

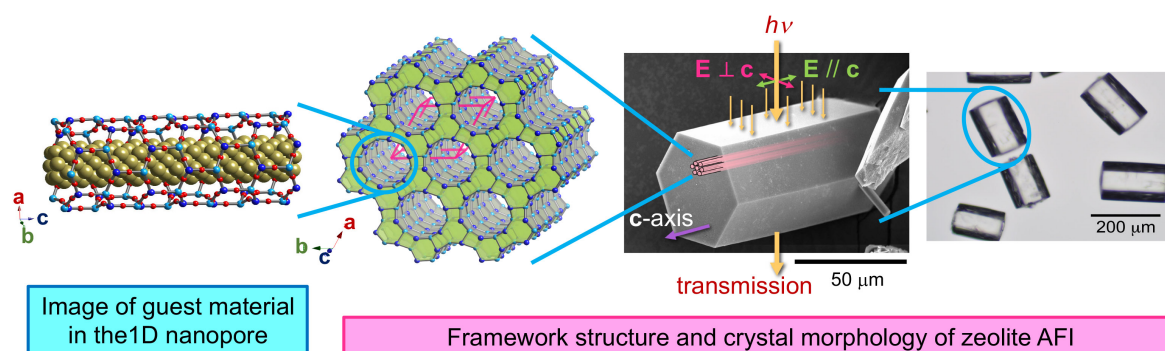
# Accounts of Materials & Surface Research

## Design of unique physical properties on composite materials based on zeolite single crystals

Tetsuya Kodaira

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)  
AIST central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565, Japan  
kodaira-t@aist.go.jp

Zeolites are representative porous crystals whose arrayed nano-sized pores have well-defined sizes. Their unique properties, e.g. high surface area, presence of solid acid points and so on, have been utilized for chemical applications. Here we report our activities on the applications of zeolite single crystals for physical purposes. Zeolite AFI has 1D nano-pore of 0.7 nm in diameter which run parallel to each other. This 1D nano-pore was confirmed to urge adsorbed guest atoms or molecules to array in 1D. Utilization of single crystals of the AFI realizes strict defining on the relation between its crystal axis and the applied external stimulation, such as magnetic and electric fields. Resulting, anisotropic properties of the guest materials in the 1D nano-pore become possible to measure. Besides, it is possible to dope hetero atoms into the AFI framework of aluminophosphate. In case of doping Si atoms, the generated Brønsted acid points was found to have strong interaction with the guest adsorbed materials of Te atoms and anthracene molecules, such as pinning points of Te chains and have an effect of hole doping for anthracene molecules.



**Keyword:** zeolites, single crystals, electronic properties, anisotropy

Tetsuya Kodaira received his B.S. (1989), M.S. (1991), and Ph.D. (1994) degrees from Tohoku university (Department of physics, Faculty of science/Graduate school of science). He was a JSPS fellow-DC (1992-1994) while being a graduate student. In 1994, he was employed as a researcher at the National Institute for Advanced Interdisciplinary Research (NAIR) affiliating to the Agency of Industrial Science and Technology (AIST) (The institutes belonging to the AIST were combined into the present AIST at 2001.). Now he belongs to the division of Research Institute for Chemical Process Technology, AIST, as a senior researcher.

Up to the present, he had concurrent posts such as a researcher of JST-PRESTO (Program title: Structural ordering and physical properties (2002-2005)) and a guest professor or guest associate professors at Chiba, Yamagata, and Kyoto universities.



# ゼオライト単結晶を用いた包接化合物における物理的機能の創出

小平 哲也

産業技術総合研究所

## 1. はじめに

ゼオライトは Si, Al, O などを主成分とし、これらが共有結合により骨格を形成している多孔質酸化物結晶である。現在 200 種を超える骨格構造が IUPAC に登録され、それらは LTA や FAU などのアルファベット三文字により表記される [1]。近年、MOF (Metal-Organic Framework) や PCP (Porous Coordination Polymer) と呼ばれる錯体の新規多孔質結晶も多数合成されている[2]が、天然種の存在も含めた低コストでの入手などを背景に、詳細な特性評価や機能開拓、産業利用はゼオライトが先んじている。

多孔質物質の一般的特徴として高比表面積が挙げられる。ゼオライトにはイオン交換能、固体酸性質等を有するものもあり、これらの特性は吸着剤、イオン交換剤、触媒に応用されているが、利用形態は全て粉末である。Table 1 のように、ゼオライトでも薄膜や単結晶合成が行われているが、用途や機能性付与の研究[3]に広がりがないまま生まれないために、その合成研究も加速化していない。ゼオライト膜では混合ガス・液体の分離が主たる応用例である。ちなみに、ゼオライトではないが、アル

