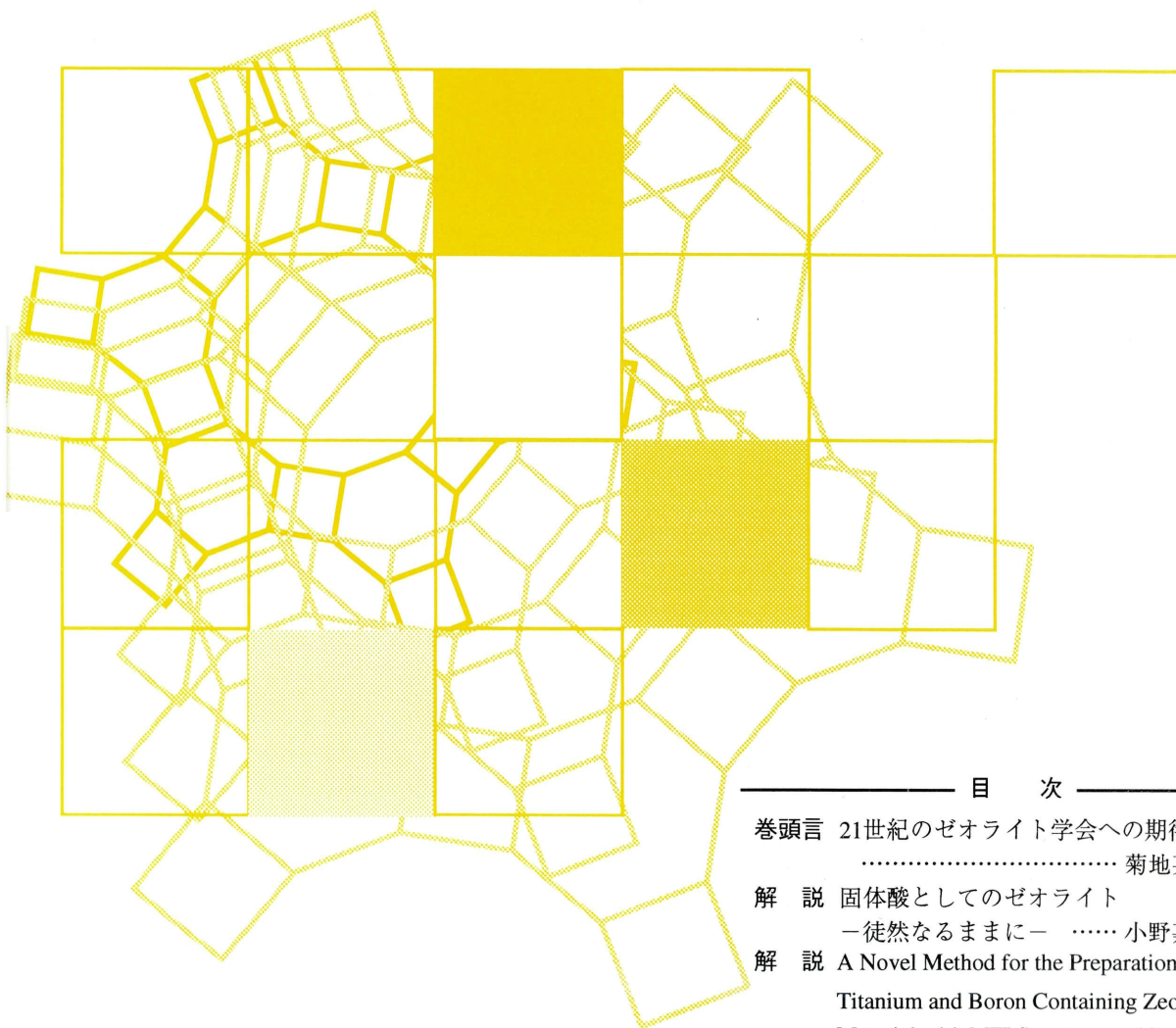


Vol.18
No.1
2001

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

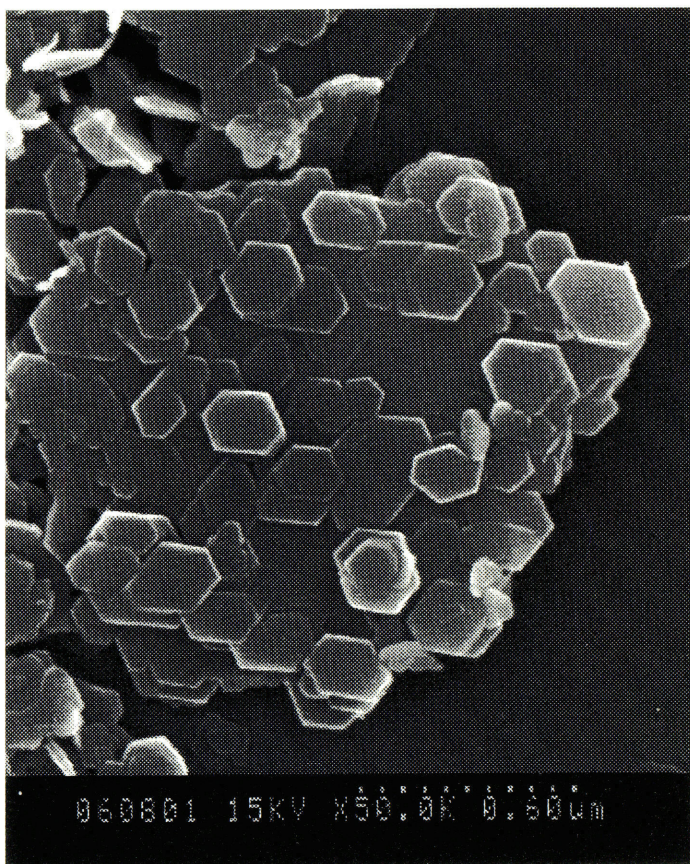


目 次

| | | |
|-------------------|---|----|
| 巻頭言 | 21世紀のゼオライト学会への期待 菊地英一 | 1 |
| 解 説 | 固体酸としてのゼオライト —徒然なるままに— 小野嘉夫 | 2 |
| 解 説 | A Novel Method for the Preparation of a Titanium and Boron Containing Zeolitic Material with MFI Structure and its Catalytic Properties U. Barsnick and W. F. Hölderich | 10 |
| 解 説 | 巨大ゼオライト結晶の合成 清水慎一 | 19 |
| 解 説 | 有機基を主骨格に導入したメソポーラス 物質 稲垣伸二, 関士友 | 26 |
| 平成12・13年度理事会および総会 | | 34 |

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

会則 (37) レポート (38) タイトルサービス (42)
お知らせ (46) 法人会員名簿 (47)



