

Vol.33
No.1/2
2016

ゼオライト

日本ゼオライト学会設立記念号



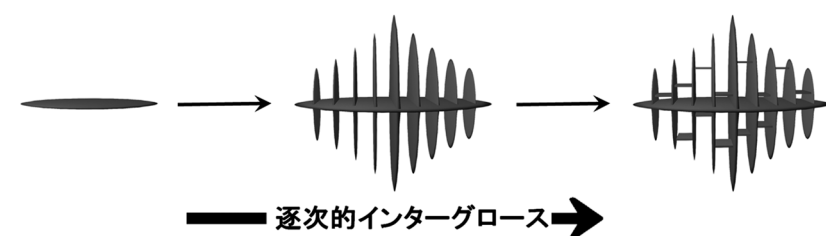
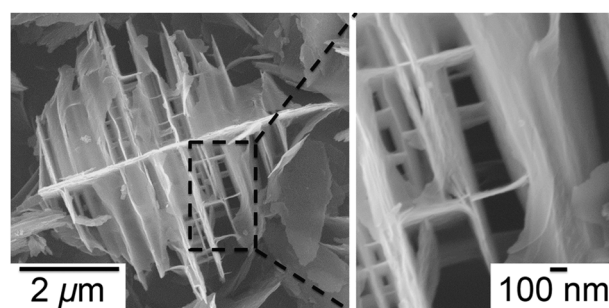
目次

解 説	水系合成法による ZIF-8 MOF の形態制御と膜分離への展開	田中俊輔 ...	1
解 説	ゼオライトペータを固体触媒に用いた糖類の変換.....	大友亮一・横井俊之 ...	12
解 説	ゼオライトの超高速合成	協原 徹・劉 振東・武脇隆彦・大久保達也 ...	19
解 説	多孔性金属錯体によるナノ空間の科学	堀 彰宏・松田亮太郎 ...	28
平成 27-28 年度理事会および総会			40

レポート (47) お知らせ (48) 法人会員名簿 (51)

日本ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

世界唯一の粉粒体総合分析メーカー マイクロトラック・ベル
信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します



階層構造 MFI 型ゼオライトの SEM 像（上），逐次的インターグロースによる階層構造ゼオライトの生成スキーム（下）

（写真提供：東京大学 大久保達也，Watcharop CHAIKITTISILP，Sye Hoe KEOH）

世界最高峰の吸着装置

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP-maxⅡ

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 吸着等温線から最適な測定条件を自動構築するAMO (Auto Measurement Optimizing) 機能がついに登場
- 高速排気ラインとバルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲：比表面積；0.01m²/g以上 (N₂)、0.0005m²/g以上 (Kr) 細孔分布；0.35～500nm (直径)



固体触媒のキャラクタリゼーションに！

触媒分析装置

BELCATⅡ

- TPD測定による酸／塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲：常温～1,200℃ (オプション-120～1,200℃)
- 使用可能ガス：H₂、O₂、N₂、NO、NH₃等



あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

マイクロトラック® MT3000Ⅱシリーズ

- 測定範囲：0.02～2,800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能



未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

ナノトラック® Nanotrak Waveシリーズ

- 測定範囲：0.8～6,500nm/±200mV/300Da～20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度～高濃度まで安定した測定を実現！
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能



評価項目 粒子径分布、粒子形状観察(画像解析)、個数カウント、スプレー粒子構造解析、スラリー分散性(ゼータ電位/流動電位)、粉塵発生量測定、比表面積/細孔分布、触媒評価(反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、高温高圧熱量測定/密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社 〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL: 06-7166-2161 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-7166-2162

東京営業所
TEL: 03-6756-7391

名古屋営業所
TEL: 052-228-6020

www.microtrac-bel.com
E-mail ad.particle@microtrac-bel.com

2014年10月1日、日機装(株)インダストリアル事業本部 粒子計測機器部と日本ベル(株)の統合により、「マイクロトラック・ベル株式会社」が発足しました。

《 解 説 》

水系合成法による ZIF-8 MOF の形態制御と
膜分離への展開

田中俊輔*

関西大学環境都市工学部 エネルギー・環境工学科

金属有機構造体 (MOF) のサブファミリーの一つであるゼオライト様イミダゾレート構造体 (ZIF) は、ゼオライトのように常在するサイズ調整可能なナノ空間をもつため、吸着・膜分離への応用が期待されている。水系合成法が低環境負荷かつ高効率な ZIF 合成経路の道を開いたが、均一核生成を避けられないために製膜手法への適応に課題を残している。また、ゼオライトと ZIF の結合様式における共有結合と配位結合の大きな相違点が認識されているにもかかわらず、ZIF の製膜はゼオライト膜と同様、種結晶を使用した二次成長法に依拠している。本稿では、ZIF-8 の形態制御を中心に水系合成法を概説し、ZIF 分離膜の最近の進展と膜分離技術の将来に向けての課題と好機について考察する。

キーワード：ゼオライト様イミダゾレート構造体、吸着誘起構造転移、膜分離、吸着速度、粒内拡散係数、表面抵抗

1. はじめに

金属イオンと有機架橋配位子を混合し、錯形成・重合を行うことによって、結晶性の金属錯体集積物が合成されている。このような材料群を金属有機構造体 (Metal Organic Framework: MOF) あるいは多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer: PCP) と呼んでいる。MOF/PCP は自己組織化型の多孔性材料としても大きな注目を集めており、活性炭やゼオライトをはるかに超える高比表面積を有する。結晶性であるため、そのナノ空間は高い規則性と均一性を担保する。また、有機架橋配位子の分子デザインと、金属との組み合わせによって、類をみないほど多彩な構造を設計できる。さらに、最大の特徴は配位結合や柔軟な部位をもつ架橋配位子に由来する構造の柔軟性「やわらかさ」にあり、活性炭やゼオライトなど既存の「かたい」多孔性材料とは一線を

画する。このような特徴を科学し、巧く工学することにより、先行の多孔性材料では成しえなかった新しい応用展開が拓かれつつある。MOF/PCP の研究は世界中で急速に展開されており、優に 100 を超える総説¹⁾があるので、その構造や機能、用途などを改めて紹介するまでもない。本稿では、より一層の簡便性・量的生産性を図るために筆者らが取り組んできた水系合成法の開発と結晶形態の制御を中心に解説し、そこから膜分離への展開における現状と課題を探ってみたい。

2. ゼオライト様イミダゾレート構造体

ユニークな特徴をもつ MOF/PCP においても、その水熱安定性は多くの産業用途に適応するためには避けられない課題である。配位結合性の MOF/PCP はゼオライトに比べて物理的・化学的安定性が低く、水に不安定なものが多い。そのような中で、ゼオライト様トポロジーを有するイミダゾレート構造体 (Zeolitic Imidazolate Framework: ZIF) は構造安定性が高いことで知られている^{2,3)}。ZIF は MOF/PCP のサブファミリーの一つであり、亜鉛 (あるいはコバルト) イオンとイミダゾール系の架橋配位子から構成される。脱プロトンしたイミダゾール類が金属

受理日：2015 年 12 月 29 日

〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

関西大学環境都市工学部 エネルギー・環境工学科

TEL/FAX: 06-6368-0851

*E-mail: shun_tnk@kansai-u.ac.jp

Copyright © 2016 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

イオンに配位してゼオライトのO-Si-O結合と同程度の角度をなすため、ゼオライトと類似した結晶構造を形成する。中でもSOD型トポロジを有するZIF-8は構造安定性が高く、その細孔径がガス吸着・分離に応用しやすいことから報告例が最も多い。その合成は、MOF/PCPと同様、有機配位子と金属イオン間の配位結合・錯形成を基本とするため、有機液相で固体析出させる手法が一般的である。硝酸亜鉛や塩化亜鉛などの亜鉛塩と2-メチルイミダゾール（Hmim）を*N,N*-ジメチルホルムアミドやメタノールなどの有機溶媒中でソルボサーマル反応させることにより、単結晶状のZIF-8粒子が得られる。しかし、有機溶媒の使用は、その揮発性、可燃性、毒性による安全上の問題や環境への悪影響のみならず、生成物の細孔内にバルキーな有機溶媒分子が残存することにより活性化に手間がかかることが問題となる。

3. ZIF-8の水系合成

MOF/PCPが先行のゼオライトに対して工業的優位性で肩を並べる影響力をもつためには、機能性材料として精密に構造設計する技術に加えて、環境・コスト面でも有望な製造技術を体系化することが重

要である。筆者らは、ZIF-8の架橋配位子であるHmimが比較的水によく溶解する（20℃における水への溶解度780 g/l）ことに着目し、ZIF-8の水系合成法を検討してきた^{4,5)}。

水系合成は至ってシンプルで、常温・常圧下で亜鉛塩とHmimの水溶液を混合する方法である。硝酸亜鉛を用いれば、ものの10秒で混合液は白濁し、20分のうちに亜鉛基準で90%を超える粒子収率が得られる。生成物は切頂菱形12面体（ $6 \times \{100\}$ 面と $12 \times \{110\}$ 面の計18面体）の晶癖（形態）を特徴とする（Fig. 1a）。水系合成で得られたZIF-8は従来の非水系で調製されるものと比べて同程度あるいはそれ以上の比表面積（BET比表面積 $\sim 1700 \text{ m}^2/\text{g}$ ）ならびにミクロ孔容積（ $\sim 0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$ ）を示し、清浄な界面を有していることがわかる。TGA測定からZIF-8は空气中で400 \sim 450℃まで安定であると見積もられ、熱分解による重量減少率（ZIF-8; Fw = 229.6, ZnO; Fw = 81.4）から生成物の組成上の純度は100%に近いことを確認することができる。

水系合成法では、亜鉛塩の種類や合成温度、Hmim/Zn比を調整すれば、生成する結晶の粒子径と晶癖（形態）を制御できる。例えば、合成温度を25℃から70℃に上げると、晶癖（形態）は切頂菱

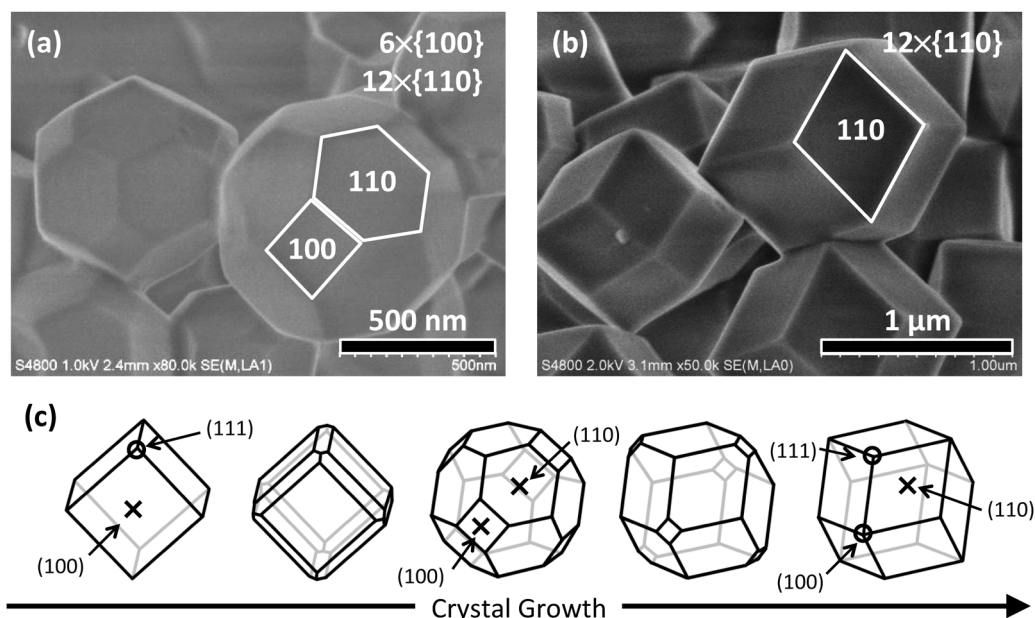


Fig. 1. FESEM images of ZIF-8 crystals prepared using zinc nitrate at 25℃ (a) and 70℃ (b). The Hmim/Zn molar ratio was 60. Schematic illustration of the crystal morphology evolution of ZIF-8 (c).

形12面体から菱形12面体に、粒子径は $0.73\ \mu\text{m}$ から $1.5\ \mu\text{m}$ に変化する (Fig. 1b)。有機液相でのZIF-8結晶の成長過程はCravillonらによって報告されている⁶⁾。ZIF-8の $\{100\}$ 面は最も表面エネルギーが高く、成長速度の速い結晶面である。 $\{100\}$ 面の露出は熱力学的に不安定であり、遅い結晶成長速度をもつ $\{110\}$ 面が結果として大きな面として現れる (Fig. 1c)。ZIF-8の最安定相は菱形12面体であるが、 25°C の水系合成では反応速度が速く、反応初期の核生成量が多くなるため、結晶成長を促す原料養分が不足することによって粒子径が小さく、かつ切頂菱形12面体で成長が終結したと考えられる。一方、生成した核の特定の面に吸着する物質 (界面活性剤やイオンなど) をキャッピング剤として添加することにより、その結晶面の成長速度を抑制することで晶癖 (形態) を制御することもできる。

水系合成法では有機溶媒の使用を大きく低減することができる一方、ZIF-8骨格のHmim/Zn化学量論比よりも過剰量のHmimを必要とすることがわかった。SOD型トポロジーのZIF-8の骨格はHmim/Zn=2で構成されるが、水系合成法では濃度依存性はあるがおおむねHmim/Zn ≥ 40 の条件がZIF-8の生成に必要なことになる。このことは錯体の安定度定数である程度説明できる。水系合成では金属-配位子と金属-水分子の配位競合のため、Hmim濃度が低いと亜鉛の水酸化物塩 (例えば、 $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ など) が副生成物 (不純物) として析出してしまふ。ZIF-8錯体の安定度定数 (K_{ZIF8}) は未知数であるが、反応系内の亜鉛錯体と配位子の物質収支 (eq. 1, 2) と電荷均衡 (eq. 3) を連立し、反応溶液のpHをフィッティングパラメーターとして実測pHに一致するように K_{ZIF8} を求めた。推算した K_{ZIF8} を用いることにより、反応系内の化学種の濃度分布を予測した。 K_{ZIF8} の推算は、eq. 2で示す通り $\text{Zn}(\text{mim})_2$ をZIF-8とし、 $\text{Zn}(\text{OH})_i^{2-i}$ ($i=0\sim 4$) あるいは $\text{Zn}(\text{mim})_2$ が生成するという簡潔な仮定によるものであるが、化学種の濃度分布、ZIF-8の生成範囲を実によく表現することができている (Fig. 2)。このように、MOF/PCPの生成条件は錯体の安定度定数のデータベースを拡充させることにより、容易に予測することができるだろう。

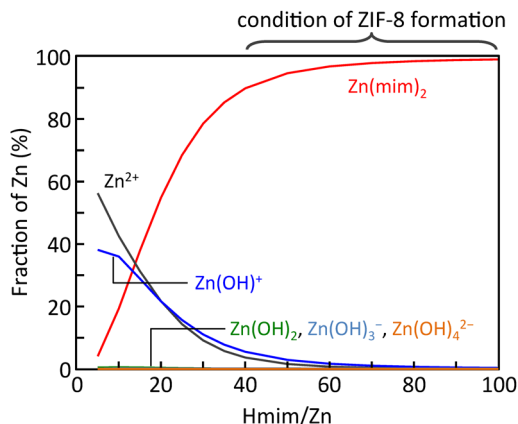


Fig. 2. Distribution diagram of zinc species in the synthesis solution under the assumption of $\log K_{\text{ZIF8}} = 13.4$.

物質収支

$$[\text{Hmim}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{mim}^+] + [\text{Hmim}] + [\text{mim}^-] + 2[\text{Zn}(\text{mim})_2] \quad \text{eq. 1}$$

$$[\text{Zn}]_{\text{total}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Zn}(\text{mim})_2] \quad \text{eq. 2}$$

電荷均衡

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{mim}^+] + 2[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{mim}^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + 2[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \quad \text{eq. 3}$$

4. 溶媒を用いないZIF-8の合成

MOF/PCPの生成プロセスは錯形成反応であるため、液相中での合成が一般通念である。筆者らは環境負荷の低減を目的とし、非水系で合成されてきたZIF-8をそれと同品質以上で水系合成できることを実証した。その一方で、水系合成では金属-水分子の配位結合のために、非水系に比べて過剰量のHmimの添加が必要であるという課題が提示された。そこで筆者らは、いっそのこと無溶媒でZIF-8を合成することを目論み、その手法としてメカノケミカル法に注目した。メカノケミカル合成は至ってシンプルで、常温・常圧下で酸化亜鉛とHmimの粉体混合物をボールミルで機械的に混合する方法であ

る⁷⁾。XRD, N₂吸着, TGA測定から, 転動ボールミルによる混合時間とともに非多孔性の酸化亜鉛が多孔性のZIF-8に結晶転換していく様子を確認することができる。転動式のボールミルは構造が簡単かつ安価で大規模な粉碎機へのスケールアップも容易であり, 微粉体の大量生産に適している。一方, ボールと原料の重力による混合のため, 反応に長時間を要する。遊星式のボールミルを用いれば, 反応容器の自転とターンテーブルの公転の組み合わせによる強い遠心力を利用することができ, 反応時間を短縮することができる。

本手法では, 溶媒が不要であり, 酸化亜鉛とHmimを化学量論比Hmim/Zn=2で機械的に混合するのみでZIF-8が生成する。また, 副生成物は水のみであり, 固液分離を必要としないため生成物のロスが少なく, 大量生産が可能であるため, 工業化にも適している。亜鉛源として溶媒に溶けにくい酸化亜鉛を出発原料として利用できることも本手法の大きな特徴であり, 溶媒に溶けにくい架橋配位子を用いることができる点で水系合成法における課題も克服できる。メカノケミカル処理は, 結晶性物質に衝撃・圧縮・摩砕などの機械的エネルギーを作用させ, 新生界面の形成とともに継ぎ手を失った表面原子・分子数を増大させることにより, 物質を活性化する方法であり, 非晶質化, 相転移, 他の物質との反応性, 吸着性の増大などの現象が現れる^{8,9)}。これまでも多孔性材料の合成にメカノケミカル法が利用されてきたが, 無機系材料のゼオライト合成に

おける前駆体原料の反応性を向上させるための前処理¹⁰⁾あるいはゼオライト結晶をナノ粒子化させるための粉碎手段¹¹⁾としての利用に限られている。いずれの場合もメカノケミカル処理後に, 水熱条件下でのゼオライトの結晶化プロセスが欠かせない。これに対して, ZIF-8合成におけるメカノケミカル処理は, 多孔性ナノ空間の直接的な形成経路を担っており, 非多孔性の酸化亜鉛 ($\rho_{\text{ZnO}} = 5.61 \text{ g/cm}^3$) から多孔性のZIF-8 ($\rho_{\text{ZIF-8}} = 0.95 \text{ g/cm}^3$) に低密度化(体積膨張)しながら結晶転換される点が非常に興味深い (Fig. 3)。

メカノケミカル法で得られるZIF-8の特徴の一つは, 3.で示した単結晶状のZIF-8に見られるような特定の結晶面をもたないところにあり, 一見アモルファス状の一次粒子が凝集した二次粒子として得られる (Fig. 4a)。XRD測定から, 反応後にも酸化亜鉛が残存していることが推察され, 生成物の熱分解による重量減少率から酸化亜鉛のZIF-8への転化率は80%程度と見積もられる。つまり, 20%の酸化亜鉛が生成物中に残存していることになるが, 未反応の酸化亜鉛を含む生成物の単位質量あたりの表面積 (BET比表面積 $\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$), 細孔容積 ($\sim 0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$) は従来の非水系で調製されるものと比べても遜色なく, 細孔特性という観点から生成したZIF-8の結晶性は高いと言える。

メカノケミカル法の特徴のもう一つは, 出発原料の酸化亜鉛の粒子径を変えることにより, コアシェル型の複合微粒子が得られるところにある (Fig.

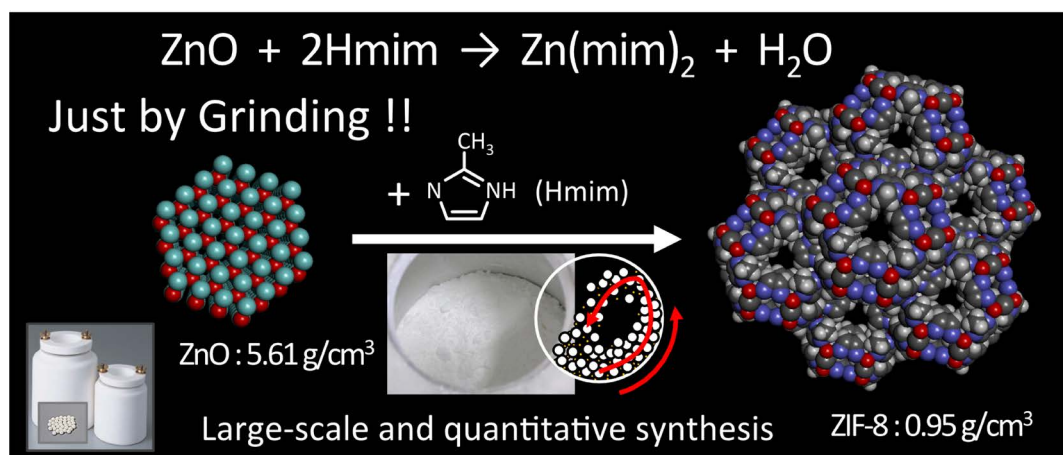


Fig. 3. Schematic illustration of mechanochemical dry conversion of ZnO to ZIF-8.

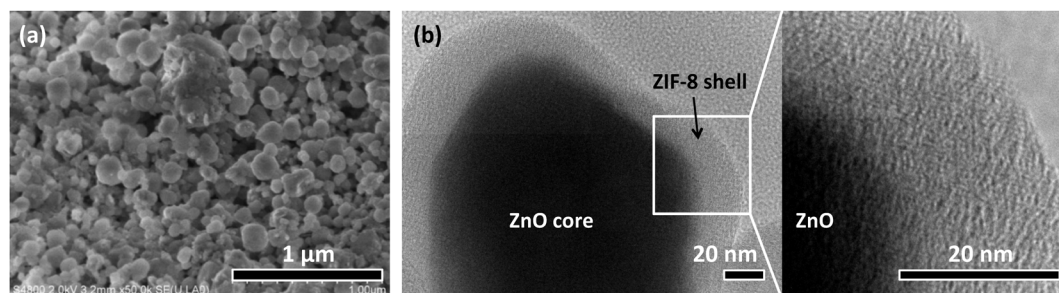


Fig. 4. FESEM image of the mechanochemical synthesized ZIF-8 prepared using nano-sized (ca. 20 nm) ZnO (a). TEM images of ZIF-8@ZnO core-shell particle prepared using large (ca. 400 nm) ZnO (b).