ミナ系多孔質膜による新規な光機能性等を筆者らは見いだしたが、本稿の主題からは外れるため、参考文献を挙げるに留める[5-7]。

さて、ゼオライトは結晶である故、そのナノ孔は均一サイズで周期的に配列している。この特徴を利用し、筆者らは金属や半導体ナノ粒子を高密度かつ周期配列した状態で安定化させる容器としてゼオライトを用いてきた [8-10]。ナノ粒子間の電子的相互作用の大きさやナノ粒子の配列様式を制御できたことが成果の例である。しかし、用いたゼオライトは粉末形態であったために、電子物性や構造の評価は非接触の手法が中心とならざるを得なかった。電子物性評価の理想は単結晶を対象とした計測であり、粉末に比べて多くの、かつ、精度の高い情報が得られる。ところが、ゼオライトの大きな単結晶合成そのものが未だ研究対象[11-13]であり、本稿で以下に紹介する AFI 型骨格のゼオライトでも同様の現状があった。

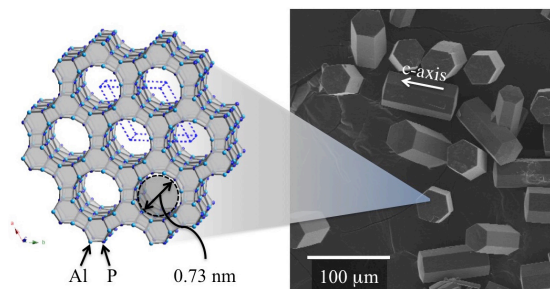
## 2. AFI 型ゼオライト及びその単結晶

ゼオライト AFI の化学組成はアルミノリン酸塩型が代表的である。Fig. 1 には骨格構造

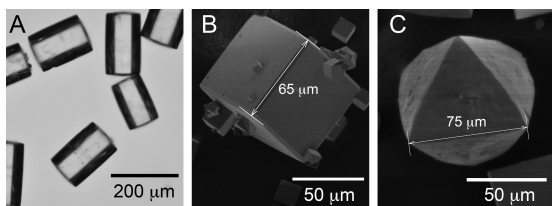
Table 1. Forms of zeolite crystals, their characters and applications.

	Powder	Film or membrane	Single crystal
Size	Primary crystals : <10 $\mu\text{m}$ (Often pellets are formed for easy handling.)	Thickness: 10–100 $\mu\text{m}$	Larger than 50 $\mu\text{m}$
Macroscopic orientation	Random	Random at polycrystals Monoaxis orientation [4]	Strictly defined
Representative applications	Adsorbent Ion-exchanger Catalyst	Separation of mixed gas or silution	None for industrial
Costs and difficulties of the synthesis	Cheap* and easy	Intermediate – difficult	Not commercially available

\*Costs are high in case of using organic structural directing agents.



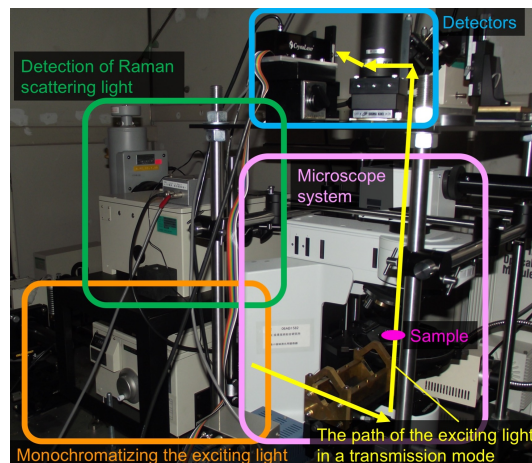
**Figure 1.** Framework structure of zeolite AFI (left) and an SEM image of SAPO-5 single crystals (right).



**Figure 2.** A) An optical microscope image of zeolite  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  and SEM images of B) zeolites A and C) X.

模式図を示す。AlとP原子の間にはO原子が存在するが、構造の簡略化のために省略している。破線で示す領域は単位胞(空間群  $P6cc$ ,  $a = 1.37 \text{ nm}$ ,  $c = 0.84 \text{ nm}$ )を表し、その化学式は  $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$  となる。単位胞あたり1本の一次元型(1D)ナノ孔が存在し、このナノ孔は内径  $0.73 \text{ nm}$  であり、互いに独立、かつ  $c$  軸と平行である。アルミノリン酸塩型 AFI は  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  と通称され、その骨格には Fe や Co など種々のヘテロ原子を結晶合成時に導入することができる。Si 原子を骨格に導入したものは SAPO-5 と呼ばれる。これ以降、化学組成も含めた AFI の説明では、これらの通称を用いる。Fig. 1 右のように、理想的単結晶は単位胞形態を反映して六角柱状の外形を有する。

