

Vol.33
No.3
2016

ゼオライト



目次

会長挨拶	55
解 説 固体 NMR によるゼオライトの構造解析の 最前線	横井俊之 ... 56
解 説 層状チタノシリケートの調製および触媒 作用	呉 鵬・楊 玉林・丁 姜宏 ... 66
解 説 金属光沢を持つメソポーラスアルミナ膜 —階層的積層構造に由来する新規な光・ 熱特性—	小平哲也・永井直文・水上富士夫 ... 79

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

レポート (86) お知らせ (88)
法人会員名簿 (96)

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

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® Nanotracs 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

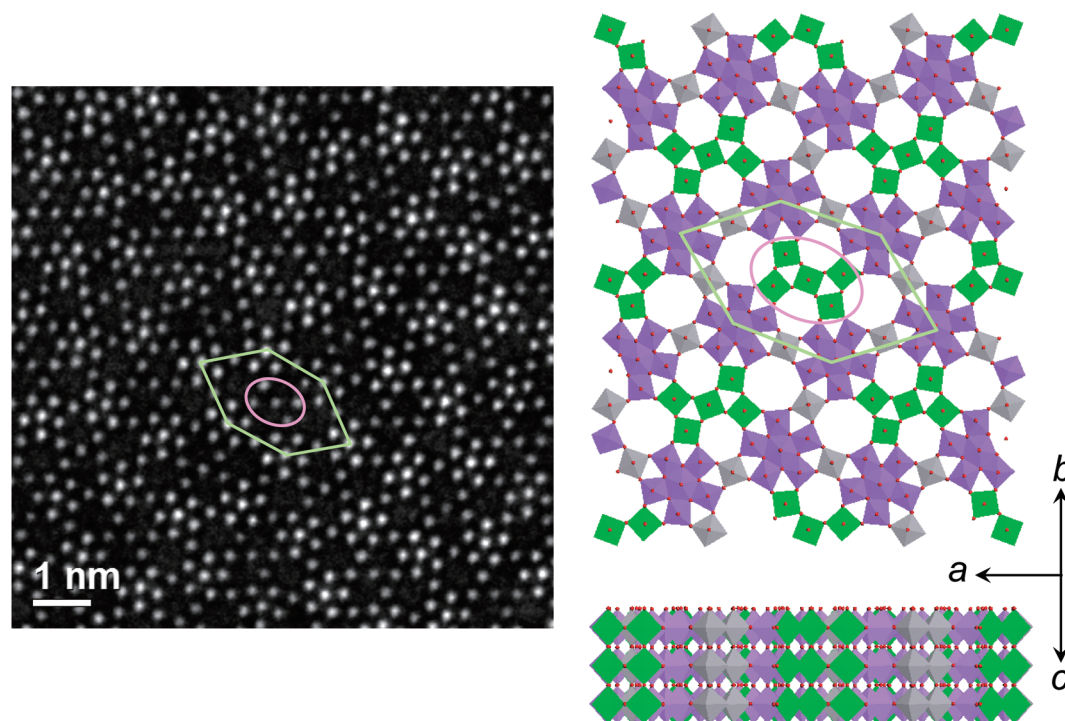
東京営業所
TEL: 03-6756-7391

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。



結晶性斜方晶 Mo₃VO_x 複合酸化物の HAADF-STEM 像 (左) および結晶構造モデル (右)

写真提供：日立ハイテクノロジーズ 科学システム製品本部 アプリケーション開発部 鈴木 裕也

(写真提供：神奈川大学, 上田 渉, 石川理史)

《 会長挨拶 》



松方 正彦

会員の皆様におかれましては、日頃より当学会の運営にご協力を賜っておりますこと、深く感謝申し上げます。ご案内の通り、任意団体であった旧ゼオライト学会は、本年4月1日より一般社団法人としての認可を受け、(一社)日本ゼオライト学会として新たに活動を開始しました。現在、各種運営規則、会員制度など、急ピッチで改正を進めております。

すでにホームページではご案内のとおり、本会の発展・充実を目指し、会員の積極的勧誘と、会員の権利義務関係の明確化のための改革をすることといたしました。旧ゼオライト学会では積極的な会員勧誘は行っておらず、学生会員については入会を特には勧めない方針をとってきました。また多くの学協会とは異なり、ゼオライト研究発表会での登壇に際しては会員資格を問うてきませんでした。

これに対して、今後、本学会の最も重要な活動であるゼオライト研究発表会につきましては、登壇者は会員(法人会員の社員を含む)に限ることといたします。これまで研究会での登壇者のおよそ半数は非会員でしたが、これからは学会に入会を強くお勧めする方針とします。

学生会員の会費(年額2000円)は変えず、このため本誌の冊子体は配付できませんが、webでの閲覧を可能といたします。これにともなって本会のwebを全面的に改定し、本誌のweb閲覧機能などを強化いたします。

また、優れた研究の奨励とゼオライト研究発表会の参加に対するモチベーションを高める目的で、若手優秀講演賞の新設と、パラレルセッションのできるだけの縮減を行います。若手優秀講演賞は、学生会員および30歳未満の一般会員からの優秀な講演を表彰する制度です。これまでゼオライト研究発表会では3会場に分かれてパラレルセッションを行っ

てきましたが、より多くの発表を聴講し、充実した討論ができるよう、3会場にまたがる時間をできるだけ短くし、2会場でのセッションを行うことができるよう努力します。

さらに、今後は総会と併せて、ゼオライトフォーラムを東京地区で開催することから、新しくセミナー等を創設し、地域に偏らない学会活動に力を入れてまいります。ゼオライト夏の学校につきましても、内容の一層の充実を検討しています。

もちろん、ZMPCの開催に対する濃密な支援、International Zeolite Associationにおける積極的な活動を通じて、我が国のゼオライト研究と研究者・技術者の国際的な地位の維持・向上にも努めていきたいと考えています。

ゼオライトを含むナノ多孔体の科学と技術は、ますます重要性を増しており、石油精製・石油化学における触媒のみならず、自動車排気ガス浄化触媒、吸着材、分離膜、放射性同位体の固定化を含むイオン交換材など多岐にわたる分野において、目覚ましく発展しています。今後も、ものづくり、環境分野においてナノ多孔体は大きな魅力を発揮する物質群であると確信しています。

あらためて申し上げるまでもなく、先達が作って来られたゼオライト学会は、討論重視の伝統をもっています。これをしっかりと継承しつつ、新生日本ゼオライト学会が、ナノ多孔体の様々な応用展開・実用化と、それを支える基礎科学における核となる学会として、国際的に高いレベルでの研究成果による知の基盤形成を担い、また人材育成に貢献できるよう、会員各位の積極的な学会活動に対するご参加をお願いする次第です。学会運営につきましても、ご意見を積極的に理事会までお寄せくださるようお願いいたします。

《 解 説 》

固体NMRによるゼオライトの構造解析の最前線

横井俊之*

東京工業大学 資源化学研究所

1980年代初期にケイ酸鋁物塩に固体NMRが応用されて以来、今日においてもゼオライトを含むマイクロ、メソ-多孔体の研究において固体NMRは積極的に用いられている。固体NMRに関して基礎的な内容から最新の測定手法、固体NMRを用いたゼオライトの構造解析の最近のトピックを紹介する。特に最近筆者らが取り組んでいるゼオライト骨格内Al分布の制御と固体NMRによる評価について述べる。

キーワード：固体NMR, MQMAS法, 骨格内Al分布

1. はじめに¹⁻³⁾

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) とは磁気モーメントをもつ原子核を含む物質を磁場の中におき、これに共鳴条件を満足する周波数の電磁波 (ラジオ波) を加えたときにおこる共鳴現象である。この吸収スペクトルを利用すると化合物の分子構造、組成分析、その他物理化学的性質の解析を行うことができる。1950年代からNMR分光器が使用されるようになり、現代の有機化学では最も多用される分析手法の一つであり、有機化合物の同定や構造決定に極めて有用である。固体NMRでは試料を破壊することなく、そのままの状態で測定することができる利点がある。溶液NMRでは分子構造解析や溶液中の物性解析が主であるのに対し、固体NMRでは結晶構造解析、固体状態での物性解析を行うことが可能である。

磁気モーメント μ は磁気回転比 γ を用いて

$$\mu = [\gamma I \hbar] / [2\pi] \quad (h: \text{プランク定数})$$

で表される。NMRは μ が大きく、 I が小さく、天然存在比 (天然に存在する同位体の割合) が大きいほど感度が高く、観測しやすい。また、外部磁場が大

きいほど高感度でシグナルを検出できる。原理的にNMR測定できる核種は多いが、低周波数、低い天然存在比等の問題により測定が困難な核種も多い。また、測定が容易でも多用されていない核種も多い。近年、装置の発展によって周期表のほとんどの元素核 (多核種) のNMRが測定可能となっている。¹H, ¹³C核以外の核種をターゲットにしたNMRは“多核NMR”と呼ばれる³⁾。

固体NMRでは試料においては分子・原子の運動が遅いため、溶液NMRの場合にはほとんどなかった異方性の因子が大きく、理論的にも技術的にも溶液NMRよりも難易度は高い。固体が溶液と決定的に違うところは「分子・原子運動が非常に遅い」という点である。そのため、本来あるべき相互作用 (化学シフト異方性、双極子-双極子相互作用など) が強調された広幅なスペクトルが得られる。溶液の場合と同様な、「線幅が細く、化学シフトの寄与を強調したスペクトル」を得るためには試料を高速回転させる、特別な測定方法を用いる等の工夫が必要である。

上記の影響を除去し、溶液と同じように化学シフトの評価をするためには、試料を高速で回転させる、高出力のデカップリングを用いるなどの工夫が必要である。固体NMRの測定手法には、例えば、MAS (Magic Angle Spinning) 法による双極子-双極子相互作用、化学シフト異方性の除去、HD (High power Decoupling: 高出力¹Hデカップリング) 法に

受理日：2016年3月17日

〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259

*yokoi@cat.res.titech.ac.jp

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

よる ^1H からの双極子相互作用による線幅の広がりを除去、CP (Cross Polarization: 交差分極) 法などがある。

近年の最も大きな進歩は1995年に発表されたMQMAS (Multi Quantum-MAS) 法⁴⁾であろう。 ^{27}Al , ^{17}O , ^{11}B 等はそれぞれ核スピン $I=5/2$, $5/2$, $3/2$ を有しているため、 ^1H や ^{13}C 等の $I=1/2$ の核種とは異なり、核電荷が球対称からずれ、歪みが生じる。その結果、ゼーマン分裂に対する2次の核四極子相互作用の摂動によって、観測されるピークが真の化学シフトからずれるとともに、広幅化や分裂を引き起こすため、詳細な構造解析の妨げとなっていた。この影響はMASのみでは除くことはできず、四極子核は測定困難核として、スピン $1/2$ の核に比べ、測定法の開発は遅れていた。四極子相互作用を取り除き、通常のMASプローブで四極子核の高分解能測定を可能にしたのがMQ-MAS (Multi Quantum-MAS) 法である。

MQMAS スペクトルの解釈であるが、横軸 (F2 軸) が化学シフトと核四極子相互作用を含んだMAS スペクトル、縦軸 (F1 軸) は化学シフトと核四極子相互作用の2次の等方シフトを含んだピークの先鋭化した等方シフト軸 δ_{iso} (=DOR スペクトル) を示している。そして、二次元のデータとしてその二つの相関ピークの形で表されている (図1)。MQMAS のデータからMAS スペクトル、等方スペクトル、各ピークの化学シフトの真の値、四極子相互作用の

大きさ、非対称パラメーターの値などを求めることができる⁵⁾。

2. 多孔体材料への応用

1980年代初期にケイ酸鋁物塩に固体NMRが応用されて以来、今日においてもゼオライトを含むミクロ、メソ-多孔体の研究において固体NMRは積極的に用いられている。固体NMRによるゼオライトの構造解析については、例えば、富永博夫編、ゼオライトの科学と応用、講談社サイエンティフィク (1987)⁶⁾、小野嘉夫、八嶋建明編、ゼオライトの科学と工学、講談社 (2000)⁷⁾、田中庸裕・山下弘巳編、固体表面キャラクタリゼーションの実際、講談社サイエンティフィク (2005)⁸⁾に詳しく書かれているので参照して頂きたい。また、実際の測定の際には「チャートで見る材料の固体NMR」、林繁信・中田真一編、講談社サイエンティフィク (1993)⁹⁾が大変役に立つ。以下に固体NMRを用いたゼオライトの構造解析の例をいくつか示す。

2.1 ゼオライト骨格内Alの算出： ^{29}Si MAS NMR

固体NMRによるゼオライト骨格内Alの算出は1980年代に確立され、現在でもよく利用されている

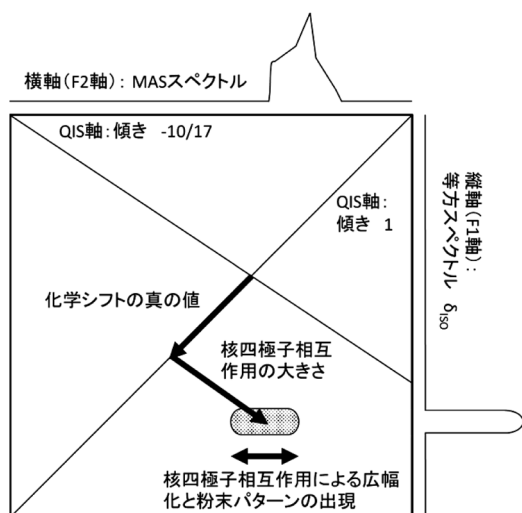
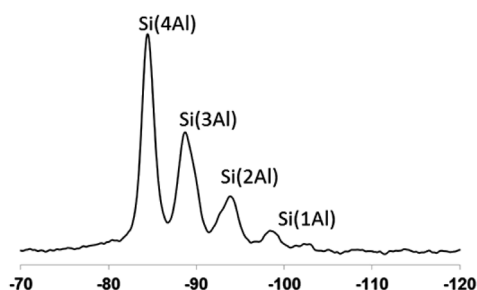


図1 MQMAS スペクトルの例

Si/Al = 1.2



Si/Al = 6

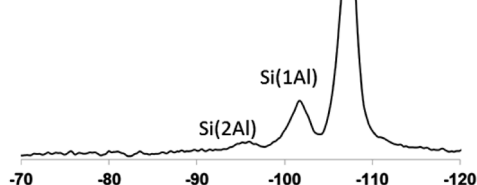


図2 Al含有量の異なるFAU型ゼオライトの ^{29}Si MAS NMR スペクトル

る。アルミノケイ酸塩の ^{29}Si 化学シフトは $(\text{SiO}_4)^{4-}$ に隣接する4個の TO_4 のうちTがAlである個数によって変化する。すなわち、Alの個数が多くなるにつれ低磁場側にほぼ等間隔で ^{29}Si 共鳴吸収がシフトする。便宜上 $\text{Si}(n\text{Al}) = \text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ ($n=0-4$)と表記することになると、 $\text{Si}(\text{OAl}) \rightarrow \text{Si}(\text{1Al}) \rightarrow \text{Si}(\text{2Al}) \rightarrow \text{Si}(\text{3Al}) \rightarrow \text{Si}(\text{4Al})$ となるにつれて中心Siのピークは順次5~10 ppm低磁場(左側)にシフトしていく⁶⁾。各ピークはよく分離し、強度比には定量性があるのでこれを利用して骨格Si/Alを算出することができる。ICP等の化学分析では骨格内外の区別ができないので骨格内のSi/Al比を決められるのはNMRが唯一の方法である。例えば、Y型ゼオライトの場合、スペクトル上の-89~-106 ppmの4本のシグナルをピーク分離し、それぞれのピーク強度 $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ を求めることにより、

$$(\text{Si/Al})_{\text{骨格}} = \Sigma I_{\text{Si}(n\text{Al})} / \Sigma 0.25 n I_{\text{Si}(n\text{Al})} \quad \text{式3}$$

という関係式を用いて骨格内Si/Al比を算出できる。注意することはQ3、 Q^2 ($Q^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$, $n=0-4$)種のSiとSi(1Al)、Si(2Al)、Si(3Al)、Si(4Al)のピークが重なることがある。あらかじめ ^{29}Si CP/MAS NMR測定を行い、Q3、 Q^2 種かどうか判断しておくといよい。

2.2 Alの存在状態： ^{27}Al MAS NMR

^{27}Al は天然存在比100%であり、緩和時間も短いので相対感度は非常に高く ^{29}Si の測定に比べて短時間でS/N比のよいスペクトルが得られる。そのため、 ^{27}Al MAS NMRはAlの配位数を区別したいときに有効である。その反面、スピン量子数 $I=5/2$ であるため核四極子モーメントをもつ。このため、線幅は広いスペクトルが得られることも多く、場合によっては化学シフトが真の値より低磁場側にずれることがある。従って、Siの場合とは異なり、定量的な議論や結晶構造との相関を論じることが困難である。配位数に関する情報を得るだけならば問題ない。一般に $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液中に存在)を基準にして4配位Alは50~80 ppmに、6配位Alは-10~-+20 ppmの範囲で共鳴することが知られている。ゼオライトの場合、4配位Alは50~60 ppmに、6配位Alは0 ppmにピークを与える。異なるサイトは異なる四極子パラメーターをもち、シグナルが存在するにも関わらず幅広すぎて観測されないこともあ

る。このため、4配位Alと6配位Alの比をスペクトルの強度比のみから“厳密に”議論することはできない。

2.3 有機無機ハイブリッド型材料の構造解析： ^{13}C CP/MAS, ^{29}Si MAS NMR

ゼオライトは主にSi、Alを金属とする無機酸化物であるが、Davisらは*N*-(3-trimethoxysilyl)propyltri-*N*-butylammonium塩をSDAかつSi源としてゲル中に添加すると、有機基がミクロ孔内表面に結合したMFI型、MEL型ゼオライトが合成できることを報告している¹⁰⁾。回収した未焼成のゼオライトには、Si-C結合を1本もつSi原子(T種と呼ばれる)が含まれており、 ^{29}Si MAS NMRにおいて-68 ppmに観測される。辰巳らはBis(triethoxysilyl)methaneとTetraethoxysilaneを混合したSi源から、ゼオライト骨格内Si-O-Si結合の一部をSi-CH₂-Si結合で置換した有機無機ハイブリッドゼオライトを合成した¹¹⁾。有機基と結合したSi原子の割合は ^{29}Si MAS NMRにおける $T^n/(T^n+Q^m)$ の値から推定できる(なお、 T^n 種は $\text{SiC}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{3-n}$ である)。水熱処理中に一部のSi-C結合が開裂して生成するメチル基と、残存メチレン基を ^{13}C NMRに基づいて区別することができる¹²⁾。 ^{13}C スピン-格子緩和時間は、メチル基では数秒程度であるのに対し、メチレン基では20秒以上を要する(メチレン基の緩和時間はゼオライトの構造に依存する)。この緩和時間の差とスペクトルの強度に基づいて、メチル基：メチレン基の割合を推定できる。

3. 固体NMRを用いたゼオライトの構造解析の最近のトピック

3.1 脱Al過程のゼオライト骨格内の構造変化： ^{27}Al MAS, ^{29}Si MAS NMR

近年、有機構造規定剤(OSDA)を用いないゼオライトの合成が注目されているが、この方法で合成されたゼオライトには、従来のOSDAを用いて合成されたものと比べてAlの含有量が多くなる傾向がみられる。高Al組成のゼオライトを酸触媒として用いると逐次反応が助長される、触媒寿命が短いなどの問題があり、使用にあたっては前もってAl量を減らす処理が必要となる。ここではOSDAを用いずに合成された*BEA型ゼオライト“Beta(OH)”の例を紹介する。