MWW型構造を有するチタノシリケート，Ti-MWWのSEM写真
本Ti-MWWはホウ素共存条件下で合成され，六角形の薄い板状を示す
結晶サイズは0.2 μm 程度
(提供：横浜国立大学工学部物質工学科 呉 鵬，辰巳 敬)

《 巻頭言 》

21世紀のゼオライト学会への期待

早稲田大学

菊地英一 (ゼオライト学会 会長)



新年,そして新世紀を迎えまして,明けましておめでとうございます。会員の皆様も例年とは違う一年の始まりを感じておられるのではないのでしょうか。もっとも世の中では昨年ミレニアム(千年紀)の変わり目を祝ってお祭り騒ぎを済ませてしまい,今年はやや静かな幕開けだった気も致します。冷静に新世紀のあるべき姿に思いを馳せるにはかえってよかったのかもしれません。

20世紀は,ある意味で人類史上もっとも大きな発展を遂げた時代であり,そのめざましい科学文明の進歩につづいて,21世紀もさらに飛躍的な進展がなされるものと期待されます。情報技術をはじめとして様々な分野で加速的な進歩がもたらされ,生活スタイルも大きく変化していくことは間違いないでしょう。ゼオライトの機能にはまだまだ未開拓部分が多く残されており,今後も光,電子や磁気材料などとしての新展開も期待されます。いっぽう,物質文明のあまりにも急速な成長の結果として失われた自然との調和をとりもどし,持続的な発展を達成することも21世紀の科学に課せられた大きな課題であります。これからの資源,エネルギー,環境問題を解決する重要な素材としてゼオライトの果たす役割は大きいといえます。

