7(a))。一般的に ST/BT ヘテロ界面では結晶格子の不整合に起因する圧縮歪みが生じ BT のキュリー温度・誘電性向上をもたらすことが知られている。本複合体の場合には、無数の ST/BT ヘテロ界面が存在するため、歪みの効果が著しく発揮される。その結果、キュリー温度・誘電性の上昇が顕著に起こり (図7(b))、ST/BT 系において世界最高値のキュリー温度・比誘電率を達成している。また、圧電応答顕微鏡を用いた圧電ヒステリシス測定では、ST/BT ヘテロ界面において ST 単

体・BT単体領域に比べ強いヒステリシス曲線が得られており (図7(c)), ST/BTヘテロ界面における歪みカップリングがBTの表面再構成を防ぎ, 安定な強誘電性を発現することが明らかとなった³²⁾。これまでメソ細孔構造を利用した (光触媒などの) 応用研究は数多くなされているが, 強誘電体においては本研究が最初である。現在, 強誘電性のさらなる向上を目指した研究を進めている。

7. おわりに

本報では, 非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜に関するいくつかのトピックスを我々の研究成果を中心に紹介するとともに, メソポーラス薄膜の新たな応用利用の例としてメソポーラス誘電体薄膜についても触れた。合成・構造評価から始まった非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜の研究は, メソ細孔の配向・配列制御へと展開し, 今日では細孔骨格組成由来の物性を生かした応用研究へと発展している。今後は, さらに非シリカ系金属酸化物としての機能性を最大限に発揮できるよう, 本稿でも紹介したメソ細孔構造と骨格結晶化を同時に制御する精密設計が重要になってくると思われる。物性においては, 既存材料を凌ぐような非シリカ系メソポーラス金属酸化物薄膜が実現することを期待したい。

文 献

- 1) K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji and J. P. Hill, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 1 (2012).
- 2) Y. Yamauchi, N. Suzuki, L. Radhakrishnan and L. Wang, *Chem. Rec.*, **9**, 321 (2009).
- 3) Y. Wan and D. Zhao, *Chem. Rev.*, **107**, 2821 (2007).
- 4) A. Taguchi and F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **77**, 1 (2005).
- 5) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 6) C. T. Kresge and W. J. Roth, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3663 (2013).
- 7) H.-S. Yun, K. Miyazawa, H. S. Zhou, I. Honma and M. Kuwabara, *Adv. Mater.*, **13**, 1377 (2001).
- 8) P. C. A. Alberius, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky and B. F. Chmelka, *Chem. Mater.*, **14**, 3284 (2002).
- 9) E. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot and C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9770 (2003).
- 10) F. Shan, X. Lu, Q. Zhang, J. Wu, Y. Wang, F. Bian, Q. Lu, Z. Fei and P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20238 (2012).
- 11) C. Wu, T. Ohsuna, M. Kuwabara and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4544 (2006).
- 12) Y. Liao, C. Huang, C. Liao, J. C.-S. Wu and K. C.-W. Wu, *Appl. Energ.*, **100**, 75 (2012).
- 13) X. Jiang, H. Oveisi, Y. Nemoto, N. Suzuki, K. C.-W. Wu and Y. Yamauchi, *Dalton Trans.*, **40**, 10851 (2011).
- 14) H. Oveisi, N. Suzuki, Y. Nemoto, P. Srinivasu, A. Beitollahi and Y. Yamauchi, *Thin Solid Films*, **518**, 6714 (2010).
- 15) H. Oveisi, X. Jiang, M. Imura, Y. Nemoto, Y. Sakamoto and Y. Yamauchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7410 (2011); *Angew. Chem.*, **123**, 7548 (2011).
- 16) W. Weng, T. Higuchi, M. Suzuki, T. Fukuoka, T. Shimomura, M. Ono, L. Radhakrishnan, H. Wang, N. Suzuki, H. Oveisi and Y. Yamauchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3956 (2010); *Angew. Chem.*, **122**, 4048 (2010).
- 17) X. Jiang, A. Ishizumi, N. Suzuki, M. Naito and Y. Yamauchi, *Chem. Commun.*, **48**, 549 (2012).
- 18) D. Chandra, T. Ohji, K. Kato and T. Kimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 12529 (2011).
- 19) D. Chandra, M. Bekki, M. Nakamura, S. Sonezaki, T. Ohji, K. Kato and T. Kimura, *J. Mater. Chem.*, **21**, 5738 (2011).
- 20) X. Jiang, N. Suzuki, B. P. Bastakoti, W. Chen, Y. Huang and Y. Yamauchi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3286 (2013).
- 21) X. Jiang, N. Suzuki, B. P. Bastakoti, K. C.-W. Wu and Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, **7**, 1713 (2012).
- 22) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998).
- 23) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **11**, 2813 (1999).
- 24) T. Hisatomi, M. Otani, K. Nakajima, K. Teramura, Y. Kako, D. Lu, T. Takata, J. N. Kondo and K. Domen, *Chem. Mater.*, **22**, 3854 (2010).
- 25) T. Katou, B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2382 (2003).
- 26) N. Suzuki, M. Imura, K. Sato, N. Fukata, M. Matsuura, K. Maekawa and Y. Yamauchi, *Dalton Trans.*, **42**, 6366 (2013).
- 27) M. B. Zakaria, N. Suzuki, N. L. Torad, M. Matsuura, K. Maekawa, H. Tanabe and Y. Yamauchi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2330 (2013).
- 28) D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski, B. M. Smarsly and J. Rathouský, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 123 (2007).
- 29) N. Suzuki, Y. Kamachi, Y. Chiang, K. C.-W. Wu, S. Ishihara, K. Sato, N. Fukata, M. Matsuura, K. Maekawa, H. Tanabe, K. Ariga and Y. Yamauchi, *CrystEngComm*, **15**, 4404, (2013).
- 30) Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti and B. Smarsly, *ACS Nano*, **3**, 1373 (2009).
- 31) K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom and C. B. Eom, *Science*, **306**, 1005 (2004).
- 32) N. Suzuki, M. B. Zakaria, N. L. Torad, K. C.-W. Wu, Y. Nemoto, M. Imura, M. Osada and Y. Yamauchi, *Chem. Eur. J.*, **19**, 4446 (2013).

Recent Progress of Non-siliceous Mesoporous Metal Oxide Films

Norihiro Suzuki* and Yusuke Yamauchi**

*International Center for Young Scientists (ICYS), National Institute for Materials Science (NIMS)

**World Premier International (WPI) Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA),
National Institute for Materials Science (NIMS)

Synthesis of non-siliceous mesoporous metal oxides has attracted tremendous attention in materials community. Among various morphologies of mesoporous materials, ordered mesoporous films are very attractive for applications in electronics, optics, sensing, etc. Control of the pore architectures in the films, such as vertical mesoporosity and large-sized mesopores, has a significant effect on performance in these applications. Compared to closed pores and cage-type pores, connected mesoporosity allows more effective pore utilization. In particular, vertically connected mesoporosity is much more desirable than horizontally connected mesoporosity, because the vertical orientation exhibits better diffusion of the guest species into the inner mesospace. Unfortunately, 2D hexagonal mesostructures generally tend to lie on the substrate surface. Although some special techniques, such as use of a patterned substrate and magnetic field, have been applied to the creation of vertical mesoporosity in mesoporous silica films, the preparation of non-siliceous mesoporous metal oxide films with vertical mesoporosity is still very challenging and requires further studies. In addition to the pore orientation, it is also very important to fabricate large mesopores since they facilitate the diffusion of guest molecules and can be utilized in emerging applications such as biotechnology involving large target species. In principle, the pore size is determined by the templating micelle. Using long chain surfactants of high molecular weight enables fabrication of ordered large-sized mesoporous materials. It has been recently proven that block copolymers with high molecular weights and big differences in hydrophobicity between the blocks can be directly utilized for the formation of large mesopores. A more facile and straightforward process for synthesizing mesoporous films with desired pore architectures is still needed. In this review, we summary recent progress in the synthesis and applications of non-siliceous mesoporous metal oxide films.

Key words: mesoporous material, mesoporous film, metal oxide, titania, alumina

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

原料多様化用触媒／無機系機能材料としての
ゼオライトの応用展開

瀬戸山 亨

(株)三菱化学科学技術センター

21世紀に入り、中東でのエタンクラッカー主体の化学産業の勃興、米国のシェールガス革命による化学産業の復権、中国の石炭化学の林立といった原料多様化の流れが生まれ急激に伸張してきている。この状況下、ナフサ原料主導の20世紀型石油化学に依存した日本の化学産業は岐路に立っている。この観点からゼオライト触媒を用いた、低級オレフィンの製造（MTO反応、Inter-conversion反応等）、バイオマス化学品等の製造等において新しい触媒開発の余地が大きい。これら化学原料製造にかかわる触媒や環境触媒としてのSCR触媒への応用といった触媒用途ばかりでなく、エネルギーの効率利用という意味での、吸着ヒートポンプへの応用、分離膜への適用のような機能性無機材料への応用が今後進んでいくと考えている。こうした社会的要求に対して、合成ゼオライト自身も構造の多様性、その機能設計という視点で科学として急激に深化してきており、そのScienceと用途開発（Technology）をどう整合させるべきかについてReviewする。

キーワード：原料多様化、分子間転換反応、持続可能性、機能性、CO₂削減

1. はじめに

2013年5月にABC（Acid-Base Catalyst）国際コンファレンスが開催された。この会議の招待講演者の選考にも多少関わったが、固体酸触媒領域ではゼオライト以外の講演者を探すのに苦労した。まさにゼオライトが学術的にも工業的にも固体触媒を席巻しているといえる。触媒としての用途は化学品合成における酸反応、酸化反応に代表されるが、それ以外にも自動車排ガス分解を目的とした環境触媒、さらには吸着ヒートポンプ、分離膜といった機能性素材としての開発も近年活発になってきている。ゼオライトの用途開発は今後も大いに広がっていくと考えている。本稿ではその理由と、いくつかの応用例について紹介したい。また併せて、アカデミアに所属する皆さんの研究が、将来の事業につながるような

成果になるために役立ちそうなことについてもいくつか紹介したい。

2. ゼオライトの合成技術

合成ゼオライトの構造はその合成法の進歩により年々数が増加し、2013年度においてはその数は元素数をはるかに超え、IZAのFTC（構造分類）では200以上にまで到達している¹⁾。これだけの構造の多様性がある一方、工業的に使用されているゼオライトは、FAU（脱AlしたUSYが多い）、MOR、MFI、BEA、CHA、MWW等の特定の構造群に限定されている。図1にこれらの中で特に使用量が多いもの、表1に触媒用途で工業化されている反応例を示す²⁾。

このうちFAU、USY、MORは基本的に構造規定剤（SDA: Structure Directing Agent）なしで無機化合物原料のみから水熱合成することが可能であり、その後酸処理、スチーミング等でSi/Al比（SAR: Silica/Alumina ratio）を調整することができるのに対し、MFI、CHA、MWW等は、SDA存在下で水熱合成される。ここでは比較的広い範囲でSARを調整

受理日：2013年8月11日

(株)三菱化学科学技術センター

E-mail: setoyama.tooru@mu.m-kagaku.co.jp

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

表1 ゼオライトを用いた化学品製造触媒反応

・流動接触分解 (FCC 触媒)	: Pt 族担持 USY
・MTO, MTP 触媒	: Al-MFI, SAPO-34
・キュメン法におけるトランスアルキル化	: MCM-22
・シクロヘキサノンオキシムの合成	: TS-1 + H ₂ O ₂
・プロピレンオキシドの合成	: TS-1 + H ₂ O ₂
・メチルアミンの合成	: 修飾モルデナイト
・エタノールアミンの合成	: La-MFI
・SCR 触媒	: Cu-β
・シクロヘキセンの水和	: Al-MFI
・シクロペンテンの水和	: モルデナイト
・ベックマン転位	: Silicalite
・etc	

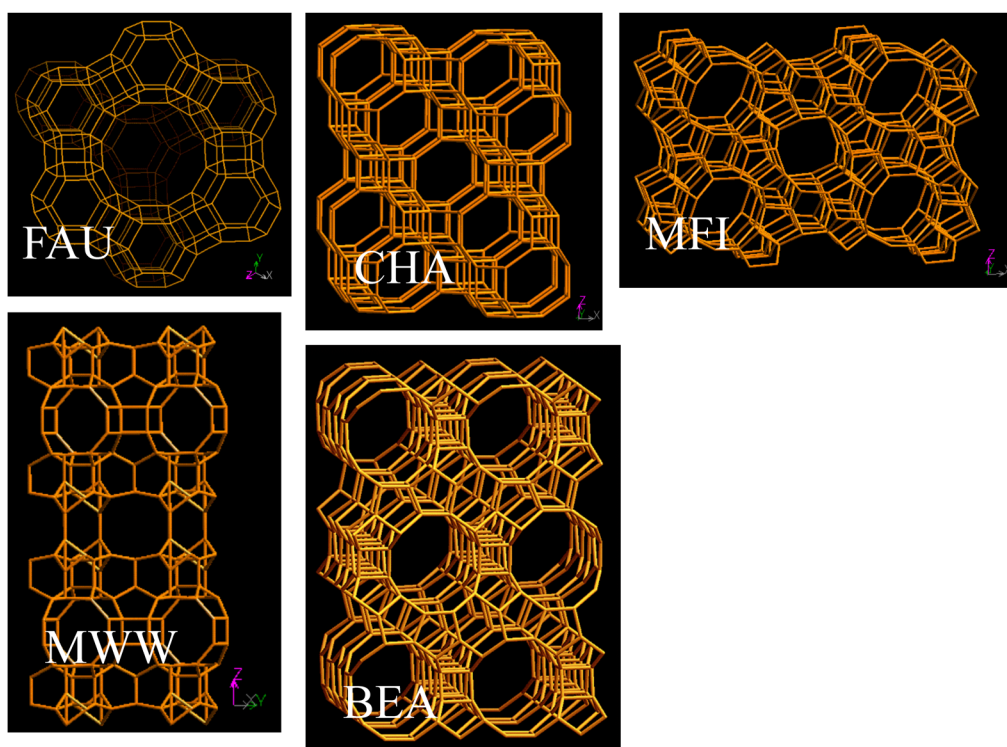


図1 工業的に使用量の多いゼオライトの構造

可能であり、より少ないSDA量、安価なSDAの利用、種結晶法等により、工業的な製造法としての製造コストの低減化の検討が進んでいる。

ZSM-5ではテトラプロピルアンモニウム塩、β型ゼオライトではテトラエチルアンモニウム塩がSDAとして大量かつ比較的安価に入手できる。

これに対し、たとえばShevron社から発表された多くのゼオライト (SSZシリーズ) の場合、SDAが高価であり、工業的には適さないとされてきた。こ

れは本当だろうか？ 我々の経験ではゼオライトの仕込み比としてSDA/SiO₂は0.1くらいまではいろいろな工夫で可能となる場合が多い。構造的に複雑なSDAでも分子量は高々300程度である。SDAの分子量を300としてSDA/SiO₂=0.1でゼオライトが収率100%で合成できるとすればゼオライト1kgについてSDAを(300/60)×0.1=0.5kg必要とすることになる。仮にSDAの単価を2万円/kgとするとSDAの原料費だけで1万円/kg-ゼオライトとなる。大量生