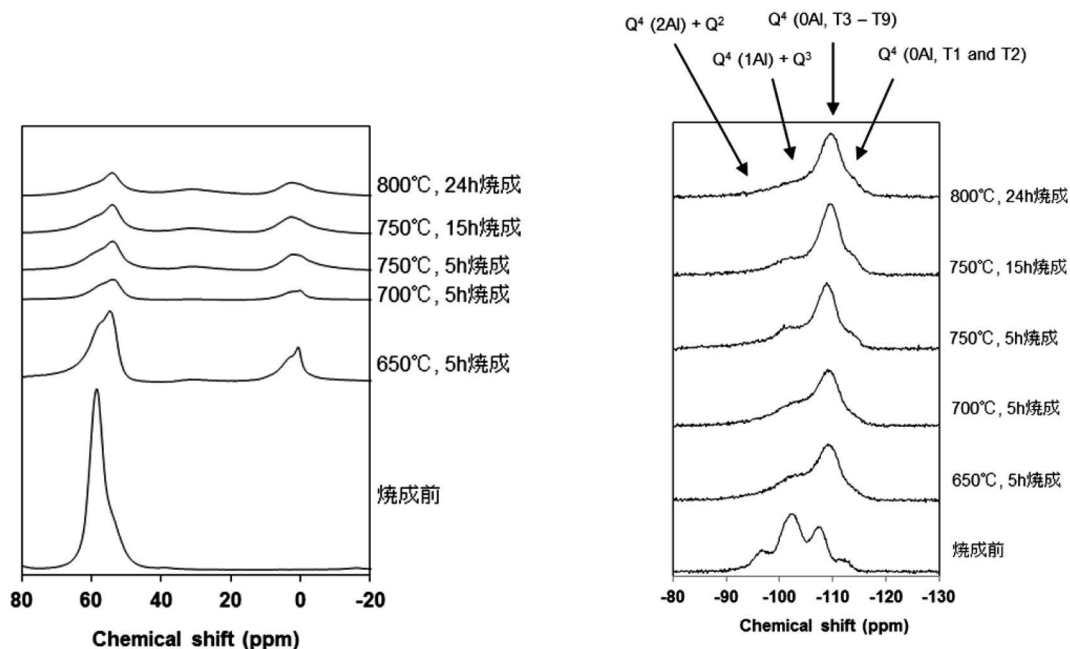


図3 焼成前後のBeta(OF)の ^{27}Al MAS NMR (左)と ^{29}Si MAS NMR スペクトル (右)

石油精製・石油化学産業において重要な触媒であるBetaは、従来はTetraethylammoniumイオンなどのOSDAを用いて合成されてきた。生成物のSi/Al比は12前後であり、酸処理によってAl量を任意の量に減らすことができる。一方、Beta(OF)のSi/Al比は5前後であり、酸処理を行うと骨格中に多量の欠陥が生じ、骨格構造の崩壊が起こってしまう。酸処理を行う前に高温焼成や水蒸気処理などの前処理を施しておくと、構造崩壊を抑止できることが見出された^{13, 14)}。

そこで、高温焼成によるBeta(OF)中のAlの状態変化を検討した¹⁵⁾。温度を変えて行った焼成前後の ^{27}Al MAS NMRスペクトルをみると(図3左)、焼成前のサンプルでは54, 57 ppm付近に4配位Al原子が観測され、焼成後には6配位または5配位構造をとった骨格外Al種としてそれぞれに0, 30 ppm付近に観測される。 ^{29}Si MAS NMRスペクトル中では(図3右)、焼成前に-98, -102 ppmに観測された $\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$ 種の割合が大きく減少し、-108, -112 ppm付近に観測される $\text{Q}^4(0\text{Al})$ 種の割合が増加している。焼成中にはSi-O-Al結合の開裂が起こると同時に、Si種のマイグレーションとSi-O-Si結合の組み換えによって骨格内に生じた欠陥が埋ま

り、骨格の再構築が起こる様子が観察できる。特に、焼成前のAl NMRスペクトル中57 ppm付近に観測された骨格内T3-T9サイトに位置していたAl原子の割合が大きく減少し、焼成後のSi NMRスペクトル中-108 ppm付近に観察されるT3-T9サイトに位置した $\text{Q}^4(0\text{Al})$ 種が顕著に増加することから、骨格内T3-T9サイトでSi原子によるAl原子の置換が多く起こっていると推測される。式3を用いて800°Cで焼成したサンプルの骨格内Al量を算出すると、 $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{骨格}} = 12.5$ となった。これはOSDAを用いて合成した従来型Betaと近い値であり、酸処理によって骨格内に生成する欠陥の密度は同程度と予想できる。実際、800°Cで焼成したサンプルは酸処理を行っても構造崩壊せずに、 $\text{Si}/\text{Al} = 200$ 程度までAl量を調節できる。このように、NMRはゼオライトの骨格内外の原子配列などに関する定性・定量的な重要な情報を与え、その情報からは骨格構造の変化を読み解くことも出来る。

3.2 プローブ分子を用いたゼオライトの酸強度の評価: ^{31}P MAS NMR

固体NMRを利用したゼオライトの酸性質解析の例に、 ^1H MAS NMRによるBronsted酸点の直接観察がある¹⁶⁾。塩基性プローブ分子をゼオライトの酸

点に吸着させ、そのプローブ分子内の原子をNMRによって観測する方法もある。この方法の利点は、酸点の種類を区別できること、酸点の強度分布を定量的に推定できることにある。さまざまなプローブ分子の中でも、リン化合物が広いケミカルシフト幅をもち、NMRに高感度なため有効である。Trimethylphosphine (TMP) を用いた ^{31}P NMRによる酸性質の解析は比較的早くから行われてきた手法であり、Brønsted酸点、Lewis酸点上の吸着種はそれぞれ $-2 \sim -5$ ppm、 $-30 \sim -60$ ppmに観測され完全に区別できる¹⁷⁾。しかし、Brønsted酸点上の吸着種のケミカルシフト幅が小さく、酸強度の推定が難しい。そこで、TMPの代わりにTrimethylphosphine oxide (TMPO) やTriethylphosphine oxide (TEPO) をプローブ分子として用いる方法が開発された¹⁸⁾。酸点上に吸着したこれらのプローブ分子は0–150 ppmの幅広いケミカルシフトに観測され、そのケミカルシフトの値とカロリメトリーから算出した酸強度、プロトンアフィニティの間には相関がある^{19,20)}。酸性物質に吸着したTEPOの ^{31}P ケミカルシフトと吸着熱の関係を図4にまとめた。

アルキル基の大きさが異なるPhosphine oxideを組み合わせて酸点のロケーションに関する情報も得ら

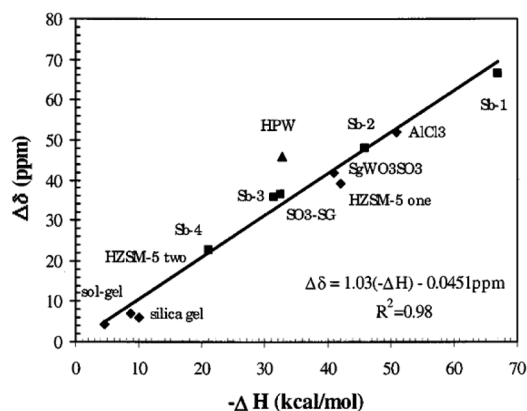


図4 酸性物質に吸着したTEPOの ^{31}P ケミカルシフトと吸着熱の関係

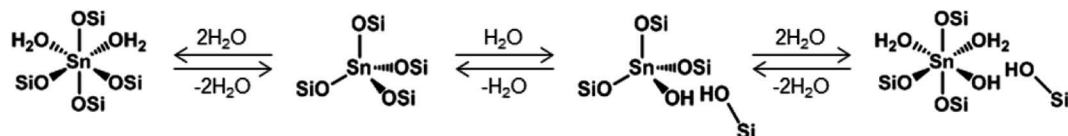


図5 シリカ骨格中に取り込まれた $[\text{SnO}_4]$ 、 $[\text{SnO}_6]$ ユニットの構造

れる。TMPO (kinetic diameter, 0.55 nm) はZSM-5の10員環細孔内に進入できるが、Tributylphosphine oxide (TBPO) はかさ高く (同0.82 nm) 細孔内に進入できずもっぱら粒子外表面近傍の酸点のみに吸着する。LiuらはTMPOを用いると86, 75, 67, 63, 53 ppmに5種類の酸点が観測され、そのうち75, 53 ppmの2種類はTBPOを用いたときには観測されず細孔内のみ存在する酸点に帰属している²¹⁾。

3.3 メタロシリケートの構造解析： ^{119}Sn MAS NMR

近年、Al以外のヘテロ原子を骨格中に含むメタロシリケート型のゼオライトが注目を集めている。特に、Sn含有ゼオライトは、Bayer-Villiger酸化反応²²⁾、グルコースなどの糖類異性化²³⁾において良い触媒となることが報告され、幅広い分野の研究者から注目される材料となっている。ゼオライト骨格中に取り込まれたSn原子の局所構造を知る上で、ここでもNMRが強力なツールとなる。CormaらはSn原子の状態には大きく分けて、4配位Sn種と6配位Sn種が存在し、 ^{119}Sn MAS NMRにおいてそれぞれ約 -440 、 -700 ppmに観測されると報告している²²⁾。さらに、4配位Sn種にはopen siteとclose siteの二種類 (図5) が存在すると提案されている²⁴⁾。Davisらは $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS NMRにおける $^1\text{H} \rightarrow ^{119}\text{Sn}$ バルスコンタクト時間を変えて測定を行い、スペクトル上でopen siteとclose siteの識別に成功している²⁵⁾。このように、NMRはゼオライト中のSn種を観察する有効な手段となるが、そこには実用上いくつかの問題がある。 ^{119}Sn の天然存在比が小さい(9%程度)こと、 ^{119}Sn 種はNMRに対して感度が低いこと、ゼオライト中に取り込まれるSn原子の量がAlなどに比べて小さいことが挙げられる。これらはS/N比の悪化や測定時間の長期化につながってしまう。そこで、従来は ^{119}Sn をエンリッチした試料がNMR測定に用いられてきた。Román-LeshkovらはDynamic Nuclear Polarization (DNP) NMRによって、エンリッチしていないSn源から合成したSn-

Betaが短期間で観測できることを報告している²⁶⁾。DNP NMRはラジカルなどの上に発生した、分極した電子スピンを測定核種の核スピンの移して測定する手法である。TEMPO誘導体を用いて発生した¹HスピンをSn原子周辺まで拡散させ、¹H→¹¹⁹Sn交差分極によって最大50倍以上の感度の増大が達成される。

3.4 ALPO, SAPO(-34) 系材料の構造解析：²⁹Si, ³¹P, ²⁷Al MAS NMR

アルミノリン酸塩型のゼオライトもこれまでに多数報告されており、その構造解析に関してもNMRが大いに役立つ。AFI型構造のAIPO-5の骨格中で4本の-OH結合をもつAl原子は²⁷Al NMRスペクトル中で37 ppmに観測される²⁷⁾。一方、4本の-OH結合をもつP原子は³¹P NMRで-29 ppmに観測される。NMRはP原子周辺の結合にも敏感であり、P-OH結合をもつP原子は低磁場側に観測される。アルミノリン酸塩で構成された骨格は電荷をもち、触媒などの利用は限られる。骨格内にSi原子を導入したシリコアルミノリン酸塩は負電荷をもち、プロトンを含む各カチオンを対イオンにとる。SAPO-5のP, Al原子のNMRスペクトルにおいても、Si原子量が少なければAl, P原子はAIPO-5と同様のスペクトルを与える。SAPO中のSi原子はO原子を介して結合するAl原子の数によって異なるケミカルシフトに観測される²⁸⁾。SAPOゼオライトの結晶化を固体NMRによって観察した例も報告されている²⁹⁾。近年、幅広い応用が見つかり重要なSAPOであるSAPO-34の結晶化をSi, Al, P MAS NMRによって観察すると、結晶化初期から特定のTサイトにAl, P原子の入った4員環が形成され、その後に周囲の構造が形成されて結晶化が進行する様子が観察されている。Al, P原子ともにNMRに対して高感度であるため、これらの原子間にある相互作用（位置関係）を知ることができる。また、Delevoyeらは、Al, Pの2D MQHETCOR測定によってAIPO-14中に含まれるそれぞれ4種類のAl原子とP原子の間で結合の有無を明瞭に観察できることを報告している³⁰⁾。

3.5 ゼオライト骨格内Al分布の解明にむけて

今日、ゼオライト科学の分野で最も注目されているのが、ゼオライト骨格内のAlの位置、すなわちAl原子がどのTサイトに存在しているかであろう。

ゼオライトに特有な「イオン交換能」、「触媒能」はAlを含むヘテロ原子の種類ならびにその導入量により変化する。これまではヘテロ原子の導入量や存在状態（ゼオライト骨格内にあるか骨格外にあるか）が重要視されてきたが、近年、ゼオライト細孔内におけるヘテロ原子の位置の重要性が注目されるようになってきた。ヘテロ原子の位置の制御手法の開発はもちろん、「ヘテロ原子」が細孔内のどこに存在しているかを調べる手法も現時点では確立されていない。ヘテロ原子（特にAl）の位置の解明にも固体NMRは有効なツールである。すでに、1980年代に²⁹Si, ²⁷Alのケミカルシフトは平均T-O-T角度（ θ ）に依存するといった報告がなされている³¹⁾。MFI型ゼオライトについて、 θ と²⁹Siと²⁷Alのケミカルシフトには以下の関係式が成り立つと報告されている（式4, 5, 図6）。

$$\begin{aligned} {}^{29}\text{Si chemical shift } \delta_{\text{CA}}(\text{Si}) \\ = -0.619\theta - 18.7 \text{ (ppm)} \end{aligned} \quad \text{式4}$$

$$\begin{aligned} {}^{27}\text{Al chemical shift } \delta_{\text{CA}}(\text{Al}) \\ = -0.5\theta + 132 \text{ (ppm)} \end{aligned} \quad \text{式5}$$

ここで θ =平均[Al-O-Si]結合角である。

2000年代に入り、通常のシングルパルスMAS NMR法に加え、MQMAS NMR法が開発された。上述したように、このMQMAS法により、四極子の影響が大きく、高分解能なスペクトルが得られていなかったAl種の構造解析が進み、正確なケミカルシフト値、T-O-T角度の推測が可能になりTサイトの推定が可能になった。HongらはAl含有量の異なる

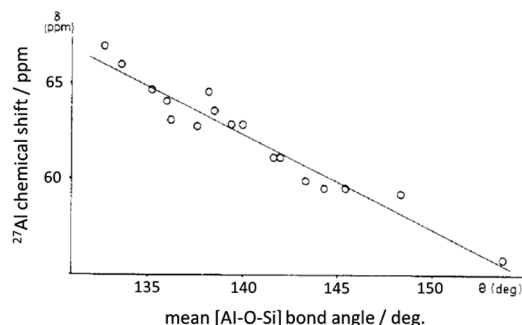


図6 ²⁷Al MAS NMRのケミカルシフトとAl-O-Siの平均結合角の関係³¹⁾

Reprinted with the permission from ref. [31]. Copyright 1986 American Chemical Society

ZSM-5 を調製し, ^{27}Al MAS NMR と ^{27}Al MQMAS NMR, ならびに計算化学を用い詳細に検討を行った。その結果, ^{27}Al MQMAS NMR スペクトル中の 12 種類の T サイトの分布を推定した³²⁾

3.6 ZSM-5 の Al 位置制御手法の開発

ZSM-5 は MFI 型トポロジーを有しており 10 員環の直線状細孔とジグザグな細孔が互いに交差した 3 次元細孔構造を有する。10 員環細孔は直径 5.5 Å 程度であるが, 細孔の交差した場所 (インターセクション) は広い空間となっている。酸点を細孔内かインターセクション内のどちらかに選択的に発現させることができれば触媒特性の制御が期待できる。そのため, ZSM-5 の骨格内 Al 原子の位置制御手法の開発と Al 位置と触媒活性の関係解明に大きな関心が寄せられている。

Al^{3+} をゼオライトのシリカ骨格 (SiO_4)⁴⁻ に導入する場合, 1 価の対カチオンが必須である。対カチオンとしては Na^+ , K^+ 等の無機カチオンや第 4 級アンモニウム塩やアミン類などの有機分子が用いられる。カチオン種のサイズ, 電荷は骨格内の Al 原子の位置に影響を及ぼすと考えた。例えば, MFI 型ゼオライトを合成する際に一般的に用いられるテトラプロピルアンモニウム (TPA^+) はそのサイズを考慮すると, MFI 骨格のインターセクションのみに存在することになる。仮に TPA^+ だけを用いて合成すると, Al^{3+} の対カチオンとしては TPA^+ のみであるため, Al はインターセクションのみに存在することになる (図 7)。一方で, TPA^+ と Na^+ の両方を用いて合成した場合, TPA^+ に加えサイズの小さい Na^+ も Al^{3+} の対カチオンになりうる。よって, Al は骨格内に均一に存在していると考えられる。

そこで, 筆者らはテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPA), ジプロピルアミン (DPA), シ

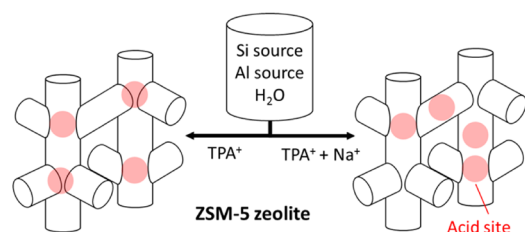


図 7 TPA^+ のみ (左) と TPA^+ と Na^+ (右) で合成した場合の MFI 型ゼオライト内の Al の分布のイメージ図

クロヘキシルアミン (CHA), またはヘキサメチレンイミン (HMI) を用い, Na カチオン存在下で $\text{Si}/\text{Al} = 50$ 程度となるように ZSM-5 を合成した (例えば $[\text{TPA}, \text{Na}]$ と表記する)³³⁾。なお, TPA の場合は Na カチオン無しでも合成した ($[\text{TPA}]$ と表記)。XRD より調製した ZSM-5 はいずれも単相の MFI 型構造を有している。アンモニア TPD により酸量を測定したところ, いずれの ZSM-5 の酸量も同程度であることが分かった (0.3 mmol/g)。また SEM 観察より, いずれの ZSM-5 も結晶サイズは $1 \mu\text{m}$ 以下であり, $[\text{TPA}]$ と $[\text{TPA}, \text{Na}]$ は 100 nm 程度であることが分かった。

上述したように, 骨格内 Al が細孔内のどこに存在しているかを調べる手法も現時点では確立されておらず大きな関心が寄せられている。筆者らは骨格内 Al の分布を推測する手法として酸触媒特性を活用している。3-メチルペンタン (3-MP) の二分子反応による分解は高高い遷移状態を経由するため, 狭い細孔では立体的な規制を受ける。そのため, インターセクションに存在する酸点の割合が高いほど, 一分子反応に比べて活性化エネルギーが小さな

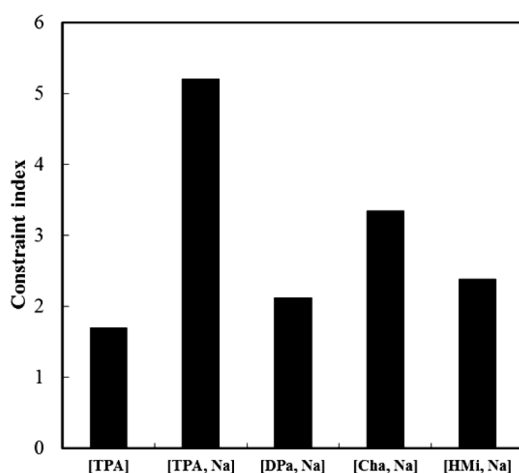


図 8 様々な有機分子を用いて合成した ZSM-5, $[\text{TPA}]$ ($\text{Si}/\text{Al} = 53$), $[\text{DPA}, \text{Na}]$ ($\text{Si}/\text{Al} = 42$), $[\text{Cha}, \text{Na}]$ ($\text{Si}/\text{Al} = 51$), $[\text{HMI}, \text{Na}]$ ($\text{Si}/\text{Al} = 48$), $[\text{TPA}, \text{Na}]$ ($\text{Si}/\text{Al} = 52$) の constraint index (CI) 値
反応条件: $\text{W}/\text{F}_{\text{total}}: 2.0\text{--}11.2 \text{ g h mol}_{\text{total}}^{-1}$, Partial pressure of *n*-hexane and 3-methylpentane: 40 kPa, Reaction temperature: 673 K, Data at 10 min on stream.
Reprinted with the permission from ref. [33]. Copyright 2015 American Chemical Society

二分子反応がより進行すると考えられる。一方、反応基質がn-ヘキサン (HX) の場合は立体的な規制を受けない。HXと3-MPそれぞれの分解速度に基づく「constraint index (CI) 値 ($=k_{\text{HX}}/k_{\text{3MP}}$)」をAl位置分布に関する指標とすることができると考えた³⁴⁾。インターセクションにより多くのAlが存在している場合、すなわち反応場が空間的に広いときには k_{3MP} も大きくなるためCI値は低くなることになる。

実際に反応温度300度で[TPA], [DPa, Na], [Cha, Na], [HMi, Na], [TPA, Na], のCI値を測定したところそれぞれ1.7, 2.1, 3.3, 2.4, 5.2, となった(図8)。合成に用いる有機分子の種類によりCI値が異なっている、すなわちAl位置分布に違いがあることが示唆された。[TPA] ではCI値が最も低くなり、より狭い空間、すなわちインターセクションに面していないところに存在しているAlの割合が高いと言える。そこでこれらのサンプルの²⁷Al MAS

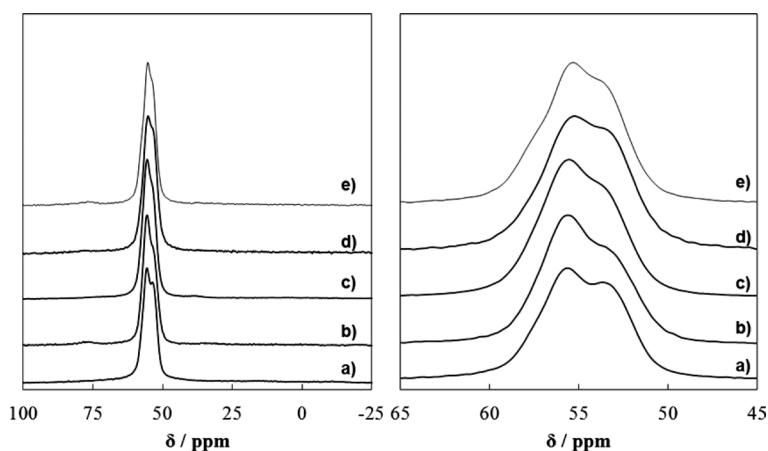


図9 様々な有機分子を用いて合成したZSM-5 (NH₄型) の²⁷Al MAS NMR スペクトル: a) [TPA], b) [TPA, Na], c) [DPa, Na], d) [Cha, Na] and e) [HMi, Na].