ゼオライト学会の前身であるゼオライト研究会は,1986年8月東京で開催された第7回国際ゼオライト会議(7th IZC)の準備のために発足しました。ゼオライトに関する研究分野は広く,この学際的な国際会議を成功させるために必要であったからです。その後のゼオライト学会は,この趣旨をよく継承して活発な活動を展開してきたといっただいでしょう。天然から合成ゼオライトまでを網羅しているだけでなく,ゼオライト類縁結晶やメソポーラス物質も対象として,構造科学,結晶科学,鉱物学,物性,合成から触媒や吸着剤などの応用まであらゆる分野で活動しております。また国際ゼオライト会議主催以後も,ほぼ3年毎にZMPC(Zeolites and Microporous Crystals)国際会議を主催し,昨年8月に仙台でZMPC 2000を開催したことは記憶に新しいところであります。

この仙台での国際会議は,ある意味で本会の節目であったような気が致します。7th IZCの頃は,まだ日本で開催

される国際会議の経験もそれほど多くはなく,一生懸命であるがために張り切り過ぎて行き違いや確執が生じたとき,委員長の故富永先生を支えて奮闘され東京開催を成功に導いた小野先生や八嶋先生が引退され,ゼオライト学会にも世代交代の波が押し寄せてきた時機の開催でした。仙台大会が極めて盛会だったことは,これまでのノウハウが若い世代にスムーズにバトンタッチされたことを意味しているように思われます。はからずも昨年,両先生が編集された「ゼオライトの科学と工学」の執筆者をみると,研究会設立時の事情を知ることのない世代が半数近くを占めております。これは,新しい世紀に向けて若い力で大いなる発展に導いてくれるであろうことを予感させます。

ゼオライト学会の特徴の一つは,ゼオライトとその類縁物質の幅広い領域で言語(用語)や文化(考える視点)の異なる会員が,ゼオライトをキーワードにして集うユニークな集団である点であります。この特長を生かして,学会を単なる情報交換の場,情報発信の基地から一歩進めて,学際領域の研究を強力に推進できる拠点として展開してみたいかがでしょう。ベンチャービジネスの発祥地シリコンバレーでは「何もやらないより,やって失敗した方がよい」と大層元気がよいようです。

21世紀を迎えたといっても急に何が変わるものではなく,あたりまえの小さな一歩を進めることが大事ですが,一つの節目ではあり,これを機に気持ちを新たにこれまで活動の振り返って,継続すべき事業は一層充実させるとともに,見直すべきは見直して,会員の皆様の期待にそえるような学会運営をしていきたいと存じております。また,つぎのZMPCは学会創立20周年にあたる2003年に札幌で開催することが決まりました。今年度から企画立案を開始したいと思います。これらの事業に関して会員の皆様からの率直なご意見と積極的なご提案を期待しております。

最後になりましたが,21世紀における学会発展の足固めに繋がるような活発な活動,会員相互の交流と相互啓発の益々の進展,そして会員諸兄のさらに大きな飛躍を祈念致しております。

《 解 説 》

固体酸としてのゼオライト

— 徒然なるままに —

小野嘉夫

大学評価・学位授与機構

ゼオライトは多くの工業プロセスにおいて、触媒として利用されている。その大半は、ゼオライトの固体酸性に基づくものである。したがって、ゼオライトの固体酸性については多くの知見が蓄積されている。しかし、いまだに「謎」とされる部分もある。本稿は、ゼオライトの固体酸性についてのいくつかのトピックスを取り上げ、「分かっていること」と「まだ分かっていないこと」との境界を探ろうとしたものである。とくに、酸強度の測定法、固体酸と均一系の酸との相違、プロトンの運動、カルベニウムイオンの性質、反応場の効果などを取り上げた。