4b)。メカノケミカル法を利用したZIF合成は、Friščićらが先駆けて報告している¹²⁾。しかし、Friščićらはneatでの酸化亜鉛とイミダゾール系架橋配位子の反応は進行しないと結論しており、ZIF生成を促進させるためにイオン性物質や有機溶媒を添加するion-and liquid-assisted grinding (ILAG) 法を提案している。ではなぜ、筆者らの方法ではneatでの酸化亜鉛とHmimの反応が進行し、ZIF-8が生成したのか？その答えは、出発原料の酸化亜鉛の粒子径にある。平均一次粒子径が400 nm程度の酸化亜鉛を用いた場合、酸化亜鉛のZIF-8への転化率は15%程度に留まり、未反応の酸化亜鉛をコア部に多孔性のZIF-8をシェル部にもつユニークな複合微粒子が得られる。固相反応のメカノケミカル法では、酸化亜鉛の粒子径を減少させて反応界面積を増加させれば、neatでの酸化亜鉛とHmimの反応も進行し（平均一次粒子径20 nmの酸化亜鉛の転化率は80%）、ZIF-8によって粒子外表面が被覆されることで転換反応が抑制されるというわけである。酸化亜鉛の粒子径、機械的エネルギー、反応時間などを調整することにより、ZIF-8@ZnO型のコアシェル構造を制御できる。多孔性のZIFと金属酸化物を複合化した機能性触媒として期待できる。

5. 水系合成によるZIF-8の製膜

配位結合性のMOF/PCPは物理的・化学的安定性が低いものが多く、分離膜部材として要求される耐久性、製膜性などの基準を満たすMOF/PCPは限定される。CaroらがKnudsen拡散支配を超える性能を示すZIF-8膜を報告して以来、ZIFを利用した分離膜開発が活発化している¹³⁾。SODをはじめ、RHO, LTA, MER, ANA, BCT, DFT, GIS, GMEなどゼオライ

トと同様のトポロジーに加えて、ゼオライトでは報告例のない構造を合わせ、さらに異なる組成も含めてZIFの種類は100を超えるが、膜化された種類はその1割程度である。膜化が検討された報告例は、ZIF-7 (SOD; 細孔開口部 0.30 nm)¹⁴⁾、ZIF-8 (SOD; 0.34 nm)^{13,15)}、ZIF-22 (LTA; 0.30 nm)¹⁶⁾、ZIF-69 (GME; 0.44 nm)¹⁷⁾、ZIF-78 (GME; 0.38 nm)¹⁸⁾、ZIF-90 (SOD; 0.35 nm)¹⁹⁾、ZIF-93 (RHO; 0.36 nm)²⁰⁾、ZIF-95 (POZ; 0.37 nm)²¹⁾、ZIF-100 (MOZ; 0.34 nm)²²⁾ などであるが、その報告数の7割をZIF-8が占める。また、分離系は水素分離 (H_2/N_2 , H_2/CO_2 , H_2/CH_4 , $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$, $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$)、燃焼排ガスからの二酸化炭素回収 (CO_2/N_2)、天然ガス・バイオガス精製 (CO_2/CH_4)、オレフィン／パラフィン分離 ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$) を対象としている。報告数のうちおよそ5割を水素分離、およそ2割をガス精製が占めており、その後に二酸化炭素回収、オレフィン／パラフィン分離が続く。しかしながら、水素は他の分子に比べて小さく、拡散係数が大きいので、必ずしも水素分離系が膜性能を判定する指標に適しているわけではない。また、ずっと安価な高分子膜が商業利用されている中、新規参入のZIF, MOF/PCPは水素分離よりもオレフィン／パラフィン分離への展開が期待されている²³⁾。

ZIFはその構造、形態そのものがゼオライトと類似していることから、ZIF製膜の研究は先行のゼオライト膜合成に倣ったものが多い。また、他の無機膜と同様に膜の機械的強度を確保するために、多孔質アルミナなどを支持体として、その上に製膜されることが多い。一方、ゼオライト合成とは異なり、構造規定剤が不要であること、常温・常圧の温和な条件下で合成できることがZIFの製膜に活かされてい

る。また、ZIF 合成プロセスの特徴を活かして、ゼオライト膜合成にはないユニークな製膜手法 (contra-diffusion²⁴⁾ や electrochemical deposition²⁵⁾, layer-by-layer²⁶⁾ も報告されている。ここでは、水系合成による ZIF-8 の製膜に焦点を絞って解説する。

ゼオライトと ZIF はその構造と結晶性の形態の特徴を共有しているものの、その結合様式には共有結合と配位結合の大きな相違点がある。また、ゼオライト膜合成における結晶の溶解・再析出による膜成長を促すほどの過酷な条件 (酸・アルカリ性、高温高压) を ZIF 合成では必要としない。にもかかわらず、ZIF の製膜はゼオライト膜合成と同様、核となる種結晶を使用し、それを二次成長させて製膜する傾向にある。MOF/PCP の製膜手法として、種結晶を用いる代わりに支持体を 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) で表面修飾して in situ で核生成・膜成長させる方法^{19,21)} や MOF/PCP を構成する金属種を支持体として直接結晶層を形成させる方法²⁷⁾ がある。このような in situ 法は、APTES あるいは支持体の金属種がアンカーとして結晶/支持体間の接合性を担保する手段としても理にかなっている。しかしながら、水系合成法は反応溶液の反応性が極めて高いため、種結晶フリーな in situ 法において支持体上で不均一核生成を促し、膜成長させることは困難

とされてきた²⁸⁾。

そこで、筆者らは水系合成による ZIF-8 生成を in situ での製膜法に適用すべく、多孔質アルミナ支持体の修飾と ZIF-8 生成速度について検討した。イミダゾール基をもつシリル化剤 3-(2-imidazolin-1-yl) propyltriethoxysilane (IPTES) を用いて、多孔質アルミナ支持体を ZIF-8 粒子表面の末端構造に模することにより、支持体表面上に ZIF-8 を不均一核生成させ、優先的に膜成長させる条件を探索した (Fig. 5)^{29,30)}。硝酸亜鉛を用いた場合、水溶液媒中での ZIF-8 の生成速度は極めて速く、10 秒程度で製膜溶液は白濁する。透過率比が合成時間に依存せずほぼ一定であることから、膜の緻密化が進行していないことがわかる (Fig. 6)。一方、酢酸亜鉛を用いることにより、合成時間とともに透過率比が向上した。酢酸亜鉛はキレート構造を有する亜鉛源であり、酢酸イオンと Hmim との配位交換による反応速度の低下により、反応溶液バルク側での核生成の抑制と支持体上での優先的な結晶成長が促進され、緻密膜が形成したと考えられる。また、酢酸亜鉛を用いれば、亜鉛-水分子の配位競合も抑制され、水系合成における Hmim の過剰添加量を低減した条件においても良好な結晶性を有する ZIF-8 が生成することが確認された。Hmim/Zn 比が低く反応速度の遅い成長溶

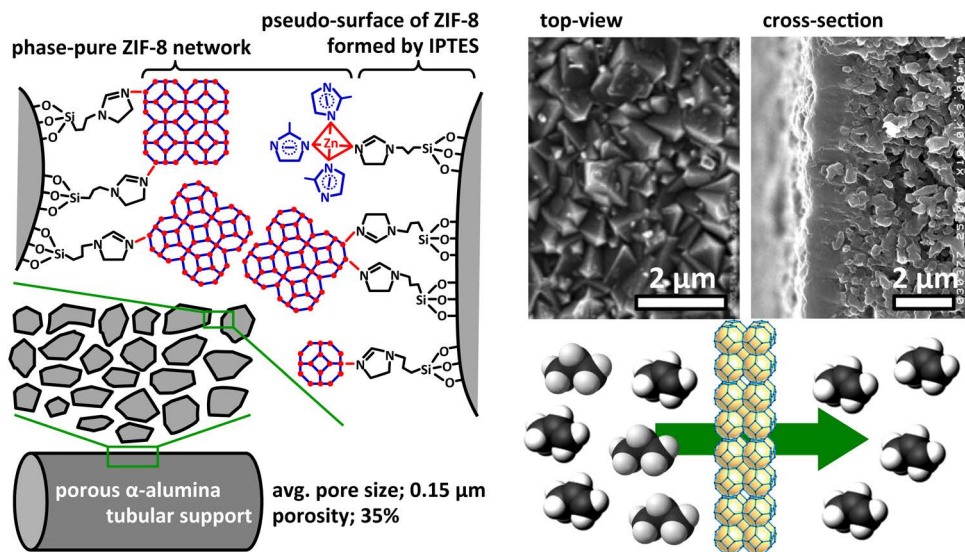


Fig. 5. Schematic illustration of the aqueous synthesis of α -alumina-supported polycrystalline ZIF-8 membranes using in situ growth based on support-surface activation approach. Top-view and cross-sectional FESEM images of ZIF-8 membranes using zinc acetate at the Hmim/Zn molar ratio of 30.

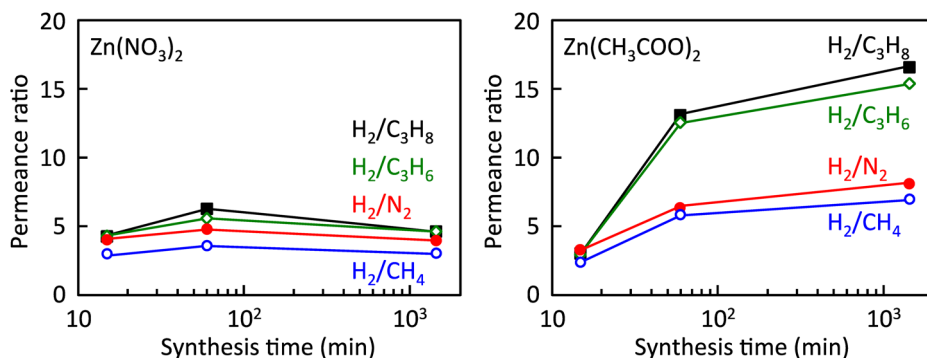


Fig. 6. Changes in permeance ratios with synthesis time. Single gas permeation measurements were carried out at 30°C under a pressure difference of 0.1 MPa. ZIF-8 membranes were prepared at the Hmim/Zn molar ratio of 40.

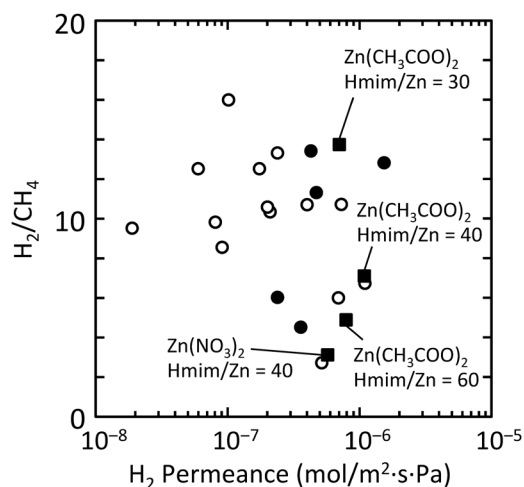


Fig. 7. H_2 permeance and H_2/CH_4 selectivity of our ZIF-8 membranes compared with the other ZIF-8 membranes reported in the literature. Open circle: membranes prepared in organic system, closed circle: membranes prepared in aqueous system.

液を用いるほど透過率比が向上した。Hmim/Zn比の膜厚依存性はないことから、製膜溶液の組成によって気体透過特性が異なることは、製膜速度の違いにより膜のミクロ構造が異なっていることを示唆している。種結晶フリーで水系合成により作製したZIF-8膜は、既報のZIF-8膜と同程度の H_2/CH_4 透過率比をもちながら（実験条件がそれぞれ異なるため、直接的な比較は困難であるものの）、比較的高い水素透過性を示すところに特徴がある（Fig. 7）。

6. ZIF-8の吸着挙動の不思議と分離膜の課題

3.および4.で紹介したように、筆者らはこれまで「水を溶媒とする反応晶析操作」や「無溶媒のメカノケミカル操作」でZIF-8の結晶品質（晶癖、粒子径分布、結晶多形、高次形態）を制御してきた。水系合成では、亜鉛塩の種類や合成温度、Hmim/Zn比を調整することにより、ZIF-8の粒子径を制御できる。MOF/PCPの応用を検討するための基礎的な測定として吸着測定が挙げられる。PFG-NMR³¹⁾やIR Microscopy³²⁾を用いれば、結晶内のゲスト分子の拡散性を測定・解析することができる。近年の測定技術の向上により、小さな結晶であっても測定・解析が可能となってきているが、それでも数十～数百 μm 程度の大きさをもつ単結晶が必要であり、吸着挙動に対する粒子径の依存性に関する研究例は未だ少ない。しかし、粒子径や形態の依存性を把握することは、吸着や膜分離への展開を検討する上で重要な課題である。ここでは筆者らが検討してきた N_2 、Arおよび*n*-butanolの吸着における粒子径の依存性について解説し³³⁾、分離膜の作製指針と今後の課題について整理する。

亜鉛源、Hmim/Zn比、溶媒、添加物などの合成条件を変化させ、ZIF-8の平均粒子径を0.060から88 μm まで制御した。比表面積と細孔容積は粒子径に依存しないことが確認された。また、XRD、Raman、XPS測定から評価する限りでは、構造および化学的性質にも粒子径の依存性は認められなかった。一方、XPS測定によるZIF-8粒子（化学量論は $C_8H_{10}N_4Zn$ ）の最表面近傍の組成分析から、末端には水酸基や水酸基に大気中の二酸化炭素が反応した

カルボネート基が存在することが示唆された (Fig. 8)。N₂およびAr吸着等温線において、それぞれ相対圧0.005~0.02および0.3~0.6付近にステップ状の吸着量増加が確認された (Fig. 9にAr吸着等温線をログスケールおよびリニアスケールで示す)。また、そのステップ状の吸着量増加は粒子の微細化とともに高压側にシフトしていることがわかる。MOF/PCPはゲスト分子の吸着に誘起されて、架橋配位子を回転させ構造を柔軟に変化させるゲートオープニング機能を有することが知られている。架橋配位子

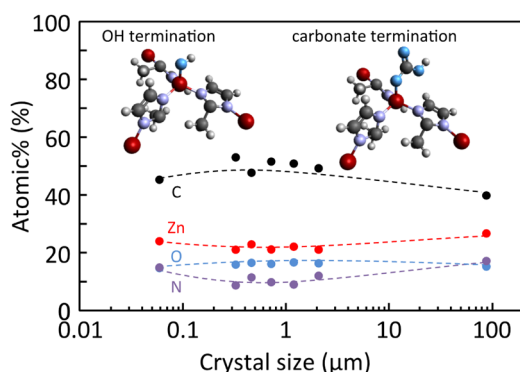


Fig. 8. Crystal size dependence of near-surface composition (measured by XPS). Inset shows likely ZIF-8 terminations.

が回転し、ケージ状のナノ空間へのゲートが閉じた状態から開いた状態へ変化するにはある閾圧力 (ゲート圧) が必要であり、このゲート圧はゲスト分子の種類および架橋配位子の種類によって異なる。ZIF-8のN₂およびAr吸着に見られるステップ吸着挙動は、low-loading (LL) 構造からhigh-loading (HL) 構造への吸着誘起構造転移によるものであると理解されている³⁴⁾。ログスケールで示した吸着等温線から、LLならびにHL構造におけるArの吸着量には粒子径依存性は認められず (0.060 μmの粒子には粒子間隙による毛管凝縮が観察されるものの)、0.060から88 μmまで粒子径制御したZIF-8粒子はどれも良好な細孔構造、結晶性をもつことがわかる。粒子の微細化による構造転移圧の高压化を示す結果は、ZIF-8の粒子径により細孔空間機能を制御できることを示唆する。LL-HLの構造転移圧力を構造転移の難易とし、構造を「かたい」、「やわらかい」と仮に表現するならば、ZIF-8の粒子径を制御することにより、構造の「かたさ」、「やわらかさ」を微調整できるということになる。[Cu₂(dicarboxylate)₂(amine)]_nによるメタノール吸着においても同様に、粒子径を小さくすることにより吸着圧が高压側へシフトすることが報告されており、粒子の微細化により構造柔軟性が喪失すると考察されてい

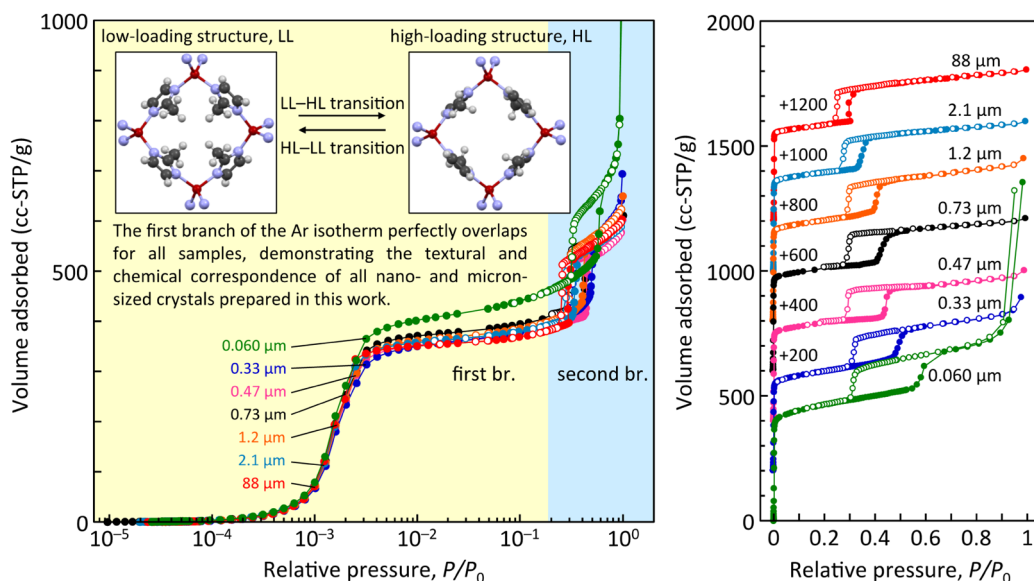


Fig. 9. Adsorption isotherms of Ar in the crystal-size-engineered ZIF-8 at 87 K, indicated by semi-logarithmic (left) and linear scale (right). Insets show the image of part of 4-ring window in the low-loading and high-loading structures of ZIF-8.

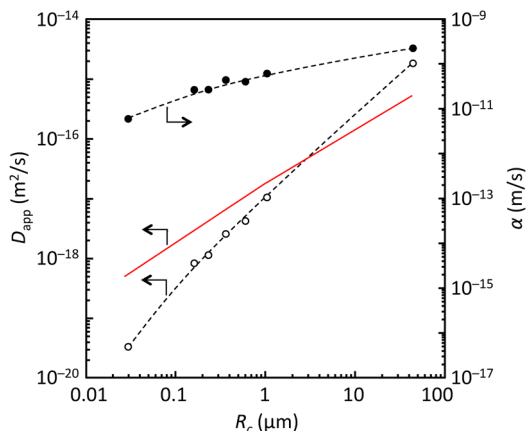


Fig. 10. Apparent diffusivities D_{app} (open circles) and surface permeabilities α (closed circles) obtained by fitting single-resistance models on the experimental uptake curves of *n*-butanol in the crystal-size-engineered ZIF-8. The full line represents the estimated tendency of the apparent diffusivity with the crystal size (eq. 6), with the intracrystalline (pore network) diffusivity assumed to be equal to the highest observed apparent diffusivity ($D = 1.76 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$) and the surface permeability being the average of the apparent surface permeabilities ($\alpha = 9.12 \times 10^{-11} \text{ m/s}$).

る³⁵⁾。ZIF-8の細孔開口部は0.34 nmであるが、0.76 nmの1,2,4-trimethylbenzeneまでも吸着されることが知られており³⁶⁾、構造柔軟性があるがゆえにシャープな分子ふるい分画範囲の欠如が認められる。ZIF-8の構造柔軟性が粒子径によって変化するならば、粒子径の制御による分子ふるい効果の調節が期待できる。

一方、ZIF-8による*n*-butanol吸着には、 $[\text{Cu}_2(\text{dicarboxylate})_2(\text{amine})]_n$ によるメタノール吸着に見られるゲート圧の粒子径依存性は確認されなかった。ZIF-8の粒子径の減少とともに吸着速度が速くなるのは妥当な結果であるが、微細化ほどに吸着速度は大きくなり、粒内拡散機構 (eq. 4) から外れることが確認され、表面バリア層 (eq. 5) の物質移動抵抗の存在が示唆された。また、ZIF-8の微細化による表面抵抗の寄与の増大に加え、粒子径が小さくなるとともに表面透過係数そのものが減少することが示唆された (Fig. 10)。粒内拡散と表面抵抗の相対的な寄与度と表面透過係数の粒子径依存の両方が吸着速度を支配していると考えられる (eq. 6)。吸着

平衡と吸着速度を同じ土俵で議論することは危険であり、より詳細な検討を進める必要があるが、吸着速度の粒子径依存性の一因として粒子径で変化する構造柔軟性の影響が考えられる。粒子径によって吸着特性が変化することは、多結晶膜の結晶粒の精密制御により分離性能の調整が可能であることを意味している。もちろん、多結晶膜において粒子径を変化させるということは、粒界の面積、構造の変化も付随することになり、それぞれの影響を抽出して議論することは難しいわけであるが。

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{R^2}\right) \quad \text{eq. 4}$$

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 1 - \exp\left(-\alpha \frac{3}{R} t\right) \quad \text{eq. 5}$$

$$\frac{1}{D_{app}} = \frac{1}{D} + \frac{5}{\alpha R_c} \quad \text{eq. 6}$$

ゼオライト膜と同様の多結晶膜の開発と並行して、MOF/PCPと高分子材料を複合化したMixed Matrix Membrane (MMM)の研究³⁷⁾も活発化しており、より一層無機と有機の境界領域に踏み込んだ研究分野として発展しつつある。設計自由度の高さと構造柔軟性という魅力をもつMOF/PCPに期待されるところは多いが、分子ふるい機構による吸着・膜分離において「構造柔軟性」は果たして利点となりうるのかどうか、現時点で結論を出すのは難しい。構造の膨張・収縮や細孔開口部の配位子の運動による細孔径の変化のために天然ガス重質分を吸着する一方、脱離させにくいという課題や、既報の測定条件の～3 bar程度の膜間差圧による分離性能が実プロセスの高圧条件でも担保されるのかという課題など検討事項は多い。また、原料ガスに同伴しうる炭酸ガスや硫化水素など水溶性の腐食性成分、酸性ガス成分はたとえ微量であるとしてもMOF/PCPの劣化を招く恐れがあり、長期運用での膜の耐久性試験は今後の検討課題である。さらに、脱水縮合しうる表面末端水酸基をもつゼオライトに比べて、架橋配位子を表面末端とするMOF/PCPの結晶粒界の緻密化はより高い課題意識で取り組むべきだろう。

7. おわりに

本稿では、より一層の簡便性・量的生産性を図るために筆者らが取り組んできた「水系合成法」およ

び「メカノケミカル法」による ZIF-8 の結晶品質（晶癖、粒子径分布、結晶多形、高次形態）の制御を中心に紹介し、膜形成への展開を解説した。多結晶型の分離膜を主に紹介したが、MOF/PCP と高分子を複合化した MMM の研究開発も盛んであり、無機と有機の境界領域にまたがって研究領域が急速に拡大・深化している。MOF/PCP が多孔性材料として見出されて 20 年近くになるが、工業的応用を見据えて、精密な構造設計に加えて、長期安定性・耐久性に関する知見ならびに環境・コスト面でも有望な製造技術の体系化が今後ますます重要になる。また、MOF/PCP が先行のゼオライトなど既存の多孔性材料に対して工業的優位性で肩を並べる影響力をもつためには、MOF/PCP の特徴を活かした独自の用途分野を展開していくことが望まれる。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 25790019、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業、（公財）関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、平成 26 年度関西大学在外研究による成果を含みます。在外研究を快く承諾して頂いた Vrije Universiteit Brussel の Joeri F. M. Denayer 教授に深謝いたします。本研究は、来田康司博士（現：RITE 研究員）をはじめとする本学学生ならびに多くの共同研究者によって遂行されました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423**, 705–714 (2003); S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334–2375 (2004); G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 191–214 (2008); J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477–1504 (2009); M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, H. K. Jeong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2179–2199 (2012); S. L. Qiu, M. Xue, G. S. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 6116–6140 (2014).
- K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. D. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 10186–10191 (2006).
- J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15834–15842 (2009).
- S. Tanaka, K. Kida, M. Okita, Y. Ito, Y. Miyake, *Chem. Lett.*, **41**, 1337–1339 (2012).
- K. Kida, M. Okita, K. Fujita, S. Tanaka, Y. Miyake, *CrystEngComm*, **15**, 1794–1801 (2013).
- J. Cravillon, C. A. Schröder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, M. Wiebcke, *CrystEngComm*, **14**, 492–498 (2012).
- S. Tanaka, K. Kida, T. Nagaoka, T. Ota, Y. Miyake, *Chem. Commun.*, **49**, 7884–7886 (2013).
- 齋藤文良, 粉碎, **39**, 24–38 (1995); **51**, 24–29 (2008).
- S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddelli, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 413–447 (2012).
- K. Yamamoto, S. E. B. Garcia, F. Saito, A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **35**, 570–571 (2006).
- T. Wakihara, J. Tatami, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, 206–213 (2013).
- P. J. Beldon, L. Fábán, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9640–9643 (2010); M. J. Cliffe, C. Mottillo, R. S. Stein, D.-K. Bučarb, T. Friščić, *Chem. Sci.*, **3**, 2495–2500 (2012).
- H. Bux, F. Y. Liang, Y. S. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16000–16001 (2009).
- Y. Li, F. Liang, H. Bux, W. Yang, J. Caro, *J. Membr. Sci.*, **354**, 48–54 (2010); T. Li, Y. Pan, K.-V. Peinemann, Z. Lai, *J. Membr. Sci.*, **425–426**, 235–242 (2013).
- H. Bux, C. Chmelik, R. Krishna, J. Caro, *J. Membr. Sci.*, **369**, 284–289 (2011); M. Askari, T. S. Chung, *J. Membr. Sci.*, **444**, 173–183 (2013); A. J. Brown, N. A. Brunelli, K. Eum, F. Rashidi, J. R. Johnson, W. J. Koros, C. W. Jones, S. Nair, *Science*, **345**, 72–75 (2014); H. T. Kwon, H.-K. Jeong, *Chem. Eng. Sci.*, **124**, 20–26 (2015).
- A. Huang, H. Bux, F. Steinbach, J. Caro, *Angew. Chem.*, **122**, 5078–5081 (2010).
- Y. Liu, E. Hu, E. A. Khan, Z. Lai, *J. Membr. Sci.*, **353**, 36–40 (2010).
- X. Dong, K. Huang, S. Liu, R. Ren, W. Jin, Y. S. Lin, *J. Mater. Chem.*, **22**, 19222–19227 (2012).
- A. Huang, N. Wang, C. Kong, J. Caro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 10551–10555 (2012); A. Huang, W. Dou, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15562–15564 (2010).
- F. Cacho-Bailo, G. Caro, M. Etxeberria-Benavides, O. Karvan, C. Tellez, J. Coronas, *Chem. Commun.*, **51**, 11283–11285 (2015).
- A. Huang, Y. Chen, N. Wang, Z. Hu, J. Jiang, J. Caro, *Chem. Commun.*, **48**, 10981–10983 (2012).
- N. Y. Wang, Y. Liu, Z. W. Qiao, L. Diestel, J. Zhou, A. S. Huang, J. Caro, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 4722–4728 (2015).
- C. Zhang, W. J. Koros, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3841–3849 (2015).
- J. Yao, D. Dong, D. Li, L. He, G. Xu, H. Wang, *Chem. Commun.*, **47**, 2559–2561 (2011); N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, T. Yamaguchi, *J. Membr. Sci.*, **450**, 215–223 (2014).
- A. M. Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, J. Gascon, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 3489–3498 (2012).
- G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7832–7833 (2010).
- H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt, S. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**,

- 1646–1647 (2009); Y. Hu, X. Dong, J. Nan, W. Jin, X. Ren, N. Xu, Y. M. Lee, *Chem. Commun.*, **47**, 737–739 (2011); Z. Kang, M. Xue, L. Fan, J. Ding, L. Guo, L. Gao, S. Qiu, *Chem. Commun.*, **49**, 10569–10571 (2013).
- 28) Y. C. Pan, Z. P. Lai, *Chem. Commun.*, **47**, 10275–10277 (2011); Y. C. Pan, T. Li, G. Lestari, Z. P. Lai, *J. Membr. Sci.*, **390–391**, 93–98 (2012); Y. C. Pan, B. Wang, Z. P. Lai, *J. Membr. Sci.*, **421–422**, 292–298 (2012).
- 29) K. Kida, K. Fujita, T. Shimada, S. Tanaka, Y. Miyake, *Dalton Trans.*, **42**, 11128–11135 (2013).
- 30) S. Tanaka, T. Shimada, K. Fujita, Y. Miyake, K. Kida, K. Yogo, J. F. M. Denayer, M. Sugita, T. Takewaki, *J. Membr. Sci.*, **472**, 29–38 (2014).
- 31) A. K. Pusch, T. Splith, L. Moschkowitz, S. Karmakar, R. Biniwale, M. Sant, G. B. Suffritti, P. Demontis, J. Cravillon, E. Pantatosaki, F. Stallmach, *Adsorption*, **18**, 359–366 (2012).
- 32) H. Bux, C. Chmelik, J. M. van Baten, R. Krishna, J. Caro, *Adv. Mater.*, **22**, 4741–4743 (2010).
- 33) S. Tanaka, K. Fujita, Y. Miyake, M. Miyamoto, Y. Hasegawa, T. Makino, S. Van der Perre, J. C. S. Remi, T. Van Assche, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 28430–28439 (2015).
- 34) D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons, T. Dören, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8900–8902 (2011); C. O. Ania, E. García-Pérez, M. Haro, J. J. Gutiérrez-Sevillano, T. Valdeś-Solis, J. B. Parra, S. Calero, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1159–1164 (2012); L. Zhang, Z. Hu, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 3722–3728 (2013); H. Tanaka, S. Ohsaki, S. Hiraide, D. Yamamoto, S. Watanabe, M. T. Miyahara, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 8445–8454 (2014).
- 35) Y. Sakata, S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Takashima, H. Uehara, N. Louvain, M. Meilikhov, T. Tsuruoka, S. Isoda, W. Kosaka, O. Sakata, S. Kitagawa, *Science*, **339**, 193–196 (2013).
- 36) K. Zhang, R. P. Lively, C. Zhang, R. R. Chance, W. J. Koros, D. S. Sholl, S. Nair, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3618–3622 (2013).
- 37) M. J. C. Ordóñez, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, I. H. Musselman, *J. Membr. Sci.*, **361**, 28–37 (2010); T. H. Bae, J. S. Lee, W. L. Qiu, W. J. Koros, C. W. Jones, S. Nair, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9863–9866 (2010); J. Gascon, F. Kapteijn, B. Zornoza, V. Sebastian, C. Casado, J. Coronas, *Chem. Mater.*, **24**, 2829–2844 (2012); B. Seoane, J. Coronas, I. Gascon, M. E. Benavides, O. Karvan, J. Caro, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 2421–2454 (2015).