Reprinted with the permission from ref. [33]. Copyright 2015 American Chemical Society

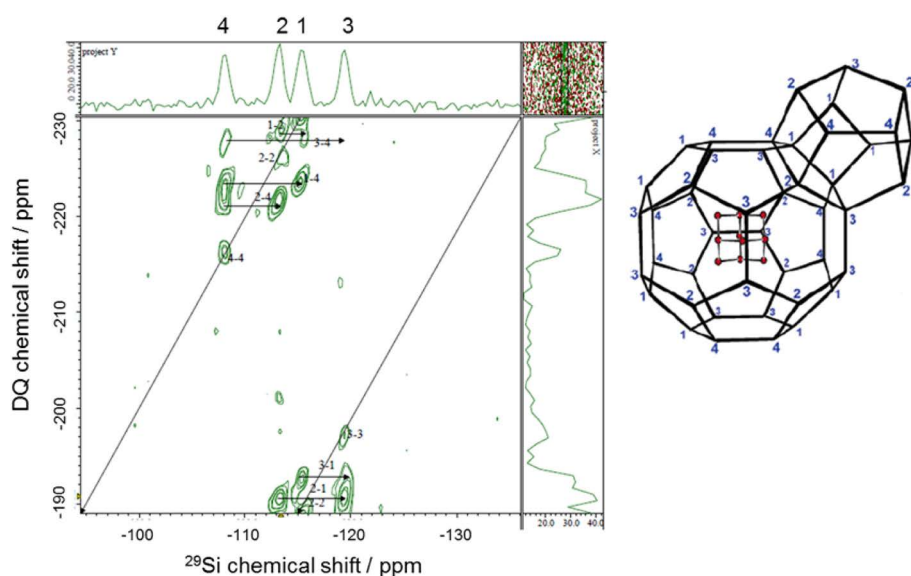


図10 Sigma-2 (SGT) ゼオライトの²⁹Si DQMAS スペクトルとSGT型ゼオライトの構造

NMRを測定しどのような違いがあるか検討した。

図9に外部磁場600 MHzの高分解能固体NMR装置を用い測定した ^{27}Al MAS NMRスペクトルを示す。図9左より、今回調製したZSM-5はいずれも0 ppm付近にはシグナルを与えず、導入されているAlは全て骨格内4配位であることが分かった。骨格内4配位Al領域を拡大してみると(図9右)、サンプルによってシグナルの形状が異なっていることが分かる。特に、 Na^+ を用いずに TPA^+ のみで調製した[TPA]は他の Na^+ を共存下で合成したサンプルと異なり53 ppm付近のピーク強度が相対的に高い。このような違いは骨格内Alの局所構造の違いに起因すると考えられるが、 ^{27}Al は核四極子の影響を無視できないため、考察は単純ではない。しかしながら、CI値の結果より、今回測定したサンプルは骨格内Al分布が少しずつ異なっていることを考慮すると、シグナルの形状の違いは骨格内Al分布の違いに起因したものであると考えている。[TPA]はCI値が最も低いことから53 ppm付近のピークはインターセクションに面していないAl種に起因するものとも推測できる。残念ながら、現時点では ^{27}Al MAS NMRスペクトルのMFI骨格の12種類のTサイトへの帰属には至っていない。

4. おわりに

固体NMRの基礎的なことから、ゼオライトの測定例、最新の固体NMRの測定手法などを解説した。今日、NMRのスペックの向上、測定手法の進展により、固体NMRから多様な情報を得ることができるようになってきている。最近になり、同種核2次元測定が可能なDQMAS (Double Quantum Magic Angle Spinning) NMR法や異種元素間の相関をみる ^{29}Si - ^{27}Al hetcor NMRも開発された^{35, 36)}。これにより、ゼオライトの細孔空間におけるAl, Si, Oの位置関係を明らかにすることが可能である。例えば、SGT型ゼオライト(Tサイトは4つ)の ^{29}Si DQMASスペクトルを図10に示す。隣り合ったT2-T4のような空間的に近いTサイトの相関が強く出ており、一方でT3-T4のように離れたTサイト同士の相関は弱く出ていることが分かる。このように、DQMAS法によりT原子の空間内の位置関係を把握できることが分かる。MQMASやDQMAS法による高度構造解析、結晶構造解析、計算化学との融合により原子

レベルでの構造解析が期待でき、今後の進展が注目される。固体NMRは構造解析のみならず、反応機構解明にも有効なツールであり、ゼオライト分野において、今後ますます固体NMRの重要性は増していくと思われる。

謝 辞

本項を執筆するにあたり、株式会社JEOL RESONANCEのご協力を賜りました。深謝いたします。

参考文献

- 1) 第5版[実験化学講座8] NMR・ESR-日本化学会、丸善(2006)。
- 2) 第2版「機器分析のてびき」化学同人(1996)。
- 3) 北川 進、水野元博、前川雅彦 著「多核種の溶液および固体NMR」三共出版(2008)。
- 4) L. Frydman and J. S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5367-5368.
- 5) 2007年度JEOL NMR ユーザーズミーティング資料より。
- 6) 富永博夫編、ゼオライトの科学と応用、講談社サイエンティフィク(1987)。
- 7) 小野嘉夫、八嶋建明編、ゼオライトの科学と工学、講談社(2000)。
- 8) 田中庸裕・山下弘己編、固体表面キャラクタリゼーションの実際、講談社サイエンティフィク(2005)。
- 9) 林 繁信・中田真一編、チャートで見る材料の固体NMR、講談社サイエンティフィク(1993)。
- 10) H.-X. Li, M. A. Camblor, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **3**, 117-121 (1994)。
- 11) K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, *Science*, **300**, 470-472 (2003)。
- 12) K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **20**, 972-980 (2008)。
- 13) Y. Kubota, K. Itabashi, S. Inagaki, Y. Nishita, R. Komatsu, Y. Tsuboi, S. Shinoda, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **26**, 1250-1259 (2014)。
- 14) R. Otomo, U. Müller, M. Feyen, B. Yilmaz, X. Meng, F.-S. Xiao, H. Gies, X. Bao, W. Zhang, D. De Vos, T. Yokoi, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 713-721 (2016)。
- 15) 大友亮一・横井俊之、ゼオライト、**33**, 12-18 (2016)。
- 16) H. Pfeifer, D. Freude, M. Hunger, *Zeolites*, **5**, 274-286 (1985)。
- 17) J. H. Lunsford, W. P. Rothwell, W. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1540-1547 (1985)。
- 18) L. Baltusis, J. S. Frye, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7119-7120 (1986)。
- 19) J. P. Osegovic, R. S. Drago, *J. Catal.*, **182**, 1-4 (1999)。
- 20) A. Zheng, H. Zhang, X. Lu, S.-B. Liu, F. Deng, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 4496-4505 (2008)。
- 21) Q. Zhao, W.-H. Chen, S.-J. Huang, Y.-C. Wu, H.-K. Lee, S.-B. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4462-4469 (2002)。
- 22) A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature*, **412**,

- 423–425 (2001).
- 23) M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 6164–6168 (2010).
- 24) M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, M. Renz, S. Valencia, *J. Catal.*, **234**, 111–118 (2005).
- 25) R. Bermejo-Deval, R. S. Assary, E. Nikolla, M. Moliner, Y. Román-Leshkov, S.-J. Hwang, A. Palsdottir, D. Silverman, R. F. Lobo, L. A. Curtiss, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 9727–9732 (2012).
- 26) W. R. Gunther, V. K. Michaelis, M. A. Caporini, R. G. Griffin, Y. Román-Leshkov, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6219–6222 (2014).
- 27) Ramesh B. Borade, Abraham Clearfield, *J. Mol. Catal.*, **88**, 249–266 (1994).
- 28) J. A. Martens, P. J. Grobet and P. A. Jacobs, *J. Catal.*, **126**, 299 (1990).
- 29) Z. Yan, B. Chen, Y. Huang, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **35**, 49–60 (2009).
- 30) L. Delevoye, C. Fernandez, C. M. Morais, J.-P. Amoureux, V. Montouillout, J. Rocha, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **22**, 501–512 (2002).
- 31) E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1730–1735 (1986).
- 32) O. H. Han, C.-S. Kim, S. B. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 469–472 (2002).
- 33) T. Yokoi, H. Mochizuki, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 15303–15315 (2015).
- 34) W. O. Haag et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **72**, 317 (1981).
- 35) Roderick E. Wasylshen, Sharon E. Ashbrook, Stephen Wimperis, *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*, Wiley, 2012 (ISBN: 978-1-118-58884-0).
- 36) D. H. Brouwer, P. E. Kristiansen, C. A. Fyfe, M. H. Levitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 542–543 (2005).

Characterization of Zeolite by Advanced Solid State NMR technique

Toshiyuki Yokoi

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

Solid-state NMR technique has widely been applied in the characterization of zeolites and their related porous materials. Recently, methods for the evaluation of the distribution of the acid site in the pores have attracted a considerable interest and also been extensively investigated. Here, recent development of the characterization of zeolites by advanced Solid-state NMR technique was introduced. Furthermore, the investigation on the location of Al atoms in the MFI framework by high resolution ^{27}Al MAS NMR technique was described.

Key words: Solid-state NMR, MQMAS method, distribution of Al atoms in the zeolite framework

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《 解 説 》

層状チタノシリケートの調製および触媒作用

呉 鵬*・楊 玉林・丁 姜宏

中国華東師範大学 化学与分子工程学院

TS-1に代表されるチタノシリケートは、過酸化水素による液相選択酸化反応に特異的な酸化触媒機能を有するため、多孔質材料ならびに触媒化学分野での基礎と応用の両面での研究が盛んに行われている。より有効な酸化触媒を開発するため、MFI構造 (TS-1) 以外の新規チタノシリケートも数多く発見された。特に、Ti-MWW, Ti-MOR, Ti-MCM-68, 層状TS-1などは従来のものに見られない構造であり、新しい研究と技術応用の展開を呈してきた。本稿では、層状のMFI型チタノシリケートとMWW型チタノシリケートを中心に、酸化触媒としての合成と構造設計、結晶構造の可逆的な変換による細孔の再構築、Ti活性点の化学修飾、酸化反応での特異的な反応挙動または工業化プロセスへの応用に関して得られた近年の研究結果と進捗状況を概説する。

キーワード：チタノシリケート, Ti-MWW, TS-1, 層状構造, 選択酸化, ポスト合成法

1. はじめに

30数年前にENI社は、MFI型ゼオライトの結晶骨格中への四配位Tiイオンの同形置換に初めて成功した^{1,2)}。いわゆる第一世代のチタノシリケートTS-1を見出すことにより、石油精製、石油化学、ファインケミカルズ合成におけるゼオライトの応用を従来の固体酸触媒反応から液相選択酸化へ導いた。TS-1と過酸化水素から構成される触媒反応系はフェノールから二価フェノールへの水酸化、シクロヘキサノンのオキシム化³⁾ またはプロピレンから酸化プロピレン (PO) への直接酸化 (HPPOプロセス)⁴⁾ において相次ぎ大規模に実用化され、多孔質材料化学と触媒化学にインパクトのある業績をもたらした。Fig. 1に示すように、それ以降も新規チタノシリケート材料と触媒作用に関する研究が盛んに行われ、数多くの報告がされている。

TS-1触媒が高い酸化活性を示す要因はMFI結晶構造の高い安定性、水の共存する液相中での適度な疎水性とユニークな三次元細孔構造に由来する²⁾。

一方、その酸素10員環 (MR) 細孔は入り口が比較的に狭く顕著な形状選択性を示し、反応分子の細孔内への拡散とTi活性点へのアクセスを制限し、嵩高い基質酸化へのTS-1触媒の適用を妨げる。さらに、目標含酸素化合物の選択性についてもTS-1の特異な溶媒効果の影響で必ずしも実用化に満足できるとは言いがたい。また、異なるケイ素源、Ti源または有機型剤を用いるTS-1の製法が多数報告されたが、真に実用化に有効なのは、高価な有機ケイ素とTi源、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) で水熱合成されたナノサイズ結晶であるとされる。TS-1におけるこれらの問題点を解消するため、細孔が酸素8員環から14員環を有する結晶性のチタノシリケートまたはTiを含有するメソ

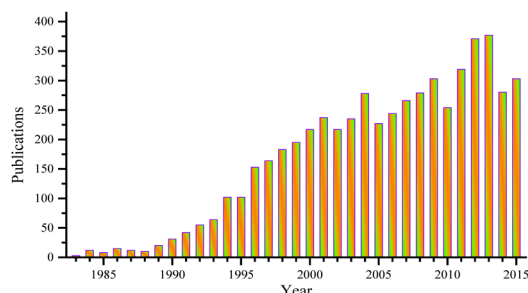


Fig. 1. Number of annually published scientific reports related to titanosilicate materials. Source: SciFinder.

受理日：2016年3月29日

〒200062 中国上海市中山北路3663号

Tel: +86-21-62232292

*E-mail: pwu@chem.ecnu.edu.cn

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

Table 1. A summary of titanasilicates.

Year	Material	FTC	Channels (MR)	Method ^a	Ref.
1983	TS-1	MFI	10 × 10	HTS	[1, 5–7]
1989	ETS-10			HTS	[8, 9]
1990	ETS-4			HTS	[10]
1990	TS-2	MEL	10	HTS	[11–13]
1992	Ti-Al-Beta	*BEA	12 × 12	HTS	[14, 15]
1992	Ti-ZSM-48	*MRE	10	HTS	[16, 17]
1994	Ti-SAPO-5	AFI	12	HTS	[18–20]
1995	Ti-ZSM-12	MTW	12	HTS	[21]
1995	Ti-UTD-1	DON	14	HTS	[22]
1995	Ti-UTD-8			HTS	[22]
1996	Ti-Beta	*BEA	12 × 12	HTS, F ⁻ , DGC	[23–25]
1996	Ti-MOR	MOR	12–8	PS	[26, 27]
1998	Ti-FER	FER	10 × 8	HTS	[28]
1999	Ti-ITQ-2	MWW ^b		PS	[29]
2000	Ti-MWW	MWW	10–10	HTS, PS	[30–33]
2000	Ti-ITQ-6	FER ^c		HTS + PS	[34]
2000	Ti-ITQ-7	ISV	12 × 12	HTS	[35, 36]
2004	Ti-YNU-1	MWW ^d		HTS + PS	[37, 38]
2007	Ti-MCM-36	MWW ^e		HTS + PS	[39, 40]
2008	IEZ-Ti-MWW	MWW ^d		HTS + PS	[41–43]
2008	Ti-MCM-56	MWW ^f		HTS + PS	[44]
2008	Ti-MCM-68	MSE	12 × 10 × 10	PS	[45]
2011	L-TS-1	MFI ^g		HTS	[46, 47]
2014	Ti-ECNU-8	FER		PS	[48]
1994	Ti-MCM-41		1D hexagonal	HTS	[49, 50]
1994	Ti-HMS		1D hexagonal	HTS	[51, 52]
1995	Ti-MSU			HTS	[53, 54]
1996	Ti-MCM-48		3D cubic	HTS	[55–57]
1999	Ti-SBA-15		1D hexagonal	HTS, PS	[57–61]
2001	Ti-MMS			HTS	[62]
2002	MTS-9		1D hexagonal	HTS	[63, 64]
2004	Ti-MMM-1			HTS	[65]
2004	Ti-MMM-2			HTS	[66]

^a HTS, hydrothermal synthesis; DGC, dry gel conversion; PS, post-synthesis; F⁻, fluoride media method.

^b Delaminated MWW (Del-MWW).

^c Delaminated FER (Del-FER).

^d Interlayer expanded MWW (IEZ-MWW).

^e Pillared MWW.

^f Partial delaminated MWW.

^g Lamellar MFI (L-MFI).

ポーラスシリカが相次ぎ直接水熱合成、ポスト合成、フッ化物法とドライゲル法で調製され、液相選択酸化触媒作用の多様化につながった (Table 1)。新規チタノシリケートにおいて、特に Ti-MWW, Ti-MOR, Ti-MCM-68 と層状 TS-1 が優れた触媒活性と生成物選択性を示し、実用化への触媒技術開発が期待されている。本稿では、紙面の制約で高性能層状チタノシリケートの合成と選択酸化触媒反応の特性に関する最近の基礎研究と工業化の結果を中心に解

説する。

2. 層状 MFI 型チタノシリケート (LTS-1) と TS-1 微粒子の調製

TPAOH を構造規定剤 (structure-directing agent, SDA) に用いる TS-1 の水熱合成系ではナノ粒子をさらに小さくして細孔内での拡散律速を緩和するには限界がある。Ryoo らの研究グループは初めてミクロ構造とメソ構造を規定できる gemini タイプ四

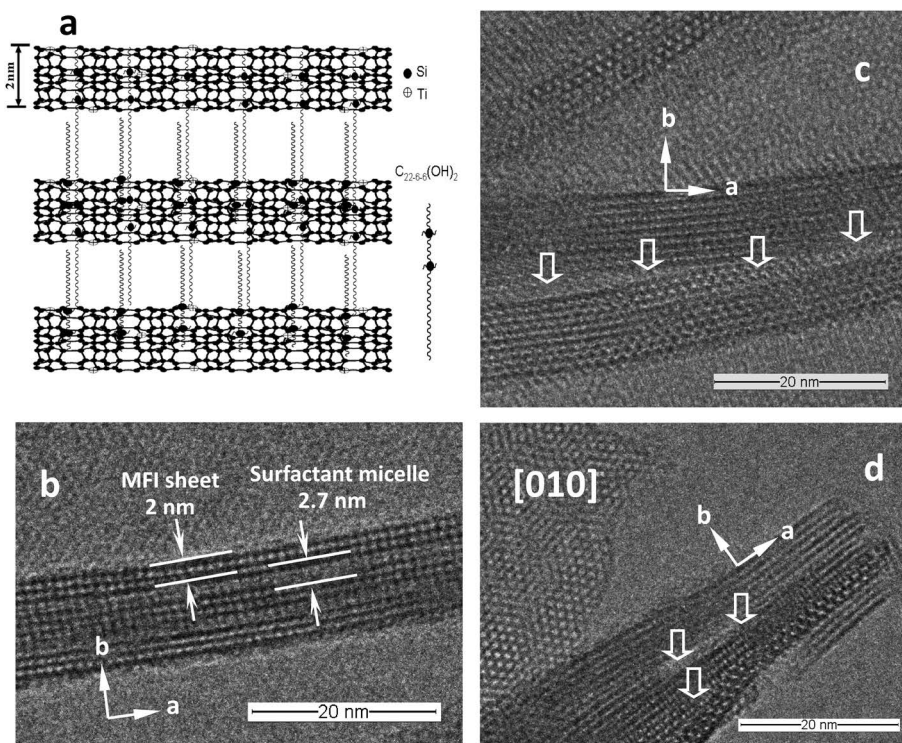


Fig. 2. The structure (a) and TEM images of as-synthesized LTS-1 (b) and after calcination (c, d). The arrows indicate the presence of mesopores⁴⁷⁾.