1. はじめに

合成ゼオライトの酸触媒としての作用がはじめて報告されたのは、1960年である。ゼオライト触媒は瞬く間にクラッキング触媒としてのシリカ・アルミナを駆逐した。また、ZSM-5に続く多くの新規ゼオライトが発見され、多くの分野で用いられている。ゼオライトにおける固体酸の発現機構や触媒作用に対する考え方も、新規ゼオライトの発見や新反応の登場とともに、深化してきた。最近の計算機化学の発展は、実験では直接得られない貴重な情報を提供しつつある。

ゼオライトの酸性質がAl-OH-Siといういわゆる架橋OH基によることは異論のないところである。この意味で、ゼオライトの「酸点」の発現機構はよく分かっている。しかし、触媒活性や選択性からみる酸性質の多様性は、OH基あるいは酸性プロトンの作用を理解することが、尋常ではないことを示している。

本稿では、固体酸としてのゼオライトについての想いと疑問を、順不同で「徒然なるままに」述べてみたいと思う。

2. 解けない疑問—高活性の理由

ゼオライトの登場当時、まず、驚かされたのは、その活性の高さである。1969年のHansfordとWardの論文によれば、FAU型のゼオライトは、*n*-ヘキサンの分解に対し、シリカ・アルミナの10⁵倍以上の活性を示す¹⁾。1970年代後半に登場したZSM-5の活性はさらに高く、FAU型の10倍以上である²⁾。しかし、シリカ・アルミナとZSM-5との間にOH基の数に大きな差はない。FAUとZSM-5では、ZSM-5の方がOH基の数は少ない。一見構造的に同じであるOH基がみせるこの大きな差はどこからくるのか。HansfordとWardの論文をみたときの疑問は、30年以上たった今も消えていない。OH基の性質にどのような違いがあるのだろうか。

3. 酸の強さとは何か

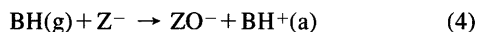
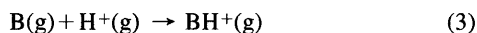
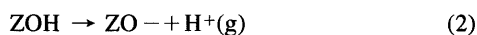
3.1 OH基と塩基分子との相互作用

OH基への塩基分子Bの吸着は、次式のように表すことができる。



ここで、ZOHはゼオライトのOH基、ZO⁻はプロトンを失ったゼオライト表面、BH⁺(a)は吸着状態にある塩基分子BH⁺を表す。

この式は下記のように分解して考えることができる。



式(2)は、OH基を解離してH⁺を無限遠まで遠ざける過程であり、そのエンタルピー変化は脱プロトンエネルギー (deprotonation energy) である。塩基分子の種類によらず、ゼオライト自体の構造と組成にのみ依存する。式(3)は、塩基分子Bへのプロトン付加を表す。当然のことながら、ゼオライトの性質とは無関係である。式(4)はプロトン化された塩基分子BH⁺の吸着を表しており、そのエネルギーは塩基分子Bとゼオライトの双方に依存する。

3.2 酸性質の測定法

(a) 赤外吸収スペクトル

OH基の伸縮振動の波数が、酸強度の尺度となるという議論は早くからなされている。OH基の伸縮振動の波数とゼオライトのSi/Al比との関係はスムーズな曲線を与える。また、最近では、¹H MAS NMRのケミカルシフトとの間に直線関係が成立するとの議論もある。しかし、構造が異なるゼオライトの間では、これらの関係は必ずしも正しくない。

極めて単純なモデルを想定すれば、OH基の伸縮振動は解離のエネルギーと関係があることはうなずける。だが、例えば、式(1)に立ち返ると、両辺のうちただ一つの化学種ZOHについて議論しているにすぎない。仮にゼオライトの構造や組成がOH基の性質に反映されているとしても、塩基の吸着に伴うゼオライト側の変化が全く考慮されていない。最近の理論計算によれば、ZOHの状態とZO⁻の状態では、O-Al、O-Si間の距離、Al-O-Si角度が変化することが知られている^{3,4)}。こうした構造緩和にともなうエネルギー変化がOH基の解離の容易さに対する効果は、ゼオライトの構造によって大きく変化するものと思われる。また、このことが、構造による酸性質の違いの主原因であるとも考えられる。したがって、OH基の波数やNMRのケミカルシフトは、構造の異なるゼオライト間の酸強度比較には、適していないことは明らかである。また、OH基と比較的弱い相互作用しかもたない分子 (N₂, CO など) のOH基のシフトをみる方法も同様の欠点をもっているのではないと思われる。