産される化学品の場合、触媒コストは2~5円/kg—化学品程度が一般的である。初期の触媒充填量は建設費の一部に組み込むことができるので、いわゆる触媒コストは劣化や、運転ロスを補填する触媒量と製造される化学品の量によってきまる。たとえば10万トン/年の化学品生産に対して1万円/kgのゼオライトを年間50トンの補給で生産が可能であれば、その触媒費は1万円×50/100000=5円/kgとなり、何とかかなりそうな水準になる。すなわち、高価なSDAを使用する場合であってもSDA/SiO₂を少しでも下げる工夫、水熱合成法の効率化、SDA自身の安価な合成ルートの確立、触媒寿命の改善といった工夫を組み合わせることによって十分に工業化が視野に入るのである。複雑な構造を有するSDAを使用するゼオライトであっても合成法をきちんと確立すること、高活性（触媒量自身の減少）を実現すること、長寿命（触媒補填量の減少）を達成することによって実用化につながる可能性があるということである。したがってSDAが高価だから理由はならない。

3. 固体触媒としての応用

20世紀に確立された日本発信の化成品製造用の触媒として、シクロヘキサノンオキシムのBeckmann転位反応によるカプロラクタム製造用のSilicalite触媒³⁾、シクロヘキサンの水和反応によるシクロヘキサノール製造用のZSM-5触媒⁴⁾、これはいずれも10員環3次元多孔体であるMFI型ゼオライトである。また化成品製造の粗原料であるエチレンやプロピレンの製造については、修飾ZSM-5触媒によるメタノールを原料とするMTPプロセス（Lurgi社）⁵⁾やSAPO-34触媒による流動床プロセス（Exxon-Mobil社）⁶⁾は、20世紀にほぼ技術的には確立されたMTO（Methanol to Olefin）触媒プロセスに分類される。これらのゼオライト触媒プロセスの工業化が遅れていたが、近年、中国において安価な石炭を原料として合成ガス、メタノール経由でオレフィンを合成するCTO（Coal to Olefin）触媒プロセスとして超大型実証が始まっている⁷⁾。これらはいずれもゼオライトを固体酸として用いる反応であるが、プロピレンとH₂O₂を原料としたプロピレンオキシサイドの合成がTS-1を基本触媒とする液相酸化反応もBASF-Dowプロセス⁸⁾として今世紀に入り実用化されて

いる。

エチレン、プロピレン、メタノール等はその動力学直径は4 Åを下回るのに対し、殆どの有機分子は4 Åをかなり超える分子サイズである。8員環の細孔径4.0 Å程度、10員環の細孔径5 Å強程度、12員環の細孔径は7 Å前後であり、この分子サイズの違いを認識・利用して多くの反応に利用されている。ゼオライトの触媒機能はMetallo-silicate（ALPOやSAPOを含まない）の場合を例にとると、以下の3種類に大別できる。すなわち、








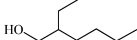

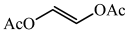











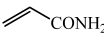


- ①酸触媒機能：格子中のSi-O-M（Al, Ga等）で規定
- ②酸化触媒機能：格子中のSi-O-M（Ti, Fe等）で規定
- ③担体機能：イオン交換等により担持される金属種の高分散化で対応

である。これら①、②、③の機能が先にあげたカプロラクタムや、シクロヘキサノールのような化成品製造を目的とした触媒技術として開発されたことが20世紀後半の日本の化学産業の競争力を支えた。表2にこれらの技術を含め20世紀後半において日本で独自開発された、あるいは深化し世界最先端にある触媒プロセス技術群を例示する。

4. 化学産業を取り巻く環境の変化

しかしながら21世紀に入り化学産業を取り巻く環境は大きく変化している。これは現在も進行中である。従来の石油化学においては、ナフサ、エタン等のクラッキングや流動接触分解という世界共通化したプロセス技術により低級オレフィン、BTXが生産されてきた。この共通技術による基幹原料からの各種化成品の製造の為の優れた触媒技術を開発することが日本の化学産業の競争力の源泉であったが、触媒性能が高止まりし、類似技術が世界各国に普及した今日においては、この技術力はもはや競争力の源泉ではなくなっている。これに対し、天然ガス、特に最近はShale Gasに代表される非在来型の化石資源に注目が集まっている⁹⁾。基本的にこれらの化石資源を安価に調達可能な国や企業が強い競争力を保有することになり、この点で日本の化学産業は従来通りのナフサ依存の構造を維持する限り大き

表2 20世紀後半に日本で開発・深化した触媒プロセス

	原料	製品
① Mo-Bi系触媒による気相酸化		 
② Ag触媒による気相酸化		
③ Rh-Phosphite錯体による ヒドロホルミル化反応		 
④ Pd合金触媒による液相酸化		 
⑤ Ruナノ金属水素化触媒 + ゼオライトによる水和反応		
⑥ Silicalite触媒によるベックマン転位反応		
⑦ ヘテロポリ酸の応用		 
⑧ 脱水素反応と選択的水素酸化触媒		
⑨ 酵素によるアクリロニトリルの水和		
⑩ ハロゲンfreeのワッカー酸化		

なハンデを背負っている。

これに加え、21世紀にはいり、地球規模での大規模な気候変動（いわゆる“地球温暖化”）の主要因と考えられる化石資源の燃焼によるCO₂排出の問題が顕在化してきている¹⁰⁾。人類の産業活動により排出されるCO₂がこの変化にどれほど影響を及ぼしているかは議論の余地があるが、少なくとも温暖化係数の大きなCO₂を大量に排出し続けていることは動かしがたい事実であり、安全確保のための基本原則であるFail-Safeの立場に立てば、よりCO₂排出の少ない化学品の製造技術が今後必要になっていくことは言うまでもない。疑わしきは罰せずという懐疑論的な立場は戒めるべきであろう。

日本はナフサを出発原料とした石油化学コンビナートにおける生産体系を構築し今日に至っているが、先にも述べたように汎用化学品の製造においてはもはや競争力を有していない。しかしながら中国をはじめとする発展途上国においては、まだ汎用品製造は大きな発展が期待できるし、米国に始まったShale Gas革命において復活しつつある化学産業に

おいて、従来技術ではない革新的な触媒技術が注目されていくことは疑いないだろう。こうした21世紀の時代背景からくる必然的な要求として大規模展開可能なCO₂排出の少ないLCA優位な触媒プロセスが求められると考えている。すなわち化成品製造技術というよりは、低級オレフィン類やBTX等の基幹原料の新製造技術である。この観点から従来のナフサ原料からの転換という意味で“原料多様化”という言葉が化学業界で最近よく使われるようになってきている。

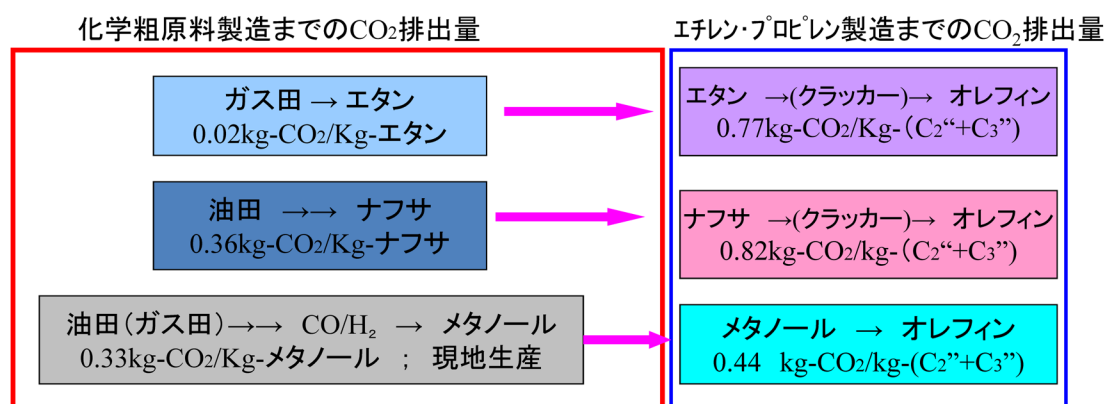
5. 原料多用化用触媒としてのゼオライト

この原料多様化に対応する手段として最も現実的で効果的な戦略は、まずは石油よりもCO₂排出の少ない大量調達可能なメタン等の利用であろう。石油がH/C=2程度（構成成分元素である水素と炭素の元素の原子比）であるのに対し、メタンはH/C=4であり、必然的にH/Cが2よりもかなり小さい化学品を製造する場合においては過剰の水素がCO₂を発生しないエネルギーまたは化学品構造の水素の補填

Shale-Gas中のC ₂ 以上の含有率 (mol%)					
	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	CH ₄
Dry Shale Gas	1～10	0～5	0～2	0～1	82～98
Wet Shale Gas	5～15	2～14	1～10	0～5	56～93

クラッカーの生成物組成 (wt%)			
	エチレン	プロピレン	ブタジエン
エタンクラッカー	77%	<2%	～2%
ナフサクラッカー	33%	18%	～6%

図2 Shale Gas と在来型天然ガスの成分比較および各種クラッカーの生成物分布

図3 各種オレフィン製造技術のCO₂排出量比較

を担うことができるので有利である。これに加え、ごく最近では米国でShale Gas革命と呼ばれる非在来型の天然ガス田の開発が脚光を浴びており、メタン、エタン、プロパン等を原料にした新しい産業が発展していくことが確実視されている。図2に示すようにShale Gasの特徴は中東の天然ガス等と比較して、エタン、プロパン等の含有率がかなり高いことである。

一般的にShale Gas革命を非在来型の天然ガス(メタン)の安価な獲得によるエネルギー革命と捉えられがちだが、実態はエタンクラッカー、プロパン脱水素等の従来技術による低級オレフィンの製造と、その際に必要な加熱、分離、精製に必要なエネルギーを安価な天然ガスによりまかなうということである。

あり、基幹原料の製造技術は確立された従来技術からほとんど一歩もでていない。しかしながら図3に示すようにCO₂排出量比較という意味でナフサクラッカーからのオレフィン製造を他法と比べると明らかにナフサ法が劣位にあり、世界全体のCO₂排出量を減らそうという立場に立てば日本の化学産業には現状では自己の正当性を主張する技術、あるいは戦略はないといってよい。したがって、こうした状況下においては、従来技術をはるかに凌駕する革新的な原料転換用触媒プロセスがいくつも創造できる可能性があると考えている。

日本においては1980年代のC1化学プロジェクトの中で、オレフィン合成についても、当時発明されて間もないZSM-5が触媒として検討され、中規模

スケールのパイロット設備で実証運転されたが、その後、長期間にわたり原油価格が適度な安いレベルで安定した為、工業化には至らなかった。また Exxon-Mobil で 1990 年代に開発が完了した SAPO-34 による流動床触媒プロセスも同様である。これに対し、現在、中国で実用化が進み始めている CTO プロセスは原料に石炭を用いている為、石炭からメタノール合成に至るプロセスには特徴があると言えるが、石炭という天然ガスに比較して明らかに化学変換に不向きな原料を利用している為、莫大な建設費が必要となることに加えて、MTO 反応に採用されている触媒プロセスは 20 世紀に日本や欧米でほぼ開発が終了していた技術が基本となっており、それをスケールアップしたにとどまっている。すなわち技術的な革新性という意味では賞味期限を過ぎたものであるともいえる。

21 世紀の日本の化学産業においては、国内での汎用化学品の需要の増大は全く望めないのに対し、東アジアでの化学産業は成長産業であり、また米国では化学産業が復権しつつある。こうした世界の化学産業を取り巻く環境の変化に適応した革新性の高い技術を確立し、これを日本の化学産業の海外に向けた発展のテコにするという戦略も取りうるのではないかと考えている。

5.1 三菱化学での研究開発の実例

三菱化学においては 2000 年頃から、原料転換触媒技術の重要性に着目し、幾つかの触媒プロセスの開発を進めてきた。メタン、エタン、プロパン等のアルカン類は化学的に安定な物質であり、これらを活性化するには高温を必要とすることが多い。このため結果的にゼオライトが利用される触媒系を用いることになった、先に述べた触媒としての①～③に該当する 3 例について紹介する。

5.1.1 C4 以上のオレフィンとメタノールからの選択的プロピレン合成

これは 20 世紀の MTO プロセスを 21 世紀仕様に tuning した技術である¹¹⁾。日揮（JGC）と三菱化学の共同開発により、2012 年度までに 170 トン/年規模の中規模パイロットの実証運転を成功裏に完了し、現在技術ライセンス活動中である。三菱化学と日揮がそれまで独自に開発を進めてきた技術を融合



図4 日揮-三菱化学共同開発のプロピレン製造用パイロットの全景

させたものである。図4にパイロットの全景を示す。最近、国内で化学企業が建設したパイロット設備としては最大規模のものである。

技術の詳細について具体的に述べることは制約があるが、基本コンセプトとして、ナフサクラッカーにおいてブタジエン抽出した後の C4+ 留分、あるいは FCC（および HS-FCC）の C4+ 留分とメタノールを原料として、MFI 型の高 SAR ゼオライトを用いて、従来の MTO（特に MTP：Methanol to Propylene）に比較して高温で反応が可能になっている。これは図5に示す反応機構から判るようにメタノールを出発原料とする場合の反応律速が DME 生成やエチレン生成という反応初期段階にあり、反応速度が遅いのに対し、例えばブテン類のメチル化反応は格段に速度が速く、酸点の数が少ない高 SAR 触媒を高温で反応させてもコーキングが少ないということにつながる。

このプロセスは MTO 反応を速度論的観点から切り出したものであり、ナフサクラッカーや FCC プロセスにおいて燃料評価しかできなかった C4+ 留分を場合によっては安価が期待できるメタノール（メガメタノール process）と組み合わせるものである。Shale Gas 革命の強い逆風（米国以外はどこでも）に対応する為には、ナフサクラッカーはコンビナートのな多品目生産から、寡品種、単品種型の体系に置き換えていく必要があり、そういう視点では今後、有効な触媒プロセスであると考えている。