級アンモニウム界面活性剤分子を設計し、この新しいタイプのSDAを用いて、本来、三次元結晶構造しかえられないZSM-5 (MFI) ゼオライトのナノシートの水熱合成に成功した⁶⁷⁾。この方法をTS-1の合成に適用し、親水的な四級アンモニウムカチオンがMFI構造のac面の結晶成長を促し、疎水的な炭化水素鎖が[010]面またはb軸方向の成長を抑制することにより、1単位ユニット厚さのナノシートがb軸方向に配列する層状TS-1 (LTS-1) が合成された^{46,47)}。LTS-1は焼成すると層間脱水縮合のミスマッチが発生し、結晶内にマイクロ孔とメソ孔を共有する多孔物質または“card house”構造になる (Fig. 2)。この層状TS-1触媒は、通常ナノ粒子TS-1に比べ、鎖状アルケンのH₂O₂によるエポキシ化の活性は劣るが、メソ孔の存在によって分子サイズの大きい有機過酸化剤 (TBHP) による環状アルケンまたはプロピレンのエポキシ化にはより有効で、高い反応に高性能であった。

さらに、このような二元機能性SDAは、安価な方法で合成したTS-1のミクロンサイズの結晶のポ

スト処理に適用した場合、その触媒活性を大きく向上できる⁶⁸⁾。あらかじめNaOH水溶液によってミクロンサイズのTS-1 (8–12 μm) を脱ケイ素処理し、さらにgeminiタイプSDAで再結晶化を行うと、バルク状結晶表面にケイ素リッチな層状MFIゼオライトが形成するcore/shell構造が得られた (Fig. 3)。Coreのバルク結晶に本来のミクロ細孔以外に脱ケイ素によるメソ孔が生じた。Shell部分の層状構造にもメソ孔とマイクロ孔が共存するため、得たもの (HTS-1) は階層の細孔構造を有する複合型多孔性物質である。バルク結晶TS-1はC₃–C₈の鎖状アルケンのH₂O₂によるエポキシ化に対して典型的なナノ結晶TS-1の30–50%程度の転化率しかないが、結晶表面に層状MFI構造を形成することにより、ナノ結晶TS-1の触媒活性と比較して約20–50%も増加した。層状shell部分はTiをほとんど持たないため、反応場または触媒活性点として直接に酸化反応に関与することはないと思われる。やはり階層のメソ孔の形成が結晶表面と細孔内への反応分子の濃縮、拡散または細孔に位置するTi活性点へのアクセスに

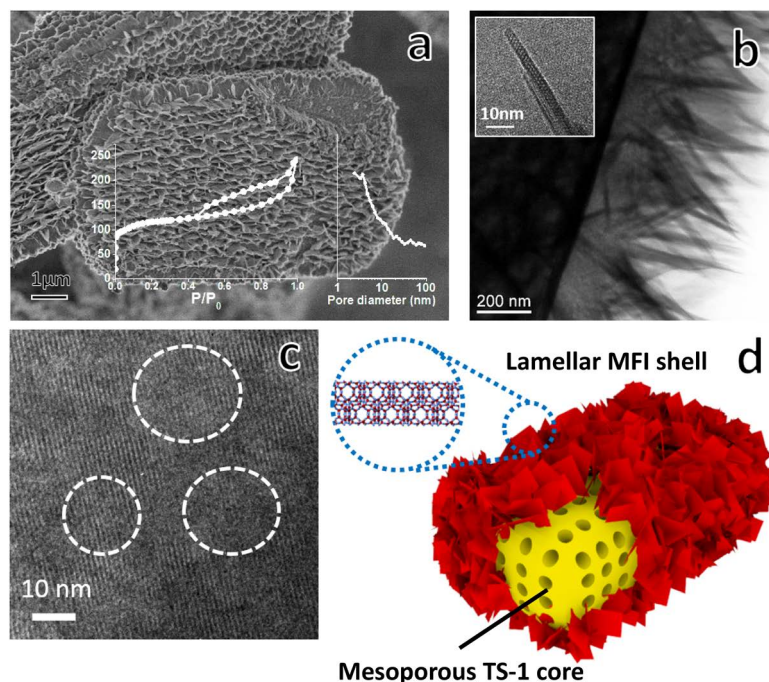


Fig. 3. SEM image (a), TEM images (b, c), and graphic representation of hierarchical HTS-1 (d). The inset shows the N_2 adsorption/desorption isotherms and pore-size distribution. TEM images show the core/shell intersection, the unilamellar MFI structure in shell as well as the irregular intracrystal mesopores generated by desilication in core crystals⁶⁸⁾.

有利に働くと推測される。この修飾法は生成物との分離が容易である一方、触媒機能が満足ではないマイクロ結晶TS-1の有効利用につながる応用技術として使う。

ケトンのオキシム化などの工業プロセスにおいて回分スラリー反応器を用いると分離し易いTS-1微粒子 (microsphere) 触媒が実際に多く使用されている。TS-1微粒子は水熱合成のナノ結晶を原料とし噴霧乾燥法 (spray dry) により多工程を経て調製する方法が主流である。マイクロサイズの微粒子が直接水熱合成できれば、ゼオライトの調製過程ならびに反応プロセスでの分離にかかる手間が減らせる。TPAOHをSDAとするTS-1の合成系にP123とF127などのトリブロック共重合体 (triblock copolymer) を共存させると、TS-1ナノ結晶が自己集合し5–15 μm の大きさのマイクロ粒子を形成する (Fig. 4)⁶⁹⁾。この球状粒子はTS-1ナノ結晶本来の物理化学性質と固有の酸化特性を保持しながら、一次粒子間に分子の拡散に有利なメソ孔も持つ。この球状触媒は、シクロヘキサノンの連続オキシム化において150時間反応を行っても結晶構造および球状構造が崩れる

ことなく、実用化に応用できる強い機械強度を持つことがわかった⁷⁰⁾。

3. 層状チタノシリケートTi-MWW

3.1 調製法

MWW型ゼオライトは酸素12MRサイドポケットと互いに独立したジグザグな酸素10MR細孔と酸素12MRスーパーケージを含んだ10MR細孔を同時に有するユニークな構造を持つ⁷¹⁾。その三次元結晶構造は水熱合成において得られた層状前駆体の層間脱水縮合で形成されるため、代表的な層状ゼオライトともいえる。MWW構造へのTiの直接導入によるTi-MWWの調製は困難であったが、大量のホウ酸 (Si/Bモル比0.75) を結晶化助剤とする水熱合成系でピペリジン (PI) またはヘキサメチレンイミン (HMI) をSDAに用いることにより、その層状前駆体の結晶化が可能になった^{30,72)}。このように水熱合成したTi-MWWを真に有効な酸化触媒にするには、骨格外チタン種と一部の骨格ホウ素を選択的に酸処理によって除去することが不可欠であることもわかった。その後、脱ホウ素MWWシリケート、Ti源

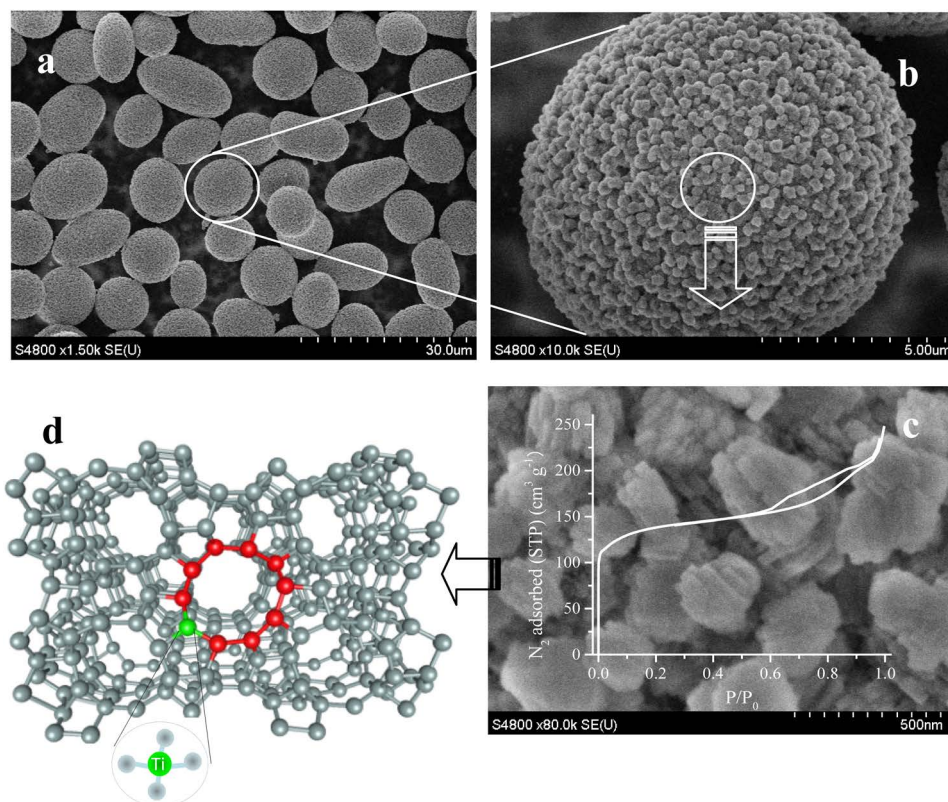


Fig. 4. SEM images of self-assembled TS-1 microspheres with the assistance of triblock copolymer (a, b and c), and the MFI structural topology (d). The images were taken with different magnifications. The inset shows the N_2 adsorption/desorption featured by a mesoporosity⁶⁹⁾.

とPIの水溶液中で、三次元MWW構造を可逆的に二次元層状構造へ転換しながら骨格中にチタンを挿入するポスト法も開発された³¹⁾。この特殊なポスト法で調製したTi-MWW-PSは骨格中にチタンの触媒作用を妨害しうるホウ素をほとんど含まず、従来のホウ素を含有するTi-MWWに比べ直鎖アルケンのエポキシ化反応において高い酸化活性を示す。これらの結果は本誌での解説⁷³⁾ または成書⁷⁴⁾ を参考にされたい。

Ti-MWWの直接合成でホウ素添加量を減らす方法もいくつか見出された。dry-gel conversion (DGC) 法を用いることで、Ti-MWWの直接水熱合成に必要なホウ素量を大きく減らすことができた³²⁾。また、dry-gelに脱ホウ素MWWシリケートを種結晶として10%加え、Si/Bモル比12の条件下でもTi-MWWを結晶化できる。しかし、DGC法のTi-MWWは結晶粒子が水熱法の10-20倍も大きくなる

ため、エポキシ化活性は水熱合成のTi-MWW触媒にははるかに及ばない。一方、従来のホウ素を含む水熱合成系にフッ化水素酸を添加するフッ化物法でもホウ素の使用量を大幅に減らせる。HF/Si=1, HMI/Si=1の条件下でSi/B=6の合成ゲルからもTi-MWWが十分に結晶化できる⁷⁵⁾。フッ化物法で得たTi-MWW-Fは結晶サイズが通常水熱法のものより大きくなるが、1-ヘキセンのエポキシ化において同程度かむしろやや高い触媒活性を示す。フッ化物法による触媒粒子の疎水性の向上またはTi活性点のフッ素による化学的な修飾が触媒の活性向上に寄与すると推測される。また、Ti-MWW-Fの層状前駆物はポスト処理における構造変化の特異性も示す。その層状前駆体を酸処理しさらに焼成すると、本来ならば2D層状構造が3D MWW結晶構造へ転換するはずであるが、しばしば層間に珪素が挿入される拡張構造をとる。これは、フッ化物法で得られる結晶が

Table 2. A summary of preparation methods for Ti-MWW.

Method ^a	Gel composition		SDA	Ti-MWW product		Ref.
	Si/Ti ratio	Si/B ratio		crystal size	catalytic activity ^b	
HTS	20–100	0.75	PI, HMI	nanosize	150–250	[30, 72]
PS	20–100	>100	PI, HMI	nanosize	300–450	[31]
DGC	50–100	1.0–12	PI, HMI	microsize	<120	[32]
F ⁻	20–100	6	HMI	microsize	200–350	[75]
HTS	40–100	5–20	OCTMAOH, HEPTMAOH	nanosize	200–300	[76, 77]
Dual HTS	30–100	∞	TMAadOH + HMI	nanosize	250–450	[33]

^a HTS, hydrothermal synthesis; DGC, dry gel conversion; PS, post-synthesis; F⁻, fluoride media method.

^b Expressed in turnover number (TON) per Ti site for alkene epoxidation: 1-hexene or H₂O₂ (30%), 10 mmol; MeCN solvent, 10 mL; temp., 333 K; time, 2 h.

層に平行となる結晶面が特別により長くなり、ケイ素などのゲスト物による層間のピラーリングに有効に働くためと思われる。

PIやHMIなどの環状アミンは合成手法が異なっても、Ti-MWW合成用の典型的なSDAである。しかし、オクチル基またはヘプシル基などの置換基をもつ直鎖アルキルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (OCTMAOH, HEPTMAOH) をSDAに用いると、同時に適度なカリウムイオン (K/Si=0.04–0.06) が鉱化剤として存在する条件下でホウ酸助剤の少ないゲル (Si/B=10) からTi-MWWを直熱水熱合成できる^{76,77)}。この合成系でMWW構造を結晶化できるTiの添加量の範囲は比較的狭い (Si/Ti=40–100)。また、MFI或いはアモルファスが生成しやすいため、ゲル調製と結晶化過程の精密な制御が不可欠である。SDAのサイズをさらに短いヘキシルトリメチルアンモニウム (HEXTMAOH) にすると、MFI構造しか合成できない。

ホウ酸結晶化助剤またはHF鉱化剤を全く使用せずTi-MWWを直接水熱合成できるならば、最も理想的である。MWW構造の特徴に基づき、層内の10MR細孔と層間の10MR細孔にそれぞれ進入できる分子サイズの異なるSDAを用い、結晶化の段階で構造安定化と空間充填を同時に実現させる方法、いわゆる“dual SDA”法によってホウ酸を含まない条件下でTi-MWWの調製が可能となった³³⁾。1-アダマンチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAadOH) とHMIが共存するゲルから純シリカMWW, ITQ-1を合成することはできるが、AlやTiなどのヘテロイオンを加えるとMWW構造の結晶化が進行しなくなるとされている^{78–81)}。しかし、

少量のカリウム (K/Si=0.07) 鉱化剤を加えるとホウ酸を含まない条件下でTi-MWWを水熱合成できることがはじめてわかった。得られたTi-MWW-Dualは結晶化過程でTiがホウ素の妨害を受けずに骨格に自由に導入できるため、先述のポスト法Ti-MWW-PSと同様にホウ酸助剤法で合成したTi-MWW-HTSと比べアルケンのエポキシ化においてより高い酸化活性を示す。Table 2にこれまで開発されたTi-MWWの製法と特徴をまとめる。

3.2 ポスト処理による構造修飾

層状物質であるTi-MWWは結晶構造に柔軟性、多様性、可塑性をあわせ持つ。層状前駆体に対し層間膨張、剥離、ピラー化および層間拡張などのポスト処理で広い反応場を有する構造改良型Ti-MWW触媒が得られる (Fig. 5)。塩基性条件下において臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 界面活性剤で層間構造を膨張させてから超音波処理を行うと、高い外表面積を持ち分子サイズの大きなアルケンのエポキシ化に有効な完全層剥離Del-Ti-MWW触媒が調製できる^{82,83)}。一方、界面活性剤で膨張したもののについて層間にシリカなどのピラーを挿入し、上下のMWWナノシートを支えることにより層間にメソ空間をつくることで、ミクロ孔とメソ孔を共有するハイブリッドチタノシリケートTi-MCM-36触媒が得られる³⁹⁾。

膨張と超音波処理を組み合わせる完全剥離に対し、より温和な酸処理でMWWナノシートの配列を無造作にずらすことで層間を部分的に剥離することが可能である。Ti-MWWの層状前駆体を低濃度の硝酸を用いて室温で短時間処理すると、層間に位置

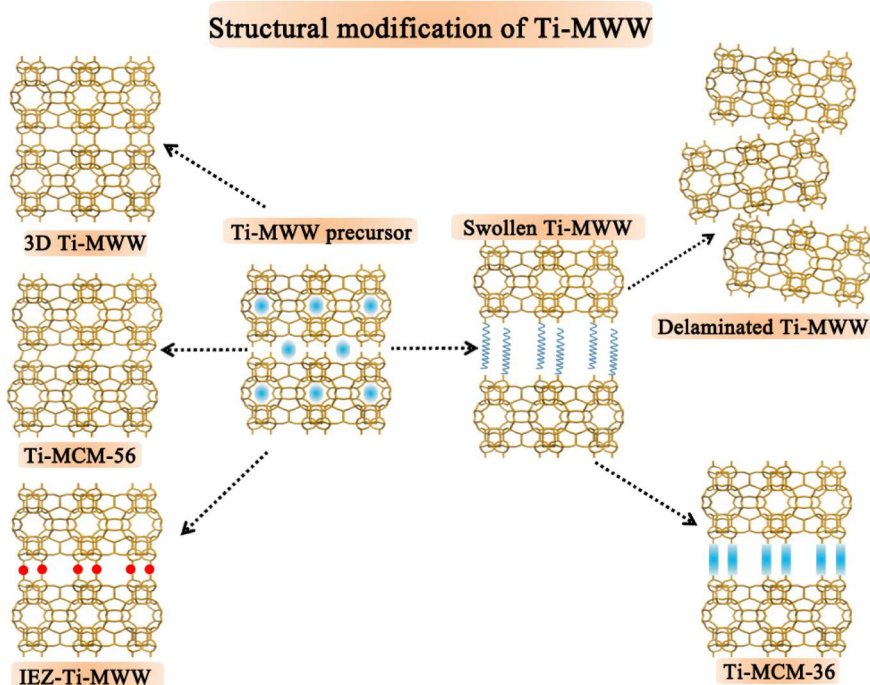


Fig. 5. Scheme of structural modification of Ti-MWW.

する有機物が部分的に取り除かれ、ナノシートの規則的な配列が乱されることで、構造が直接水熱合成のMCM-56に非常によく似た類縁物Ti-MCM-56が得られる⁴⁴⁾。さらに、Ti-MCM-56を焼成しても部分的な層間剥離構造は保たれる。得られた材料はSub-Zeoliteとも称される⁸⁴⁾。3D結晶構造のTi-MWWと比べ、Ti-MCM-56はより広い外表面に露出している活性点を持ち、数多くのバルキーな分子の選択酸化反応に優れた活性を示す⁴⁴⁾。この簡単かつコントロールし易いポスト法はFER構造とNSI構造の層状前駆体の層間剥離にも適応できる^{48,85)}。

PIまたはHMIのポスト処理を施して3D MWWと2D層状物の可逆的な3D \leftrightarrow 2D構造転換を利用して得たTi-MWW層状前駆体は、酸処理と焼成の後でも層間が完全に縮合せず拡張を保ったTi-YNU-1が偶然に見つけられた³⁷⁾。Ti-YNU-1は通常の三次元構造を有する3D Ti-MWWより層間距離が約0.25 nm広くなり、より広い入り口を層間に持つ。後の構造解析により酸処理で洗い出されたケイ素が層間に挿入され層間拡張構造に関与すると結論づけられた⁸⁶⁾。この知見から層間に化学組成と構造の明確なシラン修飾剤を挿入し、新規な三次元結晶構造を

創生する汎用的な技術が開発された。得たものを層間拡張ゼオライト (Interlayer-Expanded Zeolite, IEZ) と名づける⁴¹⁾。Ti-MWW層状前駆体に対して層間にモノシラン剤を直接挿入すると12MR構造のIEZ-Ti-MWWが得られる^{41,42)}。一方、CTABで層間拡張した前駆体を二量体型シラン剤でシリル化処理すると、層間細孔の員環数が14MRになるものを調製できる⁴³⁾。

総括的にFig. 5に示した構造修飾の手法は、Ti-MWWの酸化触媒活性を向上させるだけではなく広い反応場を必要とする大分子の触媒作用にも役立つ。

3.3 チタン活性点の化学修飾によるTi-MWW触媒作用の促進

構造修飾は主に反応分子の拡散と活性点へのアクセスを有利にさせる観点からの触媒の改良方法である。それ以外にゼオライト骨格の物理化学性質ならびにそこに位置する活性点のミクロスコピックな化学的環境を改善することも触媒活性の向上につながると考えられる。

前述のPIまたはHMI処理で3D Ti-MWWをいった

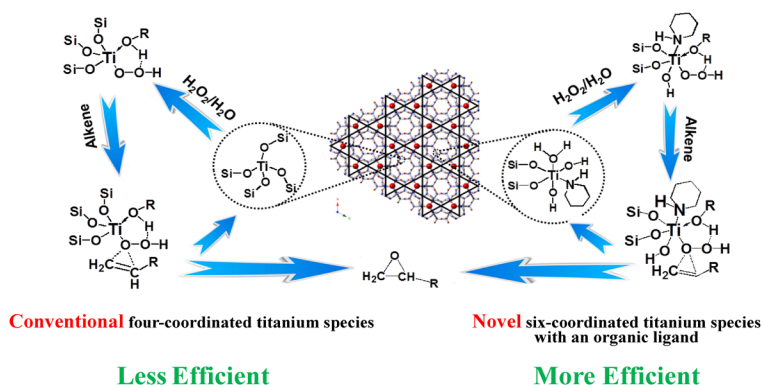


Fig. 6. Tetrahedral Ti site (close) in 3D Ti-MWW vs six-coordinated Ti site (open) in Ti-MWW-PI⁹⁰⁾.