(b) 理論計算による脱プロトン化エネルギー

多くの理論計算では、脱プロトン化エネルギーが酸強度の尺度として扱われている。計算の精度は、使われている計算手法、モデルによって異なるが、この値は、式(2)に相当するものであり、解離にともなう構造緩和も考慮して計算されている。この点では、計算精度の話だけを別にすれば、赤外の波数よりも原理的に優れているといえよう。計算されている脱プロトンエネルギーの値は約1200～1300 kJ mol⁻¹である。しかし、実際の反応や吸着の活性化エネルギーはこの値よりはるかに小さく、吸着質や反応物との相互作用を抜きにしては、実際の化学過程を議論するには限界があることを示唆している。実際の反応や吸着では、脱プロトン化に関連する多くの因子の効果は、式(3)の過程によってかなり相殺されるものと考えなければならない。酸強度を脱プロトン化エネルギーで扱うことの利点は反応 (吸着) 分子の効果を考えなくてよいことであり、そのことが同時に大きな欠点ともなっている。

(c) 吸着熱測定と昇温脱離法

これらの方法は、式(1)全体の過程の熱変化を測定しているという点で前二者にくらべて、原理的に優れている。問題は吸着質の選択にある。吸着質Bの個性が強くと出すぎると、ゼオライト本来の特性の影響が分りにくくなってしまふ。吸着質としては、測定の容易さからアンモニアが使われることが多い。アンモニアではNH₃→NH₄⁺の過程が完全に進行し、生成したNH₄⁺は表面酸素イオンと二つあるいは三つの水素結合をつくる^{5,6)}。こうした点はNH₃という吸着質に特異的であるといえる。また、触媒反応 (あるいは吸着) を考える時、アンモニアのような強塩基性分子の熱測定結果が、炭化水素などの弱塩基性分子との相互作用にどこまで適用できるのかといった問題がある。遷移状態 (吸着状態) で、H⁺の反応分子への移動がNH₃の場合ほど完全には進行していない可能性が高いからである。

4. 原理に戻ろうーHammettの酸度関数

有機化学の研究者と固体触媒の研究者との間でまず話が通じないのが、「酸強度」の問題である。固体触媒育ちの人のなかには、酸強度とくにH₀関数の概念が均一系からの借り物である点を理解していない人がいるのは残念なことである。これでは、「井

の中の蛙」である。しかも、定義を大幅に改変しているのだから、話は通じないのである。少し復習しておきたい。

ある溶液に塩基Bを加えると、塩基は BH^+ に変化する。このとき、Hammettの酸度関数は次式で定義される。

$$H_o = pK_a + \log ([B]/[BH^+]) \quad (5)$$

ここで、 $pK_a = -\log K_{BH^+}$ であり、 K_{BH^+} は酸 BH^+ の酸解離定数である。

ある溶液の H_o の値は、指示薬Bが BH^+ にかわることによる、変色の程度により決定する。大事なことは、 H_o 関数は「溶液がBを BH^+ に変える」能力をいうのである。96 % H_2SO_4 の H_o 関数は-9.88, 98 % 硫酸の H_o 関数は-10.27である。これらの値は H_2SO_4 という分子の性質を表しているわけではない。あくまでも、96 % H_2SO_4 , 98 % H_2SO_4 という溶液の性質なのである。

一方、固体酸の分野では、酸量と酸強度を区別して考える（のが一般的である）。ゼオライトのブレンステッド酸でいえば、酸量はOH基の（種類と）数であり、それぞれのOH基が固有の酸強度をもつと考えるのである。均一系では95 % H_2SO_4 にはどういふプロトンがあり、それが100 % H_2SO_4 とどちらが多いかなどという数の概念はない。話が通じなくなる所以である。