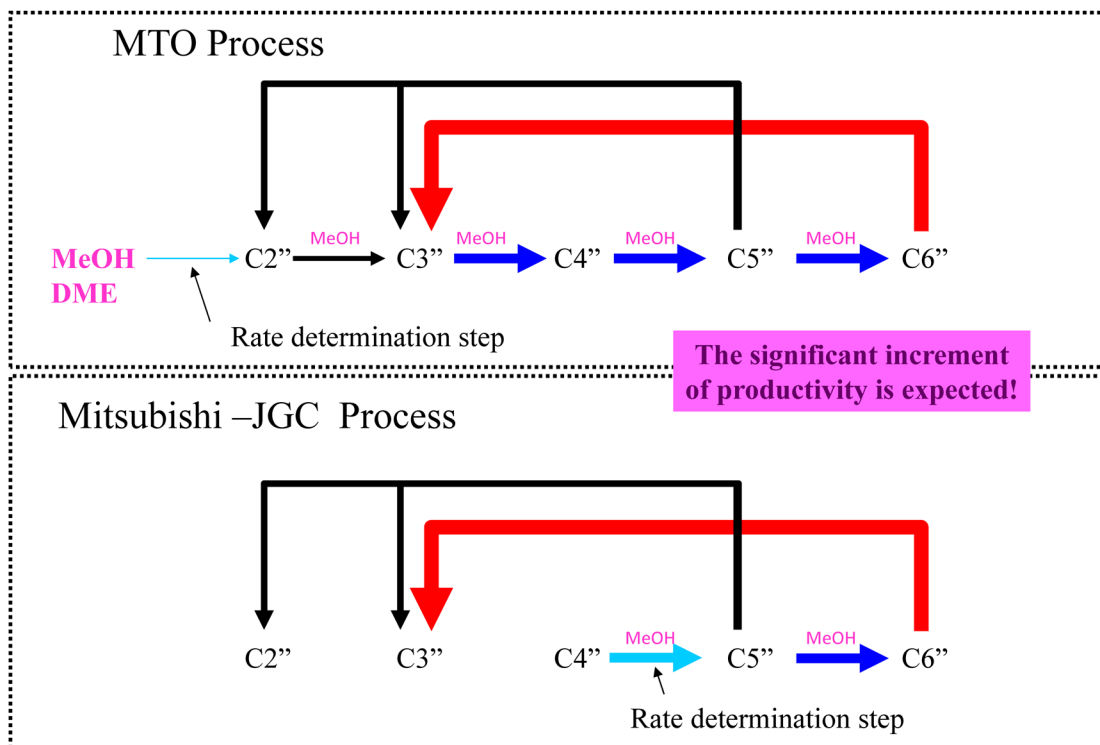


図5 日揮-三菱プロセスと従来型MTOプロセスの反応速度論的観点からの比較

5.1.2 エチレン/エタノールからのプロピレン合成

この触媒プロセスは2001年当初から開発すべき対象技術であったが、研究を開始した直後は「より価値の高いエチレンをつぶして、同等かそれ以下の価値しかないプロピレンを作ってしまう？」と散々叩かれたものである（今でも、一部事業サイドの人達からは同じように言われるが…）。図6に概念図を示すが中東や米国におけるエタンクラッカーや、ブラジルのように安価な植物由来のエタノールが調達可能な場合には、プロピレンをエチレンから直接生産できる可能性のある革新的な独自触媒プロセスである¹²⁾。

図7にエタンクラッカーから供給されるエチレンを原料とする従来技術（エチレンを二量化して得られる2-ブテンとエチレンからメタセシス反応によるプロピレン製造法）との比較を概念的に示すが、粗エチレン原料、低圧反応、高プロピレン収率等、技術優位性は明らかである。ワンパス反応でのプロピレン収率は80%程度が期待でき、PER>3が達成可能であり、これまで提案されてきたいろいろなゼオ

ライト触媒プロセスの中で最もプロピレンシフトが可能な技術である。また原理的にはメタノールを原料としてプロセスを運転することも可能であり、原料の多様化という意味では最も自由度が高い。

触媒としては表面処理したSSZ-13（CHA構造のAl-silicate）が流動床触媒として採用され、劣化した触媒を水素処理により再生するというこれまでのゼオライト触媒の再生法とは一線を画する革新的な再生法が確認されており、反応、再生中に水（スチーム）が一切発生する部分がないため、従来のスチーミングによる劣化の懸念が全くない。結果的に5000時間を超える連続運転によっても触媒の劣化は観測されていない。

これらの詳細については、現在、論文投稿中なので後日参考にしていただきたい。

5.1.3 酸化反応：アルカン類の酸化的脱水素、ベンゼンのH₂O₂酸化⇒Silicaliteの意味

エタン、プロパン、ブタン等の脱水素反応の中で特にプロパン脱水素は、通称PDH（Propane

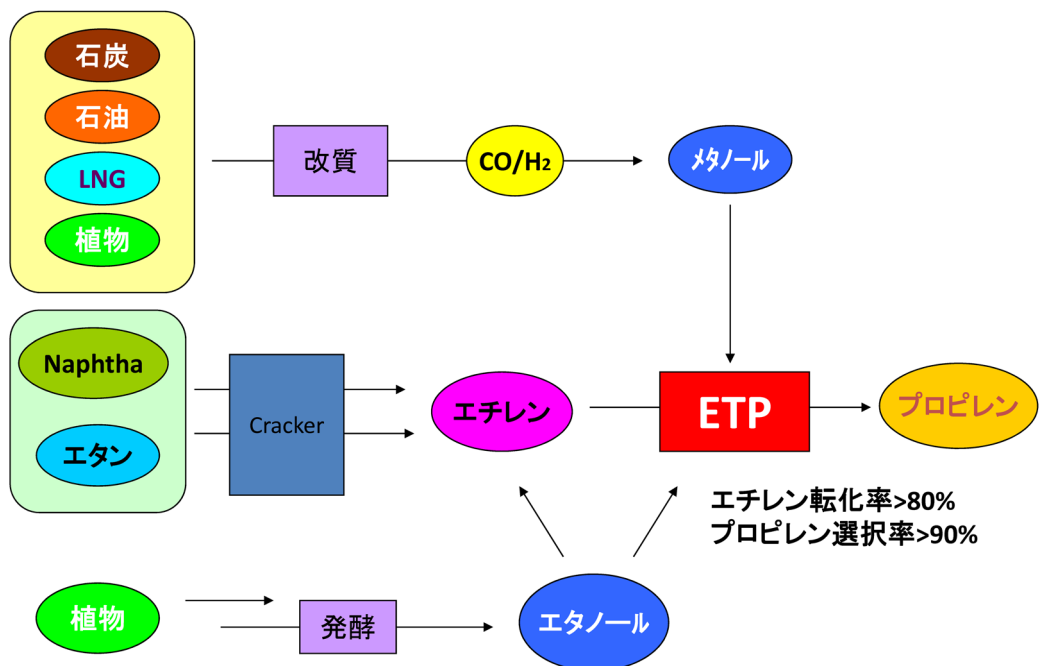
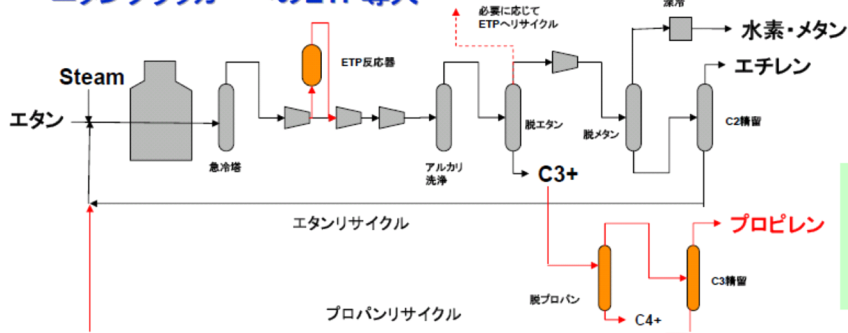


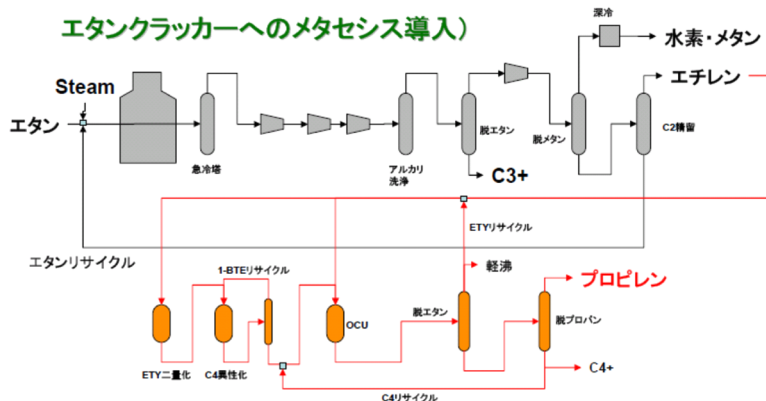
図6 原料多様化技術としてのETP触媒プロセス

エタンクラッカーへのETP導入



エタンcrackerからの
粗エチレン使用可能
機器数が少ない
常圧設備

エタンクラッカーへのメタセシス導入)



精製エチレンが必要
多い機器数
高圧設備

図7 ETPプロセスとメタセシス法プロピレン製造法の比較

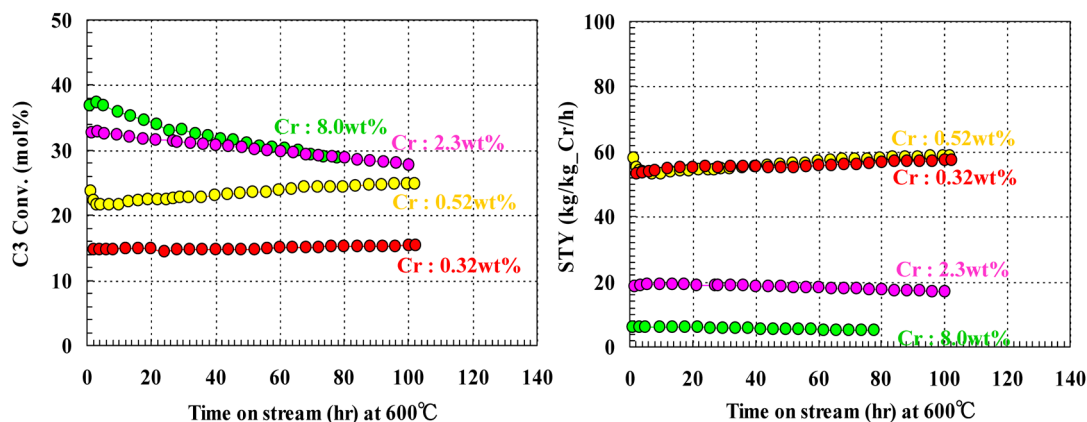
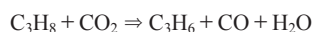


図8 CrOx/Silicalite触媒によるプロパン脱水素反応

Dehydrogenation) と称され工業化されている¹³⁾。Ptを主触媒として高選択率を与えることはできるが、非常に劣化が速く、移動床が採用されており、莫大な建設費が必要である。一方、酸素を用いるアルカンの酸化的脱水素は逐次酸化による燃焼等が起こりやすく高選択性を得るには難がある。そこで



というCO₂を酸化剤に使う触媒反応について探索した。プロピレンの逐次酸化が起こりにくい反応形式である。初期の探索ではCrOx/SiO₂という触媒系でプロパン転化率～50%でプロピレン選択率～90%程度が達成できたが反応により生成する水により触媒劣化が10時間程度の短い連続運転においても観測された。これに対し図8に示すようにSiO₂の代わりにMFI構造のSilicaliteを担体としてCrOxを担持した触媒では、多少転化率は低い(～30%)が、触媒性能は100時間程度では大きく低下することはない。また高分散された低担持率のCrOxがより高活性かつ安定な活性種であることも確認できた¹⁴⁾。

またTS-1を触媒とするフェノール合成を目的とするベンゼンのH₂O₂酸化においてもSi/Ti比がかなり高いところで最高活性が得られる。TS-1のTiは格子内に位置するが、H₂O₂酸化での活性点構造はSilicalite骨格に4配位のTiが空間に対して反応部位を残した状態、すなわちTi種が高分散化した状態になっている。

この2例は酸化反応ではCrやTiのような活性種がSilicaliteに高分散したものであり、格子内に位置

するAlにより誘起する固体酸性とは触媒設計という視点では区別すべきものであると考えている。

6.1で述べた高SARのAl-MFIの場合でも、SAR=1000でも反応は進行する。ユニットセル10個に1個のAlが存在するということであり、Cage数というと50個のCageのなかで一か所だけAlの存在が確認できると言い換えることもできる。すなわちMFI構造のSilicaliteの中にたまたまAlが存在しているような状態であると表現することができる。以上のようにSilicalite骨格を利用するということは、固体触媒の設計という意味で非常に有用なものであると考えている。筆者が個人的にこれまでの検討から得た高SARゼオライトの特徴をいくつか例示すると、

- ① Metallo-silicateとしてMetalが非常に高分散した状態を形成することが可能なため、固体触媒としてsingle-site触媒設計が可能。細孔内の高度な選択的反応が可能になる。
- ② さらに粒子の外表面に酸点(活性点)が存在しない為、細孔内の高選択性反応成績はそのまま保持される(たとえば二重結合の異性化反応等は高温域では反応速度が大きく、微量の酸点の存在で短時間に熱力学的平衡量に収束する。
- ③ Silicaliteは結晶性であるため、通常为非晶質SiO₂に比較して圧倒的に耐熱性、耐スチーム性に優れる。
- ④ Silicaliteの外表面は疎水的であると見なされやすいが、実際には多くのシラノール基が存在する為、水が存在すれば水相に分配するし、

表3 21世紀において期待される化学品製造に関する触媒プロセス技術

- 原料転換技術（天然ガス、シェールガス対応）
- 1) メタンからのエチレン合成：通常は酸化的二量化
目標収率：最低>30%、40%を超えるとBreakする！
 - 2) エタンからのエチレン合成：Crackerは転化率～50%、選択率>90%
目標性能：転化率>80%、選択率>90% 酸化反応は多分駄目（爆発範囲）
 - 3) アルカンの酸化的脱水素反応：PDH（現状のプロパン脱水素は移動床反応）
エタン／プロパンのCO₂を酸化剤とした脱水素反応、固定床
目標性能：転化率>70% 選択率>95%
 - 4) エチレンからのプロピレン直接合成：
目標性能：粗エチレン原料、転化率>80%、選択率>95%
好ましくはブテンも併産できる触媒
 - 5) CO/H₂からの低級オレフィン合成
（エチレン～ブテン）含量選択率>80%、～2 MPa
 - 6) CO/H₂からの選択的i-ブテン合成
ZrO₂系触媒でCO₂の水素化である程度は出来る
 - 7) メタンからの芳香族化合物合成：MTB（Mo-ZSM5では無理）
おそらく、ゼオライト構造の再設計、酸点の位置制御が必要
 - 8) アルカン／アルケンからの超高選択的芳香族合成
現在のBTX製造に使われている（ゼオライト）触媒は酸機能中心であり、外表面酸点による異性化による平衡支配組成物にすぎない
- 原料転換技術（天然ガス、シェールガス対応）
- 9) 対象ガスの分離技術
 - ・メタンとCO₂の高選択的ガス分離膜
 - ・少量メタンと合成ガスの高選択的ガス分離膜（改質：メタンの完全除去）
 - ・エタン／エチレン、プロパン／プロピレン、ブタン／ブテンの分離
 - ・直鎖ブテン／i-ブテンの高選択的ガス分離膜
 - ・空気分離による純酸素製造（CH₄改質に必須）、窒素製造（NH₃合成）
- CO₂の化学資源化：発電所、コンビナート等からのCO₂回収コストは2～3円/kg程度、これを炭素源として化石資源コストの希釈効果+CO₂導入部分はCarbon-neutralにカウントできる
- 1) ベンゼン、トルエン等へのCO₂付加反応：テレフタル酸新法として
ベンゼン+2CO₂⇒TPA
トルエン+CO₂⇒メチル安息香酸
 - 2) ベンゼン+CO₂⇒フェノール+CO
安息香酸⇒フェノールはある程度進行する
 - 3) プロピレン+CO₂⇒i-ブタン酸
i-ブタン酸⇒メタクリル酸はバイオ触媒