Aqueous Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 MOF —For the Development of Membrane Separation—

Shunsuke Tanaka

Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering, Kansai University

Zeolitic imidazolate framework (ZIF), a subfamily of crystalline porous metal organic framework (MOF), has received attention for adsorption/membrane separation applications due to their zeolite-like permanent porosity and tunable uniformly-sized micropores. Although aqueous room temperature synthesis has apparently opened up environmental friendly and efficient ways to synthesize ZIF, it poses challenges for membrane preparation including unavoidable homogeneous nucleation. Many ZIF membranes prepared in an aqueous system are based on conventional secondary seeded growth techniques for zeolite membranes in spite of well-recognizing that the coordination chemistry of ZIF is fundamentally different from the covalent chemistry of zeolites. This review provides an overview of the aqueous synthesis of ZIF-8 with emphasis on the morphology control and discusses recent progress in ZIF membranes and the challenges and opportunities for future membrane separation technology.

Key words: zeolitic imidazolate framework, adsorption-induced structural transition, membrane separation, adsorption rate, intracrystalline diffusivity, surface resistance

《 解 説 》

ゼオライトベータを固体触媒に用いた糖類の変換

大友亮一*・横井俊之**

*** 東京工業大学 資源化学研究所

新たな炭素源として注目されているバイオマスを有用化学品に変換する化学プロセスの研究開発がさかんに行われている。そこでは、植物バイオマスの主成分である炭水化物を有効に利用することが重要である。我々は、*BEA型ゼオライトがグルコースなど単糖類をフルフラール類へ効率的に変換する良い触媒となることを見出している。ここでは、有機構造規定剤を用いずに合成した高AI組成のゼオライトベータを中心に、ゼオライトベータを固体酸触媒に用いた糖類の化学的変換について最近の研究成果を解説する。

キーワード：バイオマス、ゼオライトベータ、グルコース、フルフラール、ルイス酸点

1. はじめに

バイオマスが新たな炭素源として注目されている。特に、植物由来バイオマスは、その誘導体の焼却によって排出されたCO₂が光合成によって新たなバイオマスに変換される、再生可能資源である。再生可能な植物バイオマスは、その約75%が炭水化物であるといわれ、その他リグニンや油脂などによって構成される。炭水化物はグルコースを単量体とするセルロースなどの糖類である。バイオマスは原油に比べると成分が限定されていて、糖類を“プラットフォーム”となる中間体に変換し、その後にモノマーなど目的生成物へと変換するプロセスが必要となる。糖類を変換する方法として発酵法があり、現行のバイオマスを利用したプロセスのほとんどがこの方法を用いている。ここで紹介するのは、ゼオライトを固体触媒として用いた化学的手法である。この方法では、発酵法と比べて幅広い反応条件で使用できる、適切な条件・触媒を用いればさまざま

な物質へ変換できる利点がある。一方で、発酵法に比べて一般的に選択性が低いといった問題もあり、触媒成分の細かなチューニングが求められる。以下では、最近当研究グループで取り組んでいる、ゼオライトベータを固体酸触媒として用いた糖類の変換方法について紹介する¹⁻³⁾。

2. *BEA型ゼオライトを用いたグルコースの異性化

フルクトースは甘味料などとして工業的、特に食品製造業において広く利用されている。その天然存在量はグルコースに比べると少ないため、グルコースの異性化によってフルクトースを生成し(図1a)、これらふたつの糖類の混合物を甘味料として用いる方法がある⁴⁾。また、バイオマス変換においてもフルクトースは重要な出発原料であり、やはりグルコースの異性化によって生成されることが望ましい。その異性化においては、触媒が必須であり、異性化酵素や塩基、ルイス酸がその例として挙げられる。食品製造業において実施される異性化では、従来、異性化酵素が用いられてきた。この方法では反応が高選択的に進行するが、反応条件(温度、濃度、添加物)が限定され、反応速度が小さいといった問題があり、より反応速度の大きい化学的手法の開発が望まれてきた。

Davisらは、Sn含有*BEA型ゼオライト(以下、

受理日：2016年1月7日

*** 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259

東京工業大学 資源化学研究所

*E-mail: otomo.r.aa@m.titech.ac.jp

**E-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

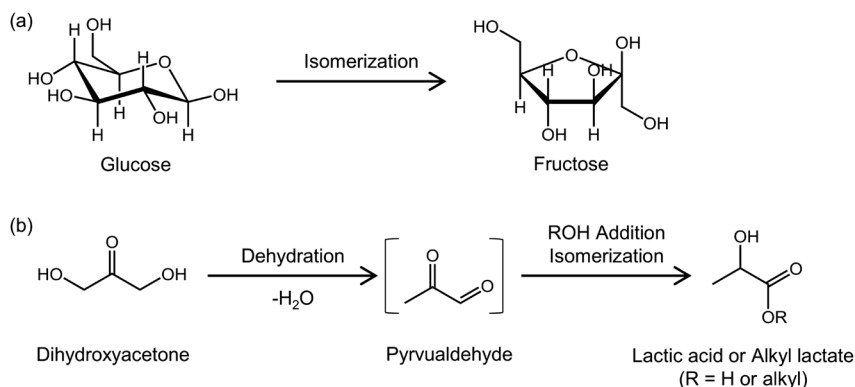


図1 ヒドリド移行を含むバイオマス変換反応の例

(a) グルコースの異性化, (b) ジヒドロキシアセトンからの乳酸（エステル）合成

Sn-Beta) がグルコースの異性化を促進すると報告した⁵⁾。骨格内に含まれる Sn 原子がルイス酸点としてはたらし、分子内ヒドリド移行によって異性化が進行する。Sn-Beta 骨格内の Sn 原子がヒドリド移行を促進する作用は他の反応にも応用されている。例えば、ジヒドロキシアセトンからピルブアルデヒドを経由して、乳酸または乳酸エステルを合成する逐次反応（図 1b）を促進する⁶⁾。

ゼオライトベータ（以下、Beta）は*BEA 型アルミノケイ酸塩ゼオライトであり、プレnstetド酸性を示すと予想されるが、一部の骨格内アルミニウム原子の状態が変化してルイス酸性も示すことがある。このようなルイス酸点は分子間ヒドリド移行反応である Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 還元を促進することが知られている⁷⁾。そこで、我々は Beta 中のルイス酸点にもグルコースの異性化を促進する作用があるか調べた¹⁾。グルコース水溶液中に Beta の粉末を加え、170℃に加熱して所定時間で反応を行った。反応初期にはフルクトースが約 70% の選択率で生成し、Beta 中のアルミニウム原子が形成するルイス酸点にもグルコースの異性化を促進する作用があることが確かめられた（図 2）。反応時間を延長すると、グルコース転化率は増加し、同時にフルクトース選択率の減少、5-ヒドロキシメチルフurfural (HMF) 選択率の増加が見られた。HMF はフルクトースを中間体とする逐次反応機構によって生成していると考えられる。

反応機構を調べるために、2 番炭素と結合した水素原子を重水素で置換したグルコースを用いて反応

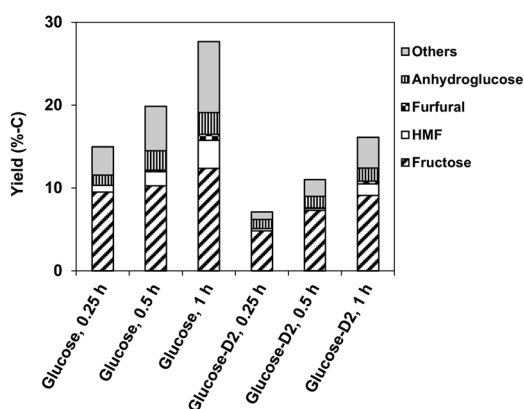


図2 Betaを用いたグルコースの異性化

を行ったところ、生成したフルクトース中の 1 番炭素は必ず重水素と結合していた。したがって、水溶媒などから水素原子の混入が起こらない分子内ヒドリド移行メカニズムによって異性化が進行することが明らかとなった（図 3）。このメカニズムは、従来知られていた化学触媒である塩基を用いたときに見られる、プロトン引き抜き型のメカニズムとは異なる。速度論的解析から異性化反応はグルコース濃度に対して一次であり、グルコースおよびその重水素標識体それぞれの速度定数は 0.22, 0.10 h⁻¹ となり、顕著な速度論的同位体効果が見られた。これらの結果から、Beta 中のルイス酸点もグルコースの異性化を促進し、異性化においてはグルコース中 2 番炭素と結合していた水素原子が 1 番炭素上に移動する分子内ヒドリド移行によって進行すると考えられる。

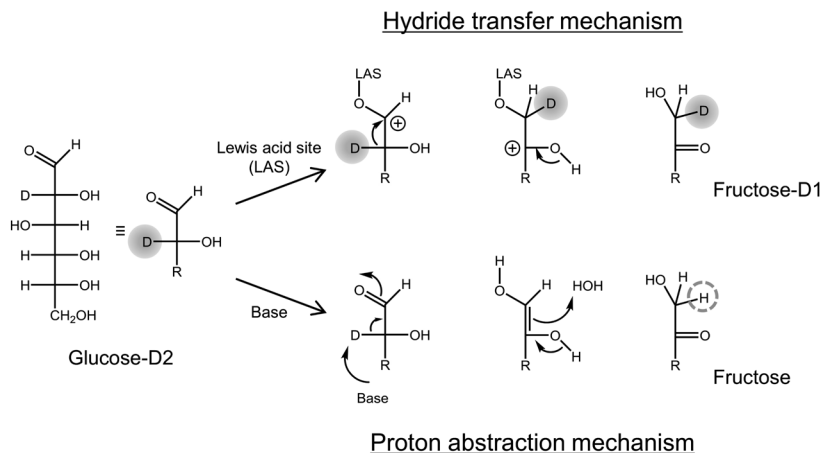


図3 グルコース→フルクトースの異性化メカニズム

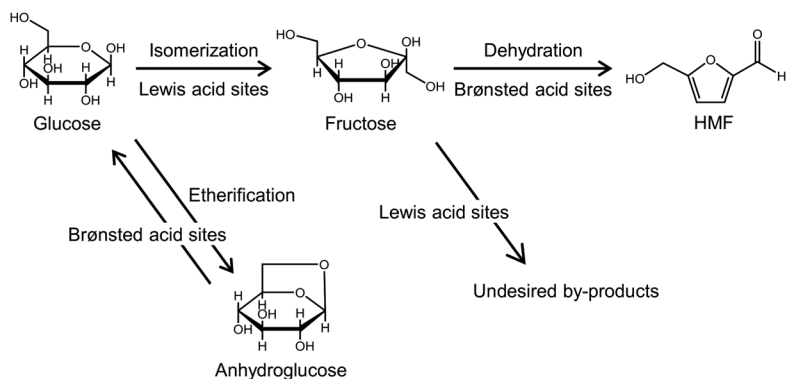


図4 グルコースを出発原料にしたHMFの合成ルート

3. 二種類の酸点を有したゼオライトベータによるHMFのワンポット合成

フルクトースから3分子の脱水が起きるとHMFが生成する。HMFはフラン環の2,5番の炭素上にそれぞれホルミル基、ヒドロキシメチル基を有した二官能性フラン化合物である。HMFはフランジカルボン酸やジメチルフランなど有用なフラン化合物をバイオマスから合成する際の間体として期待されている物質である。フルクトースの脱水や、グルコースを原料とするHMF合成に関して多数の研究例があり、さまざまな触媒や反応条件が検討されている⁸⁻¹⁰⁾。ゼオライトを触媒として用いた例では、塩酸水溶液中にSn-Betaとグルコースを加え、Sn-Beta上でグルコースをフルクトースへと異性化し、生成したフルクトースの脱水を塩酸によって促進するワンポット合成法によって、50%程度の収率が達

成されている¹⁰⁾。その他にも、異性化と脱水それぞれの反応に適した触媒を組み合わせる方法が提案されている。我々は、Betaがグルコースの異性化を促進するルイス酸点と、元来ブレンステッド酸点を有していることに注目し、Betaゼオライトを単一触媒成分として用いてグルコースからHMFをワンポットで合成することを目指した(図4)。このとき、バルク内Al量が酸性質と触媒特性に与える影響について詳細に検討した。

Betaは、一般的に有機構造規定剤(OSDA)を用いた水熱合成によってSi/Al=15-25のサンプル(Beta(TEA))が得られる。Al量の多いサンプルを調製するにあたって、OSDAを用いずに合成するOSDA-free Beta(以下、Beta(OF))に注目した。Beta(TEA)とBeta(OF)は既報に従って合成し、アンモニウム体にイオン交換した後に、500℃で焼成

表1 Beta(OF) およびBeta(TEA) の組成, 酸性質

Sample	Si/Al ratio (—)	Acid sites (mmol/g)		B/L ratio ^a (—)	S_{BET} ^b (m ² /g)	V_{micro} ^c (ml/g)
		Brønsted	Lewis			
Beta(OF)-Cal450	5.5	0.61	0.21	2.9	607	0.24
Beta(OF)-Cal500	5.5	0.71	0.2	3.6	603	0.24
Beta(OF)-Cal550	5.5	0.62	0.22	2.9	606	0.23
Beta(OF)-Cal600	5.5	0.31	0.24	1.3	591	0.23
Beta(OF)-Cal700	5.5	0.2	0.19	1.1	575	0.22
Beta(TEA)-Cal500	15	0.25	0.13	1.9	632	0.24

^a The ratio of the number of Brønsted acid sites to Lewis acid sites.^b BET surface area.^c Micropore volume calculated by the t-plot method.

した^{11,12)}。また, Beta(OF) に関しては450–700℃の範囲で他の温度においても焼成した。これらのサンプルはそれぞれBeta(TEA)-Cal500, Beta(OF)-Cal x と表記する (x は焼成温度)。ICP元素分析から算出したBeta(OF), Beta(TEA) のSi/Al比はそれぞれ5.5, 15であり, Beta(OF) のAl量はBeta(TEA)と比べて著しく多かった(表1)。ピリジンをプローブ分子に用いたIR測定から算出したBeta(OF)-Cal500のブレンステッド, ルイス酸点量はそれぞれ0.71, 0.20 mmol/gであった。これらは, Beta(TEA)-Cal500の各酸点量0.25, 0.13 mmol/gと比べて大きく, 高Alな組成に由来する。Beta(OF)-Cal600では, Beta(OF)-Cal500と比べてブレンステッド酸点数が大きく減少していたが, これは高温焼成中に骨格内Al原子の状態が変化したためであると考えられる。Beta(OF)-Cal700のブレンステッド酸点数はさらに減少した。一方, ルイス酸点数は焼成温度の増加による大きな変化は見られなかった。高温で焼成したときに生じるAl種はルイス酸性を示さないと考えられる。

これらの触媒を用いて, グルコースを原料にHMF合成の反応を実施した(表2)。反応時間3hにおいては, Beta(OF) シリーズはいずれも80%以上のグルコース転化率を示したのに対し, Beta(TEA)-Cal500を用いたときには転化率57%であった。グルコースの異性化を促進するルイス酸点の数が少なかったことが原因として考えられる。Beta(OF)-Cal500はHMF選択率65%を示したのに対して, Beta(OF)-Cal600, -Cal700ではそれぞれ55, 45%であった。この原因として二つ考えられる。(1) ブレンステッド酸点数が少ないためにフルクトースの

表2 Beta(OF) およびBeta(TEA) を用いたグルコースからのHMF合成

Catalyst	Conversion ^a (%)	Selectivity (%)	
		Fructose	HMF
Beta(OF)-Cal450	81	4	65
Beta(OF)-Cal500	86	3	66
Beta(OF)-Cal550	88	4	67
Beta(OF)-Cal600	86	12	55
Beta(OF)-Cal700	80	15	45
Beta(TEA)-Cal500	57	4	36

^a Conversion of glucose.

脱水反応が遅く, フルクトースのまま残ってしまうこと, (2) ルイス酸点はグルコースの異性化を促進する活性点であるが, 同時にフルクトースの副反応も促進してしまうこと, である。ブレンステッド酸点数の少ない触媒では異性化によって生成したフルクトースの脱水が遅く, 脱水に伴発する副反応によってフルクトースが消費され, HMF選択率が低下した。フルクトースを原料にしてHMF合成を行うと, ブレンステッド酸点数とルイス酸点数の比(B/L比)とHMF選択率の間には, 正の相関がみられた(図5)。これらの結果から, 豊富なブレンステッド酸点と十分なルイス酸点の両立が必要とされるが, Beta(OF) ではその高Alな組成によって, これらの酸点分布が実現されて優れた反応成績を達成した。Beta(OF)-Cal500を用いると, HMF収率は最大で73%になり, この結果は混合触媒を用いた例と比較しても高い収率である。

Beta(OF) は高温水中の条件でも安定であり, Beta(OF)-Cal500は反応使用後にエタノールと水ですすぐと, 再利用可能である。結晶性セルロースは

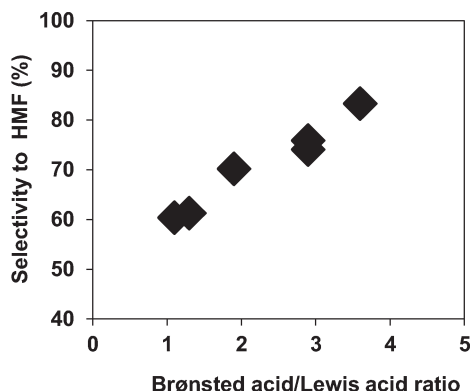


図5 フルクトース脱水反応におけるHMF選択率のB/L比依存性

200℃以上の中水ではオリゴ糖やグルコースに分解される。ゼオライトの高温水中で安定な性質を利用して、この条件でBetaと結晶性セルロースを混合すると、HMFが最大42%の収率で得られた²⁾。

4. グルコース異性化を促進するルイス酸点の構造

異なる温度で焼成したBeta(OF)サンプル中のAl種の構造を調べ、グルコース異性化に活性を示すAl種の構造について検討した。焼成前後でBeta(OF)サンプルの²⁷Al MAS NMRスペクトルを図6に示す。Beta(OF)-NH₄は54, 57 ppm付近に、4配位Al種に帰属されるピークのみを与えた。これらのピークはそれぞれ*BEA型骨格内T1, T2サイト、T3-T9サイトに位置したAl種に帰属される¹³⁾。Beta(OF)-Cal450では、57 ppm付近にみられた4配位Al種のピーク強度が減少し、6配位Al種に帰属されるシャープなピークが0 ppm付近に観測された。Beta(OF)-Cal500では、57 ppmにみられたピーク強度がさらに減少したが、0 ppm付近のピーク強度は増加せず、高磁場側に広がったピークが観察された。600℃以上の焼成によって、57 ppm付近のピーク強度はいっそう減少したが、54 ppm付近のピーク強度に顕著な変化は観察されなかった。このとき、-20-10 ppm付近にブロードなピークと、これらに加えて30, 60 ppm付近にそれぞれ5配位、4配位構造をもった骨格外Al種に帰属されるピークが見られた。54 ppm付近に観察されたピークは温度を上げて焼成してもピーク強度に変化がないことから、Beta(OF)の骨格内でT1, T2サイトに位置したAl種

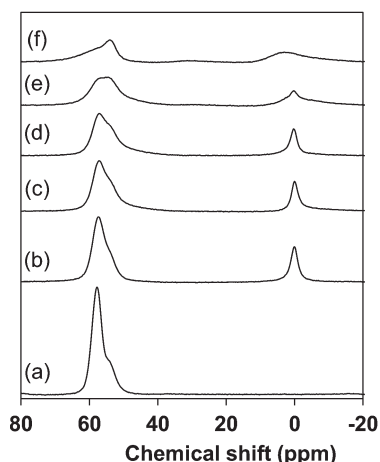


図6 Beta(OF) サンプルの²⁷Al MAS NMRスペクトル (a) Beta(OF)-NH₄, (b) Beta(OF)-Cal450, (c) Beta(OF)-Cal500, (d) Beta(OF)-Cal550, and (e) Beta(OF)-Cal600 and (f) Beta(OF)-Cal700.

は焼成中も安定で4配位構造を保ちブレンステッド酸点を形成していることがわかった。焼成中に骨格内のAl種の状態が4配位構造から6配位構造、さらに別の構造へと変化するが、それらはT3-T9サイトで進行していると考えられる。したがって、ルイス酸点の形成はT3-T9サイトで起きていると考えられる。

Beta(OF) サンプルのIRスペクトルを測定した。図7には、前処理後に室温で測定したスペクトルのOH領域を示した。Beta(OF)-Cal450のスペクトルには3612, 3737 cm⁻¹にそれぞれ架橋水酸基、シラノール基に帰属される吸光が観察された。また、Si-O-Al結合の一部が加水分解されて生成したAl種が3782 cm⁻¹に観測された¹⁴⁾。Beta(OF)-Cal500のスペクトル中には新たに3665 cm⁻¹に骨格外Al種に帰属されるピークが観察された。Beta(OF)-Cal600, -Cal700では、3612 cm⁻¹にみられたピークが大きく減少し、3665 cm⁻¹のピークが強く観察された¹⁵⁾。

NMRとIR測定から、焼成中に雰囲気中に存在する水蒸気によって骨格内Al原子がもつSi-O-Al結合が逐次的に加水分解されて、さまざまなAl種が生成する様子が観察された(図8)。比較的低温での焼成において、4配位Al種がもつ4本のSi-O-Al結合が部分的に加水分解された6配位Al種が生成し(式(1)-(3))、これらはNMRスペクトル中で

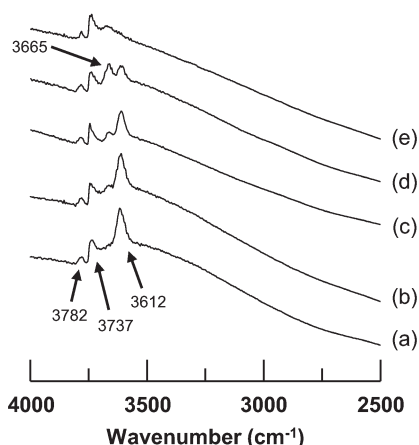


図7 Beta(OF) サンプルのIRスペクトル

(a) Beta(OF)-Cal450, (b) Beta(OF)-Cal500, (c) Beta(OF)-Cal550, (d) Beta(OF)-Cal600, and (e) Beta(OF)-Cal700.