Table 1 に記載したように、ゼオライトの単結晶は市販されておらず、合成に関する既報文献が存在しても隠されたノウハウや未配慮の実験操作が決定的な役割を果たすこともあり、その合成は簡単ではない。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$  ではアルミナ源、リン酸源、有機構造規定剤のアミン類が必須であるほか、フッ化水素酸(HF)を合成溶液に添加すると大きな単結晶が得られる[14]。しかし、筆者らは合成時の安全性



**Figure 3.** Microoptical spectroscopic system of our own building up for transmission and reflection spectra. The Raman measurement mode is under construction. Results using this system are shown in Figure 8.

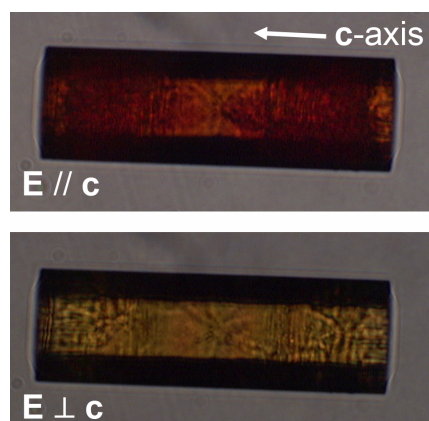
を優先し、HF を用いない環境での単結晶合成条件を探索し、Fig. 2A に示す  $c$  軸方向で約  $200 \mu\text{m}$  に達する  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  単結晶の合成に最近ようやく成功した。ゼオライトは骨格が軽元素の酸化物により構成されるため、Fig. 2A の  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  の光学顕微鏡像のように、一般に近赤外線～可視光～紫外線の領域にて無色透明である。故に、後述の半導体物質や光機能性芳香族分子を「ゲスト物質」としてナノ孔に導入した場合の光学特性・機能評価が容易となる。

ゼオライト単結晶合成に関し、代表的ゼオライトであるアルミノケイ酸塩型の通称 A および X の合成結果も Fig. 2B, C に示す。共に既報文献[11,15]のサイズには及ばないが、このサイズを得る合成条件を見いだすにも年単位の期間を要した。

### 3. 顕微分光と光学異方性

単結晶(正確には結晶1個)を用いた計測のメリットは、結晶軸と外場の角度関係を明確に定義できることである。光学測定では、偏光を用いた測定がゲスト物質の異方的電子状態に関する有用な情報を与えてくれる。そこで Fig. 3 のような、広波長領域(偏光時:





**Figure 4.** Polarized microscope images of a SAPO-5 single crystal with saturated adsorption of Se atoms.

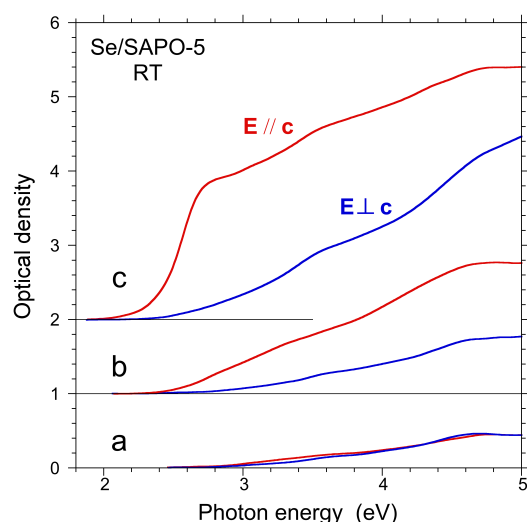
210–2600nm)、高感度(吸光度3以上)の顕微分光システムを開発し、最小で10 μm四方よりも小さな領域に対する偏光分光測定を可能にした[16]。装置の詳細説明は本稿の主題から外れるため、それを用いた結果のみを示す。

#### 4. セレン(Se)、テルル(Te)の構造と吸着機構

ゲスト物質をゼオライトのナノ孔に導入する方法は複数あるが、ゼオライト骨格の破壊などが生じにくい温和な手法である気相導入法を筆者らは採用している。気相導入法では、真空環境下でゲスト物質を加熱・気化させ、ナノ孔に吸着させる。気化させるために高温が必要となる物質はこの手法は適さない。