適当なシリル化処理により疎水性を付与し、油相側に分配させることもできる。

等、触媒設計においては非常に有効な方法である。例えばAI-MFIの場合、「高SARとして50、100とかであれば十分、これ以上に高くなれば活性が低下する」と思いがちだが、実際にはこれよりもはるかに高いSAR（あるいはSi/M比）でより高性能が発現することが非常に多い。騙されたと思って一度お試しされることをお勧めする。

5.2 原料多様化を主目的とする化学品製造用触媒としてのゼオライトの可能性

先に述べたように、化成品製造を目的とした触媒開発においては殆ど性能向上の余地がない。結果的に超高難度反応や、原料転換を伴う新反応に適した触媒開発に方向をむけるべきだろう。この観点から表2において原料転換触媒技術として有望と考えている反応群について、さらにそのいくつかについてはその目標とする反応成績について私見を紹介する。これらの中にもゼオライト触媒の適用が可能なものが多く含まれていると考えており革新的触媒の種があると思う。民間企業がすべて解決できる分量ではない。この中からひとつでもふたつでも日本初

の革新的な触媒プロセスが誕生することを期待したい。なお、この表の詳しい内容については触媒学会誌に記載されているのでそちらにアクセス頂きたい(会員限定の記事)。

6. その他の応用例

6.1 環境触媒としてのゼオライト

ゼオライトが石油化学用途以外で現在、触媒として最も大量に利用されているもののひとつは、自動車排ガス触媒であろう。図9に今後の環境規制による排ガス許容量を示す¹⁴⁾。PMにせよNOxにせよ環境規制は厳しくなる一方であり、これをクリアできる触媒を確保することが自動車会社にとって喫緊の課題である。

特に選択的触媒還元(Selective Catalytic Reduction: SCR)において尿素分解により生成するアンモニアによるNOx還元が注目を集めている。NOxの環境規制は年々厳しくなり、歴史的にみるとMFI⇒BEA⇒CHA構造に担持されたFe触媒系、Ni触媒系、Cu触媒系に推移してきている。自動車エンジン直下の高温排ガスを直接SCRにかけるという過酷かつ長期安定性が要求されるため、通常の化学プロセスよりもより耐久性に優れた触媒が必要とされ技術的難易度の高い開発課題である。また現状では反応系外から尿素(→NH₃)を導入する間接的な手法が主流であるが、残存する微量の炭化水素を用いてNOxを分解する方がより好ましい。さらにはNOxを直接分解してN₂とO₂に変換するというのが

究極の形である。現在の尿素SCRに限定しても想定される使用量は世界全体でみれば数千トン/年に到達すると考えられるし、開発途上国のmotorizationが進むにつれてこの量はさらに拡大していくだろう。ゼオライト製造メーカーにとって注目すべき大型事業として位置づけられているようである。

6.2 機能性無機材料としてのゼオライト

ゼオライトは酸触媒機能、担体機能を利用する以外にも応用可能性がある。ゼオライトの機能として

- ① ガスの吸着・脱離機能
- ② 分子篩としての分離機能

等は、機能性無機材料としての応用が可能なものである。

実際、SAPO系の材料を利用した吸着ヒートポンプ(商品名: AQSOA 三菱樹脂より商品化)は、通常、有効活用が難しい100℃以下の廃熱を利用した冷暖房空調、デシカント(除湿)空調を可能にしたものであり、着実に市場が拡大しつつある¹⁵⁾。

また、ゼオライトの代表的機能である分子篩による分離機能は長い間、待望されたものであった。A型膜がPV(Per-vaporation)膜としてその応用が始まったが、耐酸性がないため適用範囲がかなり限定的であった。またA型膜ではその粒界の存在により分子篩機能以外の“目盛り”が存在し、より高難度のガス分離には適用できない。これに対し、三菱化学からCHA構造を有するAl-silicateであるSSZ-13の膜化が報告されている¹⁶⁾。この膜は強い配向性を有しており、結晶方向がそろうことにより結果的にpin-hole-freeの膜が実現可能であり、表4にPV膜としての分離性能を示すが、分離性能という視点ではCO₂/CH₄等のより大きな市場の期待できるガス分離においても高性能を発揮する。

ゼオライト膜はpin-hole-freeであれば完全な分子レベルのサイズ認識による分子篩であり、耐熱性、耐酸性等、他の分離膜では到底適用できないような過酷な条件へも適用できる可能性が大きい。ゼオライト膜がどれほどのpin-hole-free構造になっているかは、その均一膜形成の反応機構に大きくかかわっている。CHA膜を含め、さまざまな細孔径、構造を持ったゼオライト膜の形成反応機構の解明は非常

規制値グラフ(大型ディーゼル車)

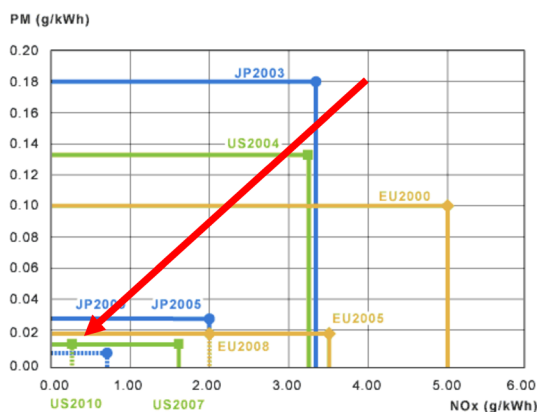


図9 自動車排ガス規制の強化の流れ

表4 三菱化学MSM-1によるPV膜性能

混合物	温度	Q (kg/m ² ・h)	P (mol/m ² ・s・Pa)	透過H ₂ O 濃度	α
エタノール/H ₂ O = 14/86	70C	1.3	6.6×10^{-7}	99.95%	300
酢酸/H ₂ O = 50/50	70C	5.0	3.0×10^{-6}	99.93%	1300
アセトン/H ₂ O = 50/50	40C	1.6	3.8×10^{-6}	99.99%	15000
イソプロパノール/H ₂ O = 70/30	70C	5.9	3.3×10^{-6}	99.99%	32000
THF/H ₂ O = 50/50	50C	3.1	4.2×10^{-6}	99.97%	3000
NMP/H ₂ O = 50/50	40C	5.6	3.3×10^{-6}	>99.95%	10000

に重要である。

自動車触媒，吸着ヒートポンプ，ゼオライト膜，いずれもその目的は環境汚染物質の削減，エネルギーの効率利用という観点で，21世紀の人類社会が直面する大きな課題の解決への貢献が期待できるものであり，この切り口で，特徴的な性質を有するゼオライトの応用はまだまだ広い可能性がある。

7. 終わりに：今後のゼオライト開発への期待，方向性

以上のようにいろいろな視点からゼオライトの応用可能性について述べてきたが，これ以外にもゼオライトの多孔性（大きな空隙率）の利用は大きな応用が期待できる。低屈折率膜，Low-K材料，カチオン（プロトンを含む）透過膜等は大きな応用が期待できる対象であるが，先のゼオライト膜の場合と同様に，均一な緻密薄膜の形成（好ましくは配向性も備えた）が，SDA-freeで達成できれば実用化の路も開けると考えている。

今後の，ゼオライト研究において，学術的，産業的応用の観点から研究すべき対象として以下のようなものがあると考えている。

- I. 十分な酸強度を有する，（10員環+12員環），（8員環+12員環），（8員環+10員環）の3Dゼオライトの設計，創生
- II. AlのSiteの特定とその位置制御
- III. 高結晶性ナノ粒子ゼオライトの合成とその

担持技術

- IV. 配向性の制御された各種のゼオライト薄膜
- V. BEA, CHA等の高SARゼオライトのSDA-Freeの合成法
- VI. 高効率ゼオライトの合成法（生産性，低環境負荷プロセス等）

これ以外にも課題はいろいろあるが，合成ゼオライトはきちんとした設計ができれば実にさまざまな応用の可能性のある素材である。最初に述べたが「このゼオライトはSDAが高価なので実用的でない」ということはない。すばらしい機能があればそんなことは何とかできる（と思う）。特に触媒用途というよりも無機機能材料という視点でみればそのコスト的なバリアは低くできる。今後さまざまな用途でゼオライトが応用され実用化されることを期待したい。ゼオライト学会にとどまらず触媒学会，石油学会，応用物理学会，吸着学会等，関連する領域・学会は数多い。垣根を越えた幅広い知識。興味が新しい発展につながることを期待したい。

参考文献

- 1) <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 2) 触媒便覧（触媒学会50周年記念版 2008年初版），17章記載内容から編集。
- 3) 和泉好高，市橋 宏，島津泰基，北村 勝，化学工学，**68**, 48 (2004)。
- 4) 永原 肇，触媒，**45**, 20 (2003)。
- 5) <http://www.ihs.com/products/chemical/technology/pep/reviews/methanol-to-propylene-by-Lurgi.aspx> (2002)。
- 6) H. Schulz, "Coking" of zeolites during methanol conversion:

- Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes.
Catal. Today, **154**, 183 (2010).
- 7) <http://www.icis.com/Articles/2013/04/5/9656098/>
8) [Http://www.chemicals-technology.com/projects/basf-hppo/](http://www.chemicals-technology.com/projects/basf-hppo/)
9) World Energy Outlook (良い情報得られるので全体読ま
れると良いと思います).
10) <http://globalwarming.com/>
11) JP2007-297363, JP2008-056593 (日本公開番号).
12) M. Hayashi, M. Yamaguchi, Y. Yoshikawa, T. Takewaki, and
T. Setoyama, World Patent WO 2010/128644 A1 (2010).
13) A) Q. Zhu, M. Takiguchi, T. Setoyama, T. Yokoi, J. N.
Kondo and T. Tatsumi, *Catal. Lett.*, **141**(5), May 2011.
p. 670.
B) D. Sanfilippo, et al., *Catal. Today*, **111**(2006), 133.
14) A) <http://www.jama.or.jp/eco/exhaust/index.html>
B) <http://www.dieselnet.com/standards/>
15) Takewaki T., *Adsorption News*, **24**(3), 9 (2010).
16) JP 2010-43366 (日本出願番号, US登録).

Perspective of Zeolite Application for Catalysis and for Inorganic Functional Materials in 21st Century

Tohru Setoyama

Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

Chemical industry in 21st century is in a drastic transformation from oil to various chemical resources as raw materials. Installation of ethane cracker in middle-east, shale gas revolution in U.S.A and Coal chemistry in China are the practical examples of this transformation. Applications of zeolitic materials for catalysis seem to be very attractive, especially for MTO reaction, inter-conversion of olefins, activation of alkanes, biomass conversion and etc.. In addition to these catalytic applications of chemicals' production and environmental catalyst for SCR of automobile emission, applications to inorganic functional materials such as adsorption heat pump, zeolitic membrane, light-reflection film and etc. are getting strong attention from a view point of higher energy efficiency. In this review, several examples that increasing the number of zeolite structure and the elaborate design of their functions from a scientific view point contribute to the various applications for industrial use are introduced.

Key words: diversification, inter-conversion, GSC, functionality, emission

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《ゼオゼオ》

ENSICAEN・LCS（フランス・ノルマンディー）滞在記

稲垣 怜史

横浜国立大学

筆者は、2012年5月末より2013年3月まで、フランス北部ノルマンディー地方のCaen（カン）にある、École nationale supérieure d'ingénieurs de Caen（ENSICAEN）の Laboratoire Catalyse et Spectrochimie（LCS）にて、Valentin Valtchev 博士と共同研究する機会を得た。本稿では、この滞在について紹介する。

1. Caenの街

Caenはフランス北西部、英仏海峡の海岸から約15 km 南に下ったところに位置しており、人口10万人超を擁する活気あふれる街である。Paris（パリ）のSaint-Lazare（サンラザール）駅から、SNCF（フランス国鉄）のインターシティーに乗って約2時間でCaenに到着する。この街は海峡を挟むイギリスとは長きに渡り衝突を繰り返してきた街であり、また1944年6月6日に始まった「ノルマンディ上陸作戦」の中心地でもあった。街の中心にはウィリアム一世によって11世紀初頭に築かれた、西ヨーロッパ最大級の城壁が今も残っている。この城壁に登ると、街のシンボルであるサンピエール教会とともに、ロマネスク様式の男子修道院と女子修道院を望むことができる。男子修道院の建物（写真1）は現在では市庁舎として利用されている。ここでは時折、結婚式を行った後に届け出を提出するらしく、美しい衣裳に身を包んだ花嫁に会うこともあった。

街の主要な交通手段はトラムであり、国鉄SNCFのCaen駅から南北に抜ける路線が2つ、街の要所を辿りながら走っている。Caen駅から北へ向かうトラムに乗ると、波止場、サンピエール教会、城壁と辿り、カン大学Campus 1の敷地内を通り抜けながら、ショッピングモールを経て終点のカン大学Campus 2に着く。ENSICAENはこの終点のCampus

2に位置している（写真2）ので、通勤には便利であった。

2. LCSの紹介

フランスでは、高等学校修了後に国家試験であるBaccalauréat（バカロレア）を取得した者が、大学、



写真1 Caenの男子修道院。現在は市庁舎として利用されている。



写真2 ENSICAENの建物の一つ。トラムがキャンパス内に乗り入れている。

受理日：2013年7月22日

E-mail: sinagaki@ynu.ac.jp

Écoles supérieures professionnelles (高等職業学校), Grandes Écoles (高等専門学校)に分かれて高等教育を受ける制度となっている。ENSICAEN (カーン国立高等技術学校)は, 高等職業学校の一つであるが, Université de Caen (カン大学)の敷地内に併設されている。

ENSICAENに属する組織であるLCSはHead Director統括のもと, 3つのグループに分かれており¹⁾, 筆者はValtchev博士がDirectorとして統括するMatériaux Poreux (多孔質材料)グループのラボに所属した。ラボのメンバーとしてはポストドク・博士課程の学生が合わせて常時10名程度, 在籍していた。筆者の在籍期間中にも, ひっきりなしにラボのメンバーの入れ替わりがあり, 活気のある雰囲気を保っていた。ラボメンバーの出身地はフランスのみならず, レバノン, ブルガリア, ロシア, 中国, 韓国, シンガポール, 日本などで, ラボの中では共通語として英語が使われているものの, フランス語, アラビア語, 中国語など様々な言語が飛び交っており, たいへんユニークな環境であった。