固体触媒では、式(5)を念頭におき、指示薬（吸着分子）の pK_a 値を基準に酸強度を定めているのがふつうである。筆者はここで、 H_o 関数の概念を借用した先人にクレームをつけようというのではない。ただ、この考え方を借用するときには、本来の考え方を知っていなければいけないということである。また、定義から考えると、 H_o 関数をルイス酸に対しては適用しても無意味なことも明らかだ。

実際に酸強度を指示薬法で測定するかどうかは別として、均一系酸触媒と固体酸触媒との間の概念上の最も大きい相違点は、後者では、*a priori*に酸強度と酸量を分けて考えることである。このことは、ゼオライトの酸性質を個々の「酸点」の性質に帰し、「酸点」は固定されており、互いに独立で干渉であることを意味する。多くの場合、それで問題なからう。しかし、時には、大前提を疑ってかかる必要があるのではないか。

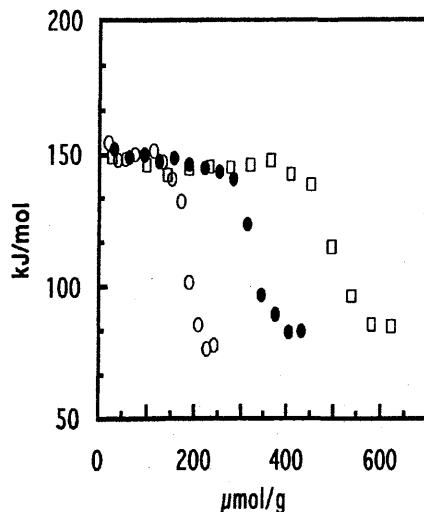


図1 3種のSi/Alの異なるH-ZSM-5に対する NH_3 の吸着熱⁷⁾

5. 酸点は独立か

5.1 熱測定からみる。

酸点が互いに独立である証拠の一つは、熱測定や昇温脱離で測られる吸着熱がある。図1は、Gorteらにより測定されたZSM-5への NH_3 の吸着熱である⁷⁾。吸着熱の値は、アンモニアの吸着量によって変化せず、OH基の強さが均一であり、しかも NH_3 の吸着によって影響されないことを示している。また、吸着熱の値は、Si/Al比を変えても変わらない。ピリジンの吸着熱測定の結果も同様である。丹羽らは、モルデナイトからの NH_3 の脱離の活性化エネルギー E_d がOH基の数 $([Al]-[Na])$ によって変化しないと結論している⁸⁾。このことも、 E_d の値がSi/Alによって、また、残存する Na^+ の量によって変わらないことを示している。

5.2 触媒反応からみる

酸点が均一で、その一つ一つが独立に作用するならば、触媒反応の速度は酸点の数に比例するはずである。もちろん、拡散過程が絡んでくる場合は別の話だが。

ZSM-5の*n*-ヘキサシクロ化炭素活性がゼオライトのAl濃度に比例するという結果が報告され、高シリカゼオライトの特徴として盛んに喧伝された。しかし、これに反する事例も数多く報告されている。顕著な例は、交換カチオンの影響である。