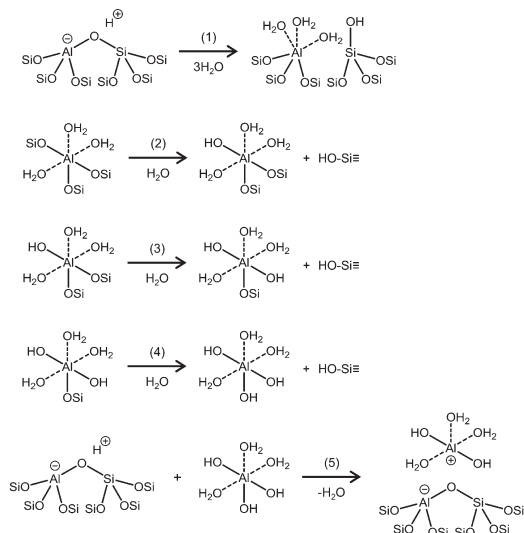


図8 Si-O-Al結合の加水分解によるAl種の変化

0 ppmにシャープなピークとして観察された。このうち、式 (2), (3) の反応で生成するAl種はOH基を有しているが、前処理によって吸着水が脱離するとIRスペクトル中3782 cm⁻¹に観察される。焼成温度を上げると6配位Al種の量が多くなり、一部は他のAl種と相互作用をするようになる、またはAl原子周りの配位環境が非対称になることによってNMRスペクトル中でブロードなピークとして観察される。さらに厳しい焼成条件では、Si-O-Al結合

が全て加水分解された種や、正電荷を帯びた種が生成する (式 (4), (5))。これらはNMR中でそれぞれ4 ppm, 30 ppm付近のブロードなピークで観察されている。

グルコースの異性化と同じくヒドリド移行反応であるMPV還元に関して、IRスペクトル中3782 cm⁻¹のAl種、骨格外のカチオニックなAl種、IRスペクトル中3665 cm⁻¹のAl種が活性点として提案されているが¹⁶⁻¹⁸⁾、はっきりとした結論は出していない。我々はこれら3種類のAl種に特に注目して、グルコース異性化を促進する活性点を考察した。表2の結果を見ると、最も低温で焼成されたBeta(OF)-Cal450が高いグルコース転化率を与えており、活性なルイス酸点を有していることがわかる。カチオニックな骨格外Al種に帰属されるNMR中30 ppm付近のピークと、IRスペクトル中3665 cm⁻¹のAl種のどちらも、そのピーク強度と触媒活性の間に顕著な相関は見られなかった。そこで、IRスペクトル中3782 cm⁻¹のピーク強度が異なるBetaを用意してグルコース異性化の活性を調べたところ、ピーク強度と触媒活性の間にはっきりとした相関がみられた。このIRスペクトル中3782 cm⁻¹のAl種、つまりSi-O-Al結合が部分的に加水分解されたAl種はBeta(OF) サンプルに共通して観察されており、これがグルコース異性化に含まれるヒドリド移行を促進するルイス酸点であると推定した。

Beta(OF) はその骨格内に多くのAl原子を有し、その性質はTサイトによって区別することができる。焼成によりルイス酸点を形成しやすいAl原子 (T3-T9) と、焼成中も安定でブレンステッド酸点として機能するAl原子 (T1, T2) の両方を有している。この特徴的な性質によって、グルコースをHMFに変換する際に求められる酸性質が実現された。

5. おわりに

BetaやSn-Betaなど*BEA型ゼオライトが、糖類を変換する反応において有効な固体触媒となることを解説した。ゼオライト中のAlやSn原子はルイス酸点としてはたらし、グルコースの異性化を促進する作用がある。加えて、Betaにはブレンステッド酸点もあり、それ単体で異性化・脱水の両方を促進する二元機能触媒としてはたらし、グルコースからHMFをワンポットで合成することができた。これ

まで石油精製・石油化学の分野で固体酸触媒として広く利用されてきたゼオライトは、バイオマスの化学的変換においても有望な触媒材料である。ここでは、糖類に限って解説したが、その他のバイオマス由来原料の反応においても、ゼオライトが有望であると多数報告されている。従来の触媒応用の多くでは、高Al組成をもつゼオライトは逐次反応を助長する、早期の失活につながる、などの理由で有効ではなかった。ここでは、高Alな組成が可能にする酸性質がグルコースからHMFを合成する際には適していることを紹介した。このように、ゼオライトの持つ特徴が従来とは異なる形で、バイオマス変換の分野で活用される例は今後も増えていくと期待している。また、近年“グリーン”な材料として注目されている、OSDA-free法によって合成したゼオライトについても、その特徴を活かした応用例が見つかってきているが決して多くはない。こちらも今後いっそう発展していくことを期待したい。

参考文献

- 1) R. Otomo, T. Yokoi, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, 470, 318–326.
- 2) R. Otomo, T. Tatsumi, T. Yokoi, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 4001–4007.
- 3) R. Otomo, T. Yokoi, T. Tatsumi, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 4180–4187.
- 4) S. H. Bhosale, M. B. Rao, V. V. Deshpande, *Microbiol. Rev.* **1996**, 60, 280–300.
- 5) M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, 107, 6164–6168.
- 6) M. S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *Science* **2010**, 328, 602–605.
- 7) E. J. Creighton, S. D. Ganeshie, R. S. Downing, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 115, 457–472.
- 8) A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Commun.* **2009**, 6276–6278.
- 9) R. Huang, W. Qi, R. Su, Z. He, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1115–1117.
- 10) E. Nikolla, Y. Román-Leshkov, M. Moliner, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2011**, 1, 408–410.
- 11) M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2137–2145.
- 12) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4533–4535.
- 13) G. Valerio, A. Goursot, R. Vetrivel, O. Malkina, V. Malkin, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11426–11431.
- 14) A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 286–291.
- 15) I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Parker, R. Millini, C. Perego, G. Bellussi, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4627–4634.
- 16) P. J. Kunkeler, B. J. Zuurdeeg, J. C. van der Waal, J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, H. van Bekkum, *J. Catal.* **1998**, 180, 234–244.
- 17) O. Bortnovsky, Z. Sobalík, B. Wichterlová, Z. Bastl, *J. Catal.* **2002**, 210, 171–182.
- 18) B. Akata, J. Warzywoda, A. Sacco Jr., *J. Catal.* **2004**, 222, 397–403.

Conversion of Saccharides Using Zeolite Beta as Solid Acid Catalyst

Ryoichi Otomo* and Toshiyuki Yokoi**

***Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

Effective utilization of biomass resources into useful materials such as chemicals and fuels has attracted considerable attention. It is important to convert carbohydrates effectively because they are main components of plant biomass. We have found that *BEA-type zeolites are suitable catalysts for the effective conversion of monosaccharides such as glucose into furfurals. Here, we report the recent progress in the chemical conversion of saccharides using zeolite beta as solid acid catalyst.

Key words: Biomass; Zeolite beta; Glucose; Furfural; Lewis acid site

《 解 説 》

ゼオライトの超高速合成

脇原 徹*・劉 振東*・武脇隆彦**・大久保達也*

*東京大学大学院工学系研究科

**(株)三菱化学科学技術研究センター

ゼオライトはその合成に数時間から数日、場合によっては数週間かかる。しかし合成時間が長くなると、その分エネルギーやコストの観点から不利となる。特に、耐圧容器を必要とする100℃以上の合成では、その設備導入の時点でコスト面において大きな負荷がかかる。できるだけ短時間で所望の構造・組成・形態を有するゼオライトを合成したいと皆考えているが、これを実現することは至難の業である。最近我々のグループではゼオライト合成の高度化を目的とした多くの研究を行っている。本記事では、当グループがこれまでにやってきた“ゼオライトの超高速合成”に関する一連の研究について解説する。

キーワード：超高速合成，流通合成，ゼオライト，急速昇温，種結晶，ナノ粒子

1. はじめに

ミクロ多孔性物質であるゼオライトは触媒、吸着剤、イオン交換剤などに利用されており、現在の化学工業に大きく貢献している材料である¹⁾。さらに近年は既存の用途とは全く異なる応用へ向けた開発も盛んになされている²⁾。ゼオライトの合成には、対象とするゼオライト種やその組成などにより差異はあるが、一般的に数時間から数日、場合によっては数週間かかるのが常識とされている。しかし、合成時間が長くなると、その分エネルギーやコストの観点から不利となる。さらに水の沸点よりも高い温度においてオートクレーブを用いたバッチ式条件で合成する場合、特にその設備導入の時点でコスト的に大きな負荷がかかる。もし所望の構造・組成・形態のゼオライトをより短時間で合成できれば、それだけでスループットという観点から大きなメリットとなる。また、極端に合成時間を短くすることができれば、バッチ式合成に代わり流通合成も可能になると考えられる。しかし、ゼオライトは熱力学的に

は準安定相として得られるため、自由エネルギーの観点から同等の結晶相が容易に副生してしまう。純粋な結晶相を超高速で得ることは困難であることが予想される。とはいえ、この困難を突破すれば、新しいゼオライト製造プロセスを提案できるかもしれない。当然、ゼオライトの合成時間を短縮化させる試みは既往の研究でも多くなされてきた。例えば、マイクロ波を用いた合成では短時間でゼオライトを得ることができるが³⁾、マイクロ波を用いるが故に生じる素材の制約からスケールアップは現実的ではない。よって我々は独自の手法を考案する道を選ぶことにした。以上の背景より、“ゼオライトの超高速合成”に関する一連の研究をスタートさせることにした。

2. ステンレスチューブとオイルバスを用いたゼオライト合成の可能性

我々の戦略はシンプルである。ゼオライトの合成時間の短縮に効果がありそうな要素はすべて採用し、それらを掛け合わせる、というものである。以下がその詳細である。

①最適レシピの選択：ゼオライトが短時間で合成容易な条件を出発点とする。SiO₂/Al₂O₃-OH/SiO₂などであらわされる生成領域において、概ねその生

受理日：2016年1月20日

*〒158-0083 東京都文京区本郷7-3-1

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

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

成領域の中心あたりが短時間で合成できる条件であることが多い。

- ②最適原料の選択：①のレシピにおいて，合成原料の種類の影響を調査。さらなる合成時間の短縮化をはかる。
- ③種結晶添加：結晶化は誘導期間（Induction period），核発生（Nucleation），結晶成長（Crystal growth）に大別される。種結晶を添加することにより，誘導期間を劇的に短縮化させ，また核発生のステップを省略することができる。
- ④種結晶の粒子径制御：種結晶を添加する際，一般的に量よりもその個数が重要となる。成長の起点となる個数が多ければ多いほど結晶成長速度を向上させることが可能になる。ただし，ゼオライトの合成温度において有効に機能しなければならないため粒子径がただ小さければいいというわけではない。これまでの経験では合成（加熱）中に種結晶が溶解すると結晶化が遅くなる場合もあれば逆に速くなる場合もある。結果として多くの事例を試す必要がある。

⑤高温合成：一般的に合成温度が高い方が結晶化速度は大きくなる。ただし，合成温度が高すぎるとクォーツ，ソーダライトといった細孔が無い（もしくは小さい）高密度相が混入することが多く，その上限を見定める必要がある。

⑥高速昇温：昇温はできるだけ速くする。その分，合成時間を短縮できる。また，種結晶や有機構造規定剤（OSDA）の不活性化を防ぐことができる。

実に多くの要素を同時に考慮しなければならないが，まず手始めとして，合成容器，加熱システムといったハードウェアの改良からはじめることにした。一般的にラボレベルでゼオライトを合成する際，オートクレーブに合成原料混合液を封入してオープン中で加熱することが多い。このシステム（Figure 1a, 1b参照）では昇温に時間がかかる。簡略化した伝熱の計算では150℃前後まで加熱するのに最低でも1時間以上かかることが分かる。そこで，本研究では伝熱を促進するために高アスペクト比のステンレスチューブを用いた合成容器を作製するこ

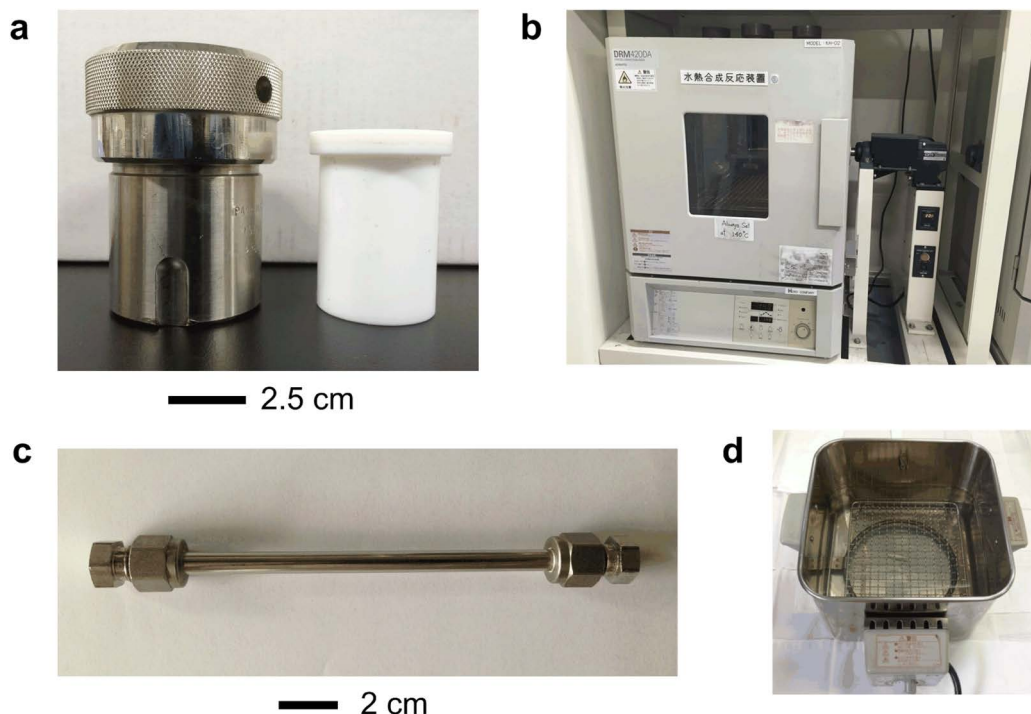


Fig. 1. Photographs of the reactors as well as the heating tools used for the synthesis of zeolites. a, The Teflon-lined autoclave. b, The air-circulating oven. c, The tubular reactor. d, The oil bath.

とにした。なお、ステンレスチューブを用いたとしても、オープン中で加熱する場合、伝熱媒体は空気になる。しかし、空気を介した伝熱では現実的に熱伝達係数は小さく、単位時間、単位面積あたりの伝熱量を稼ぐことができない。そこで、本研究ではステンレスチューブに封入した合成原料混合液を加熱済みのオイルバス中に投入することにした。(Figure 1c, d参照) 実測データによるとおよそ1分ではほぼオイルバスの温度と同程度まで加熱できることが分かった。少なくとも、これで昇温中の時間ロスは回避できる見込みとなった。なお、この急速昇温が200℃を超える高温合成においてOSDAの分解前に結晶化を完了させ、結果として飛躍的に合成時間を短縮化させるための重要な要素であることが後に明らかになった。

3. (アルミノ) シリケートゼオライトの超高速合成

ターゲットのゼオライトとして、SSZ-13とSilicalite-1を選択した。SSZ-13はCHA型ゼオライトである。CHAは長らくSi/Al比が2~3程度の組成しか合成できなかったが、ZonesらがTMAdaOH (*N,N,N*-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide) というOSDAを用いることにより⁴⁾、そのSi/Al比を15程度まで高めることに成功した。得られたゼオライトSSZ-13はディーゼル車のNO_x排出規制に対応する触媒として極めて高い活性を示し、近年実用化されはじめた。SSZ-13はまさに持続的社会的形成のために大きく貢献するキーマテリアルである。Silicalite-1はMFI型ゼオライトに分類され、Alを含有しないピュアシリカタイプであることを特徴とする。吸着材、分離膜などへ実用化が期待されている。これらゼオライトは通常1~数日間水熱合成することにより得られる。上述の戦略に基づき、合成時間の短縮化を試みた結果を以下に説明する。

3.1 SSZ-13⁵⁾ と Silicalite-1⁶⁾ の合成条件

ステンレスチューブは以下の仕様とした。1/4インチのステンレスチューブを購入し、13.5 cmの長さとした。両端をSwagelok, SS-400-Cでキャップした。オイルバスは最高210℃まで加熱できるよう、安全対策とともに装置を構築した。SSZ-13合成の出発組成は1.0SiO₂:0.040Al₂O₃:0.12NaOH:0.20TMAdaOH:20H₂Oとした。また、種結晶はSi量換算で10 wt%を

Agingの前に添加した。合成原料混合液は95℃で48時間Agingした。その後、1.5 mLをチューブ型反応器に封入し、210℃のオイルバス中に所定の時間静置した。加熱後は直ちにチューブ型反応器を水中に投じ、合成を終了させた。なお、210℃という温度はゼオライト合成にとっては非常に高温であり、これが超高速合成実現のための重要な要素である。

Silicalite-1合成の出発組成は1.0SiO₂:4.0EtOH:0.25TPAOH:10H₂Oとした。また、種結晶はSi量換算で10 wt%をAging前に添加した。合成原料混合液は室温で2日もしくは7日間Agingした。その後、1.5 mLをチューブ型反応器に封入し、190℃もしくは210℃のオイルバス中に所定の時間静置した。加熱後はSSZ-13合成同様、直ちにチューブ型反応器を水中に投じ、合成を終了させた。

3.2 SSZ-13合成の結果

Figure 2に得られたサンプルのXRDパターンを示す。この合成条件ではAl源としてGibbsite (Al(OH)₃, 結晶性水酸化アルミニウム)を用いた。加熱開始直後はまだGibbsiteのXRDパターンが確認されるが10分後にはそれが消えて、単相のSSZ-13が得られていることが分かる。SEM像よりファセットが明確なSSZ-13が観察された。²⁹Si MAS NMRより添加した種結晶と同程度の骨格Si/Al比であることが分かった (Si/Al=11.2-11.3)。詳細は関連論文をご確認いただきたいが⁵⁾、要点を下記に記す。

- ・種結晶を添加しないと高密度相であるMTN型ゼオライトが生成する
- ・ステンレスチューブではなく、オートクレーブ中で加熱すると合成に2時間必要である
- ・反応性の高いAl源 (Al(OH)₃, 非晶質水酸化アルミニウム)を原料とすると、合成時間が大幅に(8時間:オートクレーブで合成の場合)長くなってしまう
- ・合成温度を210℃から160℃に低下させると合成時間が2時間から8時間に長くなる (オートクレーブで合成の場合)

特に今回得られた知見として、Al源の反応性が高すぎるとAging中に安定な非晶質アルミノシリケートを形成してしまい、これがゼオライトへ変化するプロセスに時間がかかってしまうことが挙げられる。相対的に溶解しにくい結晶性GibbsiteをAl源と

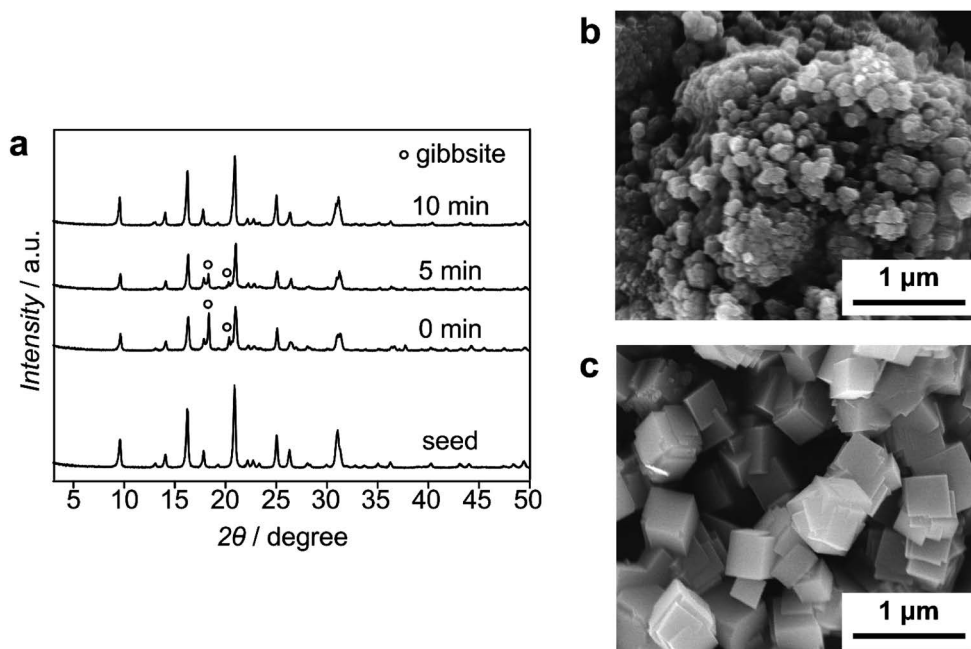


Fig. 2. Ultrafast synthesis of SSZ-13 in the tubular reactor. a, XRD patterns for the ultrafast synthesis of SSZ-13 in the tubular reactor (the circles denote the peaks of gibbsite, and all other peaks are due to CHA). b and c, SEM images for the SSZ-13 seed and the SSZ-13 product synthesized for 10 min, respectively.

して用いた方が格段に結晶化時間の短縮化に効果的であったことは興味深い。結果としてわずか10分でSSZ-13の合成に成功した。また、得られたSSZ-13は高い水熱耐久性を有し、NO_x浄化反応として重要なアンモニアSCR反応において、市販レベルのSSZ-13と同等の反応性を有することが明らかになった。

3.3 Silicalite-1 合成の結果

Figure 3にSilicalite-1合成の概要を示す。Silicalite-1は合成原料混合液から直接結晶が析出・沈殿してくるため、回収した固形成分の結晶性は常に100%である。従って、Figure 3aでは合成時間に対する結晶性のプロットではなく、Si量換算の収率の変化を示している。Figure 3aより合成10分後には投入したSiのうち70–80%が結晶相へ取り込まれ、一定となっている。すなわち結晶化は10分で終了したことを意味している。Figure 3bには使用した種結晶、Figure 3cには生成物のSEM写真を示す。200 nm程度の種結晶が成長し、10分後には500 nm程度のファセットが明瞭なSilicalite-1が得られてい

ることが分かる。特筆すべき点として、その結晶成長速度の大きさが挙げられる。Si源の種類によっても変化するが $10^3 \sim 10^4$ nm/hで成長することが明らかになった。具体的には10分間で200 nmの種結晶が3.5 μmまで成長するという、既往の報告よりも著しく結晶成長速度が向上することが明らかになった。高温（190–210℃）、すなわち非平衡度の高い状態において一気に結晶化させたことが超高速合成の成因であると考えている。なお、SSZ-13合成と同じく、種結晶添加、高温合成が高速結晶化に必須であることを示し、最適な仕込みH₂O/SiO₂比があることを明らかにしている。本研究では安全性の観点からオイルバスの最高温度を210℃としているが、より高温にすればさらなる超高速合成が可能になると考えている。

4. アルミノフォスフェートの超高速合成^{7,8)}

同様の手法を用い、アルミノフォスフェートゼオライトの超高速合成についても調査した。対象はAlPO₄-5とした。AlPO₄-5合成の出発組成は1.0Al₂O₃:1.0P₂O₅:1.0TPAOH:50H₂Oとした。また、種結晶は10 wt%を

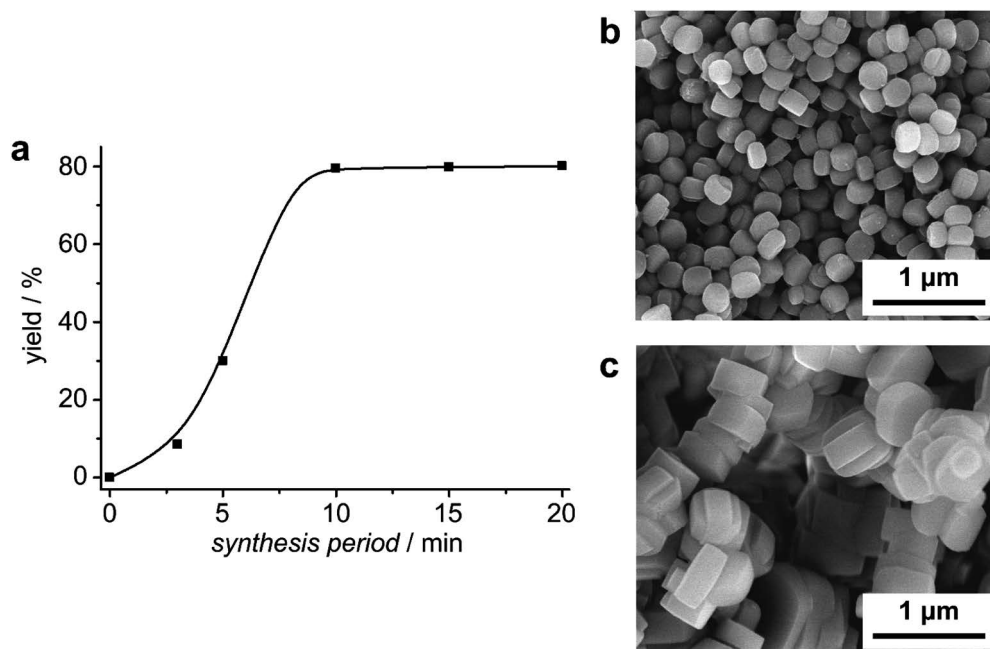


Fig. 3. Ultrafast synthesis of silicalite-1 in the tubular reactor. a, Yield curve for the ultrafast synthesis of silicalite-1 in the tubular reactor. b and c, SEM images for the silicalite-1 seed and the silicalite-1 product synthesized for 10 min, respectively.