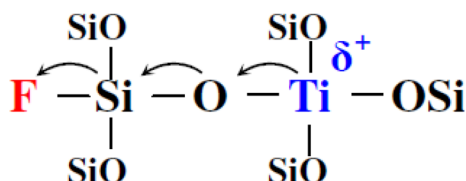


Fig. 7. Electron-withdrawing function of fluorine on framework Ti in Ti-MWW-F⁹¹⁾.

ん可逆的2D層状物質に反転し、さらに焼成で再び3D構造に転換すると、Tiの含有量と配位状態が変化せず、全構造の再構成による欠陥サイトが約35%減少し、Ti-MWWの疎水性の増加、またはエポキシ化活性の向上につながった^{87,88)}。この方法が失活したTi-MWW触媒の再生に効果的であることもわかっている⁸⁹⁾。

最近、PI処理による構造転換で得た有機アミン分子を含有する2D構造のTi-MWW-PIも比表面積が低いにもかかわらず非常に高活性な触媒であることが見出された⁹⁰⁾。実験評価と理論計算から、PI分子が配位子としてTi-MWW-PIに六配位チタン活性種を与えると考えられる (Fig. 6)。このようなopen Ti種は3D Ti-MWWの通常のclosed Ti種より高いH₂O₂活性化能力を持ち、1-ヘキセンのエポキシ化において2倍以上のTONを示す。

それ以外にも、Ti-MWW層状前駆体を酸処理する過程で、適当なNH₄Fを添加することにより、ゼオライト骨格にフッ素を導入することができる。固体¹⁹F MAS NMR測定から (SiF₆)²⁻、(SiO_{2/4}F)⁻とSiO_{2/3}Fなどのフッ素種が形成されることがわかった^{91,92)}。骨格フッ素がゼオライトの疎水性を増加す

るだけではなく、Fig. 7に示すSiO_{2/3}F種がフッ素の強い求電子作用によりTi活性点とH₂O₂分子の化学的な作用を強めることで、フッ素化したTi-MWW-Fは通常のTi-MWWに比べ高いエポキシ化活性を示す。

4. 液相酸化反応における触媒作用

チタノシリケートは過酸化水素を酸化剤とする液相酸化の触媒として、主にアルケン（官能基を持つ化合物も含む）のエポキシ化、ケトンとアルデヒド類のオキシム化、芳香族（フェノールとベンゼンなど）の水酸化に有効である。TS-1はこの三種類の反応に最も有効なチタノシリケート触媒であったが、Ti-MWW, Ti-MOR, Ti-MCM-68などの新規触媒が発見されるにつれ状況が変わりつつある。Ti-MWWの触媒作用を詳しく検討した結果、芳香族の水酸化には有効ではないが、エポキシ化とオキシム化においては優れた特性を示すことがわかった。エチレン⁹³⁾、プロピレン⁹⁴⁾、塩化アリル⁸⁹⁾、アリルアルコール⁹⁵⁾、ジアリルエーテル⁹⁶⁾と2,5-ジヒドロフラン^{97,98)}のエポキシ化に対して高い転化率と過酸化水素の有効利用率を示すのみならず、特に高いエポキシド選択性（多くの場合、>99%）を有する。これはエポキシ化におけるTi-MWWとTS-1の溶媒効果が全く異なるからである。プロトン性のメタノールがTS-1に有利であるに対し、Ti-MWWは、エポキシドとの開環反応に不活性でかつ塩基性を有するアセトニトリル溶媒中において最大の触媒作用を発揮する⁹⁹⁾。溶媒効果の相違は、各々のゼオライトの結晶骨格と細孔の構造、親水性・疎水性にか

かわるとされるが、原因究明にはより深い研究が必要である。しかし、結果として不活性なアセトニトリルを好むTi-MWWがPOなどのバルクケミカルの製造において選択性の高いプロセスを作り出すことが期待できる。実際にTS-1/H₂O₂によるHPPO実用プロセスでは、メタノール溶媒によるPOの開環反応が避けられず、高沸点副生成物の生成による高い分離コストと触媒の急速な失活などの問題点を抱えている。

オキシム化においてTi-MWW触媒は、水またはターシャリーブチルアルコール溶媒中においてシクロヘキサノン^{87,100}とメチルエチルケトン (MEK) の反応¹⁰¹に非常に有効で、TS-1より優れた触媒作用を示す。特に鎖状ケトンMEKのオキシム化ではTS-1に見られないメチルエチルケトンオキシム (MEKO) への選択性 (>99%) を示す。TS-1触媒の場合、MEKOのH₂O₂による過剰酸化を防げず、最大20%の2-ニトロブタンを副生してしまう。反

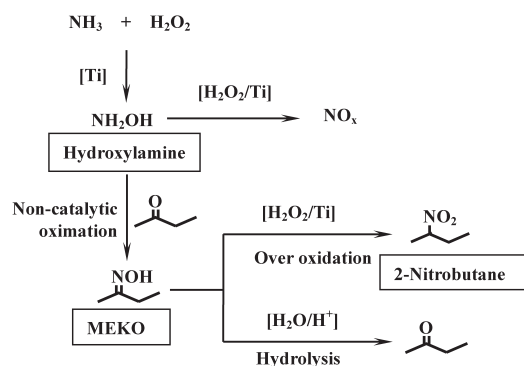


Fig. 8. Ketone ammoxidation mechanism or reaction pathways over titanasilicate catalysts (with MEK as a typical example).

応メカニズムを検討したところ、ケトンのオキシム化はチタン活性点上でアンモニアがH₂O₂に酸化されヒドロキシルアミンを生成し、さらにこの中間体とケトン分子との無触媒反応でオキシムを生成する (Fig. 8)。チタノシリケートは主反応の進行に重要なだけでなく、触媒劣化の要因であるヒドロキシルアミン中間体の酸化分解またはオキシム生成物の過剰酸化にも密接にかかわる。オキシム化は過剰なアンモニアが存在する塩基性条件下で進行するため、触媒の失活は細孔内への高沸点有機物の吸着のほか、ゼオライト骨格の脱ケイ素による溶解または構造崩壊が主因である。それを完全に阻止することはできないが、反応系に適度のシリカを添加すること⁸⁷、またはTi-MWWの結晶をメソポーラスシリカで被覆するcore/shell構造を構築することで、シ

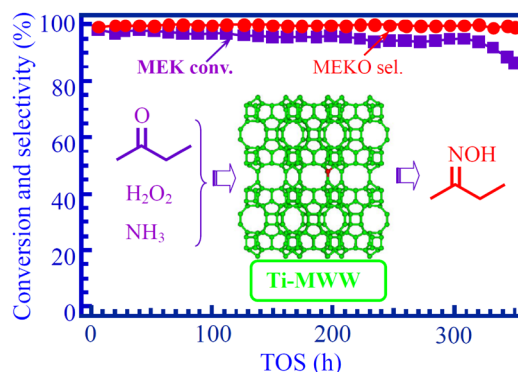


Fig. 9. The MEK ketone conversion and the MEKO oxime selectivity of the ammoxidation on Ti-MWW catalyst. Ammoxidation conditions: cat., 2 wt.%; temp., 338 K; H₂O₂/MEK = 1.1 : 1; NH₃/MEK = 2.2 : 1; solvent: *t*-BuOH/(*t*-BuOH + H₂O) = 50%¹⁰³.

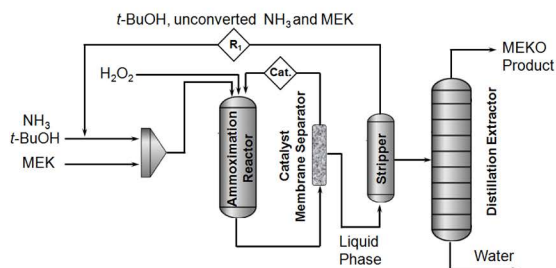


Fig. 10. Ti-MWW-based innovative MEK ammoxidation process and 15,000 t/y MEKO plant (China).

リカが脱ケイ素の犠牲剤として働き、オキシム化でのTi-MWW触媒寿命を引き伸ばすことができる¹⁰²⁾。

Ti-MWW材料の合成とその触媒作用の基礎研究に基づき触媒調製とMEKO選択合成プロセスの工業化技術が得られた。工業化Ti-MWW触媒は、MEKケトンの連続オキシム化において長い寿命と高いMEKO選択性を維持することができる (Fig. 9)¹⁰³⁾。これらの触媒技術からオキシム化、触媒の膜分離、生成物分離の三つの主工程から構成されるクリーンなMEKO製造プロセス (1.5万トン/年) が開発され、中国で実用化された。従来の硫酸ヒドロキシルアミン法では大量の硫酸アンモニウムと汚水が排出されるに対し、新規環境調和型プロセスは水のみが副生成物である。

5. 終わりに

TS-1の発見以来、チタノシリケートの合成法、活性点の構造解析と修飾法また触媒作用機構に関する研究で確立された知見が選択酸化反応の大規模な工業化学プロセスへの応用に貢献した。そのうち、層状Ti-MWWに関する基礎研究と応用技術の成果は新しいオキシム化プロセスの工業化に発展し、今後より画期的なHPPO製造プロセスへの応用も期待できる。本稿では層状TS-1とTi-MWWチタノシリケートを中心に研究進展状況を紹介したが、SDAを使用しないポスト法で調製されたTi-MCM-68とTi-MORの触媒作用に関する研究も盛んに行われている。Ti-MCM-68はTS-1などに見られない高いフェノール水酸化活性とパラ選択性を持ち^{45,104)}、よりクリーンな芳香族水酸化反応への応用が期待される。また、ケトンとアルデヒドのオキシム化に有効なTi-MORについてはすでにMEKOとシクロヘキサノンオキシムの製造への工業応用が現実味を帯びている¹⁰⁵⁻¹¹⁰⁾。ポスト法で調製されるチタノシリケート触媒も実用化に役立つことが実証されるだろう。さらに、チタノシリケートと貴金属Au, Pdの二元機能触媒でH₂O₂の代わりにH₂とO₂を用い、プロピレンのPOへの選択酸化が可能になった¹¹¹⁻¹¹³⁾。また、チタノシリケートとRh(OH)_xを組み合わせ、オキシム化と芳香属アルデヒドオキシム異性化を触媒作用しアミド類をone-pot合成する触媒系も開発された^{114,115)}。これらの研究の詳細は紙面の制限で

今回割愛させていただきたい。

謝 辞

本研究に当たって、中国華東師範大学何鳴元教授、劉月明教授、東京工業大学辰巳敬名誉教授 (現NITE)、八嶋建明名誉教授、小松隆之教授のご指導・ご協力をいただいたことをここに表記し、心より謝意を申し上げます。

文 献

- 1) M. Taramasso, G. Perego, and B. Notari, *U.S. Pat.*, 4,410,501 (1983).
- 2) G. Bellussi, and M. S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137**, 911 (2001).
- 3) P. Roffia, G. Leofanti, A. Cesana, M. Mantegazza, M. Padovan, G. Petrini, S. Tonti, and P. Gervasutti, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 43 (1990).
- 4) D. H. Wells Jr., W. N. Delgass Jr., and K. T. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2956 (2004).
- 5) Y. K. Hwang, J. S. Chang, S. E. Park, D. S. Kim, Y. U. Kwon, S. H. Jung, J. S. Hwang, and M. S. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 556 (2005).
- 6) C. H. Xu, T. Jin, S. H. Jung, J. S. Chang, J. S. Hwang, and S. E. Park, *Catal. Today*, **111**, 366 (2006).
- 7) W. Fan, R. G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, and T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10150 (2008).
- 8) S. M. Kuznicki, *U.S. Pat.*, 4,853,202 (1989).
- 9) X. Yang, J. L. Paillaud, H. F. W. J. van Breukelen, H. Kessler, and E. Duprey, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **46**, 1 (2001).
- 10) S. M. Kuznicki, *U.S. Pat.*, 4,938,939 (1990).
- 11) J. S. Reddy, R. Kumar, and P. Ratnasamy, *Appl. Catal.*, **58**, L1 (1990).
- 12) J. S. Reddy, and S. Sivasanker, *Catal. Lett.*, **11**, 241 (1991).
- 13) J. S. Reddy, and R. Kumar, *Zeolites*, **12**, 95 (1992).
- 14) M. A. Cambor, A. Corma, A. Martinez, and J. Perez-Pariante, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589 (1992).
- 15) Y. Goa, P. Wu, and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8401 (2004).
- 16) D. P. Serrano, H.-X. Li, and M. E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 745 (1992).
- 17) K. M. Reddy, S. Kaliaguine, and A. Sayari, *Catal. Lett.*, **23**, 175 (1994).
- 18) A. Tuel, and Y. B. Taïrit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1667 (1994).
- 19) A. Tuel, *Zeolites*, **15**, 228 (1995).
- 20) B. Y. Hsu, S. Cheng, and J. M. Chen, *J. Mole. Catal. A: Chem.*, **149**, 7 (1999).
- 21) A. Tuel, *Zeolites*, **15**, 236 (1995).
- 22) K. J. Balkus Jr, A. G. Gabrielov, and S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, 519 (1995).
- 23) M. A. Cambor, M. Costantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martinez, and S. Valencia, *Chem. Commun.*, 1339

- (1996).
- 24) T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, C. Prieto, and S. Valencia, *Chem. Commun.*, 2367 (1996).
 - 25) N. Jappari, Q. Xia, and T. Tatsumi, *J. Catal.*, **180**, 132 (1998).
 - 26) P. Wu, T. Komatsu, and T. Yashima, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10316 (1996).
 - 27) P. Wu, T. Komatsu, and T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 663 (1997).
 - 28) R. K. Ahdei, and A. N. Kotasthane, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1685 (1998).
 - 29) A. Corma, U. Diaz, V. Fornes, J. L. Jorda, M. Domine, and F. Rey, *Chem. Commun.*, 779 (1999).
 - 30) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima, *Chem. Lett.*, **29**, 774 (2000).
 - 31) P. Wu, and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 1026 (2002).
 - 32) P. Wu, T. Miyaji, Y. Liu, M. He, and T. Tatsumi, *Catal. Today*, **99**, 233 (2005).
 - 33) N. Liu, Y. Liu, W. Xie, L. Wang, M. He, and P. Wu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170**, 464 (2007).
 - 34) A. Corma, U. Diaz, M. E. Domine, and V. Fornes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1499 (2000).
 - 35) M. J. Diaz-Cabanas, L. A. Villaescusa, and M. A. Camblor, *Chem. Commun.*, 761 (2000).
 - 36) A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, M. E. Domine, and F. Rey, *Chem. Commun.*, 1725 (2000).
 - 37) W. Fan, P. Wu, S. Namba, and T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 236 (2004).
 - 38) X. Shen, W. Fan, Y. He, P. Wu, J. Wang, and T. Tatsumi, *Appl. Catal. A: General*, **401**, 37 (2011).
 - 39) S. Y. Kim, H. J. Ban, and W. S. Ahn, *Catal. Lett.*, **113**, 160 (2007).
 - 40) F. Jin, S. Y. Chen, L. Y. Jang, J. F. Lee, and S. Cheng, *J. Catal.*, **319**, 247 (2014).
 - 41) P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8178 (2008).
 - 42) L. Wang, Y. Wang, Y. Liu, H. Wu, X. Li, M. He, and P. Wu, *J. Mater. Chem.*, **19**, 8594 (2009).
 - 43) H. Xu, L. Fu, J.-G. Jiang, M. He, and P. Wu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **189**, 41 (2014).
 - 44) L. Wang, Y. Wang, Y. Liu, L. Chen, S. Cheng, G. Gao, M. He, and P. Wu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113**, 435 (2008).
 - 45) Y. Kubota, Y. Koyama, T. Yamada, S. Inagaki, and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 6224 (2008).
 - 46) K. Na, C. Jo, J. Kim, W. S. Ahn, and R. Ryoo, *ACS Catal.*, **1**, 901 (2011).
 - 47) J. Wang, L. Xu, K. Zhang, H. Peng, H. Wu, J. Jiang, Y. Liu, and P. Wu, *J. Catal.*, **288**, 16 (2012).
 - 48) B. Yang, and P. Wu, *Chin. Chem. Lett.*, **25**, 1511 (2014).
 - 49) A. Corma, M. T. Navarro, and J. P. Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147 (1994).
 - 50) T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, and J. P. Pariente, *J. Catal.*, **156**, 65 (1995).
 - 51) P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).
 - 52) W. Zhang, J. Wang, P. T. Tanev, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 979 (1996).
 - 53) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
 - 54) P. Wu, H. Sugiyama, and T. Tatsumi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 613 (2003).
 - 55) K. A. Koyano, and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 145 (1996).
 - 56) M. Morey, A. Davidson, and G. Stucky, *Micropor. Mater.*, **6**, 99 (1996).
 - 57) M. S. Morey, S. Ó'Brien, S. Schwarz, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 898 (2000).
 - 58) Z. Luan, E. M. Mase, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz, and L. Kevan, *Chem. Mater.*, **11**, 3680 (1999).
 - 59) B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, and S. Komarneni, *Chem. Mater.*, **13**, 552 (2001).
 - 60) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima, *Chem. Mater.*, **14**, 1657 (2002).
 - 61) W. H. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, and C. Li, *Chem. Mater.*, **14**, 3413 (2002).
 - 62) W. S. Ahn, N. K. Kim, and S. Y. Jeong, *Catal. Today*, **68**, 83 (2001).
 - 63) F. S. Xiao, Y. Han, Y. Yu, X. Meng, M. Yang, and S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 888 (2002).
 - 64) F. S. Xiao, Y. Han, X. Meng, Y. Yu, M. Yang, and S. Wu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 565 (2003).
 - 65) P. Zhao, C. Yu, Z. Peng, and C. Xia, *J. Mole. Catal. (China)*, **18**, 208 (2004).
 - 66) O. A. Kholdeeva, M. S. Mel'gunov, A. N. Shmakov, N. N. Trukhan, V. V. Kriventsov, V. I. Zaikovskii, M. E. Malyshev, and V. N. Romannikov, *Catal. Today*, **91-92**, 205 (2004).
 - 67) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Nature*, **461**, 246 (2009).
 - 68) C. G. Li, Y. Lu, H. Wu, P. Wu, and M. He, *Chem. Commun.*, **51**, 14905 (2015).
 - 69) Z. Wang, L. Xu, J. Jiang, Y. Liu, M. He, and P. Wu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **156**, 106 (2012).
 - 70) Z. Wang, L. Xu, M. He, and P. Wu, *Chem. Rea. Eng. Technol. (in Chinese)*, **29**, 456 (2013).
 - 71) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, and M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
 - 72) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2897 (2001).
 - 73) 吳 鵬, 辰巳 敬, ゼオライト, **20**, 147 (2003).
 - 74) P. Wu, H. Xu, L. Xu, Y. Liu, and M. He, "MWW-Type Titanosilicate-Synthesis, Structural Modification and Catalytic Applications", SPRINGER BRIEFS IN MOLECULAR SCIENCE GREEN CHEMISTRY FOR SUSTAINABILITY, Springer, ISBN: 978-3-642-39114-9, 2013.
 - 75) P. Wu, K. Sugimoto, and T. Tatsumi, *unpublished results*.
 - 76) N. Liu, Y. Liu, C. Yue, L. Chen, H. Wu, X. Li, M. He, and P. Wu, *Chem. Lett.*, **36**, 916 (2007).
 - 77) C. Yue, W. Xie, Y. Liu, H. Wu, X. Li, and P. Wu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **142**, 347 (2011).
 - 78) M. J. Diaz Cabanas, M. A. Camblor Fernandez, C. Corell Matires, and A. Corma Camos, *W.O. Pat.*, 9,719,021 (1997).
 - 79) S. Nicolopoulos, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, M.