Hallらは、各種高シリカゼオライトによるネオペ

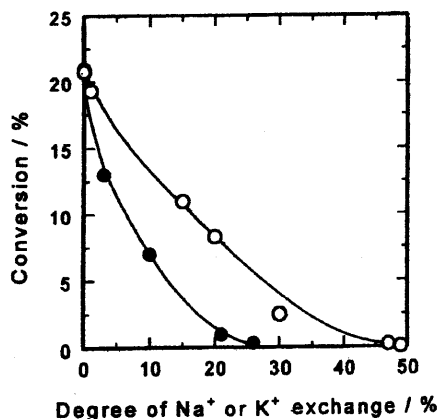


図2 H-ZSM-5の*n*-ヘキサンクラッキング活性に及ぼすNa⁺量 (○) およびK⁺量 (●) の影響 (623 K)¹²⁾

ンタンの分解活性がNH₃の吸着量とともに著しく低下することを報告している^{9,10)}。モルデナイトでは、Al量の10%量のNH₃を前吸着させると完全に失活する。また、RibeiroらはZSM-20の*n*-ヘプタンクラッキング活性がNa⁺イオンとともに低下することを報告している¹¹⁾。筆者らもZSM-5による*n*-ヘキサンのクラッキング活性がNa⁺あるいはK⁺の量によって図2のように変化することを報告している¹²⁾。H-ZSM-5のH⁺のうちの25%をK⁺に交換しただけで活性はほぼ零となる。残っている75%のH⁺は全く活性を示さないことになる。各プロトンが独立ならば、75%の活性は残っていなければならないのである。実はこの現象は、ここに挙げた例以外にも古くから知られており、FCC触媒や異性化触媒からはNa⁺イオンを徹底的に除去するのが通例である¹³⁾。たった1%程度のNa⁺イオンを抜かなくても、99%の活性があれば十分ではないか、というふうにはいえないのである。

先に述べたように、吸着熱等の値はNa⁺に関係していないように見える。動的現象である触媒活性と静的現象である塩基の吸着のどこに差があるのだろうか。未解決の問題である。

6. 同形置換

熱測定の結果と理論計算、触媒反応の結果が乖離している例は他にもある。図3にみるように、Fe, Gaを同形置換したZSM-5のNH₃の吸着熱は通常のAlを含むZSM-5と大差がない¹⁴⁾。ピリジンの吸着熱

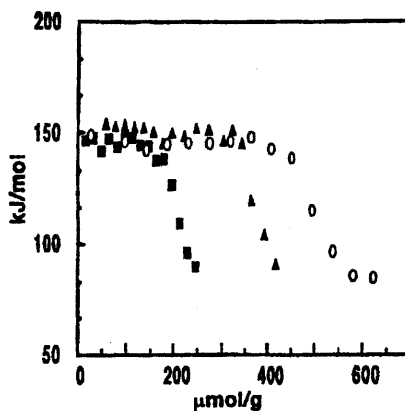


図3 Al, Ga, Feで同形置換したMFI型ゼオライトへのNH₃の吸着熱¹⁴⁾: H-[Fe]-ZSM-5(■), H-[Ga]-ZSM-5(▲), H-ZSM-5(○)

の結果も同様である¹⁴⁾。丹羽のグループによる、NH₃の昇温脱離による脱離の活性化エネルギーは、[Ga]-ZSM-5と[Al]-ZSM-5の間に差がなく、[Fe]-ZSM-5はむしろ[Al]-ZSM-5よりも高い値を与える^{15,16)}。しかし、理論計算^{17,18)}や触媒反応¹⁴⁾の結果はそうはなっていない。[Fe]-ZSM-5の活性は[Al]-ZSM-5に比較して極めて低いのが通例観測されているところであり、反応の選択性にも両者の間には大きな違いがある^{14,19)}。

OH基の伸縮振動の波数にも大きな違いがある²⁰⁾。アンモニアやピリジンの吸着、脱離の熱測定は、なぜか、同形置換の効果を感知していないようなのである。

7. プロトンは動くのか (その1)

ゼオライト中の金属カチオンがイオン交換されることは周知の事実である。このことは、イオンが動きやすいことを意味している。実際、水を吸着したゼオライト中のNa⁺イオンを²³Na NMRで観測すると、水溶液中のように鋭いピークを与える。Cu²⁺のESRも同様である。これらのイオンの動きは脱水すると止まってしまう。OH基のプロトンも同様と考えてよいであろう。水和反応や脱水反応のように、反応中に水が存在する時、H⁺は「酸点」に固定されているのだろうか。いいかえると、「H⁺の活量」を決めているのは「酸点」だけであろうか、それとも、ゼオライト細孔中の水溶液という反応場の問題とし