Agingの前に添加した。室温で24時間Agingした後、1.5 mLをチューブ型反応器に封入し、190℃のオイルバス中に所定の時間静置した。加熱後は直ちにチューブ型反応器を水中に投じ、合成を終了させた。

Figure 4aに結晶化曲線を示す。種結晶添加条件でオイルバス中で合成すると、驚くべきことに1分後には結晶化が完了していることが分かる。種結晶を添加しないと結晶化に20–25分かかることから、アルミノシリケートゼオライト同様に種結晶添加が合成の高速化に重要な要素であることが分かる。また、ステンレスチューブをオイルバスではなく、空気循環型のオープンに静置したところ結晶化に30分かかることから、オイル中にステンレスチューブを投入し、急速昇温させることが、超高速合成にとって重要であることも明らかになった。本合成プロセスを詳細に調べたところ、

- ・種結晶 (Figure 4b参照) は一見したところ一旦溶解する
- ・溶解した種結晶が、核生成を促進しているらしい
- ・オイルバス中で急速昇温することにより、より微

細で均一粒径の生成物が得られる (Figure 4c参照)

ことが分かった。いくつかの既往の研究では、数時間単位での合成が可能であることが示されているが、本研究では分単位という極めて短い時間で $\text{AlPO}_4\text{-5}$ を合成することに成功した。

5. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 及びSSZ-13の流通合成

一般的にゼオライトは耐圧容器を用いたバッチ式合成法により生産されている。一方、今回各種ゼオライトの超高速合成が可能になったため、流通合成の実現も視野に入ってきた。無論、合成時間が長くても流通合成は可能であるが、流通管は長くなり、合成中に沈殿物 (= 生成したゼオライト) により閉塞する可能性もあるため、わざわざ流通プロセスにするメリットはない。1–10分の合成時間であれば流速を大きくして沈殿物による閉塞を防ぎつつ、連続的にゼオライトを生産できるようになるかもしれない。そこで、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 及びSSZ-13を研究対象とし、これらゼオライトを流通プロセスで合成することを試みた。

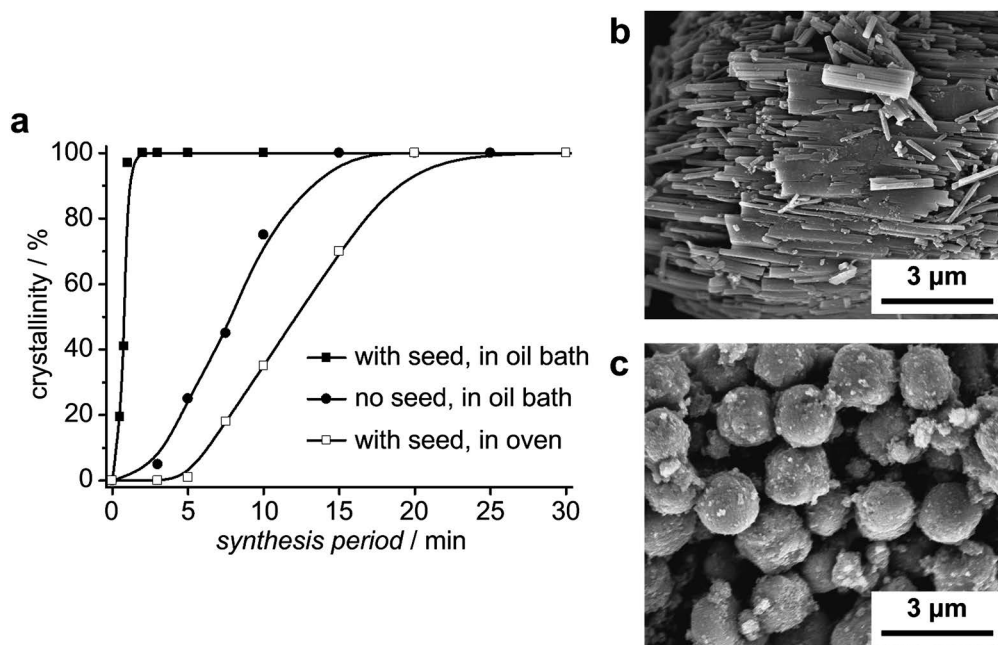


Fig. 4. Ultrafast synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ in the tubular reactor. a, Crystallinity curves for the ultrafast synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ in the tubular reactor. b and c, SEM images for the $\text{AlPO}_4\text{-5}$ seed and the $\text{AlPO}_4\text{-5}$ product synthesized for 1 min, respectively.

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ の流通合成：4項で説明した $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の合成において、粘度は最大でも100 cP程度である。よって、Aging後の合成原料混合液を単純にポンプで供給し、そのままオイルバス中で加熱すれば流通合成は可能である。すなわち、Figure 5aのような単純な流通合成プロセスを設計した。なお、加熱後は直ちに大量の水を供給、温度を下げて反応を停止させたのち、バックプレッシャーバルブで供給圧をコントロールしながら生成物を回収するシステムを構築した。

SSZ-13の流通合成：3項で説明したSSZ-13の合成中においては、粘度は極端に上昇し、ゲル化する。これをポンプで供給することは不可能であるため、Figure 5bのような2液混合型流通合成プロセスを設計した。すなわち、加熱後2分間は粘度が上昇しないため、そのままポンプで供給するが、そのまま加熱を続けると極端に粘度が上昇してしまう。そこで、SSZ-13合成時に分離・回収した上澄み溶液（固形ゼオライト分が沈殿した状態の上澄み溶液）を供給し、希釈した。粘度の上昇を抑えた状態でさらに10分間加熱し、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の流通合成同様、生成物を

回収した。

その結果、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 及びSSZ-13いずれにおいても、流通合成に成功した。所要時間はそれぞれ3分及び12分であった。ゼオライトの流通合成に数年携わった結論として、ポイントは一にも二にも閉塞の回避である。粘度の上昇が抑えられる条件（最大でも500 cPが望ましい。1000 cP以上になると失敗する可能性大）を探索することである。このような合成条件と超高速合成条件は必ずしも一致しないかもしれない。しかし、両者を鑑みて最適条件を探し出せるかが腕の見せ所であると考えている。

6. 高速再結晶化法の開発

我々が行っている超高速合成法は種結晶を用いるため、概して生成物は種結晶より大きく成長する。得られた生成物は単位重量あたりの個数が少ないため（＝外表面積が小さいため）、これを単純に再度合成用の種結晶として用いたとしても、超高速合成を達成することは期待できない。従って、本超高速合成プロセスを実用化へと導くためには生成物であるゼオライトを再度微細化させる手法を確立する必

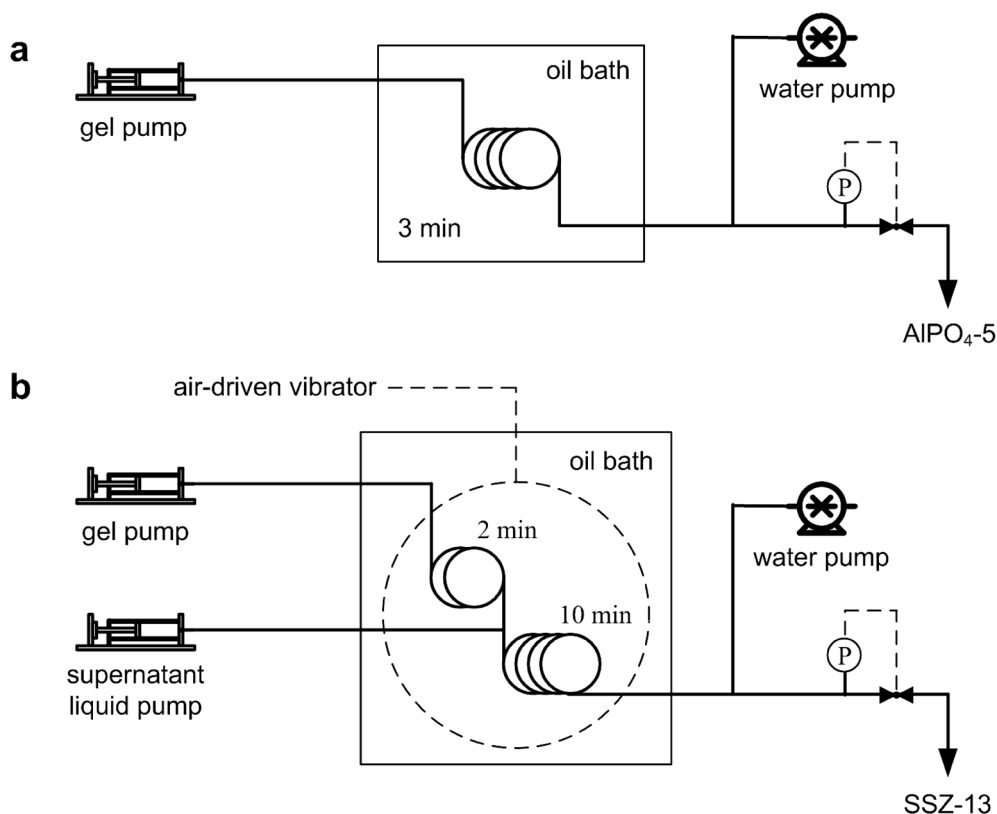


Fig. 5. Continuous flow synthesis of crystalline microporous materials. a, Flow chart for the continuous flow synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$. b, Flow chart for the continuous flow synthesis of SSZ-13.

要がある。近年著者らは、ミクロンサイズのゼオライトを粉碎後、非晶質化した部分を再結晶化させることにより高結晶性の微細ゼオライトを得る手法、「粉碎・再結晶化法」を開発した⁹⁻¹¹⁾。現在、本手法を活用したゼオライトナノ粒子の大量生産に向けたさまざまな試みを行っている。是非他の参考文献をご覧いただきたい。本稿ではこの「粉碎・再結晶化法」の再結晶化操作の部分を高速化する試みを行った¹²⁾。なお、これまでの粉碎・再結晶化法において、再結晶化操作は1~24時間程度かかっていた。これを上述の手法により短時間化できるか検証することにした。対象とするゼオライトはSSZ-13、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ とした。

SSZ-13、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ を上述の通り合成した。この際、合成後の上澄み溶液は分離・保管した。次に得られたゼオライトはビーズミルを用いて粉碎した（アシザワファインテック(株)：LMZ015）。粉碎時間は60分とした。得られたスラリーは乾燥させ、粉碎

粉末を得た。再結晶化処理は粉碎粉末と合成後の上澄み溶液を混合させ、ステンレスチューブに封入、オイルバス中で加熱することで行った。（Figure 6a 参照）その結果、SSZ-13は10分程度で、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は5分程度で再結晶化可能であることが明らかになった。Figure 6b-6dは粉碎・再結晶化法前後のSSZ-13のSEM写真である。本再結晶化処理中に、粘度の上昇は確認されなかったため、上述の流通合成の成果と本成果を組み合わせれば、①流通合成でゼオライトを超高速合成、②ビーズミル粉碎、③流通条件下高速再結晶化、という一連の操作で微細ゼオライトを生産できるようになるかもしれない。

7. おわりに

本研究における目標の一つは「ゼオライト合成は時間がかかる」という常識を覆すことである。一般的にゼオライト合成には数時間~数日必要とされるが、本研究ではSSZ-13、Silicalite-1及び $\text{AlPO}_4\text{-5}$ に

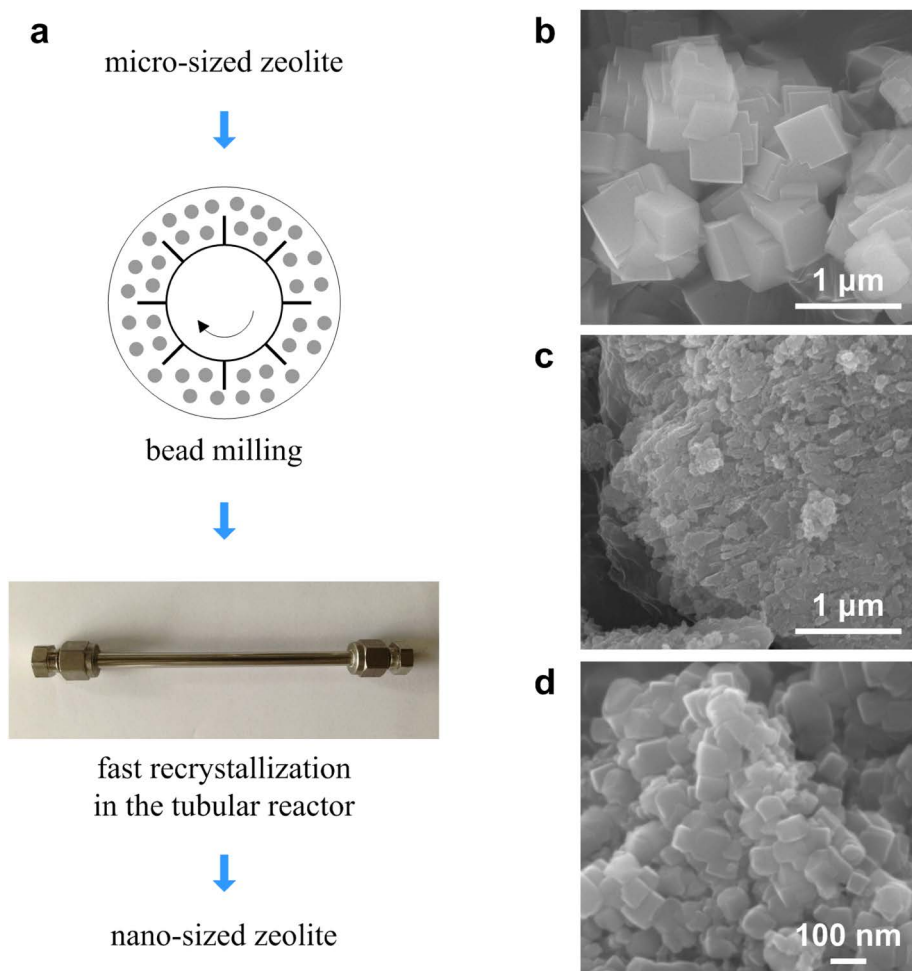


Fig. 6 Ultrafast tuning of nano-sized zeolites. a, Scheme for the ultrafast tuning of nano-sized zeolites by combining bead milling and fast recrystallization in the tubular reactor. b, SEM image of the micro-sized SSZ-13 obtained in ultrafast synthesis. c, SEM image of the milled SSZ-13. d, SEM image of the nano-sized SSZ-13 after 10 min recrystallization in the tubular reactor.

において1~10分程度で合成できることを示した。その生成メカニズムの詳細は現在も議論中ではあるが、チューブ型反応器の使用、種結晶の使用、種結晶を有効に働かせるための添加タイミング、最適合成温度の選択、など多くの要素があり、これらは単独では効果を発揮せず、協奏的に作用させることが必要であることは間違いない。また、他の工業的に重要なゼオライトの超高速合成にも成功しており、本手法のゼオライト構造種に依らない一般性が示唆されている。本手法は、耐圧容器を用いたバッチプロセスにより大量合成している現行生産システムを流通合成プロセスへと一変させる可能性を秘めてお

り、学術面のみならず工業的価値が極めて高いと考える。ゼオライトは現在においても持続可能な社会を実現するためのキーマテリアルとして、多くの分野でその構造・物性・機能の精密制御に関する研究が続けられている。様々なアプローチによるゼオライトの合成・設計に関する研究は益々重要性を増してくるものと考えられる。本稿がそのような研究の一助となれば幸いである。

文 献

- 1) M. E. Davis, *Nature* **417** 813 (2002).
- 2) S. Mintova, M. Jaber, V. Valtchev, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7207

- (2015).
- 3) C. Cundy, R. Plaisted, J. Zhao, *Chem. Commun.*, **14**, 1465 (1998).
- 4) S. I. Zones (Chevron Research Company), U.S. Patent 4,544,538 (1985).
- 5) Z. Liu, T. Wakihara, K. Oshima, D. Nishioka, Y. Hotta, S. P. Elangovan, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, W. Chaikittisilip, T. Matsuo, T. Takewaki, T. Okubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 5683 (2015).
- 6) Z. Liu, T. Wakihara, C. Anand, S. H. Keoh, D. Nishioka, Y. Hotta, T. Matsuo, T. Takewaki, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **223**, 140 (2016).
- 7) Z. Liu, T. Wakihara, D. Nishioka, K. Oshima, T. Takewaki, T. Okubo, *Chem. Commun.*, **50**, 2526 (2014).
- 8) Z. Liu, T. Wakihara, D. Nishioka, K. Oshima, T. Takewaki, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **26**, 2327 (2014).
- 9) T. Wakihara, R. Ichikawa, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya, T. Meguro, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 955 (2011).
- 10) T. Wakihara, A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, K. Komeya, T. Meguro, Y. Kubota, A. Nakahira, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5153 (2011).
- 11) T. Wakihara, K. Sato, K. Sato, J. Tatami, S. Kohara, K. Komeya, T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **120**, 341 (2012).
- 12) Z. Liu, N. Nomura, D. Nishioka, Y. Hotta, T. Matsuo, K. Oshima, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, K. Ohara, S. Kohara, T. Takewaki, T. Okubo, T. Wakihara, *Chem. Commun.*, **51**, 12567 (2015).

Achievement of Ultrafast Synthesis of Zeolites

Toru Wakihara*, Zhendong Liu*, Takahiko Takewaki** and Tatsuya Okubo*

* Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
E-mail: wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

** Mitsubishi Chemical Group, Science and Technology Research Center,
1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama 227-8502, Japan

Zeolites and zeotype microporous materials have conventionally been synthesized through hydrothermal treatment under batch operation, which suffers from disadvantages such as time-consuming and low-energy efficiency. Considering the wide applications of zeolites and zeotype materials, developing an efficient synthesis route is of high significance. The emergence of ultrafast synthesis on the order of minutes has offered an opportunity to pave the way for overcoming the drawbacks of long-time hydrothermal treatment. Continuous flow synthesis of zeolites has also been established, thanks to the ultrashort synthesis period. In this review, we summarize our recent progresses on the ultrafast syntheses of zeolites and zeotype materials, including aluminosilicate zeolite (SSZ-13), purely siliceous zeolite (silicalite-1) and aluminophosphate (AIPO₄-5). The method of ultrafast synthesis is deeply discussed on the basis of individual material. Thereafter, the continuous flow syntheses of AIPO₄-5 and SSZ-13 are described, through which we provide our concepts on how to develop a continuous flow synthesis. Ultrafast synthesis can also be combined with the bead milling technique, which creates an efficient way to tune the particle size of zeolites. This top-down method for ultrafast tuning of nanosized zeolites is then discussed.

Key words: fast synthesis, continuous flow synthesis, zeolite, rapid heating, seed, nano particles

《 解 説 》

多孔性金属錯体によるナノ空間の科学

堀 彰宏・松田亮太郎*

名古屋大学大学院工学研究科

多孔性金属錯体は様々な有機配位子と金属イオンによって構築される結晶性の固体で、内部にミクロ孔領域のナノ空間を有する物質群である。この物質群の特徴は多様な構成分子によって構造的・化学的に異なったナノ空間を設計し、合成できることである。約20年前に多孔性金属錯体が注目を浴びて以来、多くの多孔性金属錯体が合成され、今までにない高い細孔容量を有する物質や、超高選択的な気体吸着を示す物質が開発されてきた。また、有機配位子と配位結合という、構造的自由度の高い素子と結合との組み合わせによって、結晶でありながら空間構造を柔軟に変化させるゲート型吸着という新しい吸着現象も見いだされている。最近では分子認識機能と動的機能を有機的に統合し、ヘモグロビンのような生体分子が行っている選択的分子認識と分子捕捉・放出機構を結晶で実現するに至っている。また、多孔性金属錯体のナノ空間を利用した物性物理への応用展開も進んでおり、多孔性金属錯体のナノ空間は材料的な興味だけでなく、新しい科学の展開の場としても大きく注目されている。本解説記事では多孔性金属錯体の発展の歴史から、最新の研究成果までを筆者らの研究を絡めて紹介する。

キーワード：多孔性金属錯体，ナノ空間，ガス吸着，ガス分離，物性転換

1. はじめに

19世紀から始まった有機合成化学は、炭素と水素を中心に、ヘテロ元素を組み合わせ、膨大な数の分子を生み出してきた。分子とは結合電子を骨、元素を節とした「骨格」である。その後20世紀に隆盛した超分子化学は分子を構成単位として、高次の「骨格」を構築することを可能にし、1分子では不可能な、集合構造に基づく機能を人工的に実現可能であることを示した。固体化学の分野では、X線結晶構造解析をはじめとした観察技術の急速な発展によって、物質の「骨格」構造を可視化し、「骨格」と「物性」の相関を解明することが可能となった。このように考えると、合成化学者をはじめとした多くの化学者にとって、前世期の物質化学のパラダイムは元素あるいは分子で作られた「骨格」の化学であったといえるかもしれない。

一方、ゼオライトや活性炭などの固体内部のナノサイズの空間が主要な機能を示す物質にとって、注目すべきは物質の「骨格」以上に、その周りの存在する「空間」であろう。本解説記事の読者の方々には釈迦に説法となり恐縮であるが、あえて強調するために述べさせていただくと、ナノサイズで規定された「空間」（ナノ空間）の世界では、「空間」に取り込まれたゲスト分子の電子状態や分子構造、分子集合構造は、「空間」の大きさや構造に依存した摂動を非常に強く受けることになる。したがって、原理的には「空間」の設計次第で、ゲスト分子の状態をさまざまにコントロールすることが可能となる。例えば、バルクでは見られない分子クラスターや分子ワイヤー等の特異な分子凝集状態を作り出すことが可能であるし、また、疑似的な圧力効果によって、平衡状態や最安定状態から逸脱した不安定状態を作り出し、特異な物性を引き出すことも可能である¹⁾。さらに、それらの凝集およびストレス状態から、エネルギー変換や触媒反応を進行させ、有用な分子変換の場として利用できることは広く知られている。本解説記事で焦点を当てる多孔性金属錯体は

受理日：2016年2月1日

名古屋大学大学院工学研究科

*E-mail: ryotaro.matsuda@apchem.nagoya-u.ac.jp

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

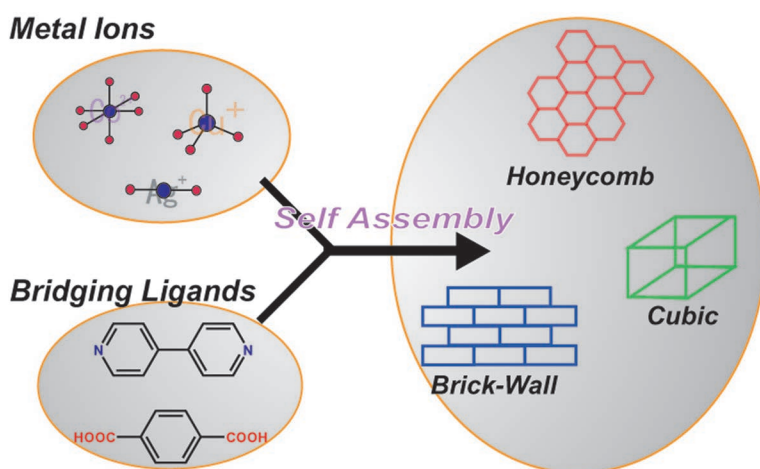


図1 「多孔性金属錯体」の合成スキーム

その「ナノ空間」を有する物質群の1つである。この物質は1990年ころから盛んに合成され始めたもので、さまざまな有機配位子と金属イオンを用いて骨格を形成し、多様な空間を創造することができることから(図1)、空間構造設計の自由度が高く、様々な独自の機能を創出できるものとして期待され、近年盛んに研究されている。本解説記事では、ゼオライト、活性炭に続く第3の機能性ナノ空間物質として期待される多孔性金属錯体の作る、新しい「ナノ空間の科学」の一部を紹介したい。

2. 多孔性金属錯体とは

本解説記事で多孔性金属錯体と呼ぶ化合物は、新しい物質であるため、まだ呼称が統一されておらず、日本語では多孔性金属錯体の他に、多孔性配位高分子、多孔性ネットワーク錯体、金属有機骨格と呼ばれたり、英文でも Porous Coordination Polymer (PCP) や Metal Organic Framework (MOF) と呼ばれたりしている。様々な立場から、呼び方や定義が異なっているが、ここでは細かな定義をすることなく、単に結晶性の金属錯体のうち、固体内部にナノ～サブナノメートルオーダーの空間を有する物質を多孔性金属錯体として紹介する。

多孔性金属錯体と呼べる物質は1959年に日本において初めて報告されているが²⁾、急激に注目を集めるようになったのは、1990年以降であり、特に錯体化学の分野において、指数関数的に報告が増え、最近では、錯体化学の分野だけでなく、有機化