- A. Cambor, A. Corma, and M. J. Diaz-Cabanas, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11000 (1997).
- 80) M. A. Cambor, A. Corma, M.-J. Diaz-Cabanas, and C. Baerlocher, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 44 (1998).
- 81) A. Corma, C. C. A. Catlow, and G. Sastre, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7085 (1998).
- 82) N. Duangamol, P. Wu, and T. Tatsumi, *Chem. Lett.*, **32**, 326 (2003).
- 83) P. Wu, N. Duangamol, J. Ruan, Y. Liu, M. He, W. Fan, O. Terasaki, and Takashi Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19126 (2004).
- 84) W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, and J. Čejka, *Chem. Rev.*, **114**, 4807 (2014).
- 85) H. Xu, L. Jia, H. Wu, B. Yang, and P. Wu, *Dalton Trans.*, **43**, 10492 (2014).
- 86) J. Ruan, P. Wu, B. Slater, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6719 (2005).
- 87) F. Song, Y. Liu, H. Wu, M. He, P. Wu, and T. Tatsumi, *J. Catal.*, **237**, 359 (2006).
- 88) L. Wang, Y. Liu, W. Xie, M. He, and P. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 6132 (2008).
- 89) L. Wang, Y. Liu, W. Xie, H. Zhang, H. Wu, Y. Jiang, M. He, and P. Wu, *J. Catal.*, **246**, 205 (2007).
- 90) L. Xu, D. D. Huang, C. G. Li, X. Ji, S. Jin, Z. Feng, F. Xia, X. Li, F. Fan, C. Li, and P. Wu, *Chem. Commun.*, **51**, 9010 (2015).
- 91) X. Fang, Q. Wang, A. Zheng, Y. Liu, Y. Wang, X. Deng, H. Wu, F. Deng, M. He, and P. Wu, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 2433 (2012).
- 92) X. Fang, Q. Wang, A. Zheng, Y. Liu, L. Lin, H. Wu, F. Deng, M. He, and P. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 4930 (2013).
- 93) X. Lu, W.-J. Zhou, H. Wu, A. Liebens, and P. Wu, *Appl. Catal. A: General*, **515**, 51 (2016).
- 94) F. Song, Y. Liu, L. Wang, H. Zhang, M. He, and P. Wu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170**, 1236 (2007).
- 95) P. Wu, and T. Tatsumi, *J. Catal.*, **214**, 317 (2003).
- 96) P. Wu, Y. Liu, M. He, and T. Tatsumi, *J. Catal.*, **228**, 183 (2004).
- 97) H. Wu, L. Wang, H. Zhang, Y. Liu, P. Wu, and M. He, *Green Chem.*, **8**, 78 (2006).
- 98) H. Wu, Y. Liu, L. Wang, H. Zhang, M. He, and P. Wu, *Appl. Catal. A: General*, **320**, 173 (2007).
- 99) W. Fan, P. Wu, and T. Tatsumi, *J. Catal.*, **256**, 62 (2008).
- 100) F. Song, Y. Liu, H. Wu, M. He, P. Wu, and T. Tatsumi, *Chem. Lett.*, **34**, 1436 (2005).
- 101) F. Song, Y. Liu, L. Wang, H. Zhang, M. He, and P. Wu, *Appl. Catal. A: General*, **327**, 22 (2007).
- 102) L. Xu, H. Peng, K. Zhang, H. Wu, L. Chen, Y. Liu and P. Wu, *ACS Catal.*, **3**, 103 (2013).
- 103) S. Zhao, W. Xie, Y. Liu, and P. Wu, *Chin. J. Catal.*, **32**, 179 (2011).
- 104) S. Inagaki, Y. Tsuboi, M. Sasaki, K. Mamiya, S. Park, and Y. Kubota, *Green Chem.*, **18**, 735 (2016).
- 105) H. Xu, Y. Zhang, H. Wu, Y. Liu, X. Li, J. Jiang, M. He, and P. Wu, *J. Catal.*, **281**, 263 (2011).
- 106) L. Xu, J. Ding, Y. Yang, and P. Wu, *J. Catal.*, **309**, 1 (2014).
- 107) Y. Yang, J. Ding, B. Wang, J. Wu, C. Zhao, G. Gao, and P. Wu, *J. Catal.*, **320**, 160 (2014).
- 108) Y. Yang, J. Ding, C. Xu, W. Zhu, and P. Wu, *J. Catal.*, **325**, 101 (2015).
- 109) J. Ding, L. Xu, Y. Yu, H. Wu, S. Huang, Y. Yang, J. Wu, and P. Wu, *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 2587 (2013).
- 110) J. Ding, and P. Wu, *Appl. Catal. A: General*, **488**, 86 (2014).
- 111) L. Xu, Y. Ren, H. Wu, Y. Liu, Z. Wang, Y. Zhang, J. Xu, H. Peng, and P. Wu, *J. Mater. Chem.*, **21**, 10852 (2011).
- 112) Y. Ren, L. Xu, L. Zhang, J. Wang, Y. Liu, M. He, and P. Wu, *Pure Appl. Chem.*, **84**, 561 (2012).
- 113) H. Peng, L. Xu, L. Zhang, K. Zhang, Y. Liu, H. Wu, and P. Wu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 14219 (2012).
- 114) L. Xu, N. Li, H. Peng, and P. Wu, *ChemCatChem*, **5**, 2462 (2013).
- 115) H. Peng, L. Xu, H. Wu, K. Zhang, and P. Wu, *Chem. Commun.*, **49**, 2709 (2013).
-

Recent Advance in Synthesis and Selective Oxidations of Layered Titanosilicates

Peng Wu, Yulin Yang, and Jianghong Ding

School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, China

The titanosilicates, with TS-1 as a representative material serving as efficient heterogeneous catalyst for the liquid-phase oxidation with hydrogen peroxide as oxidant, have been extensively studied in the fields of material chemistry and catalysis not only for the purpose of basic researches but also from the viewpoint of industrial applications. To develop much greener oxidation chemical processes, various novel titanosilicates with the crystalline topologies other than TS-1 have already been discovered. In particular, Ti-MWW, Ti-MOR and layered TS-1 possess unique catalytic properties not shared by the conventional ones, opening up new possibility for environmentally benign applications. Focusing on the MFI and MWW type layered titanosilicates, this review article summarizes the new development concerning the design synthesis, crystalline and pore structure modification, chemical control of the microenvironment of Ti active site, catalytic oxidation properties as well as commercial applications of these materials.

Key words: titanosilicate; Ti-MWW; TS-1; layered structure; selective oxidation; post-synthesis

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《 解 説 》

金属光沢を持つメソポーラスアルミナ膜
—階層的積層構造に由来する新規な光・熱特性—

小平哲也*・永井直文**・水上富士夫*

*産業技術総合研究所

**川研ファインケミカル(株)

ベーマイト（アルミナ1水和物）ナノファイバーのコロイド水溶液にアンモニアを添加し、乾燥させるシンプルな手法により、メソ孔を有するベーマイト自立膜が得られる。この膜は、メソ孔を有する厚さ100–200 nmの層が膜表面に対して平行に積層している。この構造的特徴を反映し、非金属であるベーマイトから構成されるものの、可視光～近赤外線領域において非常に高い光反射を起こす。また、メソ孔の存在により熱伝導率も低い。ベーマイトは高温で焼成すると、複数のアルミナ相 (γ, δ, θ) を経由して最終的に α -アルミナに相転移するが、焼成温度を1273 K (θ -アルミナ) まで上げてもメソ孔や積層構造は消滅せず、光反射能および断熱特性共に保持されることを見いだした。

キーワード：アルミナ，ナノファイバー，メソ孔，積層構造，金属光沢

1. はじめに

ゼオライトやその類縁物質を合成する者にとって、そのアルミ源として市販のアルミナゾル（ベーマイト相）や粉末の擬ベーマイトを利用する機会は多い。逆にアルミナそのものの多孔性に目を向ければ、陽極酸化アルミナ¹⁾やMCM-41のような細孔構造を有するメソポーラスアルミナ²⁾などが知られる。アルミナに限らず、ゼオライトを始めとする軽元素系金属酸化物の多孔性物質は一般に白色（無色）であり、骨格への遷移金属原子の置換³⁾やイオン交換、または細孔内へのゲスト物質の吸着⁴⁾により着色させることはできても、金属光沢を持たせることは、通常、想像し難い。

さて、ベーマイトは別名アルミナ1水和物とも呼ばれ、図1Aに示すような AlO_6 八面体を単位とした

層状の結晶構造を有する⁵⁾。この AlO_6 八面体の頂点の-OH基が隣接層の AlO_6 八面体のO原子と図中の破線で示した水素結合を有することで、層間は安定化される。なお、図中では2個の-OH基が一箇所の頂点から出ているが、実際の水素原子の占有率は1/2である。

ベーマイトは通常水に不溶であるが、コロイドを形成すると水中に分散可能となる。このときゾル中のコロイドは粒子状の形態を有することが多い。しかし永井と水上により報告されたベーマイトの水性ゾルは、ナノファイバーの形態を持つコロイドが分散したものである⁶⁾。図2A, Bは平均長3000 nmの分散したナノファイバーとその局所構造を走査電子顕微鏡（SEM）でそれぞれ観察したものである。ナノファイバーの太さは2–6 nmの範囲に収まりつつも、長さは200–10000 nmの範囲で制御可能である特徴を持つ。それを模式的に示すと図1Bのようになる（ファイバー内の結晶構造と図1CのX線回折（XRD）パターンについては後述する）。

ナノファイバーのゾルを使うと、通常のアルミナゾルと異なり、バインダーなど使用せずとも、ベーマイトを種々の物質表面に塗布・固定化できる。ま

受理日：2016年3月30日

*〒305-8565 つくば市東1-1-1中央第5

**〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町2-3-3堀留中央ビル

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

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

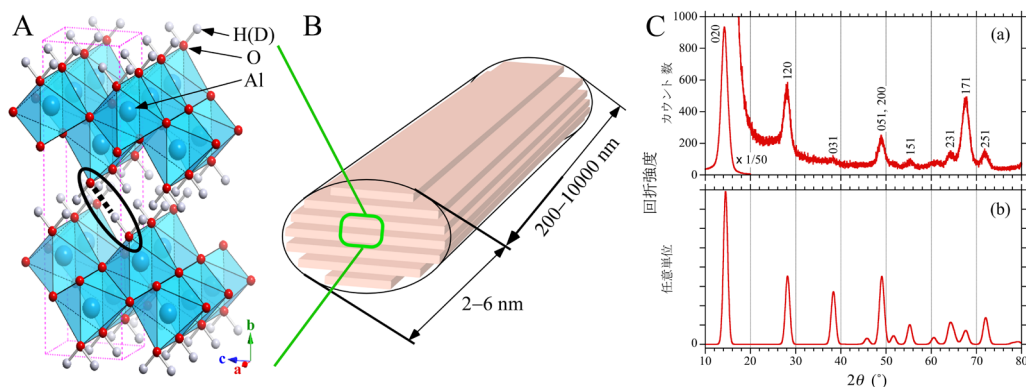


図1 A: ペーマイトの結晶構造図, B: ナノファイバーとペーマイト結晶構造の関係を示す模式図, C: 自立膜のXRDパターン (a) とペーマイトナノ粒子の無配向粉末XRDパターンのシミュレーション (b). ペーマイトの結晶構造の空間群は $Cmcm$, Aの破線領域で示したその単位胞は $a=0.287$, $b=1.223$, $c=0.369$ nmである⁵⁾.

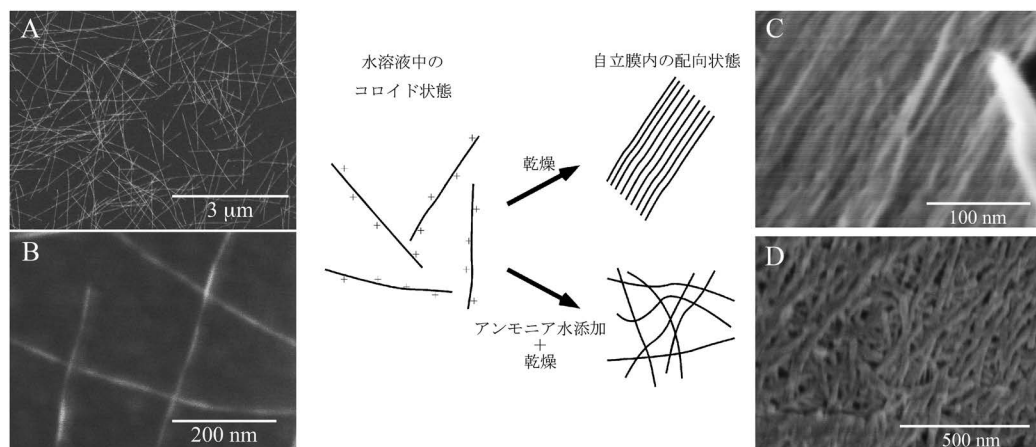


図2 ペーマイトナノファイバーのコロイド状態と乾燥後の膜におけるナノファイバーの配向に関する模式図 (中央). SEM観察によるA: 平均長3000 nmのナノファイバーの全体像, B: その拡大像, C: 平均長1400 nmのナノファイバーによる配向膜の表面, D: 平均長3000 nmのナノファイバーのゾルにアンモニア水を添加して得られた膜の表面.

た, 平均長1400 nmのナノファイバーのゾルを用いると, ナノファイバーは配向し, 内径約1 nmの一次元状のマイクロ孔を持つ多孔質自立膜も調製できる⁶⁾. 図2にゾルの乾燥による配向ナノファイバーの模式図と実際の配向膜のSEM観察像 (図2C) を示す.

筆者らの研究グループでは, このようなナノファイバーの特徴を活かした新規な膜材料等の用途開発⁷⁻¹⁰⁾を行っており, 今回, 金属光沢を有するメソポーラスアルミナ膜の作成に成功した¹¹⁾. ここでは, ペーマイトナノファイバーの性状, および, 膜の多孔性及構造, およびこれらの特徴から発現す

る光学的・熱的特性について紹介する.

2. ペーマイトナノファイバーと膜形成

ペーマイトのゾルの簡便な製造は, アルミニウムアルコキシドの加水分解とその後の水熱反応による解膠により行える. アルミニウムイソプロポキシドを原料とし, 酸性環境にて加水分解し, 水熱反応させると, 一例として示した図2A, Bのナノファイバーが得られる¹²⁾.

前述したように, ゾルを単に乾燥させるとナノファイバーは互いに平行に配列する. 図2の模式図に示すように, 水中のコロイド状態にあるナノファ

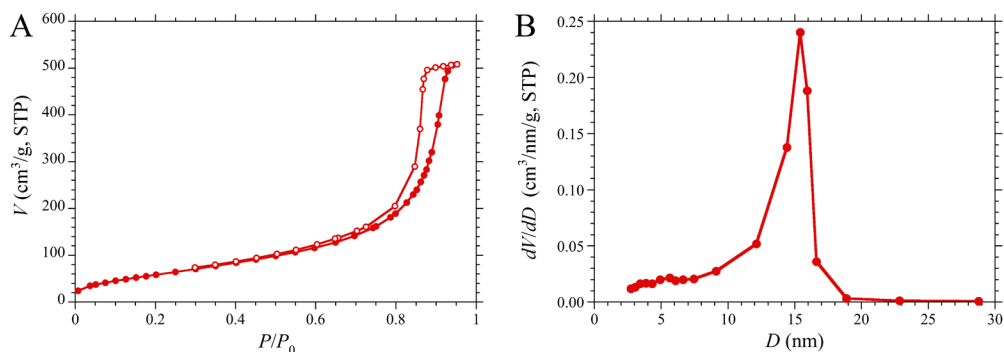


図3 A：77 Kにおける N_2 ガス吸・脱着等温線，とB：BJH法による細孔分布（脱着等温線を解析）。

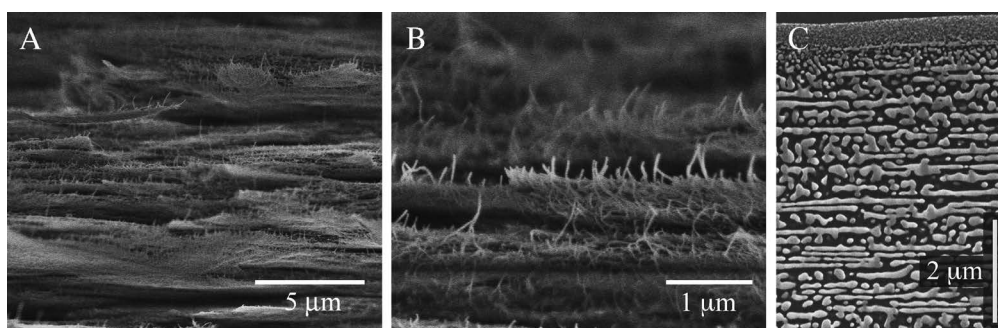


図4 膜断面のSEM像。A：未処理の断面，B：Aの拡大像，C：イオンミリングにより処理した断面。像に対して膜表面は水平方向である。

イバーは正に帯電している（ ζ -電位測定における等電点は $pH \sim 10^0$ ））ために、ゾル乾燥時のナノファイバー凝縮過程において、互いの反発によって配向し、緻密化する（図2C）。逆にコロイド状態での反発力を弱めれば、水溶液中でのナノファイバーの無秩序な配向を反映し、乾燥した膜内でのナノファイバーも配向性を持たないと予想できる。実際に、酸性のゾル溶液にアンモニアを添加し、溶液のpHを等電点に近づけるとゾルの粘性は上がり、乾燥して得られた膜表面も図2Dのようにナノファイバーは無配向に見える。

この無配向様のナノファイバー間に明瞭な空孔が見られることから、多孔性を N_2 吸着により評価すると、図3Aのようになる。吸着等温線にはメソ孔の存在を示す明瞭なヒステリシスが見られる。吸着等温線の形状はIUPACの最新定義¹³⁾によればIV (a) 型に分類され、ヒステリシス形状はH2 (a) 型である。BET比表面積は $230 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容量は $0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、代表的メソ孔物質であるMCM-

41¹⁴⁾と比べると、比表面積は1/4程度である。細孔分布は図3Bに示すように、15 nmに単一ピークを持ち、ナノファイバーの無配向性とは裏腹に細孔サイズは比較的均一である。

膜の断面構造は膜の種々の機能や性能に直結することから、多くの膜材料と同様に本ペーマイト自立膜の断面をSEMにより観察すると、図4に示す意外な特徴が見いだされた。図4A, Bは自立膜を単に力学的に折り曲げて得られた断面である。図2Dに示したナノファイバーの無配向特性は膜表面に対して垂直方向には見られず、むしろ水平方向にナノファイバーが二次元的な網目状の層を形成しそれらが積み重なった構造を形成している。図4Cに示す断面像（明るい部分がアルミナ）から、網目状の層の厚みを評価すると100–200 nmと見積もられ、隣接層が架橋されたり、直接つながっていたりする。層間は緻密ではなく空隙層となっており、その厚みも網目状の層とほぼ同等である。この空隙層はガス吸着法では評価できないマクロ孔である。ちなみ

に、膜表面付近では網目状の層の厚みが次第に薄くなっているのが図4Cの上部に見られる。

このようにナノファイバーは膜表面と平行に存在している。平行ビーム法を用いて直接この膜のXRDを測定したのが図1Cの(a)である。粉末、即ち無配向のペーマイト試料に対するXRDパターンのシミュレーション(図1Cの(b))と比較すると、020回折ピークの相対強度が極端に強くなっている。この選択配向は、図1Bのようにペーマイトのb軸($b=1.22\text{ nm}$ (2層分の厚み))はナノファイバーに対して垂直方向に向いていることを意味し、ナノファイバーの太さを考慮すれば、このナノファイバーはペーマイトの層状構造4-10層から構成されることになる。

ここまで説明してきた自立膜の構造を構成するパーツと自立膜の形成過程について一度まとめてみるが、一つ重要な点がある。図2B,Dのナノファイバーの太さを比較すると、アンモニア添加後では太さが20-30 nmに変化している。溶液中の現象であるために詳細は推測するしかないが、恐らくアンモニア添加により10-20本のナノファイバー同士が束となって化学的に融合したと思われる。というのも、図3Aの吸着等温線の低圧領域($P/P_0 < 0.1$)にマイクロ孔の存在を示す鋭い立ち上がりが見られなかったためである。このナノファイバーが束となって太くなった二次構造(以下、束状ナノファイバーと呼ぶ)を含めると図5のようにナノファイバー→束状ナノファイバー→層状網目構造→空隙層を有する積層構造、という階層的構造からなる膜である。なお、(束状)ナノファイバーがゾルの乾燥過程で液面に対して平行となることは理解できるが、空隙層