カルコゲン類(S, Se, Te)は二配位の共有結合性物質である。三回らせん鎖が構造の基本単位であるバルクの trigonal-Se, Te はバンドギャップがそれぞれ約2.0, 0.3 eVの半導体であり、気化させるのも比較的容易である。円筒形を有するAFI型ゼオライトの1Dナノ孔にこれらの原子を密に導入できれば、太さが均一な究極の量子細線が実現できると期待した。研究当初は $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 単結晶を合成できなかったため、SAPO-5(骨格化学式 $\text{Al}_{12}\text{SiP}_{11}\text{O}_{48}$ )単結晶を用いた。ここでは、その偏光吸収スペクトルの結果を紹介する。

Fig. 4は単結晶SAPO-5にSeを飽和量導入した場合の偏光顕微鏡像である。Seの吸着による着色は偏光方向に依存して変化するほか、単結晶が一様に着色しているのが分かる。

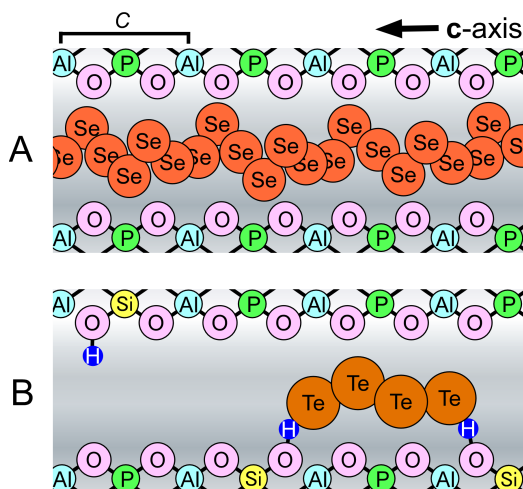


**Figure 5.** Polarized photoabsorption spectra of the Se adsorbed SAPO-5 single crystal. Amounts of adsorbed Se atoms per unit cell are a: 0.1, b: 1 and c:

これは、六角柱状の単結晶両端のみに存在する1Dナノ孔入口から入ったSeは不純物や欠陥などに阻害されることなく、単結晶中央まで到達できていることを意味する。

偏光顕微鏡観察では像を主体とした空間分布の情報、そして「色」として光吸収の情報が定性的に得られるが、顕微分光装置を用いた分光分析では、可視光領域以外の情報も含めて定量的な光学特性の評価が可能となる。その結果がFig. 5である[17]。Seは希薄量からFig. 4と同じ飽和導入量の約6原子/単位胞まで変化させた。Seを導入したスペクトルの特徴を挙げると、希薄吸着の試料aでは明瞭な偏光依存性は確認できず、吸収端は3 eV近傍であった。吸着量を増すと、全観測エネルギー領域でE // c偏光のスペクトルはE ⊥ c偏光のそれと比べて光吸収が強くなり、試料cのE // c偏光では吸収端は2.3 eVまで低エネルギー側にシフトしている。

まず、飽和吸着状態における1Dナノ孔内のSeの形態について触れる。吸収端近傍のE // c偏光での強い光吸収はSe原子間の結合電子軌道である4p軌道の結合-反結合状態間の遷移双極子モーメントがAFI骨格構造のc軸と平行に近いことを表している。ナノ孔の一次元性も考慮すれば、Seは鎖状構造を

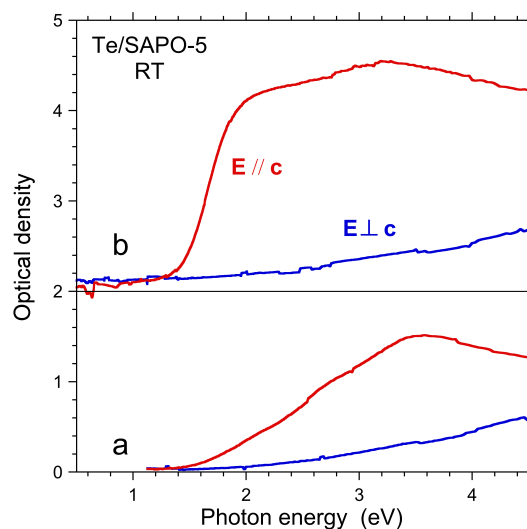


**Figure 6.** Schematic illustrations of A: adsorbed Se and b: adsorbed Te in 1D nano-pore of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  and SAPO-5, respectively, for a cross section parallel to the  $c$ -axis. The character  $c$  indicates the lattice constant for  $c$ -axis direction.