学、物理化学、計算科学、プロセス化学、物性物理の分野からの研究報告も増加している。上述したように多孔性金属錯体は金属カチオンと、それを連結する有機配位子によって構成される結晶性の固体であり、非常に多様なナノ空間構造を有する物質が合成されている^{3,4)}。そのナノ空間の大きさに関しては、一部のものは2 nmを超えるメソ孔領域の大きさの細孔を有するものも存在するが、ほとんどがマイクロ孔(<2 nm)に分類される細孔を有している。

一般に、この多孔性金属錯体は溶媒などのゲスト分子が細孔内に充填された状態で単離される。細孔を利用するためには、減圧、加熱などの操作を行い、このゲスト分子を除かなければならない。多孔性金属錯体のうち、合成時のゲスト分子を除去する操作により崩壊する物質を第一世代型、安定な空間構造を持ち、ゲスト分子を除去してもそのナノ空間を利用できる物質を第二世代型、ゲスト分子を除去したり、ゲスト分子を交換する際、ダイナミックなナノ空間構造の変化を伴うものを第三世代型として分類されている(図2)⁵⁾。多孔性金属錯体の研究は骨格構造の多様性に注目した第一世代型を中心とする構造化学的な研究に起こり、その後次第に“第二世代型”つまり安定な細孔構造を利用した分子吸蔵機能の向上を目指した研究へとその中心を移していった。現在では学問的に活発に研究が行われるだけでなく、いくつかの物質は燃料タンクの充填材料等、産業利用に向けた試験が最終段階に入っている。その後2000年代になり第三世代型の多孔性高分子が

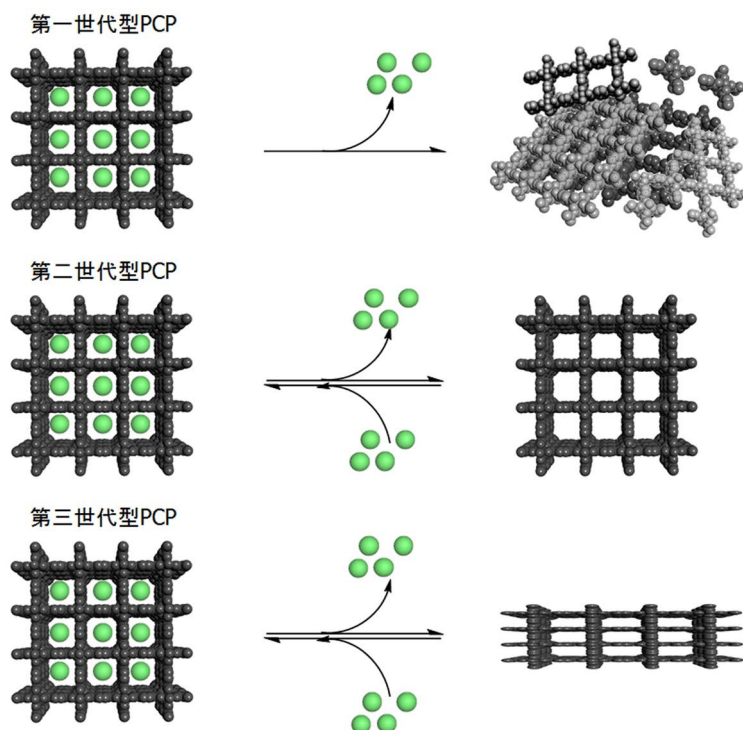


図2 「多孔性金属錯体」の分類

報告された⁶⁾。第三世代型の動的構造変化の起源は、多孔性金属錯体の骨格中の有機配位子の構造的自由度や、配位結合の柔軟性と多様性によるものである。したがって、構造の動的性質はまさに金属錯体材料ならではの性質といえる。現在では、1) 安定かつ高細孔容量の構造体の開発、2) 高選択的吸着等の高機能物質の開発、3) 動的構造に由来する機能の発現というテーマが盛んに研究されている。いずれも従来の無機物や有機物単独では難しい、多孔性金属錯体ならではの機能発現を目指したものであり、“新機能物質系”として研究が展開されている。

3. 安定かつ大細孔容量を目指した研究

“第二世代型”構造体の構築は90年代中ごろからの多孔性金属錯体の中心的なテーマの1つであった。先に述べたように、多孔性金属錯体は通常、合成溶媒がゲスト分子としてナノ空間に充填された状態で単離される。ゲスト分子と骨格の間に強い化学結合がないことを理由に、これを「ゲスト」と呼びつつも、ゲスト分子は当然骨格とファンデルワール

ス相互作用や、水素結合によって骨格と相互作用しており、構造体の一部となって構造を安定化している。したがって、このゲスト分子を取り除くと構造は不安定化し、その不安定化に耐えられずに骨格が崩壊してしまうものがほとんどであった。実際、一般に共有結合より弱い配位結合でつくられた構造体が、構造壁の一部となっているゲスト分子を取り除いても安定に構造を維持できるものが存在するとは信じられていなかった。そのため多孔性金属錯体は発見から40年間近くの間放置されていたのではないと思われる。さて、そのような先入観が常識となっていた中、北川らは1997年にチャンネル内にゲスト分子が存在しない状態でも安定にその構造が維持され、かつ可逆的にメタン、窒素、酸素ガスを吸脱着する多孔性金属錯体を報告した⁷⁾。この物質は4,4'-ビピリジン (bpy) と2価の金属イオン (M = コバルト, ニッケル, 亜鉛) と対イオンのナイトレート (NO_3^-) で構築される物質で、方向の異なる2種類の一次元鎖が柱 (ピラー) 配位子となる4,4'-ビピリジンで架橋された2次元シートを形成している。この2次元シート構造がかみ合うように積層し、

いわゆる Tongue-And-Groove 構造をとり、隙間にナノ空間がある構造となっていた。この多孔性金属錯体は 25℃、30 気圧でメタンを約 2.3 mmol 吸着し、構造と吸着機能の両面から初めて第二世代型の多孔性金属錯体として認められる物質となった。当時は分子（メタン、水素など）を多孔性物質へ貯蔵する技術が、天然ガス利用や水素エネルギーシステムの実現に向けたキーテクノロジーとして大きな注目を集め始めた時であったため、この報告は一躍注目あび、これをきっかけに、以後、安定で高い空隙と表面積を有する多孔性金属錯体の構築とガス吸着能に関する研究が世界中で行われることとなった。2000 年には銅 (II) イオンと 4,4'-ビピリジンで構成される 2 次元シートをヘキサフルオロシリケートアニオン (SiF_6^{2-}) が連結したジャングルジム型の構造を持つ三次元の多孔性金属錯体を報告した (図 3)。この多孔性金属錯体は、比表面積が $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ を示し、メタン吸蔵量は 25℃、35 気圧で 6.5 mmol/g であった⁸⁾。この多孔性金属錯体の出現によって、メタン吸蔵材料の実用化が急速に現実味を帯びて来る事となった。また、メタン吸蔵に向けた多孔性金属錯体の設計指針として、1) 構造の次元性を上げ、三次元構造を配位結合で頑丈に組み上げること、2) 細孔の壁を薄くして無駄の無い細孔空間を実現すること、3) メタンが充填するのにちょうど良い細孔サイズ (約 $12 \times 12 \text{ \AA}^2$) を実現することなどの基本的設計指針を与えることになった。2001 年には、

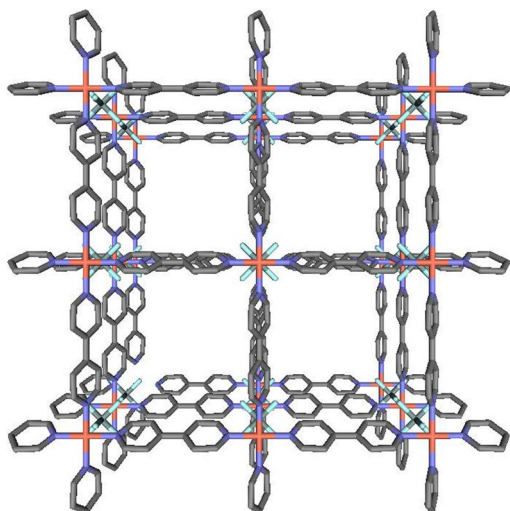


図3 高い空隙率を有する第二世代型金属錯体

三次元のジャングルジムタイプの骨格を持つ集積型金属錯体 ($[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2(\text{ted})]_n$) が関らによって合成された⁹⁾。この錯体は、ジカルボン酸の長さによって 5~14 Å の細孔を有する一連の多孔性骨格を構築することができる。配位子がビフェニルジカルボン酸 (細孔サイズ 14 Å) を用いた錯体では、その比表面積が $3300 \text{ m}^2/\text{g}$ にも達する¹⁰⁾。これは理想的な活性炭の理論最高値 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ を遥かに上回る驚異的な値である。このような驚くべき表面積の大きさは、細孔を形成する壁がベンゼン環一枚分しかなく構成原子のほとんど全てが表面に出ているという多孔性金属錯体特有の細孔構造によるものである。

Yaghi らのグループは亜鉛 4 核クラスター (Zn_4O) を種々のカルボン酸で連結した第二世代型の多孔性金属錯体を合成し、特筆すべき研究結果を報告している。1999 年に最も注目を浴びた化合物は、 Zn_4O のクラスターを 6 つのテレフタル酸で架橋した MOF-5 と呼ばれる化合物である¹¹⁾。単位胞は立方体で 8 つの格子点のそれぞれに亜鉛 4 核クラスターが存在しており、立方体の辺にあたる部分に存在するテレフタル酸によって亜鉛クラスターが連結され、無限構造となっている。MOF-5 の細孔表面積は $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ に達し、77 K における窒素の最大吸着量は 660 ml (STP)/g とかなり大きな値を示すものであった。彼らはこの研究をきっかけに、次々と連結部位のカルボン酸配位子を変えた化合物を合成し、空隙を大きくしていった。2002 年にはトリフェニレンジカルボン酸で Zn_4O を架橋した化合物 (IR-MOF-16) を合成した¹²⁾。この化合物は MOF-5 よりも立方体の辺の長さがベンゼン 2 つ分長くなった化合物で驚異的に大きな空隙を有するものであった。その固体の密度は 0.21 g/cm^3 であり、水より断然軽く、無機固体で最も密度の小さいリチウムの密度 (0.56 g/cm^3) よりもさらに軽く、まさに「すかすか」の固体といえるものであった。このグループは配位子の組み合わせを変えることで、高表面積の記録を自らの化合物で次々と塗り替えていき、2004 年に報告した化合物 (MOF-177)¹³⁾ は細孔表面積が $4500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、77 K における窒素吸着量は 1080 ml (STP)/g 、2008 年に報告した MOF-205 の 1410 ml (STP)/g 、2010 年に報告した MOF-210 は 2330 ml (STP)/g となっている¹⁴⁾。

この Zn_4O クラスターをはじめとする亜鉛酸素クラスターをコアとしたMOFシリーズの多孔性金属錯体は驚異的な空隙体積を与える一方で、構造としては脆弱であり、湿気や酸には非常に弱く、壊れやすい。大きな空隙を有しながら、酸や空気にも安定であるという事に注目するとMILと呼ばれるシリーズ化合物がある。Féreyらによって2005年に報告された多孔性金属錯体(MIL-101)はクロミウムと酸素のクラスターに対し6方向にテレフタル酸が架橋し、無限構造を形成している。その細孔径の大きさは2~3 nmにもなり、細孔の大きさは、マイクロ孔領域(<2 nm)を超えてメソ孔(2 nm<n<50 nm)に分類される大きさでありながら、空気中で非常に安定で酸にも強い¹⁵⁾。これは、合成溶媒にフッ酸水溶液や硫酸水溶液を用いて合成することによって、酸や水に耐性のある多孔性金属錯体を合成するというアイデアによるものであると考えられる。このMILシリーズの多孔性金属錯体はその高い安定性から触媒やヒートポンプ等への応用利用が盛んに研究されている。

このように第二世代型の多孔性金属錯体の研究は、1997年にはじまって、高空隙率、高内部表面積を競う研究はいまだ続いており、まだ天井を見えていない。高表面積を有する物質は大量に分子を吸着できる吸蔵材料としての応用展開に魅力があり、そこに研究のモチベーションがある。多孔性金属錯体を吸着材料として、水素やメタンなどの燃料ガスを大量に吸蔵し、運搬する研究も進んでおり、これらが実用化されれば大量エネルギー消費時代の環境問題を解決する助けになるものと大きな期待が寄せられている。

4. 細孔表面の高機能化

多孔性金属錯体が他の物質と比較して、特徴的な点の1つは、有機分子を骨格に用いており、この有機分子の性質や機能をナノ空間に直接反映させられることである。例えば、有機分子にヒドロキシル基を導入し、ナノ空間の親水性を制御したり、有機分子に不斉点を導入することで、ナノ空間をキラルな場にしたりすることが、容易に可能である^{16,17)}。また、もう1つ重要な点は、多孔性金属錯体は結晶であり、導入した官能基は規則的で、均一に細孔表面に存在しているという点である。官能基と効果的に

相互作用できるゲスト分子は、官能基の配列と同調した規則的な配列で吸着されることが期待できる。この際、ナノ空間の立体的な構造が特定のゲスト分子とうまく合致すれば、ゲスト分子の吸着状態は均一で、吸着エネルギーの分散は小さくなる。すなわち、特定の分子に対して特異的に、強い束縛状態を実現できると期待される。このことを利用して、様々なゲスト分子に対して、それぞれ特異的に吸着する多孔性金属錯体が開発されてきており、例えば工業的に重要なキシレン類の異性体の一つを特異的に吸着して分離するような多孔性金属錯体も開発されている^{18,19)}。本節では、このような特異的な選択性を示す多孔性金属錯体の1例として、著者らの開発したアセチレン高選択吸着を示す多孔性金属錯体の研究例を紹介する。

2価の銅イオンと2,3-ピラジンジカルボキシレートおよびピラジンで合成されるCPL-1と呼ばれる多孔性金属錯体は $4 \times 6 \text{ \AA}^2$ の非常に小さな1次元細孔を有している。CPL-1の合成時のナノ空間中には、水分子が充填されており、この水分子は細孔表面に露出している配位子由来の塩基性の酸素原子と水素結合し、細孔内で水の一次元ワイヤーを形成している。この酸素原子と相互作用できるゲスト分子は特徴ある吸着挙動を示すと考え、ゲスト分子の検討を行い、アセチレンを候補とした。アセチレン分子は、両末端に比較的に酸性な水素原子を有しており、細孔壁の塩基性の酸素原子と酸-塩基の相互作用が予想される。また、アセチレンは非常に反応活性な分子で、たった2気圧の加圧で分解爆発の危険性のある分子として知られている。もしこの非常に反応活性なアセチレン分子を安定に細孔中へ吸着、濃縮できる事を示せられれば、多孔性金属錯体ならではの高性能表面を利用した吸着機能となると考え、アセチレンの吸着実験を行った²⁰⁾。

図4は270 KにおけるCPL-1へのアセチレンと二酸化炭素の吸着等温線である。二酸化炭素はアセチレンとサイズおよび沸点などの物理化学的性質が酷似しているため(図5)、通常の吸着剤では同様の等温線のプロファイルを示す。しかしながら、CPL-1の吸着では、アセチレンは二酸化炭素と比べて、かなり低圧で一気に吸着が起こるため、アセチレンと二酸化炭素の吸着量の差は最大で26倍量にもなることがわかった。さらに等量吸着熱もアセチレンの

方が10 kJ/molも大きく、吸着によるアセチレンの安定化が顕著に示された。そこで、このアセチレンの吸着現象を構造的に解明する事を目的に、粉末X線回折測定とMEM (Maximum Entropy Method)/Rietveld法²¹⁾と呼ばれる解析手法を用いて、吸着前後における細孔構造を明らかにした。その結果、興味深いことに、棒状のアセチレン分子はその向きを細孔壁の酸素原子の方へ向け、あたかも酸素原子に抱えられているように取り込まれていた(図6)。また細孔内部のアセチレンは爆発限界の約200倍もの密度に濃縮されている驚異的な状態であることがわかった。これは、アセチレンが細孔中で壁の酸素原子によって強く束縛され、決まった配向でしか吸着されないため爆発的な反応が起こらないものと考えている。

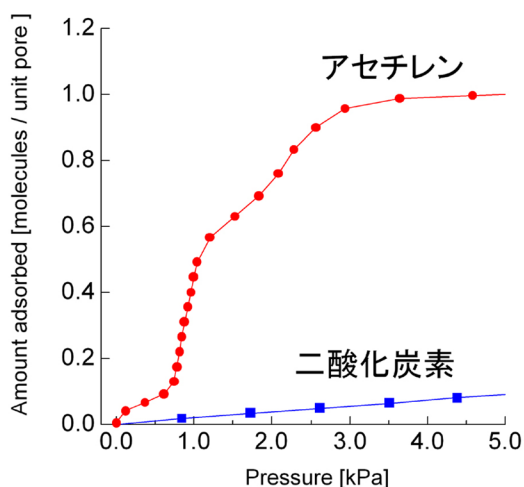


図4 CPL-1の270 Kにおける二酸化炭素とアセチレンの吸着等温線

5. 動的ナノ空間の構築

これまでは安定な骨格とその内部のナノ空間を利用する事を基盤にした、第二世代型の多孔性金属錯体を紹介してきた。ここでは動的なナノ空間を有する第三世代型の多孔性金属錯体について紹介したい。多孔性金属錯体は、配位結合、水素結合、 π - π 相互作用、ファンデルワールス力などで作られており、ゼオライトや炭素材料を支える、Si-O (またはAl-O) 結合、C-C共有結合などと比較してそれほど強くない。加えて、有機配位子の柔軟性、たとえばメチレン鎖のゆらぎやベンゼン環の回転などの自由度も存在する。つまり、多孔性金属錯体のもと「柔軟性」に富んだ物質であるといえるが、第二世代型の剛直な多孔性金属錯体を設計する上で、この「柔軟性」は欠点であり、「柔軟性」を生かした物質設計は、当初考えられることはなかった。しかしながら、ゲスト分子の吸脱着によって可逆的にその骨格とナノ空間構造を変化する多孔性金属錯体が発見され、一躍「第三世代型」が注目を浴びるようになった。本項目では第三世代型の多孔性金属錯体を設計する上で重要な3つの要素を示し、それぞれ例を挙げて紹介する。

5.1 配位結合の開裂・生成による誘導適合型吸着

先にCPL-1という多孔性金属錯体を紹介したが、この化合物の構造中の柱配位子をピラジンから、倍の長さの4,4'-ビピリジンに変えると空間サイズが $6 \times 8 \text{ \AA}^2$ 程度の一次元細孔を有するCPL-2という化合物が合成される。このナノ空間のサイズはベンゼンがアクセスできる程度の大きさであるが、特に細孔表面にベンゼンと強く相互作用するような官能基があるわけではない。しかし、吸着実験を行うと1細孔

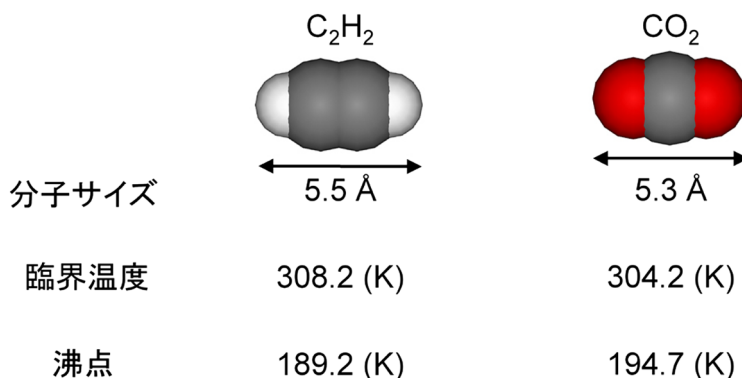


図5 アセチレンと二酸化炭素のサイズ、臨界温度および沸点

あたりきっちり1分子のベンゼンを吸着する興味深い結果が得られた。この吸着構造の結晶構造解析を行うと、確かに1細孔あたり1分子がきっちり入っており（図7）、しかも興味深いことに吸着の際にナノ空間は約5%収縮しており、ベンゼンに対して、相互作用の大きさが大きくなるように空間構造を収縮させ、誘導適合型の変化を示す事が分かった。これはゲストを取り込んで膨張する多くの第三世代型の化合物と逆の性質であり、驚くべき結果であった。このナノ空間の収縮の起源が何かという事であるが、実は配位結合の開裂と生成に基づいている。2価の銅イオンは4配位平面構造、5配位四角錐構造、6配位八面体構造をとりやすいが、アキシャル

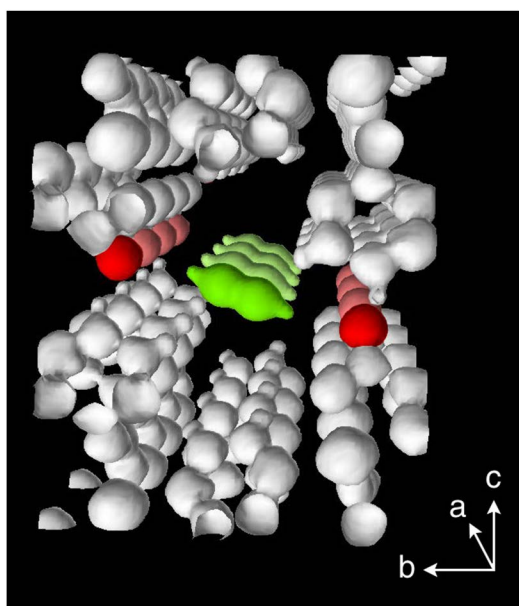


図6 アセチレンを吸着したCPL-1の細孔内の様子。アセチレンを緑色、細孔表面の酸素原子を赤色で示す

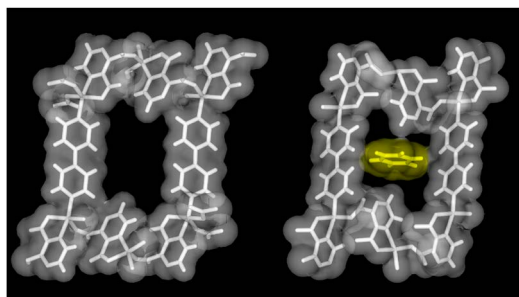


図7 ゲストフリーのCPL-2の構造（左）。ベンゼンを吸着したCPL-2の構造（右）

位はヤーンテラー効果によって結合が弱く、配位環境の違いによって容易に配位数は変化する。CPL-2のベンゼンの取り込みの際の空間構造変化はまさに5配位四角錐構造から、4配位平面構造への配位構造の変化を伴っており、配位結合の柔軟性によって動的空間を実現した好例といえる²²⁾。

5.2 水素結合の開裂・生成

アミド基は水素結合を形成する代表的な官能基である。このアミド基を有する配位子N-(3-ピリジル)イソニコチンアミドと2価のコバルトイオンで合成した多孔性金属錯体は水素結合性のTHFやアセトンなどの吸脱着に伴って、結晶の色がピンクから紫へと変色する。この多孔性金属錯体はアミド基が骨格の2次元シートの面内でゲスト分子と水素結合を形成する。一方、ゲスト分子が脱着するとアミド基が面と垂直方向に回転して2次元シート間で水素結合ネットワークを形成し、水素結合と配位子の回転運動が連動する機構が働いている。したがって、ゲストの吸脱着の際、水素結合の生成と開裂を起源とする、空間構造変化が可能であることを示している²³⁾。

5.3 π - π 相互作用に基づく柔軟性

2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (dhba) と4,4'-ビピリジンを用いて得られる銅錯体は、2次元シートがdhba部位で π - π スタッキングをした積層構造を有している（図8）²⁴⁾。骨格自体は剛直な2次元シートで

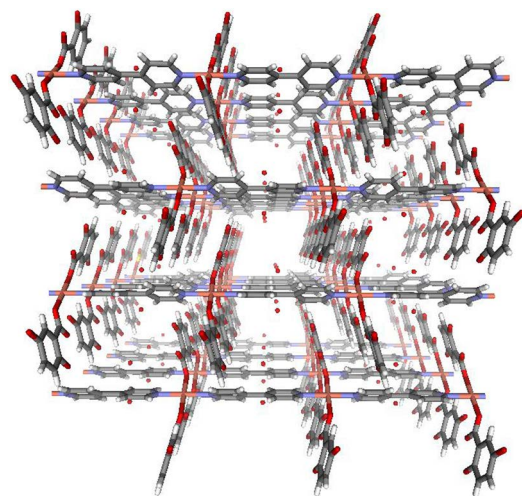


図8 π - π 相互作用で積層した、第三世代型の柔軟な多孔性金属錯体

あるが、シート間に直接の結合がないため全体の3次元構造は非常に柔軟性に富んでいる。実際、この多孔性金属錯体は合成時の細孔に取り込まれている水分子を取り除くと細孔が収縮し細孔が無くなってしまう。しかし、この多孔性金属錯体は超臨界流体の吸着によっても劇的な構造変化が起きる。298 Kにおけるメタン吸着実験では、8気圧までまったく吸着を示さないのに対して、8気圧を境にまるで閉じていたゲートが開いたかの様に急激な吸着を示す(図9)。また、吸脱着には明確なヒステリシスが存在し、この挙動は細孔の無い構造から多孔性構造への結晶構造変化であることが明らかにされている。現在ではこのような吸着現象をゲート型吸着²⁵⁾と呼び、数多く報告されている。ゲート型吸着では小さな圧力操作で吸着分子を大量に吸脱着できることから、気体貯蔵材料への応用が期待されている。