を有する積層構造となる原因は特定できていない。

3. 階層的積層構造を有するペーマイト自立膜の機能

このような特徴的階層構造を有する膜でどのような機能が発現するのか? 実は上述の評価を行うための膜調製の段階でそれは垣間見られていた。アンモニア添加したゾルを乾燥して得た膜は金属光沢を有し、光反射率が最も高くなる調製条件で得た膜の多孔性、XRDパターン、SEM像を図1-4のデータとして示した。ナノファイバーの平均長が3000 nmのゾルを用い、アンモニア添加量がモル比 $\text{NH}_3/\text{Al}=0.175$ のときに、次段落にて詳述する、高反射率の膜が得られる。アンモニア量が多くても少なくても、図4ほどの明瞭な積層構造とはならず、また、繊維長に対しても同様である。

光反射スペクトルを赤外-可視-紫外の広波長で測定したのが図6Aである。最高反射率は約800 nmで35%であるが、この反射率には任意性がある。図6Bに反射率の角度依存性を示すが、入射角と反射角が一致した際に最も高い値となる。これは金属などの一般的な表面反射と同様である。ただし、反射角が多少ずれても有限な値を持つ。これは膜の表面荒さの他、図4Cのように網目構造の層が有限な広がりを持っていたり、隣接層と架橋されていたり、膜内部に光散乱を起こす要因があるためと推察できる。故に、図6Aの反射スペクトルの実験的反射率の値は検出器まで導かれた有限な立体角での測定に基づく値である。全反射率(立体角 2π)の値を求めたところ、500-1400 nm(図6Aグレーの波長領域)では70%を越えており、有限立体角の反射

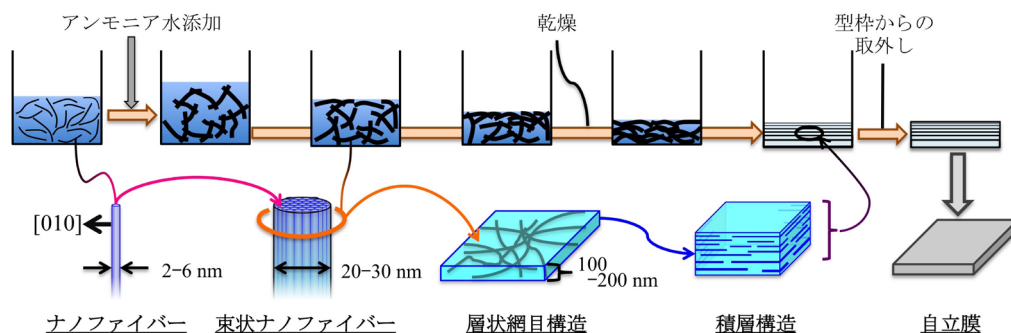


図5 ペーマイトナノファイバーを基本単位として得られる階層的積層構造を有する自立膜の形成過程と、構造単位の関係を示す模式図。ナノファイバーの模式図で示した[010]はペーマイトの結晶b軸の方向を表す。

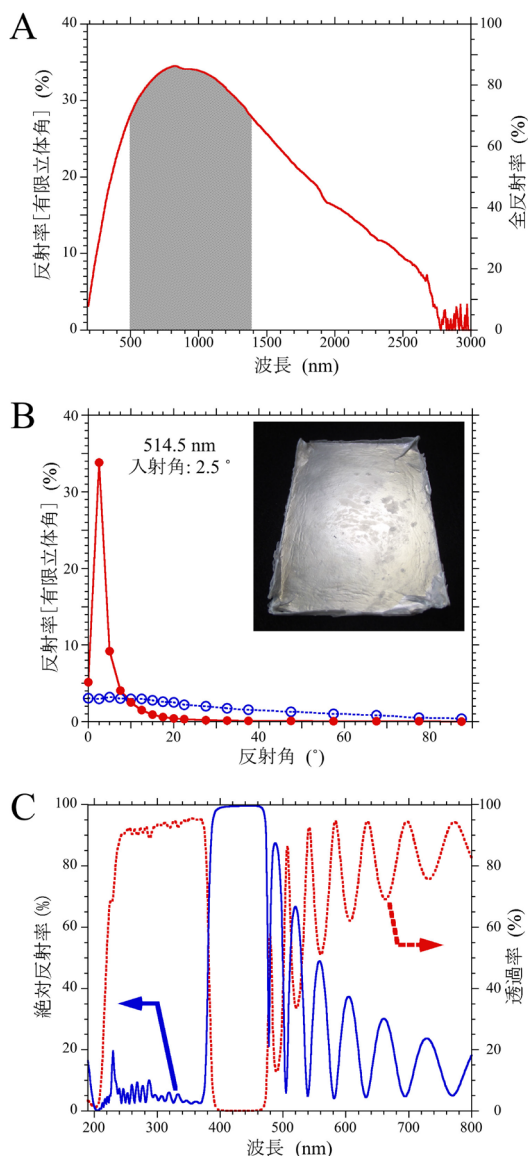


図6 ベーマイト反射膜のA：反射スペクトル，B：514.5 nmにおける反射率の角度依存性と実際の膜の写真（挿入図），C：光学フィルターの透過・反射スペクトルの一例．Bの白抜丸のデータはベーマイト粉末の場合．

率と全反射率が比例関係であるとすれば，同図右軸の値となり，最大全反射率は85%にも達することになる。ちなみに図6Bに示すようにベーマイト粉末からの反射は無指向性の拡散反射（乱反射）である。

ここまでの流れで，この新規な光反射特性の起源

と膜の積層構造に強い相関がありそうなことは想像できる。光反射の原理も含めた詳細は別解説¹⁵⁾に譲るが，シャボン玉に見られる干渉縞と同様に，単一層の膜であれば表面と裏面からの反射光が干渉し，強め合うことが本質である。ただし，図6Aのように高い反射率を広波長領域で得るには，更に複数の要素が必要である。

図6Cは筆者の実験室にあった，ある種の光学フィルターの反射・透過スペクトルを測定したものである。390–470 nmの領域では反射率はほぼ100%である。480 nmよりも長波長側では干渉縞がみられる。このフィルターは屈折率の異なる2種類の透明物質を多層膜としてガラス基板に蒸着して作製したもの（誘電体多層膜）である。図6Cの透過率と反射率の和は各波長ではほぼ100%となることから，フィルターを構成する物質の電子遷移（光吸収）は無関係であり，干渉効果であることが分かる。反射率を上げ，その波長域を広げる方法として，多層膜の層数を増やすことや屈折率の差が大きい2種類の物質を選択すること，などが挙げられる^{16,17)}。しかし，その波長範囲には限界があり，図6Aのように広波長領域とするにはもう一つ考慮すべき要素がある。

サンマやサバの表皮（うろこ）は銀色であるが，当然ながら表皮は金属ではない。フリソデウオ（ribbonfish）の表皮の反射スペクトルは図6Aによく似ており，可視光領域のみならず赤外線領域でも高い反射率を示す¹⁸⁾。このような特性を説明するために図7に挙げた三種類のモデルが知られている¹⁹⁾。銀色の表皮を持つ魚類の多くでは図7Cのように，層厚・層間距離がランダムである。ちなみに，エビの一種では図7A，ニシンでは図7Bの積層構造を有する。図4Cの断面像から判断すれば，図7Cのモデルが最も近いと考えられる。この積層構造であれば，図6Cのような干渉縞は現れにくく，また，反射スペクトルは入射光の角度に対して影響を受けにくい。このような構造の特徴を反映した色は構造色とも呼ばれ，魚類や昆虫類の構造色^{17,19)}との対比で見れば，本ベーマイト膜は自己組織化型の生体模倣材料とも言える。

さて，ここまでは積層構造がもたらす光機能について説明した。では，多孔性はどのような機能につながるのか？筆者らは熱物性の一つである熱伝導率

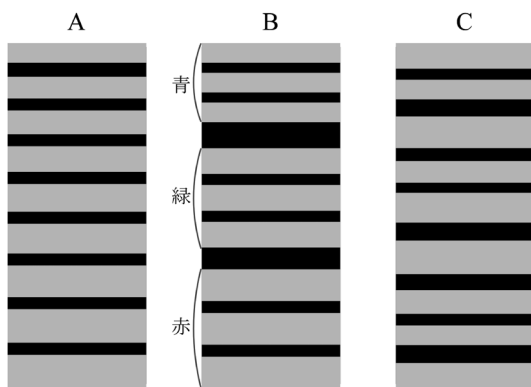


図7 銀色の光反射をもたらす三種類の積層構造の模式図。グレーと黒は異なる屈折率を持つ二種類の物質。A：層厚が深さ方向に徐々に変化するタイプ、B：三原色の赤・緑・青の波長にてそれぞれ高反射率を起こす三種類の積層構造から構成されるタイプ、C：層厚がランダムなタイプ。

に着目した。例えば、メソ孔は窒素や酸素ガスの常温・常圧下での平均自由行程（100 nm 程度）より小さく、伝熱機構の一つであるガス自身による熱伝導を遮断する効果が期待される。作製直後の膜（ペーマイト相）は熱伝導率 $0.095 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、直接の比較はできないものの、 α -アルミナの約 $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ²⁰⁾ よりも非常に小さい。しかし、図8中に示す代表的な断熱性物質よりは2-5倍熱伝導率が高い。

さて、ペーマイトは焼成を行うことにより、 -OH 基が H_2O 分子として脱離し、まず γ -アルミナ、そして更に高温で処理すると δ , θ , そして最安定な α -アルミナに相転移する²¹⁾。本ペーマイト膜を焼成したときに得られる結晶相を図8の背景色として示した。773 K で焼成したときに図8中の熱伝導率が大きく下がっているが、これは γ -アルミナでは -OH 基が非常に少なくなり、メソ孔の内表面が疎水的になったためと思われる。メソ孔は 1273 K での焼成後も存在し、最終的には $0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度の断熱性を有する膜となった。このような高温処理でも断熱性能が損なわれない材料は希である。無機の断熱材であるシリカエアロゲル²²⁾ ではシリカはアモルファス相であり、多くの場合は空洞内表面がアルキル基により疎水化処理されているため、高温処理を行うと性能劣化が生じる^{23,24)}。

このような焼成に伴う結晶相の複数の転移を経て

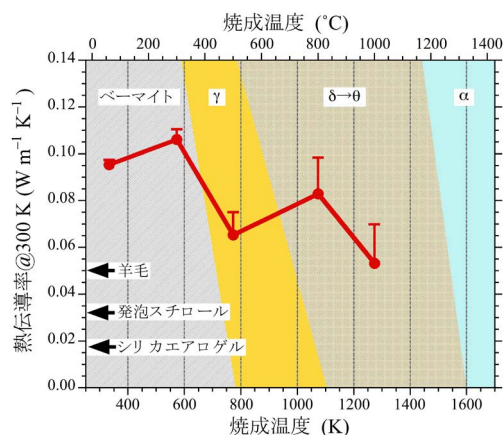


図8 自立膜の熱伝導率と焼成温度の相関。背景色は、焼成に伴い出現するアルミナの結晶相（ペーマイト→ γ → δ → θ → α -アルミナ）を示している。

もメソ孔のみならず、積層構造も保たれ、光反射スペクトルは殆ど変わらない。さすがに 1473 K で焼成すると焼結により、束状ナノファイバーが融合（焼結）し、メソ孔は失われてマクロ孔が主となるが、真珠層²⁵⁾ のような積層構造の存在により光反射特性は保持される。

4. 最後に

本稿ではペーマイトナノファイバーから得られる階層的積層構造を持つ自立膜の多孔性、構造、光・熱特性を紹介した。多孔性物質を扱う研究者にとって、そのナノメートルサイズの細孔とその内表面などの特性に注目することが多いが、サブミクロンの高次構造と合わせることで従来の多孔性物質では考えられなかった金属光沢を有する酸化物の自立膜を得ることが可能となった。紙面の都合上、配向膜に関する応用例などを紹介するには至らなかったが、今後、配向膜や積層膜も含める形で、細孔サイズの精密制御法が発展し、それを通じた新規応用例が生まれることを期待したい。

謝辞

本研究は川研ファインケミカルの鈴木洋平氏、松田剛三氏との共同研究により得られた結果も含まれており、産総研の伯田幸也博士、阪東恭子博士、高島浩博士からの有益なコメントも得た。これらの方々に御礼申し上げる。また本研究成果の一部は

NEDO, JSTに援助頂いた。

文献

- 1) 益田秀樹, 柳下 崇, 西尾和之, 表面科学, **25**, 260–264 (2004).
- 2) K. Niesz, P. Yang, and G. A. Somorjai, *Chem. Commun.* 1986–1987 (2005).
- 3) M. Kato, T. Ikeda, T. Kodaira, and S. Takahashi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **142**, 444–453 (2011).
- 4) T. Kodaira and T. Ikeda, *Dalton Trans.*, **43**, 13979–13987 (2014).
- 5) C. E. Corbató, R. T. Tettenhorst, and G. G. Christoph, *Clays Clay Minerals*, **33**, 71–75 (1985).
- 6) N. Nagai and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14884–14889 (2011).
- 7) Z.-G. Zhao, N. Nagai, T. Kodaira, Y. Hakuta, K. Bando, H. Takashima, and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14984–14989 (2011).
- 8) Z.-G. Zhao, T. Kodaira, N. Nagai, Y. Hakuta, K. K. Bando, H. Takashima, and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **22**, 9738–9744 (2012).
- 9) N. Nagai, Y. Suzuki, C. Sekikawa, T. Y. Nara, Y. Hakuta, T. Tsunoda, and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3234–3241 (2012).
- 10) N. Nagai, K. Ihara, A. Itoi, T. Kodaira, H. Takashima, Y. Hakuta, K. K. Bando, N. Itoh, and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **22**, 21225–21231 (2012).
- 11) T. Kodaira, Y. Suzuki, N. Nagai, G. Matsuda, and F. Mizukami, *Adv. Mater.*, **27**, 5901–5905 (2015).
- 12) 現在, このゾルは川研ファインケミカルから販売されている。(<https://www.kawakenfc.co.jp>)
- 13) 遠藤 明, 稲垣怜史, ゼオライト, **32**, 141–143 (2015).
- 14) J. M. Kim, J. H. Kwak, S. Jun, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742–16747 (1995).
- 15) 小平哲也, *Fine Ceramics Report*, **34**, 56–61 (2016).
- 16) M. F. Land, *Prog. Biophys. Molec. Bio.*, **24**, 75–106 (1972).
- 17) S. Kinoshita, S. Yoshioka, *ChemPhysChem*, **6**, 1442–1459 (2005).
- 18) D. R. McKenzie, Y. Yin, and W. D. McFall, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, **451**, 579–584 (1995).
- 19) A. R. Parker, *J. Royal Soc. Interface*, **2**, 1–17 (2005).
- 20) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., (Ed: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, FL, USA 2003.
- 21) I. Levin and D. Brandon, *J. Am. Ceramic Soc.*, **81**, 1995–2012 (1998).
- 22) N. Hüsing and U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 22–45 (1998).
- 23) R. P. Patel, N. S. Purohit, and A. M. Suthar, *Int. J. ChemTech Res.*, **1**, 1052–1057 (2009).
- 24) J. L. Gurav, I.-K. Jung, H.-H. Park, E. S. Kang, and D. Y. Nadargi, *J. Nanomater.*, **2010** (2010) Article ID 409310.
- 25) M. R. Snow, A. Pring, P. Self, D. Losic, and J. Shapter, *Am. Mineral.*, **89**, 1353–1358 (2004).

Mesoporous alumina film with metallic reflection —Novel optical and thermal properties from hierarchically layered structure—

Tetsuya Kodaira*, Naofumi Nagai** and Fujio Mizukami*

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

** Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.

A photoreflective mesoporous boehmite film can be prepared by a simple method of drying a sol of boehmite nano-fibers with ammonia as an additive. The film consists of hierarchical structure of nano-fibers, bundled nano-fibers, meshed mesoporous sheet, and stacking of the sheets. The photoreflectivity originates from the stacking structure which is similar to silvery scales of fishes. Namely, it is a kind of structural color. Heat insulating property yielded by the mesoporous structure was observed. These optical and thermal properties are heat resistive up to 1300 K.

Key words: alumina, nano-fiber, mesopore, stacked layers, metallic gloss

《 レポート 》

2016年度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記念講演会
「新しい時代を拓くゼオライト」参加報告

東京大学 小倉 賢

標記講演会が本年（2016年）4月15日に、東京・西早稲田にある早稲田大学理工学部キャンパス（最近では西早稲田キャンパスと言うらしい。隔世の感あり。）にて開催された。当日は4月、しかも年度が始まったばかりという季節にも関わらず、会場外はとても暑い日で、講演会会場も参加者の多さと熱気でとても熱かったことを鮮明に覚えている。

標記タイトルにもあるとおり、本年は本ゼオライト学会にとって記念すべき年になることとなった。つまり、ゼオライト学会が、一般社団法人化されて「日本ゼオライト学会」へと変貌を遂げた年になる。この法人化に際し、松方正彦先生（新学会初代会長、早稲田大学）、里川重夫先生（成蹊大学）、片田直伸先生（鳥取大学）のご尽力ご苦労たるや如何ばかりかと想像を絶する。ここに記して感謝申し上げる。

さて、当日は13時開始の講演会からスタートし、5名の代表的な多孔体研究者からお話を伺った後に、日本ゼオライト学会創立総会および記念式典という式次第であった。参加者は一般66名、学生64名を数えた。

講演会ではまず、小野嘉夫先生（東京工業大学名誉教授）から「ゼオライト学会の創世期」と題した話を拝聴した。ゼオライト研究会が発足した経緯からご存じの先生に、先生ならではの当時の思い出をおもしろおかしく語っていただいた。続いて中野雅雄先生（東ソー株式会社）から「ゼオライトとビジネス」という題で、ゼオライトの応用に関わる幅広い話を拝聴した。東ソーは日本のゼオライト研究を陰に陽に支えてきた代表的な会社であり、ゼオライトの社会実装への窓口として長く携わってこられた様子をお聞かせいただいた。その後、松方先生から「ゼオライトの化学プロセスへの応用展開の展望」を拝聴した。先生が長く携わるゼオライト膜プ

ロセスの話を中心に、これからのゼオライト界の展望、期待が述べられた。休憩を挟み、黒田一幸先生（早稲田大学）から「ケイ酸塩とメソポーラス物質の展開」を拝聴した。先生のライフワークとも言えるケイ酸ケミストリーの話かと思いきや、最近の研究室のかなり突っ込んだ応用展開を拝聴することができた。最後に佐々木優吉先生（ファインセラミックスセンター）から「電子顕微鏡を用いたゼオライ



小野嘉夫先生



中野雅雄先生



松方正彦先生



佐々木優吉先生



黒田一幸先生



難波征太郎先生，表彰

トの研究」と題し、先生の得意技であるTEMにより得られる情報の数々、最近開発が進むOSDAフリーゼオライトの観察結果などが示された。いずれのご講演も、初心者からゼオライト愛好者に至るまで、大変興味深く最後まで飽くことなく拝聴できる内容ではなかっただろうか。

講演会に続き、日本ゼオライト学会創立総会が開催された。そこでは、松方新会長より改めて制定された定款や各種規定が紹介され参加者に認められ、正式に法人化組織としてのスタートとなった。またその場で、永くゼオライト分野で活躍された難波征

太郎先生に名誉会員資格を授与することとなったことは喜ばしいことである。その後の記念式典には、講演会、総会とはまた違った面々が参集され、楽しいひとときを過ごすことができた。このような場を提供していただいた早稲田大学、世話人の松方先生、下嶋敦先生、および研究室の学生さん達にはこの場を借りて感謝申し上げたい。

さて、この学会は、どちらに向かって進み出すか。期待を込め、また当事者として責任をもって、活動してゆきたい。願わくば、ゼオライトならではの事象の発見が、本学会から発信されるように。

一般社団法人日本ゼオライト学会 会員ならびに関係者各位
ゼオライト研究発表会 投稿・発表予定者各位

**会員勧誘の方針、ゼオライト研究発表会での登壇資格の変更、
学生会員へのニュースレター冊子体の配布中止、
学会webの改訂、若手優秀講演賞の創設について**

2016(平成28)年6月1日

一般社団法人日本ゼオライト学会 理事会

平素より日本ゼオライト学会の活動に積極的にご参加・ご支援を賜りありがとうございます。2016(平成28)年4月1日に一般社団法人としての本会が発足し、4月15日の第1回総会などにおいて会員各位のご意見を承りつつ急ピッチで体制を整えているところです。