基本としていると推察できる。ちなみに、結晶相 trigonal-Se の三回らせん鎖 1 本がその構造を保ったままで AFI の 1D ナノ孔に存在すると仮定した場合、5.1 原子/単位胞となる。実際の飽和吸着量は約 6 原子/単位胞であるので、例えば三回らせん鎖を AFI の  $c$  軸方向に多少圧縮し、 $a$ - $b$  面内では鎖状構造が多少広がるように Se- $\text{Se}$ - $\text{Se}$  の二面角を調整していると推察される。それを模式的に示したのが Fig. 6A である。

さて、単結晶試料であれば、単結晶 X 線回折法などにより、Se 鎖の構造を一意に決められるのでは？と思われるかもしれない。しかし、残念ながら未だに構造決定には至っていない。その原因として、Se 鎖自身が規則配列していない、AFI 骨格構造と Se 鎖の構造の周期性に不整合がある、隣接する 1D ナノ孔に存在する Se 鎖間には構造の相関がない、などが考えられる。

次に、原子サイズが Se よりも大きな Te であれば、原子が更に一次的に並んだ鎖状構造が形成できると予想し、Se と同様の試料調製及び測定を行った。Fig. 7 がその結果である[18]。希薄吸着量の a でも明瞭な異方性がスペクトルに現れ、Se の場合(Fig. 5a)とは随分

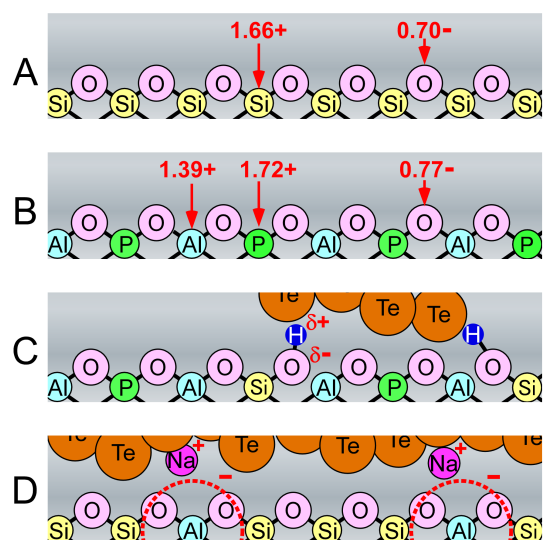


**Figure 7.** Polarized photoabsorption spectra of Te adsorbed SAPO-5 single crystals. Amounts of adsorbed Te atoms per unit cell were a) 0.02 and b) 0.28.

と異なる。一方、b は飽和吸着のスペクトルであり、異方性が更に顕著になっている。これらのことから、Se よりも一次元的の高い鎖状構造が形成されていることが示された。しかし、0.28 原子/単位胞という飽和吸着量は Se の場合と比べて 1/10 未満である。仮に trigonal-Te の 1 本鎖が 1D ナノ孔を満たしているとした場合、4.3 原子/単位胞となるため、実際の 1D ナノ孔は Te 原子により十分には満たされていない。この原因を調べたところ、Se と Te の間には AFI に対する吸着機構に大きな違いがあることが分かった。

一般的なアルミノケイ酸塩型ゼオライトへの Se の吸着量は、水分子の場合と同様に骨格の Si/Al 比に依存する[19]。親水性である低 Si/Al 比では Se は多く吸着される。アルカリイオン( $\text{Na}^+$ )と骨格の  $\text{AlO}_2^-$  による永久双極子が Se 吸着場を形成している。Te でも恐らく基本原理は同様と思われ、疎水性の高 Si/Al 比やシリカ系のゼオライトでは吸着を期待することは困難である。それを模式的に示したのが Fig. 8A, D である。

アルミノリン酸塩が主成分である  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  と SAPO-5 に対する Se の飽和吸着量を確認したところ、両者には差異が見られなかった。一



**Figure 8.** Depiction of charge distributions on inner surfaces of zeolites with various constituent atoms. The numerical values are the differences from neutral atoms. A-D are the zeolites consisting of pure silica [20], aluminophosphate [21], silico-alumino-phosphate with the Brønsted acid points, and aluminosilicate of an  $\text{Na}^+$  form, respectively.

方、Te では予想に反し、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$  には全く吸着しなかった[22]。Se では、Fig. 8B に示す  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  の周期的な電荷の変調が吸着場を形成しているのに対し、Te の吸着では SAPO-5 の骨格置換 Si 原子が大きく関与していることを示している。SAPO-5 では、まず Si 原子は P 原子を置換する形で AFI 骨格に導入される。(AFI 骨格における Si 原子の存在位置や分布に関する従来の解釈は修正が必要であることが筆者による既報文献データの再解析で分かってきた。)この選択的置換に伴い、局所的結合や電荷補償のため、Fig. 8C の  $\equiv \text{Si}-\text{OH}-\text{Al} \equiv$  という Brønsted 酸点(以下 B 点と略記)が形成される。酸点は相手方分子や原子から電子を引き抜く作用があることから、その局所的電荷は大雑把には  $-\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  と表記でき、永久双極子  $\delta^+ - \delta^-$  を有することになる。