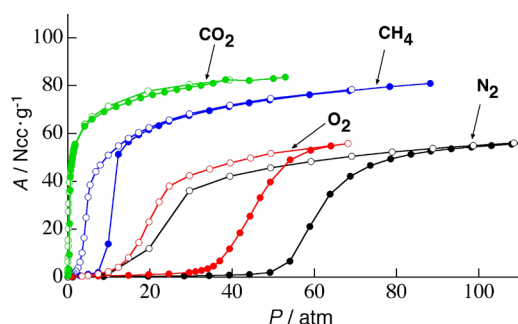


図9 ゲート型吸着を示す dhbc を含む錯体の室温における吸着等温線

6. 表面機能と動的機能の統合

生体内血液にあるヘモグロビンタンパク質は非常に効率よく酸素分子を運搬していることが知られている。ヘモグロビンはその構造中に4つの酸素と相互作用可能な鉄イオンサイトを有しているが、4つのサイトが独立に酸素を取り込むのではなく、1つの部位が酸素を取り込むと、残りの3つの部位が酸素を取り込みやすくなるように、タンパク質全体の形が協同的に変化する。すなわち、表面官能基の分子認識機能と、空間構造の動的機能が統合した協同的機能によって、効率よく酸素を捕捉したり放出したりしている。動的機能と表面機能を統合した協同的機能を有する多孔性金属錯体を合成できれば、生体が行っている効率的な分子の吸脱着機能を実現できると期待できる。このような協同的機能を一酸化炭素分子(CO)に対して示す多孔性金属錯体の例を1つ紹介する。

ここで挙げる多孔性金属錯体は2価の銅イオンとイソフタル酸誘導体で合成される2次元シート骨格を有する多孔性金属錯体である²⁶⁾。この多孔性金属錯体はカゴメ格子構造を有しており、六角形の大きな蛇腹型1次元チャンネル(L細孔)と三角形の小さな蛇腹型1次元チャンネル(S細孔)が積層した2次元シートを貫くよう存在している(図10)。まず結論を述べてしまうと、この2つのチャンネルのうちL細孔は特別な機能は持たないが、S細孔が協同的機能を示す。

まずゲストを取り除いた構造では、S細孔は蛇腹構造の狭くなった部分が2原子分子のCOや窒素分

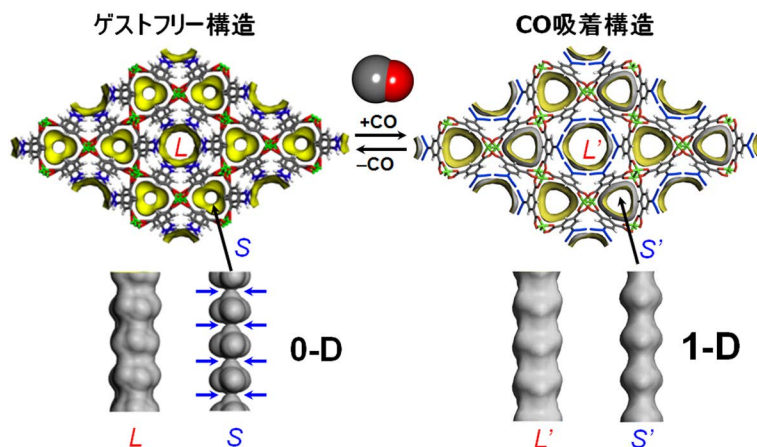


図10 カゴメ格子構造とS細孔およびL細孔。CO吸着に伴う空間構造変化の様子

子 (N_2) でも通過できない大きさとなっている。また、2価の銅イオンサイトが細孔表面にあるが、このサイトは上下のシート内に存在する酸素原子と結合しており、銅の配位構造は大きく歪んだ5方四角錐構造となっている。一見するとこのS細孔にはCOも N_2 も何も吸着されないように予想されたが、実際に吸着実験を行うと(図11)のようなCOに対してだけ選択的にゲート型吸着を示すことが分かった。詳細は割愛するが、その原理は次のように理解されている。CO分子は、結晶表面の銅イオンサイトに認識され、骨格の酸素-銅結合を開裂し、それが駆動力となり、蛇腹の狭い細孔を押し広げて細孔Sの1つ奥の細孔に取り込まれる。この奥に入った

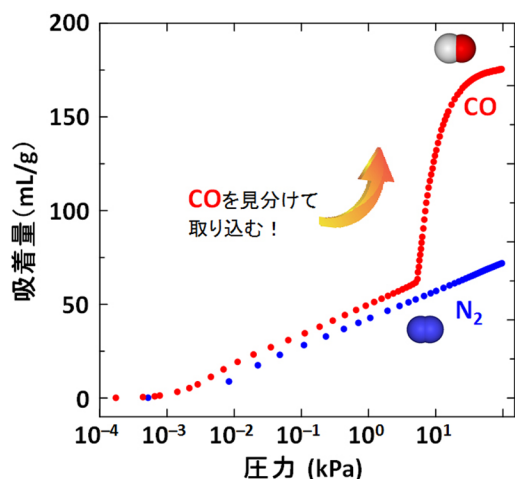


図11 120 KにおけるCOおよび N_2 の吸着の様子。COだけがゲート型吸着を示す

COは同様に表面に存在するCuサイトに再度認識され、骨格の酸素-銅結合を開裂し、蛇腹を開いてさらに1つ奥の細孔へと押し込まれる。このサイクルを繰り返すことによって、等温線にあるような急激なCOの取り込み(自己加速的な吸着プロセス(図12))が実現されている。一方、 N_2 はCuによって認識されないので、全く蛇腹が開かず取り込まれない。すなわち、この系は分子を認識する表面機能と、動的な構造変化機能が統合した、協同的機能を有しており、まさに生体分子が行っているような、高度な分子認識と運搬機能を結晶性でも実現可能であることを示すものである。補足するとこの物質はCOと N_2 の混合ガスから実際にCOを分離することが可能で、応用的発展性が期待されることから科学技術振興機構のACCELプロジェクトの1つテーマとして研究が進んでいる。

7. 物性研究の場としての多孔性金属錯体ナノ空間

ここまで紹介した研究は多孔性金属錯体を気体の分離や貯蔵を見据えた材料研究であったが、多孔性金属錯体のナノ空間を使った興味深い基礎的な物性研究も行われている。多孔性金属錯体のナノ空間はかなり自由に構造を設計し構築できるので、内部に取り込まれる分子のクラスターのサイズや構造、クラスター内やクラスター間の相互作用の大きさ、といった構造的・物理的・化学的なパラメータを思い通りに制御できる。従来、物性物理の分野では、バルク物質を極低温や超高压にすることで、このようなパラメータを制御し、新たな物性探索の研究が広

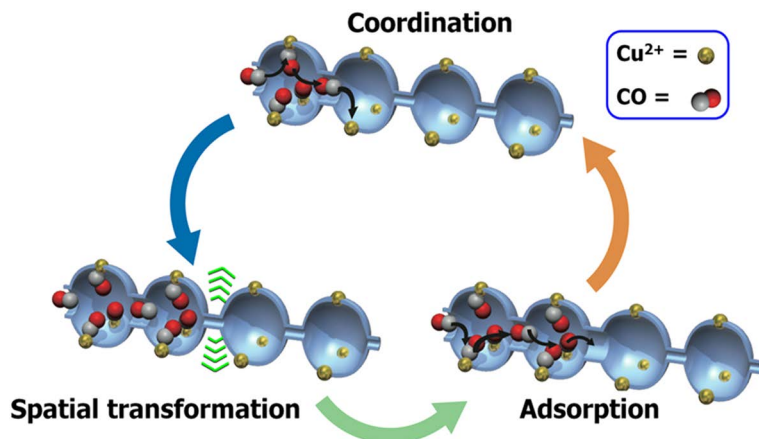


図12 COの自己加速型吸着のメカニズム

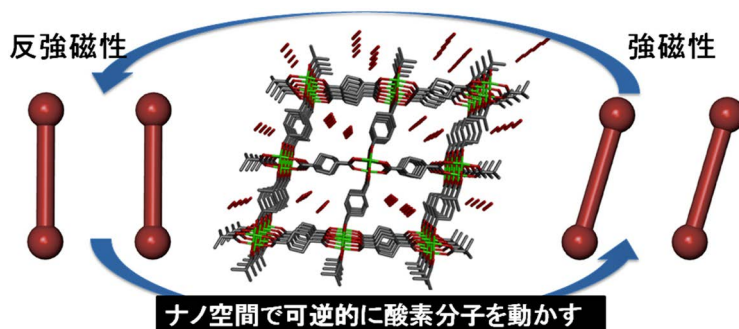


図13 多孔性金属錯体のナノ空間に吸着した酸素分子ダイマーの結晶構造と磁性変換のイメージ

く行われてきた。しかし、目的のクラスターを意図的に作り出すことは極めて難しく、多くの場合偶然の発見に依存している。それに対し、多孔性金属錯体のナノ空間は、意図的に空間を設計することができるため、ナノ空間内で目的の分子クラスターを作り出すことができる。また、バルクでは分子クラスターを孤立させることも難しいが、ナノ空間を利用すれば、理論的な予想しかできなかった分子クラスターを現実世界で実現できる。本項目では、多孔性金属錯体のナノ空間に分子を規則配列させた新しい分子クラスターが示す新奇な物性に関する研究を紹介する。

7.1 酸素分子ダイマーの磁性研究

磁性分子を空間的に自由に配置し、その磁気的な性質を観測することは磁性分野での大きな研究テーマの1つである。例えば、三角形の頂点に磁性分子や原子を配置し、それぞれのスピンの向きが反強磁性結合をもつ場合、スピン配置は乱れて規則状態が実現できなくなる。つまり空間的配置は三角形と美しくてもスピン配置は乱れてしまう。このような磁性分子を特定の位置に配置した磁性分子クラスターの磁気的性質と相転移現象は、大きな注目を集める研究対象である。

まず、先に述べた単純な系としてCPL-1に磁性分子である酸素分子を吸着させた研究を紹介する。細孔サイズは $4 \times 6 \text{ \AA}^2$ であるため、この中に酸素は2分子取り込まれ、分子間距離が 3.2 \AA の孤立した酸素2量体を形成する²⁷⁾。分子が平行に並んだH型をとり磁気的には反強磁性相互作用が極めて強い状態が観測された。このような二量体において酸素分子間の配向を制御できれば反強磁性から強磁性へと磁

気転換し、まるで磁気メモリのように駆動することが理論的に知られているが実験的に確認することは不可能であった²⁸⁾。著者らは、CPL-1のような固い骨格をもつ多孔性金属錯体ではなく、柔軟な多孔性金属錯体であればそのような、酸素分子2量体の配向を変化させ、分子間相互作用が反強磁性から強磁性まで磁気変換することができると考え、実際に銅イオンとシクロヘキサジカルボン酸を骨格とする多孔性金属錯体のナノ空間内に酸素分子2量体を孤立させ、実験的にそのような酸素の配向変化と磁性変化を初めて証明した(図13)²⁹⁾。この実験結果は、酸素の物性研究の場に大きな影響を与え、特に分子配向に着目した強磁性物理の分野の研究が大きく進展している。

7.2 水素分子のオルソ・パラ転換

水素分子には核スピンの向きの違いによってオルソ水素とパラ水素の2種類の異性体が存在し、室温では統計学充率によって、オルソ・パラの存在比は3:1となっている。パラ水素の方がエネルギー的に安定であるため、低温における熱平衡状態ではパラ水素の方が優先的に存在するが、実際にはこの転換が非常に遅い(転換時間は4.3年)。磁場や電場中に置くと転換が加速されることが知られているがそのメカニズムが十分に明らかにされていない³⁰⁾。多孔性金属錯体のナノ空間は非常に小さく、細孔表面に金属イオンを露出させると、空間内には大きな電場こう配ができる。堀らはこのことに着目し、ホフマン型の多孔性金属錯体に水素を吸着させ、300秒という通常では考えられないほどの高速でオルソ水素からパラ水素へと転換する事をラマン測定によって観測した(図14)³¹⁾。詳細な構造解析

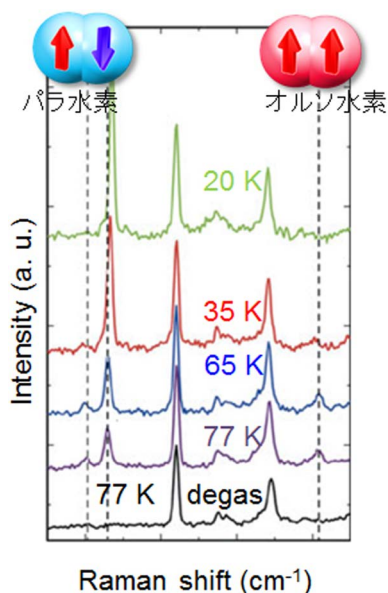


図14 多孔性金属錯体中に吸着された水素がオルソ水素からパラ水素へと変換する様子を観測した Raman スペクトル

の結果、吸着過程で水素分子が電場こう配が急峻な位置へ移動し、オルソ→パラ転換が起こっていることが分かっている。ところで、この水素のオルソ→パラ変換は物性物理においても興味を持たれるものであるが、実は応用的にも重要な側面を持っている。水素を液化して運搬する際、転換時間が非常に遅いため、液化した水素のオルソ・パラ比ははじめは3:1となっている。そして、徐々にパラ水素へと転換されていくのであるが、その際発熱し、せっかく液化した水素が蒸発してしまう。これは液化水素のボイル・オフ問題と呼ばれており、これを解決するには気体状態ですべてパラ水素化してしまうオルソ→パラ転換触媒が求められている。ここで紹介した、多孔性金属錯体はこのような応用利用にも期待できるものであり、さらなる研究が行われている。

8. おわりに

非常に長い歴史があり、実用物質として使われている、ゼオライトや炭素材料などの多孔性物質と比較して、多孔性金属錯体は遥かに新参者である。そのため、まだまだ未開拓な領域が数多く存在しており、これからも確実に多くの新物質が合成され、新機能や新現象が発見されていくと考えられる。しか

しながらその一方で、学術的な興味の対象として進んできた多孔性金属錯体の研究が、実際に我々の生活に役に立つ材料となり得るかどうかという点、まだ確固たる結論が出ているわけではない。今後、他の材料にはない高機能性を生かした、実用材料が生まれ出されて初めて、本来の意味でゼオライトや活性炭に次ぐ第3のグループの多孔性物質となりうるものである。基礎学術研究がかなり進んできた今、実用材料としての展開が大いに期待されている。本解説を最後までお読みいただいたことに深謝するとともに、多孔性金属錯体の研究開発分野への忌憚のないアドバイスを頂戴できればありがたく思っている。

参考文献

- 1) K. Urita, Y. Shiga, T. Fujimori, T. Iiyama, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Ohba, H. Tanaka, M. Yudasaka, S. Iijima, I. Moriguchi, F. Okino, M. Endo, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10344–10347 (2011).
- 2) Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 1221 (1959).
- 3) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2334–2375 (2004).
- 4) H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, **112**, 673 (2012).
- 5) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1739 (1998).
- 6) K. Uemura, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2420–2429 (2005).
- 7) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 1725 (1997).
- 8) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2082 (2000).
- 9) K. Seki, *Chem. Commun.*, 1496 (2001).
- 10) K. Seki, *Langmuir*, **18**, 2441 (2002).
- 11) H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999).
- 12) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **295**, 469 (2002).
- 13) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **426**, 523 (2004).
- 14) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science*, **329**, 424–428 (2010).
- 15) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, **309**, 2040 (2005).
- 16) T. K. Maji, K. Uemura, H.-C. Chang, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 3269–3272 (2004).
- 17) J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12792–12800 (2009).
- 18) J. E. Warren, C. G. Perkins, K. E. Jelfs, P. Boldrin, P.

- A. Chater, G. J. Miller, T. D. Manning, M. E. Briggs, K. C. Stylianou, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 4592–4596 (2014).
- 19) R. Matsuda, *Nature*, **509**, 434–435 (2014).
- 20) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **436**, 238 (2005).
- 21) M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, *Z. Kristallogr.*, **216**, 71 (2001).
- 22) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, S. Horike, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14063–14070 (2004).
- 23) K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, F. Koichi, R. Kitaura, H. Chang, and T. Mizutani, *Chem. Eur. J.*, **8**, 3587 (2002).
- 24) R. Kitaura, K. Seki, George. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **42**, 428 (2003).
- 25) D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 50 (2001).
- 26) H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R. V. Belosludov, S. Sakaki, M. Takata, S. Kitagawa, *Science*, **343**, 167–170 (2014).
- 27) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, Ho-Chol Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science*, **298**, 2358 (2002).
- 28) B. Bussery, S. Ya. Umanskii, M. Aubert-Frécon, O. Bouty, *J. Chem. Phys.*, **101**, 416 (1994).
- 29) A. Hori, T. C. Kobayashi, Y. Kubota, A. Matsuo, K. Kindo, J. Kim, M. Takata, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 084703 (2013).
- 30) R. Muhida, H. Setiyanto, Md. M. Rahman, W. A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai, K. Fukutani, T. Okano, *Thin Solid Films*, **509**, 223 (2006).
- 31) T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa, M. Takata, *R. Soc. Open Sci.*, **2**, 150006 (2015).

Nanospace Science of Porous Metal Complexes

Akihiro Hori and Ryotaro Matsuda

Graduate School of Engineering, Nagoya University

Porous metal complexes (which is also called porous coordination polymer (PCP) or metal organic framework (MOF)) with the nanospace in the microporous region are crystalline solids with backbones constructed from metal ions and organic ligands as connectors and linkers, respectively. The most striking character of these porous materials is that we can design and create nanospaces having different chemical and structural features with choosing various building blocks. In this two decade, this material has attracted considerable attention and a large number of compounds that have exceptionally high void volume and unusually selective gas adsorption functions have been reported. In addition, it is found that some flexible compounds showed gate opening type abrupt gas uptake at certain pressure, which has not been realized in the other porous compounds. Recent researches proved that two functions, molecular recognition and structural transformation, can be integrated in a framework, realizing highly sophisticated functions of bio-molecules such as hemeprotein. In this article, we show history and development of porous metal complexes, and representative functions of porous metal complexes focusing on the authors' materials.

Key words: Porous coordination polymer, Metal organic framework, Nanospace, Gas adsorption, Conversion of physical property

Copyright © 2016 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

平成27-28年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成27・28年度新旧合同理事会が平成27年11月25日に鳥取空港国際会館（鳥取県鳥取市湖山町西4-110-5）にて、総会が平成27年11月26日にとりぎん文化会館（鳥取県鳥取市尚徳町101-5）にて開催された。

平成27・28年度新旧合同理事会

平成27年度理事および平成28年度理事候補者による合同理事会が開催され、以下の議案が審議された。

1. 平成27年度事業報告

窪田企画委員長より別掲の事業について報告があり、承認された。なお、本学会の平成27年度は9月30日までであるため、10月に実施されたゼオライトフォーラムはH28年度の事業となる。

2. 平成27年度編集委員会報告

稲垣編集幹事よりゼオライト誌の出版状況等の報告があった。平成27年度はVol. 31, No. 4とVol. 32, No. 1からNo. 3までを発行した。編集発行作業において、PDF変換は国際文献社に依頼し、web掲載は事務局で実施している。

3. 平成27年度広報委員会報告

武脇広報委員長より広報活動の報告があった。

4. 平成27年度会計報告

下嶋財務委員より平成27年度ゼオライト学会決算の報告があった。収入として今年度から新たにシニア会員費が追加された。下嶋財務委員より、国際交流基金について説明があった。馬場・瀬戸山両監事により決算内容について監査がなされたことについて小倉財務委員より報告があった。

5. 平成28年度役員改選

里川庶務理事より、現組織の平成28年度の期間は平成27年10月1日より平成28年3月31日までとし、役員は全員留任との提案がなされ、総会に諮ることとした。

6. 平成28年度事業計画

窪田企画委員長より事業計画案について提案・説明があり、承認された。平成28年度の事業としてゼオライトフォーラムおよびゼオライト研究発表会を行うこととした。稲垣編集幹事より、編集活動計画について報告がなされた。また会誌発行時期の変更について提案があり審議した。発行時期は変更し、巻番号は発行年に合わせることにした。平成28年度にはVol. 32, No. 4（12月10日）を発行することとした。2016年の4/15発行号をvol. 33, No. 1/2合併号とする。7/15発行をNo. 3, 10/15発行をNo. 4とする。なおVol. 34, No. 1は2017年1月31日発行とすることとした。武脇委員長より広報活動予定の報告がなされた。現組織での平成28年度の広告費は徴収せず、新年度4月から1年契約で両社とも扱うこととした。

7. 平成28年度予算

下嶋財務委員より平成28年度の予算案についての報告がなされた。

8. その他（法人化を除く）

里川庶務理事より、難波征太郎氏が名誉会員に推挙され、審議後に了承された。里川庶務理事より、IZAアンバサダーのF. Fajula先生の日本国内での活動状況について報告がなされた。増田会長（代理：神谷先生）より、ZMPC2015の開催報告がなされた。

9. 法人化について

里川庶務理事より、法人化のスケジュール、定款・規程案、新法人の運営計画について説明され、審議した。名称は「一般社団法人日本ゼオライト学会」とし、定款には英文名は記載しない。会員の構成は、個人会員（一般、シニア、名誉会員から構成）、法人会員、学生会員とし、学生会員には議決権はない。総会決議は会員の1/5以上の参加（委任状可）が必須。任期中の理事は途中で交代できない。評議員会を設置し、法人会員は理事か評議員として会の運営に参加を要請。新法人の平成28年度役員案、運営計画案を確認。平成28年度事業計画案（フォー

ラム、夏の学校、研究発表会)を確認。国際会議(ZMPC2018及び3rd Euro-Asia Zeolite Conference)の開催準備状況を説明。上記国際会議への支援及び新法人の平成28年度予算(2016.4-2017.3)を承認。新法人発足以降はフォーラム、総会、評議員会が同日開催になるので東京開催となる可能性大。今後事業の運用については再考する必要があることを確認。新法人発足直後の4/15に早稲田大学で2016ゼオライトフォーラム／一般社団法人日本ゼオライト学会設立総会を計画していることを報告。その他、謝金、個人情報管理に関する規程類の整備について提案された。

以上

平成28年度ゼオライト学会総会

1. 平成27年度事業報告

1.1 第30回ゼオライト研究発表会

- ・第30回実行委員会(実行委員長:前田和之(東農工大), 委員:西 宏二(防衛大), 脇原 徹(東京大), 野村幹弘(芝浦工大))
- ・開催日:2014年11月26日(水)~27日(木)
- ・場所:タワーホール船堀(東京都江戸川区船堀4-1-1)
- ・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)
- ・特別講演
(11月26日(水))
「エレクトライドの物質科学と応用」
細野秀雄(東工大)
- 「旭化成におけるゼオライト触媒プロセス開発」
角田 隆(旭化成ケミカルズ)

- ・懇親会 11月26日(水)
- ・発表件数:82件(特別講演2件, 総合講演11件を含む)
- ・参加者:(研究発表会)193名
内訳:正会員116名, 学生49名, 招待2名,
非会員12名, 展示・広告14名(8社)

1.2 第23回ゼオライト夏の学校

- ・世話人:下嶋 敦(早稲田大), 杉浦行寛(JX日鉱日石エネルギー)

- ・開催日:2015年9月3日(木)午後~9月5日(土)午前
- ・場所:マホロバ・マインズ三浦
神奈川県三浦市南下浦町上宮田3231
- ・協賛:触媒学会, 石油学会, 日本セラミックス協会
- ・プログラム

9月3日午後

「ガスおよび蒸気吸着によるナノ多孔質材料の細孔特性評価」

遠藤 明(産総研)

「合成ゼオライトの製法と工業化」

小川 宏(東ソー)

9月4日

「天然シリカクラスレートの結晶構造解析」

門馬綱一(国立科学博物館)

「固体酸性質の解析」

片田直伸(鳥取大)

ポスターセッション／情報交換会

9月5日午前

「ナフサ接触分解の触媒反応工学的研究」

増田隆夫(北大)

「ゼオライト触媒を使用した石油精製プロセス開発」

早坂和章(JX日鉱日石エネルギー)

- ・ポスター発表:27件のうち2件に優秀ポスター賞(高石哲男記念賞):中岡尚太(北大), 福岡拓也(横浜国立大)
- ・参加者:56名(学生43名, 一般5名, 講師6名, 世話人2名)

2. 平成27年度編集委員会報告

- ・平成27年度はVol. 31, No. 4とVol. 32, No. 1からNo. 3までを発行した。

3. 平成27年度広報委員会報告

- ・企業広告(2社):マイクロトラックベル, ヒロ
- ・HPおよびデータベースサーバーの保守
- ・HPリニューアル検討

4. 平成27年度会計報告

p. 45に別掲。

5. 会員数 (2015年9月30日現在)

法人会員	36 (±0)
個人会員 (国内)	242 (-13)
個人会員 (国外)	18 (±0)
学生会員	9 (±0)
シニア会員	12 (新設)
名誉会員	5 (+1)

6. 平成28年度役員 (敬称略)