ラボの設備としては, ゼオライト合成には必須の水熱合成用オーブンが何台も設置されており, また粉末X線装置はもちろんのこと, 固体核磁気共鳴(NMR)装置, ガス吸着装置, 熱重量分析装置などゼオライト構造の分析に欠かせない分析装置が整っていた。このグループでは, ここ数年, 有機構造規定剤を用いずにゼオライト微粒子を水熱合成する研究を進めており, 例えば6-15 nm程度のEMT型ゼオライトを30℃で水熱合成できることを見出した成果は2012年のScience誌²⁾で報告されている。最も圧巻だったのはLaboratoire Spectrochimieという名称どおり, 20台を超える赤外分光装置(FT-IR)が備えられていたことである。特殊環境下での分光測定を行うために個々のIRに独自のユニットが組み込まれており, IRごとに1名以上の研究者が張り付いて, 固体触媒の機能解明の研究を精力的に進めていた。またラボワークをサポートするテクニシャンが数名おり, ガラス細工, 触媒反応装置の組立, IRに組み込む独自ユニットの設計・組立などを担当していた。研究者でもテクニシャンでも自分の得意分野に誇りをもちながら, 互いに協力を惜しまない環境であった。渡航前の筆者は, フランスでは「個」を尊重するお国柄という認識でいたのであるが, こ

のラボでは国際色が豊かであることも作用しているのか, 互助の精神にあふれており, 筆者のフランス観を修正することとなった貴重な体験であった。

3. フランスでの滞在

・ランチタイム

ラボでのランチタイムは12:00-14:00で日本に比べるとのんびりとしていた。キャンパス内のレストランで昼食をとる, 弁当持参でラボの休憩室で食べる, いったん自宅に帰って昼食を食べてからラボに戻ってくる, といった選択肢があり, 家族との兼ね合い, 宗教上の理由, 懐具合(特に学生)によって皆それぞれであった。筆者は主にキャンパス内のレストランを利用していたが, セルフサービス形式で肉・魚をメインとする日替メニューもあり, フランスの豊かな食材を生かした料理を安価に味わうことができた。ピザ専用のオープンもレストラン内にあり, フランス産のチーズやトマトをふんだんに使った焼き立てピザは絶品であった。

・日曜日はマルシェへ

フランスでは日曜日はデパート, ショッピングモール, レストラン, カフェなどのお店が休業である。その代わりにCaenでは街の中心に位置する波止場に毎週日曜日, マルシェ(青空市場)が立ち, 食材・衣類・雑貨・家具・生花など様々な露店が立ち並んでいた(写真3)。なかでも肉屋を気に入って毎週のように通っていた。牧場農家の方々が一家総出でマルシェで露店を開いており, 一頭分の豚肉をその場でローストしており, 熱々の豚肉をサンドイッチにしたものは日曜のランチには最適な一品であった。海から近いので海産物も品揃えが豊富で, 特に新鮮なホタテ貝が格安で手に入ったので, アパートに持ち帰ってバター焼きにして食べていた。またノルマンディー地方ではリングが特産品であり, リング酒cidre(シードル)やその蒸留酒calvados(カルヴァドス)は各農家オリジナルブランドがあったのでその違いを楽しむこともできた。その他にもチーズ・ヨーグルトなどの乳製品, ハチミツ, アスパラガス, キノコ類など農業国フランスの裾野の広さをマルシェを通じて身近に体感することができた。



写真3 Caenのマルシェの花屋。

・夏のバカンス

フランスのバカンス期間は7,8月の3~4週間とたいへん長く、都市の経済活動が休眠するとともに、その代わり地方の避暑地や田舎が潤う社会的な仕組みがとれているらしい。Caenを含むノルマンディー地方は夏になっても25℃前後の気温であり、日本に比べると湿度も低く過ごしやすい気候であったが、ノルマンディーに住む人々はこぞって南ヨーロッパ方面へとバカンスを楽しみに行くようで、夏の間、街は閑散としていた。ラボには中国人のポストク以外は誰もおらず、実験を進めるには快適な環境であった。

この期間に、筆者もCaenからほど近いRouen（ルーアン）へ足を延ばした際に、SNCFの客車でユニークな出会いがあった。切符の検札に来たSNCF乗務員（フランス人）は見るからに若く、彼はこちらが日本人であると知ると「囲碁を勉強している」と言って（英語で）話しかけてきた。彼から日本にいつか行ってみたい、日本はどんなところかなどと話を聞くなかで、彼はどうやら大学生であり、夏のバカンスの期間だけSNCFの乗務員としてアルバイト（？）をしているとのことだった。その話を聞いてから思い出してみると、確かに夏になると駅舎の駅員の数も相当少なく、客車の乗務員も若い方ばかりが目についていた。筆者の想像も含むが、SNCF職員もバカンスを取っており、その間は鉄道の本数を間引くとともに、乗務員や駅員も学生のアルバイトで補って、若者の社会勉強の場を提供する、という合理的（？）な社会システムが成立していることに感心した。この囲碁を学んでいる学生



写真4 2013年3月12日の記録的な大雪の積雪の様子。

は、Amiens（アミアン）の出身とのことで同地のノートルダム大聖堂（1981年、世界遺産）は一見の価値があるからぜひ行くとよい、としきりに勧めてくれた。残念ながら筆者は未だAmiensを訪れる機会を得ていないが、彼との邂逅を活かすべく、いつかその大聖堂をこの目で見たいと思う。

・40数年ぶりの記録的な大雪

2013年3月12日、ヨーロッパ北西部全域が大雪に見舞われた。アパート周辺でも30 cmを超える積雪があり（写真4）、毎年この大雪ではたいへんそうだが、地中にお湯を流して融雪するシステムは導入していないのかな、などと思っていたところ、ラボの一斉メールで今日明日は大学全体が閉鎖になったとの連絡が入った。慌ててインターネット経由で情報を集めたところ、ParisからのSNCFも全線停止となり、Caenでもトラムなどあらゆる交通機関が止まっていることを知ることとなった。後日、Valchev博士から聞いたところによると、この大雪は毎年のことではなく、40数年ぶりの記録的な大雪とのことであった。

実はその翌日（2013年3月13日）、窪田先生が日本からCaenまでおいでくださることになっていた。3月12日時点ではパリの空港も大雪のためほとんど

のフライトが欠航となっていた。そのため日本からの飛行機は着陸できるのか、着陸できたとしてパリ市内への移動はできるのか、鉄道はCaenまで動くようになるのか、など心配のタネは尽きなかったが、窪田先生と携帯電話のメールでのやりとりをしながら、3月13日には交通網が奇跡的に回復し、窪田先生をCaen駅で迎えることができた。(Caen駅前でタクシーがつかまらずに、ホテルまで歩いていただくしかなかったことが今でも悔やまれる。)翌3月14日には積雪は残っていたものの、窪田先生に予定通りLCSに訪問・講演を行っていただくことができた。窪田先生に悪路の中、おいでいただいたことに感謝申し上げるとともに、肉体的・精神的なタフさに感服した次第である。

・最後に

帰国後、いろいろな方にフランスでの生活はどうか、と尋ねられると「何事も楽しむようにしていました」と答えてきた。特にラボでは若い学生と肩を並べて日々実験に没頭できたことは代えがたい体験であった。日常生活でも思い通りにならないことも少なからずあったが、その反面、日本での生

活がいかに人に快適であるようにエネルギーが消費されているかを痛感させられた。筆者も日本が培ってきた文化にも自信をもつべき点があると信じているが、文化の違いを体験したことを糧にして今後の研究・教育活動に反映させていきたい。

謝 辞

共同研究の遂行には、矢崎科学技術振興記念財団・国際交流援助、日本学術振興会(JSPS)「頭脳循環を加速する若手研究者戦略的海外派遣プログラム」のご支援をいただきました。

また共同研究の派遣に際して、横浜国立大学から多大なるサポートをいただきました。特に派遣を積極的に後押ししてくださった窪田好浩先生ならびに所属学科・専攻の教員の皆様に感謝の意を表します。吉武英昭先生にはフランスの長期滞在ビザ取得に際してご指導頂きました。東京工業大学・辰巳敬先生、東京大学・大久保達也先生ならびに脇原徹先生、大阪大学・西山憲和先生にも派遣に先駆けて精神的にご支援を頂きました。また茂木堯彦博士(当時、大久保研の博士課程に在籍、同時期にLCSに滞在していた)に滞在中、ラボワークについて親切にアドバイスを頂きました。LCSのラボメンバーの皆様も公私に渡ってサポートしていただきました。ここに挙げきれなかった方々も含めて皆様に感謝申し上げます。最後に私との共同研究を受け入れてくださいましたValentin Valtchev博士にお礼申し上げます(写真5)。

文 献

- 1) LCSの詳細については以下のURLを参照。<http://www-lcs.ensicaen.fr/>
- 2) E.-P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, *Science*, **335** (2012) 70-73.
- 3) Mont Saint-Michelの大潮の日時は以下のURLを参照。
<http://www.ot-montsaintmichel.com/en/horaire-marees/mont-saint-michel.htm>

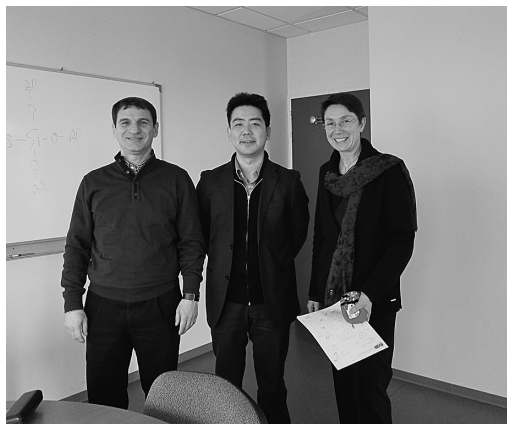


写真5 左からValentin Valtchev博士、筆者、Svetlana Mintova博士。

IMMS2013開催報告

IMMS2013実行委員会

IMMS2013 (8th International Mesostructured Materials Symposium, IMMS-8) を2013年5月20~24日に淡路夢舞台国際会議場(兵庫県淡路市)で開催しました。日本がホスト国として開催することになったため、黒田一幸先生(早大)を名誉委員長とし、稲垣伸二(委員長, 豊田中研), 山下弘己(副委員長, 阪大), 木村辰雄(事務局長, 産総研), 吉武英昭(財務担当, 横国大), 小倉賢(プログラム担当, 東大), マヘンドラカプール(プログラム担当, 太陽化学), 野村淳子(現地担当, 東工大), 森浩亮(現地担当, 阪大)でIMMS2013実行委員会を組織、学会運営を行いました。日本開催を提案した当初は2012年の開催(ZMPC2012との連続開催)の予定でしたが、採択後に開催母体であるIMMA(International Mesostructured Materials Association, <http://mesostructured.org/>)から2013年開催に変更するようにとの要請があり、IMMS2013となりました。

本国際学会の副題「メソ構造材料の実用展開に向けて」に即した内容とするため、最近の論文発表数が多い方や他の国際会議からの招待状況などを考慮しながら、招待講演者を選し応用面を重視した講演内容にして頂けるように依頼しました。その甲斐あってか、会期中、メソ構造材料が、エネルギー分野、環境分野、バイオ分野、デバイス応用、等々、広範な応用展開が可能であることを示す先端研究が数多く紹介されました。その前後の日程で開催されたプレシンポジウム(5月18日, 早大)やポストシンポジウム(5月25日, 阪大)でも光学材料や電子材料、触媒材料、光触媒材料としてのメソ構造材料の将来展望について活発に議論が行われたと聞いています。詳細は、それぞれの実行委員会の委員長(プレシンポジウム: 宮田浩克先生(キヤノン), ポストシンポジウム: 山下弘己(阪大))から会議内容の報告を頂きましたので本報告の末尾でご紹介させて頂きました。

IMMS2013への最終的な参加者数は274名でした。半数程度が国内からの参加となりましたが、合

計18カ国からの参加がありました。Plenary講演5件(図1参照)、Keynote講演7件、Invited講演10件を含む口頭発表59件、ポスター発表214件の国際学会となりました。会期中に撮影した写真を学会ホームページに掲載してありますのでご覧下さい(<http://www.ogulab.iis.u-tokyo.ac.jp/IMMS2013/>)。前回(2010年, IMMS-7, ソレント, イタリア)は17th International Zeolite Conference (IZC) との合同開催であったため純粋な参加者数を見積もることができませんが、IMMS-5(2006年, 上海, 中国)、IMMS-6(2008年, ナミュール, ベルギー)の参加者数はともに380名前後でした。IMMS2013でも参加者数を同様に設定して学会運営を始めましたが、今にして思えばここが苦勞の始まりだったかもしれません。参加者数が少なくなった要因は、演題登録を開始した当初はヨーロッパの経済情勢が思わしくなく、加えて、関連分野の国際会議が増え続けているため参加学会数を絞り込まなければならないという事情もあったと考えられます。蒸し暑い中での開催は回避できましたが、開催時期が夏休み期間ではなかったこともスケジュール確保の問題から参加を躊躇させた遠因かもしれません。会期中は天気にも恵まれたこと(会期終了直後に梅雨入り宣言)に加え、その後の大幅な円安が海外からの参加者にとって過ごし易い学会であったと感じて頂いていれば幸いです。会期中に学会運営に関する感謝の言葉を頂戴していましたが、学会終了後にも組織委員宛に謝意を表すメールが届いていますので良い国際会議にできたのだと実感しました。

一般講演(オーラル発表)の講演順には、プログラム担当者のこだわりが見られており、ポスター発表のレイアウトにも反映されていますので、今一度プログラムをご覧頂けましたら幸いです。IMMSの特徴のひとつに「口頭発表は1会場で行う」という考えがあります。世界中から集まった研究者が同一会場で議論し、現状認識や今後の方向性などを共有することが本研究分野の発展に重要であるという思いからそうなっています。IMMS2013でもこ



図1 Plenary 講演の様子：(左上) Markus Antonietti 先生, (右上) David Grosso 先生, (左下) Sheng Dai 先生, と (右下) IMMA 評議委員の集合写真 (中央: Thomas Bein 先生, 一番右: Sang-Eon Park 先生)

の趣旨を引き継ぎ、口頭発表は1会場としました。数多くの方々を登壇者として参加頂けるよう、一般講演時間を15分に短縮し、招待講演者の講演時間も通常の国際会議より若干短く(例えばPlenary講演は40分)設定する試みをしました。ポスター発表の方々にもベストポスター賞を用意するとともに受賞者には特別セッションでの研究紹介(口頭発表, 10分/1名)の機会を設けました。その時の様子の一部を図2に示しておきます。この特別セッションの創設は今回初めて行われた試みですが、発表用資料の準備時間が短かったにも関わらず、受賞者全員(8名)が堂々と研究紹介を行っていました。講演内容もオーラル発表と比較しても遜色のないものでした。