さて、Te は SAPO-5 に吸着可能なものの、

$\text{AlPO}_4\text{-5}$  には吸着しない実験事実から、SAPO-5 の B 点における永久双極子は  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  の周期的電荷変調場よりも強い吸着引力を Te に対して供していることになる。SAPO-5 の 1D ナノ孔に吸着した Te の鎖状構造を模式的に示したのが Fig. 6B である。

しかし、当初予想した吸着量と比較し、実際の量が遙かに少なかったことは、簡単には説明できない。アルミノケイ酸塩型ゼオライトで、 $\text{Na}^+$ 型及びそれをイオン交換法により単に  $\text{H}^+$ 型(B 点)に置換したものを比較した場合、前者の方が 2 倍も Te を吸着した[22]。即ち、B 点は Fig. 8D に示す  $\text{Na}^+ - \text{AlO}_2$  よりも弱い吸着引力であることは明白である。ここで用いた SAPO-5 では B 点が単位胞あたり約 1 個存在すること、そして吸着した Te は希薄導入の場合でも明瞭な偏光依存性を示すこと(Fig. 7a)からどんなに短い鎖状構造であっても、少なくともダイマー( $\text{Te}_2$ )以上であるので、全ての B 点が Te の吸着・固定化に働いているとは言えない。なぜなら、もし全ての B 点に偏光特性をもたらす最小単位の  $\text{Te}_2$  が吸着するのであっても、吸着量は 2 原子/単位胞となるからである。

0.28 原子/単位胞という飽和吸着量を説明するには、仮説ではあるが、1 本の Te の短い鎖状構造を 1D ナノ孔内に吸着・固定化するには最低でも複数個の B 点が必要である、というモデルを導入すれば良い。B 点間の距離には少なからず統計的にばらつきがあるので、Fig. 6B に示すように近い距離にあるものところのみ短い Te 鎖が B 点間を架橋するがごとく吸着・固定化される。一方、平均距離程度かそれ以上離れた B 点には Te は吸着されない。恐らく、大半の B 点は Te の吸着に対して孤立状態として振る舞っていると推察される。

このように、Se と比べ Te の 1D ナノ孔への吸着は骨格及び陽イオンの化学種に強く依存している。この実験事実を上手く利用すれば、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$  骨格や B 点の電荷分布を議論する上での良い指標となるだろう。Fig. 8 中に示した Al, P, Si, O 原子の電荷量(中性原子からのずれ)は量子化学計算により求められたもの



であるが、当然計算手法や近似法により結果も異なってくる。計算の妥当性を評価する指標として Te の吸着が役立つと期待される。

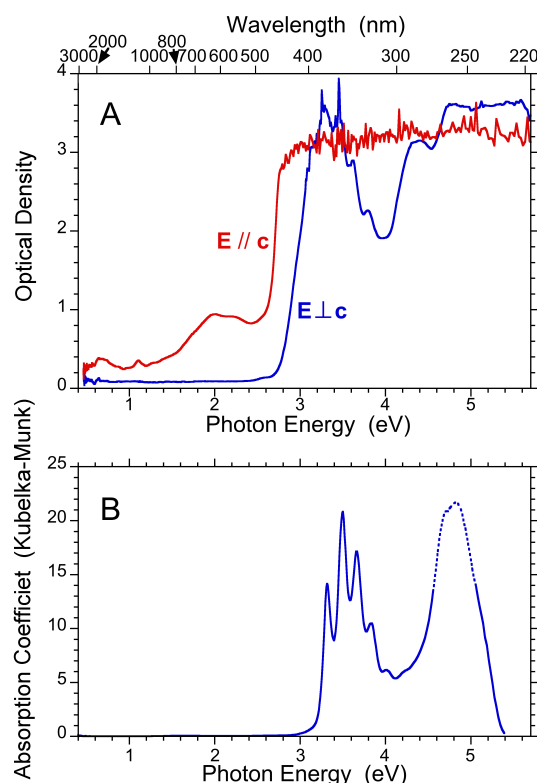
また、SAPO-5 における Te の B 点への選択的吸着という特性を利用すれば、B 点のマクロな結晶内分布を可視化できる。c 軸方向に 100  $\mu\text{m}$  程度ある単結晶 SAPO-5 に Te を飽和導入した場合に、その着色を光学顕微鏡で観察したところ、空間分解能が約 500 nm の条件では結晶は一樣な色を呈していた。このことから、Si 原子が単結晶内に偏在することなく広く分布していることを初めて明らかにした[22]。