会長	増田隆夫 (北大)
副会長	稲垣伸二 (豊田中研)
	松方正彦 (早稲田大)
理事	清住嘉道 (産総研)「編集委員長」
	窪田好浩 (横浜国大)「企画委員長」
	壺岐 英 (JX日鉱日石エネルギー)
	「財務委員長」
	武脇隆彦 (三菱化学)「広報委員長」
	里川重夫 (成蹊大)「庶務」
	片田直伸 (鳥取大)「庶務」
	稲垣怜史 (横国大)「編集幹事」
	西 宏二 (防衛大)「企画」
	横井俊之 (東工大)「企画・広報」
	水野隆喜 (日揮触媒化成)「企画」
	中野雅雄 (東ソー)「企画」
	水野雅彦 (住友化学)「企画」
	小倉 賢 (東京大)「財務」
	下嶋 敦 (早稲田大)「財務」
	高松義和 (旭化成ケミカルズ)「財務」
	近江靖則 (岐阜大)「広報」
監事	馬場俊英 (東工大)
	瀬戸山 亨 (三菱化学)

7. 平成28年度事業計画ならびに予算

7.1 第31回研究発表会

- ・実行委員会：委員長：片田直伸 (鳥取大)，委員：辻 悦司 (鳥取大)，菅沼学史 (鳥取大)，増井敏行 (鳥取大)，小俣光司 (鳥根大)，久保田岳志 (鳥根大)，黒田泰重 (岡山大)，織田晃 (岡山大)
- ・開催日：2015年11月26日 (木) 27日 (金)
- ・場所：とりぎん文化会館 (鳥取県鳥取市尚徳町101-5)
- ・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)

- ・後援：とっとりコンベンションビューロー，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
- ・特別企画「鳥取・鳥根のゼオライト研究最前線」 11月26日 (水)
- 「ゼオライト触媒と酵素の協調による動的光学分割反応」
- 伊藤敏幸 (鳥取大)
- 「鳥根県産ゼオライトを使った二酸化炭素濃縮装置の開発」
- 田島政弘 (鳥根県産業技術センター)
- 「ナノ多孔体の導入による超微細高性能メモリの実現」
- 木下健太郎 (鳥取大)
- ・特別講演 11月26日 (水)
- 「ゼオライトの特徴を活かしたディーゼル自動車排ガスのクリーン化」
- 小倉 賢 (東京大)
- 「多孔性固体触媒によるバイオマス変換と食品貯蔵」
- 福岡 淳 (北大)
- ・懇親会：ホテルモナーク 11月26日 (水)

7.2 2015ゼオライトフォーラム (第18回規則性多孔体セミナー)

- ・世話人：野村淳子 (東工大)
- ・開催日：2015年10月5日 (月)
- ・会場：東京工業大学蔵前会館ロイヤルブルーホール
- ・共催：触媒学会規則性多孔体研究会
- ・協賛：なし
- ・テーマ：新規な多孔体物質と観測手法
- ・プログラム
- 「ゼオライト水熱転換を利用した8員環ゼオライト合成」
- 佐野庸治 (広島大)
- 「メソポーラスイオン結晶の合成・構造・機能」
- 内田さやか (東京大)
- 「ゼオライトの超高分解能STEM観察」
- 阪本康弘 (大阪大)

「走査電子顕微鏡法によるナノ多孔質材料の解析」

朝比奈俊輔（日本電子）

- ・参加者：68名（講師を含む）[講師4名，参加者64名（企業3名，研究所1名，大学（学生含む）60名），懇親会参加者16名（講師を含む）]

（参考）第32回研究発表会

- ・第32回実行委員会（実行委員長：前田和之（東農工大））
- ・開催日：2016年12月1日（木）～2日（金）
- ・場 所：タワーホール船堀（東京都江戸川区船堀4-1-1）

7.3 編集活動計画

- ・編集委員会の開催（10/8, 11/27）
- ・ゼオライト Vol. 32-No. 4（12/10）の発行
- ・ゼオライト発行スケジュールの変更
3/10→4/15, 6/10→7/15, 9/10→10/15, 12/10→1/31

7.4 広報活動計画

- ・企業広告（2社）：マイクロトラック・ベル，ヒロ
- ・HPおよびデータベースサーバーの保守
- ・HPリニューアル検討（新法人移行後にリニューアル予定）

8. 平成28年度予算

収入（単位：円）	予 算
法人会員会費	0
個人会員会費	0
学生会員会費	0
第31回研究発表会収入	1,800,000
2015ゼオライトフォーラム収入	100,000
預金利息	100
広告収入	0
雑収入	10,000
平成27年度収入合計	1,910,100
前年度繰越金	7,501,007
収入合計	9,411,107

支出（単位：円）	予 算
ニュースレター編集発行，編集委員会 経費	540,000
第31回研究発表会経費	1,800,000
2015ゼオライトフォーラム経費	450,000
学会web保守費	50,000
事務局 経費	810,000
交通通信費	200,000
理事会 経費	120,000
企画委員会 経費	10,000
消耗品費	50,000
振込手数料	10,000
予備費（新法人一般会計への繰越金）	5,371,107
支出合計	9,411,107

平成28年度（2015.10.1-2016.3.31） 国際交流基金 予算案

収入（単位：円）	予 算
前年度繰越金	14,450,535
ZMPC2015事務局から	532,900
預金利息など	1,000
合計	14,984,435

支出（単位：円）	予 算
雑費	3,000
新法人特別会計への繰越金	14,981,435
合計	14,984,435

9. その他

9.1 名誉会員

ゼオライト学会名誉会員に関する内規（平成23年6月6日）に基づき，難波征太郎氏を名誉会員に推挙した。

9.2 IZA アンバサダーの受入について

17th IZCでIZA awardを受賞したF. Fajula先生の

IZA アンバサダーとして日本国内での活動費用（交通費、宿泊費）を国際交流基金より支出した。日本滞在報告についてはゼオライト Vol. 32, No. 3, 93-95 に掲載した。

9.3 ZMPC2015開催報告

ZMPC2015組織委員会からプログラム，研究発表分野，参加者，会計報告等が行われた。

10. 法人化について

法人化のスケジュール，準備状況を報告した。現在の「ゼオライト学会（任意団体）」は，平成28年3月31日をもって解散し，平成28年4月1日より「一般社団法人日本ゼオライト学会」を発足する。解散にあたり，現在の組織は3月31日に決算を行い，剰余金は全て新法人の会計に移行する。法人化スケ

ジュール，新法人の定款及び各種規程案，理事案，事業企画案，予算案を説明した。以下の質疑応答を行った。新法人の理事案は承認され，定款案及び各規程案については修正のうえ，承認されることとなった。

会計年度の変更は本会の事業毎の決算や会費請求時期などを考慮して4月開始3月終了への変更が妥当と判断した。本会の規模を考慮して理事は10名以内とするが，学会活動は各委員会活動を充実させることとした。総会開催時期については台風等の影響を考慮して4-6月の3ヶ月以内に行うこととした。会長の代理で理事会を招集する場合，原案では各理事が招集するとなっていたが，副会長が招集するように変更した。

平成27年度 ゼオライト学会 決算

平成26年10月1日から平成27年9月30日

収入 (単位: 円)	実績	予算	差引
法人会員会費	3,500,000	3,600,000	-100,000
個人会員会費	1,190,000	1,295,000	-105,000
学生会員会費	16,000	18,000	-2,000
シニア会員会費	36,000	0	36,000
第30回研究発表会収入	1,851,006	1,800,000	51,006
2015ゼオライトフォーラム収入	0	100,000	-100,000
第23回夏の学校収入	1,282,000	1,100,000	182,000
預金利息	564	100	464
広告収入	330,480	330,480	0
雑収入	24,642	10,000	14,642
平成27年度収入合計	8,230,692	8,253,580	-22,888
前年度繰越金	7,083,913	7,083,913	54,224
収入合計	15,314,605	15,337,493	213,448

支出 (単位: 円)	実績	予算	差引
ニュースレター編集発行, 編集委員会 経費	1,815,206	2,200,000	-384,794
第30回研究発表会 経費	1,893,864	1,800,000	93,864
第31回研究発表会 経費	400,000	450,000	-50,000
2015ゼオライトフォーラム 経費	0	450,000	-450,000
第23回夏の学校 経費	1,630,685	1,700,000	-69,315
学会web保守費	95,473	100,000	-4,527
事務局 経費	1,621,080	1,620,000	1,080
交通通信費	111,567	200,000	-88,433
理事会 経費	74,100	120,000	-45,900
企画委員会 経費	5,940	50,000	-44,060
広報委員会 経費	0	100,000	-100,000
消耗品費	104,385	100,000	4,385
振込手数料	7,938	10,000	-2,062
法人化 経費	0	1,000,000	-1,000,000
化学連合 年会費	35,000	35,000	0
予備費	18,360	5,402,493	-5,384,133
支出合計	7,813,598	15,337,493	-7,523,895

次年度繰越金	7,501,007	0	差し引きは実績から 予算を引いたもの。
--------	-----------	---	------------------------

平成27年度 国際交流基金 決算

収入 (単位: 円)	実績	予算	差引
前年度繰越金	15,835,077	15,835,077	0
預金利息など	2,522	1,000	1,522
合 計	15,837,599	15,836,077	1,522
支出 (単位: 円)	実績	予算	差引
雑費	864	3,000	-2,136
ZMPC2015補助(プレシンポジウム補助含む)	1,000,000	1,600,000	-600,000
IZAアンバサダー国内滞在費	386,200	200,000	186,200
次年度繰越金	14,450,535	14,033,077	417,458
合 計	15,837,599	15,836,077	1,522

ゼオライト学会平成27年度決算報告にあたり、会計監査の結果、
上記内容に相違ないことを確認しましたのでここに報告します。

平成27年11月20日 監 事

《 レポート 》

第31回ゼオライト研究発表会報告

東京大学大学院工学系研究科
大久保・協原研究室 D1 飯田剛之

第31回ゼオライト研究発表会は平成27年11月26日、27日の二日間にわたり鳥取県鳥取市とりぎん文化会館にて開催されました。全国から184名（会員93名、非会員6名、学生39名、招待講演者5名など）の参加者が集まり、例年通り3会場（A, B, C）に分かれて発表が行われました。今回の講演の内訳は総合講演12件、一般公演60件、特別企画3件の合計75件の研究発表と2件の特別講演が行われ、活発な発表及び質疑応答が行われておりました。私も含めた学生の発表では諸先生方から多くのコメントをいただくことができ、科学的なディスカッションを通じて自分の研究の課題について再認識させられました。一学生として御礼申し上げます。

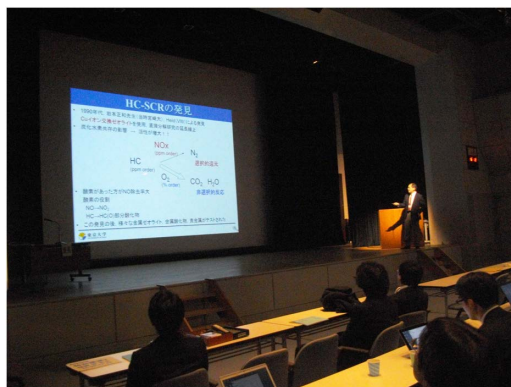
今年度の特別講演ではまず東京大学生産技術研究所の小倉賢准教授が「ゼオライトの特徴を活かしたディーゼル自動車排ガスのクリーン化」という題目でご講演されました。小倉先生の発表ではゼオライトを自動車排ガス触媒として応用する際の技術的な課題やそれに対する実験・理論的検討について紹介されておりました。窒素酸化物が希薄にしか存在しないという困難な反応条件下で最適なシステムを構築しようとする試みにゼオライトの重要性を再認識しました。

二つ目の特別講演では北海道大学触媒研究センターの福岡淳教授が「多孔性固体触媒によるバイオマス変換と食品貯蔵」という題目で発表をなされました。この講演を通じてこれまで福岡先生が取り扱ってこられた固体触媒研究（Pt担持メソポーラスシリカを用いたエチレン分解や炭素系固体酸を用い

た木質系バイオマスの分解処理など）について学ぶことができました。ゼオライト研究を行っているとしてもゼオライトに関することのみを考えがちですが、本発表は他の触媒材料と触れあえる格好の機会となりました。

このほかにも今発表会では特別企画「鳥取・鳥根のゼオライト研究最前線」が初日の午後にB会場で行われ、鳥取大の伊藤先生、木下先生及び鳥根産業技術センターの田島先生からゼオライトやその他多孔質材料を応用した様々な研究についての発表がなされました。

ゼオライトに関する勉強と鳥取の蟹とで学問・食欲の秋を十分満喫し、鳥取空港から帰京の飛行機に乗ることができました。来年はまた船堀タワーホールで研究発表を聴講できるものと今から大変楽しみにしております。



小倉先生の特別講演

お知らせ

第24回ゼオライト夏の学校

2016年度のゼオライト夏の学校を、東京都・八王子で開催いたします。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手教員、企業の方を主たる対象として、研究の一線でご活躍されている講師の方々に、多孔体の合成、キャラクターゼーションなどの基礎から応用事例などのトピックスまで、初学者にも分かり易く解説していただく予定です。ポスター発表も企画しますので、多くの皆様のご参加をお待ちしています。

開催要領の詳細は随時、学会ホームページでお知らせしますのでご参照ください。

主 催：ゼオライト学会
 協 賛：日本化学会、触媒学会、石油学会、日本吸着学会（予定）
 会 期：2016年8月30日（火）午後～9月1日（木）午前
 会 場：大学セミナーハウス（旧・八王子セミナーハウス）
 〒192-0372 東京都八王子市下柚木1987-1
<https://iush.jp/>
 JR八王子駅からバス（八60・八61・八66）にて約25分
 野猿峠（やえんとうげ）バス停下車、徒歩約8分

講師（敬称略）・演題：

《ゼオライト・多孔体の基礎》

窪田好浩（横浜国大）

「ゼオライト合成の基礎知識」

遠藤 明（産総研）

「ガスおよび蒸気吸着によるナノ多孔質材料の細孔特性評価」

奥村 和（工学院大）

「XAFSによる多孔体の構造解析—Y型ゼオライト包摂化合物を例に—」

多湖輝興（東工大）

「ゼオライト触媒による反応を反応工学に基づき解析・考察する」

《最近のトピックス》

野村幹弘（芝浦工大）

「実用化に向けたゼオライト膜の基礎から最前線」

本田一規（日揮）

「天然ガスを原料とする化学プロセス・触媒の開発動向」

※講義の順序は上記の並びと変わる可能性があります。

ポスター発表：20件程度

なおポスター発表内容は部外秘とし、予稿集などの印刷物も作らないクロズドな催しとします。

参加募集人数：40名程度

参 加 費：（テキスト・宿泊費・食事代を含む）：
 本学会会員40,000円、学生25,000円、一般50,000円。当日会場でお支払いください。

申 込 方 法：電子メールにて以下の情報を下記連絡先にご連絡下さい。

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

申込締切：2016年7月25日（月）

幹 事：稲垣怜史（横浜国立大学）・原 雅寛（三菱化学科学技術研究センター）

申込・問い合わせ先：

稲垣怜史（横浜国立大学）

TEL: 045-339-3691

E-mail: sinagaki@ynu.ac.jp

第32回ゼオライト研究発表会

主 催：ゼオライト学会

協 賛：調整中

日 時：2016年12月1日（木）～12月2日（金）

会 場：タワーホール船堀（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1, Tel: 03-5676-2211, <http://www.towerhall.jp/>）

テ ー マ：ゼオライト、メソ多孔体、およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から

応用まで

講演の種類：

- 1) 特別講演（討論を含めて60分）2件予定
- 2) 総合研究発表（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（金）よりゼオライト学会のホームページ（<http://www.jaz-online.org/>）上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

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

講演申込締切：8月12日（金）

予稿原稿締切：10月28日（金）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：zeolite2@cc.tuat.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、シニア会員・学生2,000円、非会員10,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）

懇親会：12月1日（木）講演終了後、同館内にて。参加費5,000円（シニア会員・学生3,000円）の予定

問い合わせ先：

前田和之（東京農工大学）

Tel: 042-388-7040, Fax: 042-388-7040,

E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

第29回イオン交換セミナー

テーマ：「産業界に貢献するイオン交換技術！」

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28年7月1日（金）10:00～17:30（懇

親会：18:00～）

会場：上智大学四ツ谷キャンパス（〒102-8554
東京都千代田区紀尾井町7-1）

図書館9階 L-921室

JR中央線、東京メトロ丸ノ内線・南北線/
四ツ谷駅 麴町口・赤坂口から徒歩5分

〈プログラム〉

10:00～10:10 イオン交換セミナー開催挨拶
島津省吾氏（日本イオン交換学会
会長：千葉大学）

10:10～11:00 イオン交換樹脂技術の日本での開
発の歴史と将来
草野裕志氏（元 国立科学博物
館）

11:00～11:50 極性転換方式電気透析を用いたか
ん水脱塩技術
松井多嘉夫氏（株式会社アストム）

11:50～13:00 昼食

13:00～13:50 イオン捕捉剤IXEの技術および関
連製品の紹介
大野康晴氏（東亜合成株式会社）

13:50～14:40 医薬・食品精製用イオン交換樹脂
の展開

矢野勝彦氏（三菱化学株式会社）
14:40～15:30 イオン相互作用を利用した分離・
精製の技術
大倉幸洋氏（三菱レイヨンアク
ア・ソリューションズ株式会社）

15:30～15:40 休憩

15:40～16:30 連続再生式電気脱イオン装置
（CDI）の概要および産業界での
実用例

亀田英邦氏（栗田工業株式会社）
16:30～17:20 化学プロセスにおけるイオン交換
樹脂の利用技術
伊藤美和氏（オルガノ株式会社）

17:20～17:30 閉会挨拶
鈴木達也氏（日本イオン交換学会
企画委員長）

18:00～ 懇親会

参加申込締切：平成28年6月24日（金）予定

参加申込方法：本会Web（<http://www.jaie.gr.jp>）より
「参加申込」フォームに必要な事項を

ご記入の上、お申し込み下さい。
平成28年5月中ごろから申し込みサ
イトオープン予定
問い合わせ先：長岡技術科学大学 原子力システム
安全工学専攻 鈴木達也
TEL: 0258-47-9692,
e-mail: tasuzuki@vos.nagaokaut.ac.jp

第8回「役に立つ真空技術入門講座」

主 催：一般社団法人日本真空学会関西支部
協 賛：ゼオライト学会ほか
会 期：2016年8月24日(水)・25日(木)
9:30～17:00
会 場：大阪電気通信大学 寝屋川駅前キャン
パス <http://www.osakac.ac.jp>

プログラム：

[1日目]

真空の概念 後藤康仁(京都大学)
真空ポンプ 濱口宗久(大阪真空)
真空計測 岡本昭夫(大阪府産技研)
真空系の構成 小松永治(神港精機)

[2日目]

真空取り扱い 中嶋 薫(京都大学)
真空部品と真空機器の保守点検
穂坂浩之(アルバックテクノ)

真空応用例 低真空分野

藤井清利(清水電設工業)

真空応用例 中真空分野

上田博一(東京エレクトロン)

真空応用例 高真空分野

寺岡有殿(量子科学技術研究開発機構)

参加費：

	一 般	学 生
日本真空学会個人会員	¥17,000	¥3,000
日本真空学会法人会員	¥18,000	—
協賛団体会員	¥18,000	¥4,000
非会員	¥22,000	¥5,500(※1)

申込方法：申込受付は2016年6月1日(水)より行
います。HPの申し込みページからお申
込みください。申込期間：2016年6月1
日(水)～8月5日(金)(当日参加も受け付
けます。8月6日以降にお申込の方は当
日受付にて参加費をお支払いください。)

定 員：100名

問合先：日本真空学会関西支部 役に立つ真空技術
入門講座事務局 深沢博之

Tel: 06-6397-2279(株式会社アルバック内)

E-mail: [shinku-kansai@optomater.kuee.kyoto-u.
ac.jp](mailto:shinku-kansai@optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp)

URL: <http://www.vacuum-jp.org/event/20160824>

「ゼオライト」投稿規定および原稿執筆要項

投稿論文

1. ゼオライト，メソ多孔体およびこれに関連する研究分野で，原著論文に限る。
2. 原則，和文とする。

投稿

1. 投稿資格
投稿者は原則，本学会個人会員および法人会員の企業に属する者に限る。共著の場合には執筆者に本学会会員が含まれていればよい。
2. 投稿方法および投稿先
原稿は原則，電子投稿（PDFファイルが望ましい）とする。投稿先は，ゼオライト誌編集委員長宛とし，sec@zeo-japan.comへ送付する。また，郵送の場合は，「投稿論文在中」と朱書きし，下記の住所へ送付する。
〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7
宮沢ビル601 オフィスソフィエル内
ゼオライト学会事務局 気付
ゼオライト誌編集委員長 宛

著作権

本誌に掲載された論文の著作権はゼオライト学会に帰属する。

執筆要領

1. 原稿は，A4判に横書とする。
2. 本文の行間はダブルスペースとし，12ポイントのフォントサイズを用いる。フッターには（ページ数／全ページ数）を入れる。
3. 原稿は以下の順に記載する。
 - (1) 論文題目
 - (2) 著者氏名
 - (3) 所属
 - (4) 投稿責任者の氏名および連絡先（e-mailが望ましい）
 - (5) 和文要約
 - (6) キーワード（5つまで）
 - (7) 本文（緒言，実験，結果および考察，結論等）

(8) 引用文献

(9) 表

(10) 図キャプション

(11) 図

(12) 英文要約

4. 引用文献は，引用順に本文末尾にまとめて，下記の例にしたがって記す。雑誌略名は既刊を参照する。本文中引用の文献が複数の場合は，引用箇所右肩に8), 2, 3), 4-6), 5, 8, 12) のように記す。

1) 雑誌

（洋雑誌）M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).

（和雑誌）板橋慶治，笠原泉司，高石哲男，*日本化学会誌*，318 (1989).

2) 図書

（洋図書）R. M. Barrer, *The Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London (1982).

（和図書）小野嘉夫，八嶋建明編，*ゼオライトの科学と工学*，p. 143, 講談社 (2000).

3) 特許

（外国特許）R. M. Milton, Union Carbide Corporation, US Patent, 2882243 (1959).

（日本特許）***, 特開平 18-***** (2006).

5. 図ないし表は，1ページに1つとする。

6. 英文要約には，論文題目，著者氏名，所属，要約（200 words程度），キーワードを英文で記載する。

その他

1. 掲載が決定した場合，別途事務局に電子ファイルを提出する。
2. 本誌に掲載された論文については，PDFファイルを著者に贈呈する。
3. 出版に関わる費用のうち，カラーページ分は著者負担とする。

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成28年4月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|--------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ(株) | 19. 太陽化学(株) |
| 2. 出光興産(株) | 20. 太陽日酸(株) |
| 3. イビデン(株) | 21. 千代田化工建設(株) |
| 4. (株)インパクト | 22. 帝人(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. 日立造船(株) |
| 13. JX エネルギー(株)中央技術研究所 | 31. 富士化学(株) |
| 14. (株)シナネンゼオミック | 32. マイクロトラック・ベル(株) |
| 15. (株)島津製作所 | 33. 水澤化学工業(株) |
| 16. 昭和電工(株)研究開発センター | 34. 三井化学(株) |
| 17. 新東北化学工業(株) | 35. 三菱化学(株) |
| 18. 住友化学(株) | 36. ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

階層構造MFI型ゼオライトのSEM像 (上),
逐次的インターグロースによる階層構造ゼオライトの生成スキーム (下)

(写真提供: 東京大学 大久保達也, Watcharop CHAIKITTISILP, Sye Hoe KEOH)

逐次的な Intergrowth を制御することにより, 階層的細孔構造を有する MFI 型ゼオライトを合成した。本合成法の特徴は, メソポロジェンやマクロポロジェンを必要としないことである。シンプルで小さな有機構造規定剤を用いた一段階の水熱合成により, ミクロ・メソ・マクロ孔の階層的細孔構造を有する MFI 型ゼオライトの合成が可能となった。

編集後記

「ゼオライト研究会」として、1984年に発足して以来、ゼオライトおよびその類縁化合物の合成・その利用等に関して三十余年の活動を行ってきた当研究会が、2016年4月1日から「一般社団法人 日本ゼオライト学会」として、新法人となります。

来る4月15日には、設立総会も予定されており、いよいよ新法人として、その歩みを継続していく段階を迎えました。

本「ゼオライト誌」も、Vol.33 No.1/No.2の合併号として、皆様にお届けできますことを嬉しく思います。また、編集委員長をはじめ、新規の若手委員への交代を無事終了し、こちらもほっとしているところです。

今後も、本誌が会員皆様にとって、重要な情報ツールの一つとしてお役に立てることを信じてやみません。また、会員皆様のご尽力を今後とも受け賜りますよう、切に希望いたします。

(Y. K.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

清住嘉道 (産総研)

Editor-in-Chief

Yoshimichi Kiyozumi (AIST, Sendai)

幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

Managing Editor

Satoshi Inagaki (Yokohama National University, Yokohama)

阿部川弘明 (住友化学)

Hiroaki Abekawa (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Chiba)

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., Tokyo)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (Kogakuin University, Tokyo)

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)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (AIST, Tsukuba)

原 雅寛 (三菱化学科学技術研究センター)

Masahiro Hara (Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc., Yokohama)

宮治孝行 (エヌ・イー ケムキャット)

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

望月 大 (信州大)

Dai Mochizuki (Shinshu University, Ueda)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

涌井顕一 (出光興産)

Kenichi Wakui (Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 33, No. 1/2 平成28年4月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒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