次回は2年後の2015年にオーストラリアで開催することが決定しました(委員長: George Zhao 先生, アデレード大学)。IMMS2013から3年毎に開催する

ことになっていましたが、今年の国際学会の開催状況とIMMS2013への参加者数との関係等を考慮して、2016年開催が決定している18th IZC(リオデジャネイロ, ブラジル)との同年開催を避け、その後は3年毎の開催に戻すということが評議委員会で決定しました。現在日本からは本国際学会の委員長を務めた稲垣伸二(豊田中研)がIMMA評議委員(図1右下, 今回参加の評議委員)として活動していますが、本年任期を迎えた4名の改選の結果、宮田浩克先生が新たに評議委員に選出されました。

学会運営については、参加者の確保や予算面の心配が学会開催直前まで続きましたが、結果的には、淡路夢舞台国際会議場で開催したことが行政や財団等から多大な支援を受けられることに繋がり、無事に本国際学会を開催、運営することができました。エクスカッション(渦潮観光, 伊弉諾神社参拝)やパンケットでの催し物(阿波踊り)も提供でき、バ



図2 (上) ポスター会場の様子, (下) ベストポスター賞の受賞者による講演および受賞風景

ンケット参加者のほとんどが阿波踊りを体験し、皆笑顔でした(図3参照)。出展並びに寄付、広告掲載などを通じて積極的にご協力頂きました企業の方々にも厚く御礼申し上げます。できる限りの対応はさせて頂いたつもりですが、何かございましたら今後の活動に役立てたいと思いますので遠慮なくお申し付け下さい。本国際会議場は若干? 隔離されていまして、会場設営はもちろん、飲食関係の手配でもご尽力を頂きました淡路夢舞台国際会議場並びにウエスティン淡路ホテルのスタッフの方々にも感謝申し上げます。組織委員の活動もある時期を境に手弁当な作業が続き、何が本職なのかを忘れる状況でしたが、その甲斐あって参加者の胃袋を掴むことができたのではないのでしょうか。大阪大学、大阪府立大学、東京大学の学生アルバイトスタッフもスムーズな学会運営には欠かすことのできない存在でした。最後になりましたが、IMMS2013実行委員会を組織した当初からゼオライト学会には共催学会としてご指導、ご支援頂きました。この場を借りて心

より御礼申し上げます。

プレシンポジウムの開催報告

プレシンポジウム「International Symposium on Application of Mesoporous Materials in Optics and Electronics」は、日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第2回研究講演会とのジョイントプログラムとして、2013年5月18日に早稲田大学西早稲田キャンパスで開催しました。この分野をリードする日、米、仏、豪、韓、台から9人の講演者をお招きしました。一般31名、学生49名の参加者があり盛況なシンポジウムとなりました。講演毎に活発な質疑がなされ、参加者はメソ構造体の多岐にわたるアプリケーションを実感できたと思います。シンポジウム後には、講演者を囲む和やかな懇親会が催され、44人が参加し楽しい時間を過ごしました。

ポストシンポジウムの開催報告

ポストシンポジウム「International Symposium on



図3 (上) バンケット会場の様子と阿波踊り風景, (下) エクスカーションの様子と渦潮

Advanced Mesoporous Catalysts and Photocatalysts (ISAM-Cat)」は、科学振興機構戦略的国際科学技術推進事業日本-中国NSFC研究交流「協奏機能により色素汚染水を常時清浄化可能な光触媒材料の開発」研究講演会とのジョイントプログラムとして、2013年5月25日に大阪大学吹田キャンパスで開催しました。Dongyuan Zhao (復旦大学), 真嶋哲夫 (阪

大)の両先生の基調講演を始め、この分野をリードする中国(8名)と日本(7名)の講演者をお招きしました。中国と日本からの参加者が大半を占める日中友好の学会となり、総勢104名(一般39名, 学生65名)の盛会となりました。シンポジウム後には、講演者を囲む交流会が催され、より一層の親睦を深めることができました。

8th International Mesosstructured Materials Symposium (IMMS 2013) 参加報告

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 野崎安衣

2013年5月20～24日にかけてIMMS 2013が兵庫県淡路島の淡路夢舞台国際会議場にて開催されました。淡路夢舞台国際会議場は会議場近くから海を眺めることができ、隣接して国営明石海峡公園があり豊かな自然に囲まれていました。今回で8回目の開催となったIMMS2013は世界中から参加者が集まり総勢約280名が参加しました。参加者の半数程度は日本からの参加でしたが、18ヶ国の方々が参加されました。

講演・発表は21～24日にかけてPlenary Lecture 5件、Keynote Lecture 7件、Invited Lecture 10件、Oral発表37件、Poster発表214件（RRR含む）が行われました。一般・特別講演ではエネルギー分野、環境分野、バイオ分野など多岐にわたりメソ構造材料の実用展開について提案され、どの講演も活発な質疑応答が行われました。Poster発表は21日と22日の2日間で行われ、白熱した議論が交わされていました。私は22日のポスターセッションにて発表し参加者の方々から研究に関する大変貴重なアドバイスをうけることができました。23日の夕方には特別セッション内で研究紹介（口頭発表、10分）の機会が設けられ、ベストポスター賞を受賞した8名の方は発表用資料の準備時間が短かったにも関わらず、素晴らしい研究紹介をされていました。

23日の特別セッションの後には会議場に隣接しているウェスティンホテル淡路にてBanquetが行われました。催し物として、本場徳島の中でも最高峰の阿波踊り連である娯茶平の方々が阿波踊りを披露してくださいました。初めて阿波踊りを見た海外の参加者たちは写真を撮る、一緒に踊るなどして、笑顔に溢れた会でした。

最終日の24日午後にはExcursionが行われ、ホテルから福良港に向かい渦潮クルージングを楽しみました。その後、伊弉諾神社を参拝し、参加者の方々と更に親睦を深めることができました。

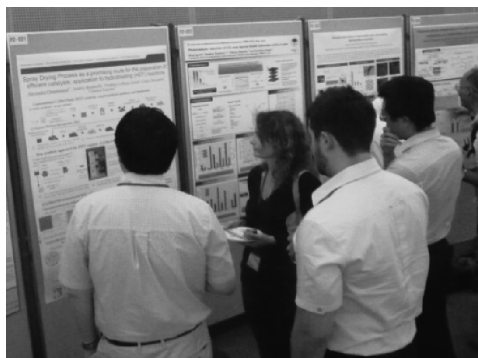
次回の9th IMMSは2年後の2015年にオーストラリアのブリスベンにて開催することが予定されています。次回のIMMSでもメソ構造材料に関する先進的な研究発表が聴講できるものと期待しています。

IMMS2013はメソ構造材料について見識を深めることができ、様々な国の研究者と交流する非常に良い機会となりました。最後になりましたがこのような機会を与えてくださった先生方、企画・運営の方々に感謝いたします。

以上をもちまして参加報告とさせていただきます。



発表会場の様子



ポスターセッションの様子

Post-Symposium ABC-7 International Workshop on Green and Sustainable Chemistry 参加報告

東京工業大学 大友亮一

2013年5月16日に標記学会が神田、一ツ橋講堂にて開催されました。このシンポジウムは、7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7) のポストシンポジウムとして開催され、その趣旨は、グリーン・サステイナブルケミストリー領域の発展に大きく寄与する触媒化学に関する最新の研究動向、最先端の情報を共有し、今後の研究指針ならびに将来の展望と目標を明確にする、というものでした。シンポジウムは5件の招待講演と1件の特別講演によって構成され、多数の参加者を集めた盛大な会となっていました。招待講演者を発表順に紹介すると、Prof. Mark E. Davis (California Institute of Technology)、堂免一成教授(東京大学)、Prof. Johannes Lercher (Technische Universität München)、福岡淳教授(北海道大学)、Dr. Manuel Moliner (Universidad Politécnica de Valencia) と国内外から触媒化学の分野で著名な研究者が講演を行いました。また、2013年3月をもって東京工業大学教授を定年退職された辰巳敬現副学長が特別講演を行いました。Prof. Davis と Prof. Lercher、福岡先生からはゼオライトやカーボン系固体酸触媒を用いたバイオマス変換について発表がなされましたが、筆者自身もバイオマス変換に関わる研究を行っており、特に興味深く拝聴しました。堂免先生からは水分解用光触媒について最近の成果について発表がなされ、Dr. Moliner はチタン含有ゼオライトの合成と応用について講演されました。辰巳先生は、層間拡張型ゼオライトなど最近の成果まで、先生のこれまでの研究歴を振り返りながら発表をされました。

このシンポジウムには辰巳先生の定年退職をお祝いするという意味もあったと思います。予稿集にはそれぞれの講演者からの辰巳先生へ宛てたメッセージが掲載されており、その中には、講演予定であった Dr. Stacey I. Zones (Chevron) からのメッセージも含まれていました。また、講演者それぞれの発表冒頭で、辰巳先生へメッセージが贈られていました。例えば Prof. Davis からは、辰巳先生がメジャーリーガーに扮するアニメーションが流され、Dr. Moliner のときには Prof. Corma から辰巳先生へ宛てたビデオレターが流されるなど趣向の凝らされたものでした。

本シンポジウムは、著名な研究者の発表を通して最近の研究動向を知ると同時に辰巳先生の素晴らしい業績と人望の厚さを再確認するものでありました。



特別講演をされた辰巳先生

「平成25年度 ゼオライトフォーラム」報告

東京大学大学院化学システム工学専攻 高瀬雅史・伊與木健太

平成25年度のゼオライトフォーラムが、6月26日、早稲田大学18号館国際会議場にて開催されました。今年度の副題は「規則性多孔体利用技術の最前線」であり、多孔質材料の触媒特性・吸着特性を生かした応用について、4名の講師の方のご講演を拝聴することができました。当日はあいにくの雨にもかかわらず、約100名の方が参加されました。

初めの2件の講演は吸着特性に着目したものです。最初の講演では、「CHA型ゼオライトの最近の応用展開」という題目で、三菱化学科学技術研究センターの武脇隆彦先生よりお話をいただきました。近年、小細孔ゼオライトに注目が集まっていますが、CHA型ゼオライトは特にその中でも応用の期待されているものです。CHA型ゼオライトの持つ吸着特性を生かした吸着式ヒートポンプへの応用、望ましい特性を得るための設計・開発過程を説明していただきました。それが商品化されたこと、更に排ガス触媒や分離膜として応用される可能性を秘めていることをご紹介いただきました。

続いて、「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」という題目で、産業技術総合研究所の遠藤明先生よりお話をいただきました。メソポーラスシリカを除湿システムへ応用するに当たって吸着特性の温度依存性を考慮され、特に低温でも高い吸着・再生能を持つ多孔質材料の研究を説明していただきました。細孔内に吸着した水は凝固点が大きく低下するため、凍らないというお話は驚きとともに興味深いものでした。この効果により、気温が氷点下に達する寒冷地域でも使用できる大変有望な材料であることをお示しいただきました。

休憩を挟んでの後半2件は触媒特性に関するものでした。3番目の講演は、東京大学の小倉賢先生よりお話をいただき、題目は「多孔質SiONがもたらす固体塩基触媒特性」でした。不均一触媒に関して言えば、酸触媒と比べて塩基触媒の研究例、実用化

例は少ないものの、炭素-炭素結合形成反応を引き起こす重要な触媒であることをご説明いただきました。「塩基触媒がニッチだからこそ研究するんです」というお話が印象的でした。メソポーラスシリカの骨格に導入した窒素をメチル化することによって、塩基性を調整するという画期的な方法をご紹介いただき、化石資源の有効利用に向けて大きく前進していることをお話ししていただきました。

最後の講演では、「USYとZSM-5の触媒活性はなぜ高いのか」という題目で、鳥取大学の片田直伸先生よりお話をいただきました。これらのゼオライトが酸触媒として高いアルカン分解活性を持つ理由を、Brønsted酸点の数や強度、濃縮効果や立体障害といった分子の形状など多くの視点から説明していただきました。複数ある可能性のうち、骨格内外のAl種が触媒活性に寄与しているのではないかということをお示しいただきました。最も使われているゼオライトであるUSYとZSM-5の活性の起因するところが、実は例外中の例外であったというお話がとても興味深かったです。

講演会終了後は大隈ガーデンハウスにて懇親会が開催され、講演から引き続き、有意義な議論が交わされました。



懇親会の様子

17th International Zeolite Conference (17th IZC) 参加報告

東京工業大学資源化学研究所 田中大士

2013年7月7日～12日の6日間にわたり 17th IZC がモスクワ（ロシア）の Congress Center of the Izmailovo Complex で開催されました。筆者自身は本会議に初めて参加しましたが、34か国から約740名の参加者を集めており、各国のゼオライト、多孔体材料を扱う研究者との交流ができ非常に有意義な時間を持ってました。日本からの参加者は50名程度でありました。講演は5つの会場で Plenary（5件）、Keynote（14件）、Oral（155件）が行われました。別途 Industry panel も設けられていました。RRR を含む Poster 発表（593件）は3日間に分けて行われました。

発表分野は、ゼオライト・メソ多孔体の合成、構造・特性解析、触媒、吸着分離などの基礎研究から応用研究まで非常に多岐にわたっており、ゼオライトおよび多孔体材料に関する研究の幅広さ、重要性を改めて実感いたしました。その中でコスト削減や論理的方法論の確立に向けたゼオライト合成や Operando 解析などの触媒評価技術に関する講演などを著者としては興味深く聞きました。また MOF、PCP 関連の発表は京都大学の北川進先生の Plenary lecture を始めとして非常に多くあり、さらなる発展を予感させられました。

IZA General Assembly では各委員会からの報告や委員会メンバーの投票に加え、19th IZC（2019年）の開催地の選出が行われました。候補地のパース（オーストラリア）とバレンシア（スペイン）のプレゼンテーションが行われた後、参加者による投票によりパースでの開催が決定されました。同日夜の Banquet では IZA の表彰が行われ、Breck Award は Jürgen Caro 先生（Leibniz University Hannover）と Michael Tsapatsis 先生（University of Minnesota）に、また IZA Award は Francois Fajula 先生（Université Montpellier）に贈られました。

Excursion では赤の広場、クレムリン宮殿等のモスクワ市内の大体の観光地をバスで回り、帰り道で遭遇した噂の交通渋滞も含めてモスクワの街を堪能できました。同日夜には Informal dinner が行われ、