ところで、希薄に Se と Te を SAPO-5 にそれぞれ導入した場合、その吸収スペクトルの偏光依存性(Fig. 5a, 7a)には大きな違いが現れたが、これは鎖状構造以外に環状構造を形成できるかどうかの影響していると考えている。Se では trigonal 構造以外に、 $\text{Se}_7$  や  $\text{Se}_8$  の環状構造が基本単位である結晶相も存在するのに対し、Te では trigonal 構造だけが知られている。Se の環状構造に電子的に殆ど異方性がない、または環状構造が 1D ナノ孔内で無配向であるために、マクロには偏光特性が表れなかった可能性がある。

### 5. SAPO-5 単結晶中のアントラセン分子

Te では B 点が吸着の重要な役割を果たすが、B 点は本来ゼオライト触媒で重要な固体酸性質を提供している。それを材料設計の上で有効に利用できれば非常に面白い。そのような観点から光機能性分子である芳香族分子のアントラセン( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ )を一次元的に配列させる空間として SAPO-5 を用いたところ、B 点をもたらす新規な電子状態を見いだした[23]ので、最後にそれを簡単ながら紹介する。

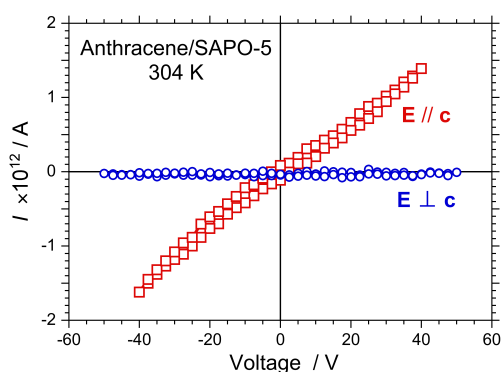
Fig. 9A は SAPO-5 単結晶にアントラセンを 1D ナノ孔が飽和するまで気相吸着させた場合の偏光透過スペクトルである。明瞭な偏光特性がみられ、何らかの異方的な電子状態が形成されている。一方、アントラセンを吸着させた  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  粉末の吸収スペクトルを測定すると、Fig.9B の結果となり、シクロヘキサンなどの有機溶媒にアントラセンを溶解させた場合と



**Figure 9.** A) Polarized photoabsorption spectra of anthracene adsorbed SAPO-5 single crystal measured using the system in Figure 3. B: Photoabsorption spectrum of anthracene adsorbed  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  in a powder form.

同等のスペクトル形状である。また、通常のアントラセンに特有な蛍光性も有していた。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$  は粉末試料であるため、アントラセン分子は異方的電子状態を有するものの、それを直接観測することはできていない。(Fig. 2A に示す  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  単結晶が得られているので、今後それを用いた測定を行う予定である。)

ここで重要なのは、AFI の化学組成に依存してスペクトル形状が大きく変化した点にある。SAPO-5 では B 点の存在が効いているのは明白である。B 点は酸点であるから、相手分子から電子を奪い取ろうとする。結果、分子は不安定になり、触媒反応条件下では分解される。ここでは高温での吸着ではないため、アントラセンはその分子構造を保っていることを質量スペクトル測定により確認している。他方、本来アントラセン分子は閉殻構造を有し、不対電子は存在しない。ところが、B 点を有するゼオ



**Figure 9.** Electric conductive property of anthracene adsorbed SAPO-5 single crystal at 304 K.

ライトに吸着した場合には不対電子を有すること(開殻電子構造)を電子スピン共鳴法による測定で確認できた。故に、B点によりアントラセン分子は正の電荷を有すると結論できる。実際、半定量的ながら、Fig. 9Aの偏光スペクトルに見られる多数の光吸収ピークも偏光依存性も含めてその帰属をつけることができた。

さて、このようにアントラセン分子はSAPO-5内では正に電荷を持つ開殻電子構造を有していることが分かったが、単結晶である特徴を利用し、直流2端子法による電気伝導測定を行った。電気伝導度測定は4端子法が望ましいが、SAPO-5自身が絶縁体であるため、現実的に不可能である。測定は顕微鏡下で結晶端面に銀ペーストを塗り、それに電極を接触させることにより行った。

I-V曲線の異方性は、Fig. 10の結果となった。 $E \perp c$ では抵抗率( $10^{11} \Omega\text{m} <$ )となり、この数値はガラスと同程度である。つまりa-b面内ではAFI骨格が絶縁体として働いている。一方、 $E \parallel c$ ではohmicなI-V曲線となり、抵抗率は $10^8\text{-}10^9 \Omega\text{m}$ となった。この数値は高抵抗であり、2端子法での測定は問題とならない範囲である。また1Dナノ孔内のキャリアが少ないことを示唆している。