旧ゼオライト学会では積極的に会員の増強を行わず、特に学生会員については会費が安価なため安易に入会を勧めない方針をとってきました。また多くの学協会とは異なり、ゼオライト研究発表会での登壇に会員資格を問うてきませんでした。しかし本会の諸行事には非会員の参加も多く、特にゼオライト研究発表会では近年、発表のおよそ半分弱が非会員の学生の皆さんによるものとなっています。そこで本会の発展を目指し、会員の積極的勧誘と、会員の権利義務関係の明確化のため、以下の1～3の改革を一体として行うことを、5月29日に開かれた第1回理事会にて決定しました。

1. ゼオライト研究発表会の登壇者を日本ゼオライト学会会員*に限る

*「会員」とは個人会員（一般・シニア・名誉のいずれでもよい）、学生会員、法人会員の構成員（社員）のいずれかを意味します（つまり、所属企業が法人会員であれば登壇できます）。発表申込時に「入会申請中」でも受け付けます。後援・協賛学協会の会員であっても認めず、日本ゼオライト学会会員であることを必要とします。会員資格を問うのは登壇者のみで、連名の発表者には資格を問いません。

特別講演や依頼講演などについては会員資格を問いません。会員諸氏や本会の各組織が近隣領域の講師を招くことを提案・企画するなどの場合には、この方法をご利用ください。

このルールは、2016(平成28)年12月1～2日に東京都江戸川区船堀4-1-1、タワーホール船堀で開かれる第32回ゼオライト研究発表会より適用します。

なお、参加登録費は従前通り非会員、会員（後援・協賛学協会の会員含む）、学生・シニア会員のよう分類し、原則として非会員でも聴講は可能とします。

**2. 学生会員には会誌（ゼオライトニュースレター）の冊子体を配付せず、web閲覧のみ可能とする
ただし3のweb改訂の完了までは配付を続けます。**

**3. 本会webを全面的に改定し、会誌（ゼオライトニュースレター）のweb閲覧機能などを強化する
現在実務的な準備を行っており、2016(平成28)年度中には実施したいと考えています。**

以上をもって、少なくとも現在のアクティビティーに見合う規模に学会が拡大することを期待しています。ゼオライト研究発表会に登壇される皆さんには年会費（一般5,000円、学生2,000円）のご負担をお願いすることになりますが、学生会員の会費につきましてはニュースレター冊子体の配付を省略することでこの価格を維持し、また本会の一員として会員サービスをご利用になり、積極的に活動していた

だくことが可能となりますので、なにとぞご理解ください。大学など教育機関ご所属の会員の皆さんには、従来は暗黙のうちに「学生会員は勧誘しない方が学会の財政のためにプラスである」という理解がありましたが、会員を積極的に勧誘する方針に転じたので、周囲の方々をぜひお誘いくださるようお願いします。

さらに、優れた研究の奨励とゼオライト研究発表会の魅力アップのため、4,5の改革を行うことを決定しました。詳細は企画・広報委員会が定める予定です。

4. ゼオライト研究発表会に若手優秀講演賞を設ける

学生部門（登壇者が学生会員、副賞あり）と一般部門（登壇者が一般会員または法人会員の社員で30歳未満、申告によるエントリー制）に分け、総合発表・一般発表は区別せず、審査により数件を選んで表彰します。これも2016年度第32回ゼオライト研究発表会より実施します。

5. 可能な限りゼオライト研究発表会でのパラレルセッションの会場数を減らす

従来はゼオライト研究発表会では3会場に分かれてパラレルセッションを開いてきましたが、より多くの発表を聴き充実した議論ができるように、2会場に収まるように努力します。ただし発表・討論の時間が長いこと（発表・討論合わせ総合発表30分、一般発表20分）はゼオライト研究発表会の特長ですので、縮めることはしません。2016年度第32回ではあまり変更はできませんが、2017年度第33回からは、懇親会を若手優秀講演賞の表彰式と合わせて2日目（全ての発表終了後）とする可能性も含め、全ての発表がなるべく2会場に収まり、3会場にまたがる期間が最小限となるように見直します。

またゼオライト夏の学校の教育的内容の充実や地方での新しいセミナーあるいはコロキアムの創設についても検討していますのでご期待ください。

以上全般にわたり、皆様のご理解を賜るとともに、ご意見を理事会までお寄せくださるようお願いいたします。

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：日本ゼオライト学会
 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

（前号掲載の会告から重要な変更がありますのでご注意ください）

主 催：日本ゼオライト学会

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）1件の予定（この他に依頼講演を予定）
- 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。なお、今回より総合研究発表及び一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限ることとします（発表申込時入会申請中でも可）。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。また、今回より若手優秀講演賞（学生部門及び一般部門）を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は30歳未満の学生でない会員の発表を対象としますが、エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

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

講演申込締切：8月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。）なお、今般の熊本地震でご自身またはご家族が被災された学生に対し、第32回ゼオライト研究発表会への参加登録料を免除します。申請方法はHPをご覧ください。

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

日本セラミックス協会 資源・環境関連材料部会／講演会 『ナノ粒子、ナノ構造の作製とその特性』

共 催：公益社団法人日本セラミックス協会
資源・環境関連材料部会、地方独立行政法人
東京都立産業技術研究センター
協 賛：日本ゼオライト学会、他
開催日時：2016年10月21日（金）13:00～19:00
（見学会参加の場合は10:30～）
開催場所：東京都立産業技術研究センター
本部イノベーションハブ
〒135-0064 東京都江東区青海2-4-10
ゆりかもめ「テレコムセンター」駅前

講演プログラム（予定）：

10:30～12:00 【見学会】（希望者のみ）

地方独立行政法人

東京都立産業技術研究センター本部

12:00～13:00 昼休み

13:00～13:10 開会の辞 日本セラミックス協会
資源・環境関連材料部会長 安盛敦雄

13:10～13:20 挨拶

東京都立産業技術研究センター理事 原田 晃

13:20～14:10 「低次元ナノ構造デザインに基づくセラミックスの高次機能化」

関野 徹（大阪大学産業科学研究所）

14:10～15:00 「超臨界技術を使ったナノ粒子、ナ

ノ構造の作製」

高見誠一 准教授（東北大学 多元物質科学研究所）

15:00～15:15 休憩

15:15～16:05 「無機ナノ粒子：設計の重要性と偶発の面白さ」

寺西利治 教授（京都大学 化学研究所）

16:05～16:55 「ナノ粒子，ナノ構造の作製とその特性—形とサイズを制御した新素材・ナノクリスタルの可能性—」

加藤一実 首席研究員（産業技術総合研究所）

16:55～17:00 閉会の辞

環境材料分科会 主査 石塚雅之

17:10～19:00 意見交換会（技術交流会）

参加費（講演予稿集，消費税込）：

- ①日本セラミックス協会，協賛学協会
会員5,000円，②非会員8,000円，③学
生2,000円，④意見交換会3,000円

定 員：50名

申込方法：件名を「1021 講演会申し込み」とし，

- ①氏名，②連絡先（E-mail，TEL／
FAX），③所属（会社名／大学名，部
課／学部学科，等），④会員資格の有
無・学生（会員資格ありの場合は団体
名を，学生の場合はその旨を記載），
⑤意見交換会（技術交流会）へのご出
欠，を明記の上，下記申し込み先まで
電子メールにてお申込みください。

Webによるお申し込み：

下記のサイトをご覧ください。

<http://www.ceramic.or.jp/bgenryo/>

申込・問合せ先：日本セラミックス協会

資源・環境関連材料部会 環境材料分
科会主査

石塚雅之（mishitsuka@soc.co.jp）

申込締切：2016年10月7日

振込先：【申込を済ませてから振り込んでくだ
さい】

ゆうちょ銀行 資源・環境関連材料部
会

シゲン カンキョウカンレンザイリョ
ウブカイ

【ゆうちょ銀行から】記号14060 口

座番号36752161

【他の金融機関から】店名 四〇八（ヨ
ンゼロハチ） 店番号408 普通口座
3675216

なお，参加費は10月14日（金）まで
にご送金ください。ご送金いただいた
後，取り消しによる返金は致しませ
ん。

第30回日本吸着学会研究発表会

会 期：2016年11月10日（木），11日（金）

会 場：長崎大学文教キャンパス（〒852-8521
長崎市文教町1-14）

宿 泊：各自で手配をお願いいたします。JR
長崎駅周辺が便利です。

*観光時期と重なります。早めにご手
配くださいますようお願い申し上げ
ます。

講演会場：長崎大学中部講堂（口頭発表及びポス
ター発表）

懇 親 会：11月10日（木）長崎大学生協学生食
堂2F

参加登録費：予約登録（9月30日締切）

日本吸着学会・協賛学会会員：5,000
円（官・学），7,000円（産），1,500円
（学生）

非会員：8,000円（官・学），10,000円
（産），2,000円（学生）

但し，維持会員企業からの参加者につ
いては，予約登録に限り3名までの参
加登録費を無料に致しますので，奮っ
てご参加をお願いします。（web登録
時に，参加種別として「維持会員」を
選択してください。）

当日登録（10月1日以降）

日本吸着学会・協賛学会会員：7,000
円（官・学），9,000円（産），3,000円
（学生）

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

（要旨集のみ購入の場合は1冊3,000

円)

懇親会費：予約参加（9月30日締切）一般6,000円，学生3,000円

当日参加（10月1日以降）一般8,000円，学生5,000円

なお、懇親会費につきましては、維持会員企業からの参加者につきましても、一般の懇親会費を頂戴致しますのでご注意ください。

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

振込先：ゆうちょ銀行【記号番号】17680-25828731【口座名義人】森口 勇（モリグチ イサム）

【ゆうちょ銀行以外からお振込みの場合】

ゆうちょ銀行【店名】：七六八（ナナロクハチ）【店番】：768

【普通預金】2582873【口座名義人】森口 勇（モリグチ イサム）

発表申込締切：2016年9月2日（金）

要旨原稿締切：2016年9月30日（金）

参加予約締切：2016年9月30日（金）

実行委員会（問い合わせ・連絡先）：

〒852-8521 長崎県長崎市文教町1-14

長崎大学大学院工学研究科 森口 勇

E-mail: ads30ngk@gmail.com

TEL/FAX: 095-819-2669

第20回規則性多孔体セミナー

主 催：触媒学会規則性多孔体研究会
協 賛：日本ゼオライト学会など（調整中）
日 時：2016年11月11日（金）13:00-18:00
場 所：鳥取大学大学院工学研究科大講義室（工学部大学院棟2F）

〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101（鳥取空港からタクシー5分または徒歩20分，JR鳥取大学前駅から徒歩3分）

プログラム：

13:00- 開会挨拶

13:05-14:00 シリカクラスレート鉱物の地球科学
門馬綱一 先生 国立科学博物館

14:00-14:55 ガスハイドレートの構造・物性と
その工業利用

海老沼孝郎 先生 鳥取大学大学院工学研究科メ
タンハイドレート科学コース

15:05-16:00 固体触媒を活用するバイオマスの
化学的有効利用技術の開発

三村直樹 先生 産業技術総合研究所化学プロセ
ス研究部門

16:00-16:55 陽極酸化法によるマクロ・メソ
ポーラス酸化物薄膜の形成と応用

辻 悦司 先生 鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻

17:05-18:00 パイオシリカとその形成機構

清水克彦 先生 鳥取大学産学・地域連携推進機
構

18:00 意見交換会へ出発

参加登録費（参加者多数の場合，減額する可能性も
あります）：

触媒学会員および協賛学協会員 ¥4,000

非会員 ¥6,000

学生 無料

意見交換会 ¥12,000

当日，受付でお支払いください。

参加申込：

2016年10月14日（金）までに，<http://katalab.org/20porous/moushikomi.xlsx>の申込フォームを埋めて世話人（鳥取大学・片田直伸）までメール katada@chem.tottori-u.ac.jp でお送りください。

その他詳細は<http://katalab.org/20porous/>をご覧ください。

膜シンポジウム2016

『膜の科学と技術～基礎から最先端まで』

主 催：日本膜学会

協 賛：日本ゼオライト学会，他
 開催日時：2016年12月1日（木）～2日（金）
 開催場所：〒564-8680 吹田市山手町3-3-35
 関西大学100周年記念会館（下記より
 地図参照）
[http://www.kansai-u.ac.jp/global/guide/
 mapsenri.html](http://www.kansai-u.ac.jp/global/guide/mapsenri.html)

千里山キャンパスマップの42が関西
 大学100周年記念会館です。

発表形式：口頭発表あるいはポスター発表
 （学生賞審査対象はポスター発表のみ）
 発表時間：口頭発表（発表12分，討論8分，予定）
 研究発表申込締切：8月5日（金）必着。以下の事
 項を記入の上，E-mailにて日本膜学会
 事務局にお申し込み下さい。（1）発表
 題目，（2）所属，（3）研究者（発表者
 に○印，ただし発表者あるいは共同発
 表者に会員がいることが必須），（4）
 発表内容（150字程度），（5）口頭発表，
 ポスター発表（学生），ポスター発表
 （一般）の区別，（6）連絡先（氏名，所
 属，郵便番号，住所，電話，E-mail）。
 なお，発表申込後1週間以内に受付確
 認の返信メールが届かない場合は，お
 手数ですが事務局までお問い合わせく
 ださい。

講演要旨締切：9月20日（火）必着。執筆要領は申
 込者に別途連絡致します。

事前参加申込締切：10月21日（金）

振込先：【ゆうちょ銀行】店番：019 預金種
 目：当座 店名：〇一九 口座番号：
 0705802 加入者名：日本膜学会シン
 ポジウム

【みずほ銀行】本郷支店 口座番号：
 0961801

口座名：日本膜学会

参加費：①主催・協賛学会員8,000円（当日
 9,000円），②非会員11,000円（当日
 12,000円），③学生3,000円，④法人（5
 名まで参加可）30,000円

懇親会：2016年12月1日（木）18時（予定）よ
 り。会費6,000円（当日7,000円）
 関西大学100周年記念会館にて開催。

申込・問合せ先：〒113-0033 東京都文京区本郷
 5-26-5-702 日本膜学会事務局 担当
 杉山
 Tel/Fax: 03-3815-2818
 E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp

The 3rd Euro-Asia Zeolite Conference (EAZC 2017)

22-25 January 2017

Bali Island, Indonesia

Venue: The Westin Resort Nusa Dua

<http://www.eazc2017.com>

Organized by

Chair: Prof. Tatsuya Okubo (The University of Tokyo,
 Japan)

Co-Chair: Dr. Rino R. Mukti (Institute of Technology
 Bandung (ITB), Indonesia)

Correspondence: Dr. Rino R. Mukti

Email: zeolitindonesia@gmail.com

Important Dates

Deadline for abstract submission: 31 August 2016

Notification of abstract acceptance: 30 September 2016

Deadline for early registration: 31 October 2016

CONFERENCE: 22-25 January 2017

The major objectives of the meeting are to strengthen
 the cooperation between the research groups from Eu-
 rope and Asia, and contribute to the general progress of
 zeolite science at the international level. These series of
 meetings in the field of zeolites and other ordered porous
 materials will be organized alternatively in Asia and Eu-
 rope on a biannual basis. To be efficient and avoid inter-
 ference with existing congresses the Euro-Asia Zeolite
 Conference will be limited to about 120 participants and
 take place during the winter season.

The scientific program of this symposium covers vari-
 ous fields of microporous zeolite type materials, metal
 organic-frameworks (MOFs) and mesoporous materials,
 with a specific focus on the fine tuning of their proper-

ties, their detailed characterization and new areas of application. The meeting will include five plenary lectures and six keynote lectures. The scientific program will also includes 20 oral presentations, 8 flash oral presentations, and 2 poster sessions.

Scientific program (Main Theme: *Zeolite for a Green and Sustainable Future*)

The topics of the symposium will include:

- 1. Ordered porous materials: syntheses and modifications**
 - 1.1. Zeolites and zeotypes
 - 1.2. Natural zeolites
 - 1.3. Mesoporous materials and hierarchical porous structures, 2D to 3D zeolites and lamellar zeolites
 - 1.4. Hybrid and composite materials (MOF, PMO, ZIR, porous carbons, etc)
 - 1.5. Porous materials membranes
- 2. Advances in fundamental understanding of structure and properties**
 - 2.1. Theory and modeling
 - 2.2. Advanced characterization techniques
 - 2.3. Mechanistic studies; impact of in situ and operando techniques
- 3. Industrial and emerging applications**
 - 3.1. Oil refinery and petrochemistry
 - 3.2. Non-oil feedstocks into end products (including biomass, plastics and CO₂ as feedstocks)
 - 3.3. Adsorption, separation, carbon capture and storage

(CCS) and CCS for enhanced oil recovery

3.4. Novel applications (health, electronics, sensors)

Plenary Speakers

Prof. Suk Bong Hong

Center of Ordered Nanoporous Material Synthesis

Pohang University of Science and Technology

(POSTECH)

Korea

Prof. Johannes A. Lercher

Department of Chemistry

Technische Universität München

Germany

Prof. Russell Edward Morris

School of Chemistry

University of St Andrews

UK

Prof. Mark E. Davis

Department of Chemical Engineering

California Institute of Technology

USA

Prof. Jihong Yu

Academician of Chinese Academy of Sciences

Associate Editor of Chemical Science

State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry

College of Chemistry Jilin University

China

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7月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|-------------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ(株) | 20. 太陽化学(株) |
| 2. 出光興産(株) | 21. 太陽日酸(株) |
| 3. イビデン(株) | 22. 千代田化工建設(株) |
| 4. (株)インパクト | 23. 帝人(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 24. 東ソー(株) |
| 6. (株)エア・ウォーター総合開発研究所 | 25. (株)豊田中央研究所 |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 26. 日揮(株) |
| 8. 花王(株)素材開発研究所 | 27. 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 | 28. 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 10. (株)キャタラー | 29. 日本ガイシ(株) |
| 11. クラリアント触媒(株) | 30. 日本ケッチェン(株) |
| 12. コスモ石油(株)中央研究所 | 31. 日立造船(株) |
| 13. JFEスチール(株) | 32. 富士化学(株) |
| 14. JXエネルギー(株)中央技術研究所 | 33. マイクロトラック・ベル(株) |
| 15. (株)シナネンゼオミック | 34. マイクロメリティックスジャパン合同会社 |
| 16. (株)島津製作所 | 35. 水澤化学工業(株) |
| 17. 昭和電工(株)研究開発センター | 36. 三井化学(株) |
| 18. 新東北化学工業(株) | 37. 三菱化学(株) |
| 19. 住友化学(株) | 38. ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

結晶性斜方晶 Mo_3VO_x 複合酸化物の HAADF-STEM 像 (左) および結晶構造モデル (右)

(写真提供: 日立ハイテクノロジーズ科学システム製品本部アプリケーション開発部 鈴木裕也)

(写真提供: 神奈川大学, 上田 渉, 石川理史)

斜方晶 Mo_3VO_x 複合酸化物の a - b 面方向の HAADF-STEM 像である。Mo による $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ 5 員環ユニット (結晶構造モデルの紫のユニット) が形成するネットワーク (ライトグリーン) の隙間に 5 つの金属酸素八面体 (ピンク) が埋め込まれている様子が明瞭に観測された。

— 編集後記 —

4月15日に日本ゼオライト学会設立総会が開催され、編集委員会委員長に就任いたしました。今後ともよろしくお願いいたします。

本誌の特徴は、執筆者や読者の専門が、「多孔体」をキーワードとして、他分野・多方面に広がっているところです。ゼオライトをとってみても、一つの材料がこれほど多様な特性を有し、基礎から応用まで研究され、多方面で実用化されている材料は他にないものと思っております。

誌名は「ゼオライト」ではありますが、メソポーラス材料、金属錯体、粘土鉱物、カーボンなど多孔体に関するバラエティーに富む記事を掲載したいと思っております。ぜひ皆様方から「こういう内容の記事が読みたい」など忌憚のないご意見を頂き、多くの方に関心を持ってもらえる会誌となりますよう編集委員一同努めてまいりますので、何卒よろしくお願いいたします。

(N. N.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

西山憲和 (大阪大)

Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K. K., Tokyo*)

鈴木哲生 (住友化学)

Tetsuo Suzuki (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Chiba*)

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*)

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*)

平野 茂 (東ソー)

Shigeru Hirano (*TOSOH Corp., Shunan*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

望月 大 (信州大)

Dai Mochizuki (*Shinshu University, Ueda*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 33, No. 3 平成28年7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