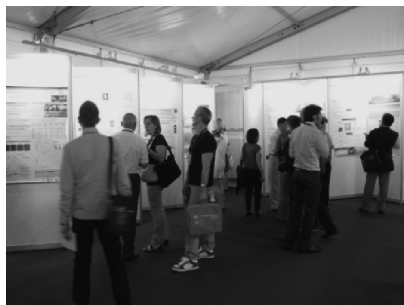
ロシア料理やウォッカ、踊りも楽しむことができました。

会議以外のことにふれば、ビザ取得の面倒やロシア語表記の読解への苦労はあったものの、ロシアに対して勝手にイメージしていた不便さはほとんどなく、他の欧米諸国と変わりなく過ごすことができました。会期期間中のモスクワは涼しいということはありませんでしたが、日本では猛暑日が続いていた頃なので、それに比べれば快適な日々となりました。

次回 18th IZC は2016年にリオ・デ・ジャネイロ（ブラジル）での開催が予定されています。同国ではサッカーワールドカップやオリンピックも今後開催されるため、治安面での心配は以前よりも大幅に改善されていると思われます。



Plenary lectureの様子



ポスター発表の様子

お知らせ

第29回ゼオライト研究発表会

「第29回ゼオライト研究発表会」は、宮城県仙台市の「東北大学・片平さくらホール」で開催いたします。例年、ゼオライト、メソ多孔体、およびそれら類縁化合物に関連した最新の研究成果が発表され、活発な討論の場になっております。今年も多数の研究者・技術者のご参加をお待ちしております。なお、最新の情報はゼオライト学会のホームページ (<http://www.jaz-online.org/>) をご参照ください。

主 催：ゼオライト学会

協 賛：化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、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（五十音順）

会 期：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>）

特別講演：

京谷 隆 先生（東北大学多元物質科学研究所）

「ゼオライトのようなカーボンの合成とその特異的な性質」

佐藤 徹雄 先生（新東北化学工業株式会社）

「天然ゼオライトの開発利用を追いかけて50年」

寺崎 治 先生（KAIST, スtockホルム大学）

「ナノ多孔体の微細構造：回折、散乱、像を通じて見えた事と見たい事」

発表での使用機器：液晶プロジェクターのみとします。パソコンはできるだけ各自でご用意下さい。発表者は講演開始前や休憩時間に必ず試写を行って下さい。データ損傷等により発表不可能となった場合にも、主催者側では一切責任を負いかねますのでご了承下さい。

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

参加登録費：会員（主催ならびに協賛等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

問合先：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

プログラム 第一日目 11月27日(水) 午前の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(9:10~)</p> <p>A1 加熱構造分解したゼオライトAからの$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$系ゼオライトの合成 (栃木県産業技術センター^A・龍谷大^B) ○松本泰治^A・後藤義昭^B</p> <p>A2 高シリカゼオライト及びポリシリケートを出発源としたソルボサーマル合成 (産総研) ○長瀬多加子・池田卓史・阿部千枝・日吉範人</p> <p>A3 種結晶添加法による高Si/Al比を有するHEU型及びCHA型ゼオライトの合成 (成蹊大) ○富塚悠馬・渡部賢志・秋山智・霜田直宏・里川重夫</p> <p>A4 Rapid Synthesis of Aluminophosphate Molecular Sieves by Combining Fast Heating and Seed-Assisted Methods (東大院工^A・三菱化学科学技術研究センター^B) ○劉 振東^A・脇原 徹^A・武脇隆彦^B・大島一典^B・西岡大輔^B・大久保達也^A</p>	<p>(9:00~)</p> <p>B1 総 ゼオライト触媒を用いたアクリロレインによるベンゼン誘導体の核アルキル化反応の開発 (東大院総合文化) ○林大次郎・成澤朋之・増井洋一・尾中 篤</p> <p>B2 プロトン交換モンモリロナイト表面の吸着水によるアルケンのアリルシリル化反応の促進 (東工大院総合理工) ○本倉 健・松永繁和・野田寛人・宮地輝光・馬場俊秀</p> <p>B3 Catalytic performance of nano-sized Na/FAU-type zeolite and related materials in Knoevenagel reaction (横国大院工^A・ENSICAEN^B・東大院工^C) ○Satoshi Inagaki^A・Shoma Shinoda^A・Sae Okamura^A・Karin Thomas^B・Valerie Ruaux^B・Toru Wakihara^C・Yoshihiro Kubota^A・Valentin Valtchev^B</p> <p>B4 Na/FAU 型ゼオライトナノ粒子を塩基触媒としたKnoevenagel縮合反応におけるクラウンエーテルの添加効果 (横国大院工) ○岡村 湧・稲垣怜史・窪田好浩</p>	<p>(9:00~)</p> <p>C1 総 高透過性silicalite-1膜の開発指針について (早大先進理工^A・早大理工総研^B) ○酒井 求^A・金子拓矢^A・松方正彦^{A,B}</p> <p>C2 p-キレン選択透過性silicalite-1膜の開発と透過分離挙動 (早大先進理工^A・早大理工総研^B) 酒井 求^A・金子拓矢^A・松方正彦^{A,B}</p> <p>C3 MFI型ゼオライト膜による高温水分離挙動の検討 (早大先進理工^A・早大理工総研^B) 松方正彦^{A,B}・入交孝夫^A・吉田大輝^A・瀬下雅博^A</p> <p>C4 Adsorption-desorption法を用いたMOR膜の水/酢酸吸着特性および透過分離挙動の検討 (早大先進理工^A・早大理工総研^B) 松方正彦^{A,B}・今西勇平^A・丹地真理^A・瀬下雅博^A</p>
休憩 (10分)		

第一日目 11月27日 (水) 午前の部			
A会場	B会場	C会場	
(10:40~)	(10:40~)	(10:40~)	
A5 FAU-CHA型ゼオライト転換に及ぼす有機構造規定剤の影響 (広大院工 ^A ・産総研 ^B) ○山中直樹 ^A ・清住嘉道 ^B ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	B5 メンポラーラスシリカを触媒とする直接的アミド化反応に関する研究 (岐阜大工) 村瀬大介・原科龍平・○小村賢一	C5 含水有機溶液からの高選択的脱水を可能とするモルデナイトナノクリスタル積層膜の開発 (北大院工) ○Zhang Yaqi・平田 彩・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫	
A6 テトラエチルホスホニウムカチオン存在下でのFAUゼオライト転換によるAEIゼオライト合成 (広大工 ^A ・広大院工 ^B) ○圓尾俊博 ^A ・山中直樹 ^B ・津野地直 ^B ・定金正洋 ^B ・佐野庸治 ^B	B6 相間移動を伴うミクロ反応容器として中空メソ多孔性シリカを用いる二相系反応 (東工大院理工) ○坂尻 文・岡本昌樹	C6 2次成長法を用いたSAPO-34膜の合成と水/IPA分離 (阪大院基工) ○新村杏奈・廣田雄一朗・田中俊輔・内田幸明・江頭靖幸・西山憲和	
A7 FAU型ゼオライト相転移によるSDAフリーゼオライト合成 (日揮触媒化成) ○山口陽子・鶴田俊二・中島 昭	B7 鉄置換によるMFI型ゼオライトの酸点制御及びその触媒活性 (東北大多元研) ○小林裕季・中谷昌史・蟹江澄志・村松淳司	C7 高シリカ型ゼオライト膜の合成とその脱水特性 (産総研 ^A ・広大院工 ^B) ○長谷川泰久 ^A ・池田卓史 ^A ・清住嘉道 ^A ・長瀬多加子 ^A ・佐野庸治 ^B	
A8 逐次的インターグロースによる階層構造MFIゼオライトの合成 (東大院工 ^A ・住友化学 ^B) ○Watcharop Chaikititsilip ^A ・鈴木優貴 ^A ・Rino R. Mukti ^A ・鈴木達也 ^B ・杉田啓介 ^B ・板橋慶治 ^A ・下嶋敦 ^A ・大久保達也 ^A	B8 総 第四級アミンニウムを含む有機無機複合体の調製と酸塩基特性 (秋田大工資) ○小笠原正剛・齋藤和也・千田凌・伴 拓人・加藤純雄・中田真一	C8 総 CHA膜の特長と分離性能 (産総研 ^A ・広大院工 ^B) ○清住嘉道 ^A ・長谷川泰久 ^A ・山中直樹 ^B ・定金正洋 ^B ・佐野庸治 ^B	

第一日目 11月27日(水) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(13:10~)</p> <p>A9 MTW型フェリシリケートの合成と特性評価 (北大院工) ○谷口太一・米田敬太郎・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫</p> <p>A10 メカノケミカル法を用いたマンガン骨格含有ゼオライトの合成 (東大院工^A・千葉大院理^B・東北大院工^C・大阪府立大院工^D) ○飯田剛之^A・脇原 徹^A・沼子千弥^B・佐藤充孝^C・中平 敦^D・大久保達也^A</p> <p>A11 ゼオライトナノ粒子の高収率合成を目標とした粉砕-再結晶化プロセスの検討 (東大院工^A・横国大院環境情報^B) ○脇原 徹^A・天野勇太^B・阿部 哲^B・多々見純一^B</p> <p>A12 種結晶添加法によるVET型ゼオライトのOSDA-free合成とその反応機構 (東大院工) ○伊與木健太・板橋慶治・Shanmugam Palani Elangovan・脇原 徹・大久保達也</p> <p>A13 総 SDAを用いずに合成したベータ型ゼオライトの構造と特性 (東大院工) ○大久保達也, 板橋慶治</p>	<p>(13:10~)</p> <p>B9 新規合成方法によるCu-SAPO触媒のNOx選択還元反応特性 (三菱化学科学技術研究センター) ○陳 海軍・松尾武士・清野健一・武脇隆彦</p> <p>B10 様々な有機構造規定剤を用いて調製したTS-1の物性と酸化触媒特性 (東工大資源研) ○横井俊之・勝田小百合・野村淳子・辰巳 敬</p> <p>B11 シリカライアント被覆TS-1ゼオライト触媒の合成と液相酸化反応 (阪大院基工) ○杉浦佑亮・内田幸明・江頭靖幸・西山憲和</p> <p>B12 フェノールの酸化への酸素12員環ミクロ孔を有するチタノシリケート触媒の細孔構造の影響 (横国大院工) ○間宮康太・坪井靖之・田中秀俊・稲垣怜史・窪田好浩</p> <p>B13 総 MSE型チタノシリケートを触媒としたフェノールの過酸化水素酸化 (横国大院工) ○佐々木麻希子・佐藤裕哉・坪井靖之・稲垣怜史・窪田好浩</p>	<p>(13:10~)</p> <p>C9 アルカリ後処理を利用したMOR膜の透過機構詳細検討 (芝工大工) ○野村幹弘・小野竜平・玉城大己・北嶋元樹・松山絵美</p> <p>C10 シリカライアント膜の合成における種結晶の影響 (岐工大^A・産総研^B・岐大生命セ^C) ○上野恭平^A・葛谷彰宏^A・根岸秀之^B・池上 徹^B・宮本 学^A・上宮成之^A・近江靖則^C</p> <p>C11 ハイフラックスMFI膜の開発 (芝工大工) ○杉山雄飛・怒木秀介・兼宗慧太・飯田幸二・松山絵美・依山博匡・桑原一也・野村幹弘</p> <p>C12 低抵抗MFI濾過膜の開発 (芝工大工^A・タカギ^B) ○飯田幸二^A・西本真佑子^A・松山絵美^A・野村幹弘^A・田中章太郎^B・松尾 陽^B</p> <p>C13 MFI型ゼオライト分離膜に形成された階層構造の解析 (JFCC^A・山口大院理工^B) ○佐々木優吉^A・関川みゆき^A・吉田 要^A・Meiha Zhu^B・喜多英敏^B</p> <p>C14 ゼオライト空孔内のTEM像コントラスト評価 (JFCC^A・京大化研^B) ○吉田 要^A・佐々木優吉^A・倉田博基^B</p>
休憩 (10分)		

第一日目 11月27日(水) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
(15:20～) 総会		
休憩(10分)		
(16:30～) 特別講演1 ゼオライトのようなカーボンの合成とその特異的な性質(東北大多元研) 京谷 隆		
休憩(10分)		
(17:20～) 特別講演2 天然ゼオライトの開発利用を追いかけ50年(新東北化学工業) 佐藤徹雄		
(18:10～) 懇親会		

プログラム 第二日目 11月28日(木) 午前の部			
特別講演3 ナノ多孔体の微細構造：回折、散乱、像を通じて見えた事と見たい事 (KAIST, ストックホルム大) 寺崎 治			
A会場		B会場	C会場
(10:00~)		(10:10~)	(10:00~)
A14 ピリジン系三座配位子を含む新規銅配位高分子の合成 (東農工大院工) ○矢代大樹・近藤 篤・前田和之		B14 有機鉄を用いた鉄置換ソーダライトの合成 (愛媛大院連合農) ○久門麻実・Abidin Zaenal・松枝直人・逸見彰男	C15 総 層状ケイ酸塩とTiO ₂ を巧く組み合わせた光触媒反応 (物材機構 ^A ・広大院工 ^B) ○井出裕介 ^A ・香川典子 ^B ・鳥居誠人 ^B ・定金正洋 ^B ・佐野庸治 ^B
A15 メカノケミカル法を利用したゼオライト型錯体結晶の調製 (関西大工) ○田中俊輔・来田康司・長岡卓弥・三宅義和		B15 X型ゼオライト結晶における脱Al条件の検討 (防衛大応化) ○後藤秀和・西 宏二・神谷奈津美・横森慶信	C16 ビビリジンPMOに固定したイリジウム錯体によるCH活性化触媒特性 (豊田中研) 前川佳史・○稲垣伸二
A16 メソポーラスシリカ(KIT-6)・チタニア複合体の合成と反応性 (成蹊大) ○山下美穂・霜田直宏・里川重夫		B16 天然ゼオライト等を用いた放射性セシウムの最終貯蔵2 (防衛大応化 ^A ・ゼロサムアース ^B ・東大 ^C) ○朝槻一仁 ^A ・赤松宏基 ^A ・矢野雄大 ^A ・神谷奈津美 ^A ・戸田鉄也 ^A ・有賀 敦 ^A ・西 宏二 ^A ・金夫良昭 ^B ・松岡世耕 ^B ・松本聰 ^C ・横森慶信 ^A	C17 Functionalized periodic mesoporous organosilicas: an excellent support to immobilize molecularly-based catalyst for water oxidation (豊田中研) ○Xiao Liu・Yoshifumi Maegawa・Yasutomo Goto・Shinji Inagaki
A17 低分子量フェノール樹脂を骨格とする規則性メソポーラス薄膜の炭化過程 (産総研) ○木村辰雄		B17 AlPO ₄ -5結晶の合成過程の可視化 (産総研) ○小平哲也・関口ちか子・池田卓史	C18 マイクロ波とメソ細孔を活用するサイズ・色彩制御されたAgの設計とプラズモン誘起効果による触媒特性の向上 (阪大院工 ^A ・京大触媒・電池ユニット ^B) ○福康二郎 ^A ・林龍之介 ^A ・高倉修平 ^A ・亀川 孝 ^{A,B} ・森 浩亮 ^{A,B} ・山下弘巳 ^{A,B}
A18 総 高分散性有機修飾メソポーラスシリカナノ粒子の合成 (早大理工 ^A ・東大院工 ^B) ○下嶋 敦 ^A ・生野敬明 ^B ・石井大貴 ^B ・小池夏萌 ^B ・大久保達也 ^B		B18 総 AFI, MORへのS, Se, Teの吸着特性 (産総研) ○小平哲也・池田卓史	C19 総 金属酸化物ナノ構造体を用いた光誘起電荷分離 (東大院理工工) ○望月 大・徐 農・杉山元彦・熊谷 楨・岸本史直・米谷真人・鈴木榮一・和田雄二