このキャリアの特性・起源を探るため、I-V曲線の温度依存性を評価したところ、熱活性型であることが分かった。この結果は、上述の偏光透過スペクトルに対する解釈を行う上で考えた開殻電子構造のモデルと矛盾しないことが分かった。アントラセン分子の開殻電子構

造のSOMO(Single occupied molecular orbital)からLUMO(Lowest unoccupied molecular orbital)へ熱励起された電子が一次的に並んだアントラセン分子間を移動することにより、電流として観測されたことになる。一方、電子基底状態のSOMO電子はアントラセン分子に局在し、分子間を移動できない結果、電流には寄与できないと解釈できた。

## 6. まとめ

本稿では、ゼオライト単結晶の中でもAFI型の骨格構造を持つものに絞りを、その1Dナノ孔の異方的構造を反映したナノ孔内吸着物質の異方的電子状態を観測、評価する手法や特徴について説明した。AFI骨格の化学組成が若干変わるだけで、吸着機構や吸着分子の電子状態にも大きな影響が及ぼされることも特徴である。

ゼオライトをはじめとする多孔質物質を電子材料として取り扱うのは今世紀に入ってからと言えるが、そのなかでも単結晶に代表されるマクロな形態の利用は、その合成が未だ容易でないこともあり、研究の加速化は進んでいない。現代の学術研究では研究領域の細分化が進んでいるが、本稿で説明したような異分野の研究者が集う必要のある学際的分野が今後脚光を浴び、分野横断的研究体制が生まれることを期待したい。

## 7. 謝辞

ここで紹介した内容には、産業技術総合研究所の池田拓史博士、井上俊一博士、桐原和大博士をはじめとする多数の研究者との共同研究の成果が含まれている。ここに感謝申し上げる。

本研究の一部は科学研究費補助金(20310066, 17K9000)により実施された。

## 参考文献

- 1) <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 2) M. Eddaoudi, D.F. Sava, J.F. Eubank, K. Adil and V. Guillermin, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 228-249.



- 3) A. Julbe, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2005**, *157*, 135-160.
- 4) E. Hu, Y.L.W. Huang, Q. Yang, D. Liu and Z. Lai, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, *126*, 81-86.
- 5) Z.G. Zhao, T. Kodaira, N. Nagai, Y. Hakuta, K. Bando, H. Takashima and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 9738-9744.
- 6) T. Kodaira, Y. Suzuki, N. Nagai, G. Matsuda and F. Mizukami, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 5901-5905.
- 7) 小平哲也, *Fine Ceramics Report*, **2016**, *34*, 56-61.
- 8) 小平哲也, *応用物理*, **2007**, *76*, 410-414. 及びその中の参考文献。
- 9) 小平哲也, *ゼオライト*, **2008**, *25*, 75-82. 及びその中の参考文献。
- 10) 小平哲也, *マテリアルインテグレーション*, **2012**, *25*, 23-27. 及びその中の参考文献。
- 11) J. Warzywoda, N. Baç, J.C. Jansen and A. Sacco Jr., *J. Cryst. Growth*, **2000**, *220*, 140-149.
- 12) S. Shimizu and H. Hamada, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, *48*, 39-46.
- 13) Y. Oumi, Y. Kakinaga, T. Kodaira, T. Teranishi and T. Sano, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 181-185.
- 14) F.Y. Jiang, J.P. Zhai, J.T. Ye, J.R. Han and Z.K. Tang, *J. Cryst. Growth*, **2005**, *283*, 108-114.
- 15) J. Warzywoda, N. Baç and A. Sacco Jr., *J. Cryst. Growth*, **1999**, *204*, 539-541.
- 16) 小平哲也, 井上俊一, 特許第 4336847 「顕微分光測定装置」
- 17) T. Kodaira, M.S. Ivanova, Y. Kiyozumi, H. Takeo, T. Yamamoto and V.V. Poborchii, *Trans. Mater. Res. Soc.*, **1996**, *20*, 470-473.
- 18) S. Inoue, N. Koshizaki and T. Kodaira, *Int. J. Modern Phys. B*, **2005**, *19*, 2817-2822.
- 19) Y. Nozue, T. Kodaira, O. Terasaki, K. Yamazaki, T. Goto, D. Watanabe and J.M. Thomas, *J. Phys.-Condens. Mat.*, **1990**, *2*, 5209-5217.
- 20) S. Beran and J. Dubsy, *J. Phys. Chem.*, **1979**, *19*, 2538-2544.
- 21) L. Uytterhoeven, W.J. Mortier, and P. Geerlings, *J. Phys. Chem. Solids*, **1989**, *50*, 479-486.
- 22) T. Kodaira and T. Ikeda, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 13979-73987.
- 23) T. Kodaira et al., to be submitted soon.