第二日目 11月28日(木) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(13:00~)</p> <p>A19 総 層状ケイ酸塩の層間環境制御による層間縮合 (早大理工^A・早大材研^B) ○朝倉裕介^A・黒田一幸^{A,B}</p> <p>A20 β-Helix Layered Silicateの層間縮合とアミド分子が縮合に与える影響 (早大理工^A・早大材研^B) ○高山良介^A・朝倉裕介^A・浜江俊道^A・黒田一幸^{A,B}</p> <p>A21 BTMA カチオンを層間に内包する層状ケイ酸塩HUS-7の粉末X線構造解析 (産総研^A・広大院工^B) ○池田卓史^A・津野地直^B・定金正洋^B・佐野庸治^B</p> <p>A22 新規層状ケイ酸塩HUS-7の合成と吸着能評価 (広大院工^A・産総研^B) ○津野地直^A・池田卓史^B・定金正洋^A・佐野庸治^A</p>	<p>(13:10~)</p> <p>B19 ソルボサーマル反応を用いた高Al含有層状シリケートの合成とキヤラクタリゼーション (産総研) ○池田卓史・長瀬多加子・日吉範人・松浦俊一</p> <p>B20 高炉ガスからのCO₂ CO回収用PSAシステムの構築(大規模PSAイメージの構築) (JFEスチール) ○斉間 等・茂木康弘・原岡たかし</p> <p>B21 単結晶X線回折法によるMFI型ゼオライト細孔へのジメチルエーテルの進入経路の検討(防衛大応化) ○藤山伸次郎・神谷奈津美・西宏二・横森慶信</p> <p>B22 アルミニウム含有量の多いペーターゼオライトによる多価カチオンの保持とそのカチオンの高い配位不飽和性による高いNO吸着能 (東大生研^A・京大触媒電池^B・東大院工^C・J. Heyrovsky Inst. Phys. Chem., Academy of Sciences of the Czech Republic^D) ○小倉 賢^{A,B}・嶋田由美子^A・宮地拓矢^C・板橋慶治^C・大久保達也^C・Jiri Dedecek^D</p>	<p>(13:00~)</p> <p>C20 総 ZSM-5ゼオライト細孔内の酸点分布制御と触媒機能評価 (東工大資源研) ○望月大司・横井俊之・難波征太郎・野村淳子・辰巳 敬</p> <p>C21 ITQ-21に発現する酸性プロトンの性質 (東工大総合理工) 宮地輝光・小山 徹・本倉健・○馬場俊秀</p> <p>C22 酸・アンモニウム塩水溶液で処理した超安定化ゼオライト中のAl種と酸点の定量 (鳥取大院工) ○金井和輝, 片田直伸</p> <p>C23 リン酸処理したZSM-5ゼオライトの酸触媒特性 (横国大院工) ○篠田翔馬・林 俊祐・稲垣怜史・窪田好浩</p>
休憩 (10分)		

第二日目 11月28日(木) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(14:40~)</p> <p>A23 ポリオキシメタレート導入による層状ケイ酸塩HUS-2の多孔化 (広大院工) ○高橋啓太・津野地直・佐野庸治・定金正洋</p> <p>A24 層状ケイ酸塩HUS-2分離膜の調製 (広大院工^A・産総研^B) ○津野地直^A・清住嘉道^B・定金正洋^A・佐野庸治^A</p> <p>A25 層状ケイ酸塩HUS-5からの新規ナノポーラスシリカHUS-6の合成と機能評価 (広大院工^A・JFCC^B・産総研^C・物材機構^D) ○福田未来^A・津野地直^A・吉田優吉^B・池田卓史^C・井出裕介^D・定金正洋^A・佐野庸治^A</p> <p>A26 層状チタン酸塩の水熱処理による新規ナノポーラス物質の合成と光学特性 (広大院工^A・物材機構^B) ○服部秀哉^A・井出裕介^B・定金正洋^A・佐野庸治^A</p>	<p>(14:40~)</p> <p>B23 常磁性金属イオンによる規則性多孔質シリカ材料の²⁹Si MAS NMR測定 of 迅速化 (横国大工^A・JFCC^B) ○稲垣怜史^A・川村出^A・佐々木優吉^B・吉田要^B・内藤晶^A・窪田好浩^A</p> <p>B24 メソポーラスシリカにおけるシップインボトル合成法の試み (横国大院工) ○佐藤圭悟・吉武英昭</p> <p>B25 配位高分子を用いた多孔質カーボン材料の合成と応用 (物材機構^A・早大先進理工^B・JST さきがけ^C) Nagy L. Kamal^{A,B}・鈴木孝宗^A・山内悠輔^{A,B,C}</p> <p>B26 有機相変化物質を導入したメソポーラス物質の合成および熱的特性の評価 (東大院工^A・東大生研^B) ○上遠野智祐^A・小倉賢^B</p>	<p>(14:40~)</p> <p>C24 MFI型ゼオライトを用いたメチルシクロヘキサン接触分解の反応工学的解析 (北大院工) ○大仲亮太・今野大輝・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫</p> <p>C25 ナフサ関連物質のコーク付着MFI型ゼオライト結晶内拡散係数の測定 (北大院工) ○西村純一・今野大輝・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫</p> <p>C26 OSDA-free 条件におけるMSE型ゼオライトの合成とヘキサン接触分解触媒への応用 (横国大院工^A・東大院工^B) ○西田祐二^A・坪井靖之^A・板橋慶治^B・稲垣怜史^A・大久保達也^B・窪田好浩^A</p> <p>C27 脱Al処理したMCM-68を触媒とするDMEからの低級オレフィン合成 (横国大院工) ○朴成植・渡部恵大・福岡拓也・稲垣怜史・窪田好浩</p>

お知らせ

膜シンポジウム2013

“膜科学の更なる発展：生命科学進歩に
果たす膜科学の重要性”

膜シンポジウム2013を下記の要領で京都府立医科大学にて開催します。本年度の主題は“膜科学の更なる発展：生命科学進歩に果たす膜科学の重要性”とし、異なる専門領域間の交流を通じて、生命科学進歩に重要な役割を果たす膜科学の更なる発展のための討論の場にしたいと考えております。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・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成果をご発表頂きたく存じます。学生による優秀な発表に対して学生賞を設けますので、学生の方々はふるってご応募下さい。但し、学生賞の審査対象はポスター発表に限り

ます。

主 催：日本膜学会

開催日：2013年11月7日(木)～8日(金)

会 場：〒602-8566 京都市上京区河原町通広小路
西入る

京都府立医科大学附属図書館ホール（下記
ウェブサイト地図参照）

[http://www.f.kpu-m.ac.jp/doc/about/access/
traffic_access/kawaramachi_hirokoji.html](http://www.f.kpu-m.ac.jp/doc/about/access/traffic_access/kawaramachi_hirokoji.html)

河原町通りの西側に附属図書館はあります。
東側は、大学研究棟および附属病院です。

下記ウェブサイトのキャンパスマップにお
ける11が、附属図書館です。

[http://www.f.kpu-m.ac.jp/doc/about/access/
campus/index.html](http://www.f.kpu-m.ac.jp/doc/about/access/campus/index.html)

特別講演：

Essential Regulation of Cell Bioenergetics by
Constitutive Ion Channel-mediated Ca_2^+ Transfer to
Mitochondria

Kevin Foskett, PhD

Isaac Ott Professor and Vice-Chair of Physiology,
Departments of Physiology and Cell and
Developmental Biology

Perelman School of Medicine, University of
Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104-
6085, USA

発表形式：口頭発表あるいはポスター発表（学生賞
審査対象はポスター発表のみ）

発表時間：口頭発表（発表15分、討論10分）（予定）

研究発表申込み締切：2013年8月3日(土) 必着

講演要旨締切：2013年9月13日(金) 必着執筆要領
は申込み者に別途連絡致します。

参加費：主催・協賛学会員6,000円（当日7,000円）、
非会員9,000円（当日10,000円）、学生3,000
円、法人（5名まで参加可）25,000円

懇親会：2013年11月7日(木) 18時（予定）より
京都府立医科大学附属病院外来診療棟4階
レストランオリゾンテ会費6,000円（当日
7,000円）

下記ウェブサイトのキャンパスマップにお
ける5が、附属病院です。

[http://www.f.kpu-m.ac.jp/doc/about/access/
campus/index.html](http://www.f.kpu-m.ac.jp/doc/about/access/campus/index.html)

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：

〒602-8566 京都市上京区河原町通広小路

京都府立医科大学大学院医学研究科細胞生
理学

E-mail: marunaka@koto.kpu-m.ac.jp

膜シンポジウム2013

運営委員長 丸中良典

運営副委員長 新里直美

運営副委員長 宮崎裕明

鳥取大学グリーン・サステイナブル・
ケミストリー研究センター
テニュアトラック教員公募
（グリーン触媒部門）

鳥取大学グリーン・サステイナブル・ケミスト
リー（以下GSCとする）研究センターは、持続性

のある生存環境社会構築のための基盤となるGSC実現のための研究を推進し、これらの研究を通して、地域社会に貢献するとともに、国際的視野と課題解決能力を有するGSC技術者、研究者の育成を行う研究拠点として、2012年10月に設置されました。この度、文部科学省の科学技術人材育成費補助金「テニュアトラック普及・定着事業」プログラムに採択されたことを受け、将来に亘って活躍できる優れた研究教育者を育成するため、任期付き教員であるテニュアトラック助教を下記のとおり公募します。

GSC研究センターは化学・生物応用工学専攻と一体で運営されています。採用された研究者は、GSCセンターならびに化学・生物応用工学専攻の研究室の使用が認められ、研究立ち上げのスタートアップ資金やメンター教員の配置等の支援が受けられます。

また、採用3年目に中間評価を、5年目にテニュア審査を実施し、期待どおりの業績を挙げたと評価されれば、任期を定めない教員として、化学・生物応用工学専攻の講師または准教授として採用します。なお、極めて優秀と判断された場合には3年目にテニュアを付与して任期のないGSCセンター助教として採用し、5年目に昇進審査をへて化学・生物応用工学専攻の講師または准教授として配置転換します。

1. 募集人員 助教1名
2. 所属 グリーン・サステイナブル・ケミストリー (GSC) 研究センター
3. 専門分野触媒化学, 表面化学, 無機合成化学
4. 担当授業科目 工学部物質工学科応用物理化学, 物質工学実験及び化学等の基礎科目
5. 応募資格
 - 1) 博士の学位を有すること。
 - 2) 上記の専門分野に関し、十分な研究業績を有し、教育及び大学・センター・専攻の運営にも熱意があること。
 - 3) 主メンターである片田直伸教授と協力して教育研究ができること。
 - 4) 触媒化学の手法を環境問題の解決に展開する意欲があること。
6. 着任時期 2014年1月1日 (予定)

7. 提出書類

- ①履歴書 (様式1)
- ②教育歴 (様式2)
- ③研究歴 (様式3)
- ④その他の活動歴 (様式4)
- ⑤着任後の抱負 (様式5)
- ⑥研究業績リスト (様式6-1)
- ⑦所見を伺える方の照会先 (2名) または推薦状 (2通) (様式7)
- ⑧主要な査読付学術論文の別刷り (コピー可): 3編以内

8. 応募締切 2013年11月1日(金曜日) 必着
9. 選考方法 専攻内選考 (1次: 書類審査, 2次: 面接 (プレゼンテーションを含む)) 及び研究科内選考
10. 問い合わせ先・送付先
〒680-8552 鳥取市湖山町南4丁目101
鳥取大学工学部附属グリーン・サステイナブル・ケミストリー研究センター長
伊藤敏幸
電話/FAX: 0857-31-5259
E-mail: titoh@chem.tottori-u.ac.jp
(封筒表面に「教員応募書類在中」と朱書し、簡易書留郵便又は宅配便にて送付のこと。なお、原則として提出書類は返却しませんのでご了承ください。)
11. 公募の詳細については、必ず以下のホームページを参照すること。
<http://akebia.jim.tottori-u.ac.jp/info/koubo.html>

~~~~~

鳥取大学は男女共同参画を推進しています。女性研究者の積極的な応募を歓迎します。また、鳥取大学及び鳥取県は家族を大切に、働きやすい環境づくりを進めています。

・鳥取大学男女共同参画推進室

URL: <http://www.tottori-u.ac.jp/sankaku/>

・鳥取大学医学部附属病院ワークライフバランス支援センター

URL: <http://www2.hosp.med.tottori-u.ac.jp/worklife/>

・鳥取県の「子育て王国とっとり」

URL: <http://www.kosodate-ohkoku-tottori.net/>

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成25年8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. カンタククロム・インスツルメンツ・ジャパン<br>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

高規則性メソポーラスアルミナ薄膜の走査電子顕微鏡像 (薄膜表面)

(写真提供: (独)物質・材料研究機構 WPI-国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 山内悠輔)

分子量の大きいブロックコポリマーを用いて溶媒揮発法により, ナノポーラスアルミナ薄膜を合成した。走査型電子顕微鏡により, 薄膜表面を観察した結果, 今までにない高規則性の細孔配列を確認した。ドメインサイズは, 数十ミクロンに及ぶ。



## 編集後記

早いもので、ゼオライト誌の編集に携わる様になってからちょうど5年たち、2度目の編集後記を書くようにとご指名いただきました。ちょうど良い機会とおもい、本紙バックナンバーを5年分“復習”してみました。毎号一通り目を通していたつもりですが、そのときあまり興味を持たなかったものでも改めてみると大変参考になるものが多く見つかりました。会員の皆様にも是非、過去の記事も含めてご活用いただければと思います。尚、ゼオライト誌も過去の記事については学会HPですべて閲覧できます。パスワードが必要ですが、ご存じない方は事務局に問い合わせることにより入手可能ですので、是非お試しください。

さて、ゼオライト Vol. 30/No. 3 はいかがでしたでしょうか？ PCP/MOF、メソポーラス物質、ゼオライトについて各分野の最先端の研究成果・動向に関する解説記事をご執筆いただきました。今後も皆様に有用な情報を幅広く、バランスよくお伝えできればと思っています。会員の皆様の感想、ご要望を聞く機会がありませんのですが、「こんな記事が読みたい」「○○についての情報がほしい」等ありましたら、お気軽に近くの編集委員までリクエストしていただければと思います。(A.E)

## 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*)

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*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem. Kitakyushu*)

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*)