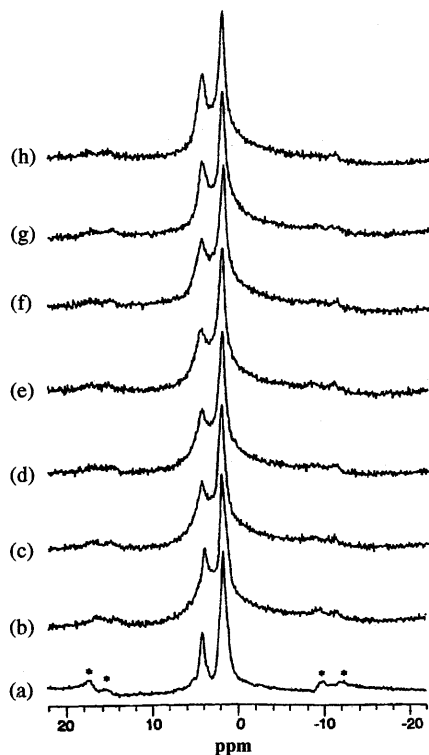


図4 H-ZSM-5の ^1H MAS NMRの温度変化²⁶⁾。(a) 298 K, (b) 333 K, (c) 353 K, (d) 373 K, (e) 393 K, (f) 423 K, (g) 453 K, (h) 473 K

て捉えるべきなのだろうか。吸着している物質が水でなくても同様なことは起こるかもしれない。

反応速度が H^+ の数に比例しない例は、イオン交換樹脂の反応で知られている²¹⁻²³⁾。すなわち、イオン交換樹脂によるアルコールの脱水反応などでは、反応速度はスルホ基濃度の4～6次の依存性を示す。ごく一部の H^+ を Na^+ などで置換すると、活性は著しく減少する。この現象もゼオライトの場合とよく似ているではないか。

8. プロトンは動くのか (その2)

Y型ゼオライトのOH基の伸縮振動の強度が高温になるほど、弱くなることはよく知られていた²⁴⁾。最近、堂免らのグループもモルデナイトやZSM-5で同様の現象が起こることを確認している²⁵⁾。強度の現象はOH基の解離によるとして、強度の温度依存性からZSM-5の場合、OH基の解離エネルギー24 kJ mol^{-1} と評価している²⁵⁾。それにしても、 H^+ は

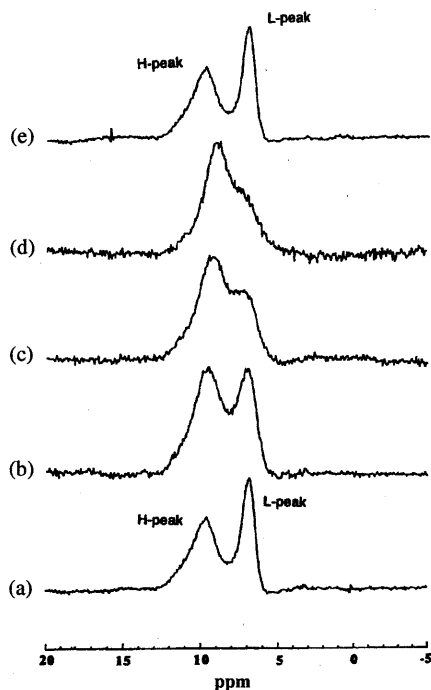
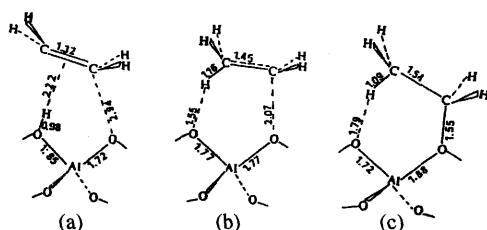


図5 部分還元された $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の ^1H MAS NMRの温度変化²⁷⁾。(a) 298 K, (b) 333 K, (c) 353 K (d) 373 K, (e) 373 Kで測定後298 Kで再測定

どこにいったのか？

ZSM-5やモルデナイトのOH基のプロトンを ^1H MAS NMRの測定温度を上げていくと、その線幅はいったん広がってふたたび狭くなる²⁶⁾ (図4)。この現象は、プロトンが酸素イオン上をホッピングしていることを示している。この活性化エネルギーは17～20 kJ mol^{-1} である。この値は、多くの触媒反応の活性化エネルギーにくらべて、大きなものではないことは注目しておく必要がある。一方、測定温度範囲では SiOH や B-OH-Si などのプロトンは線幅の変化は観測されない。

ゼオライトではないが、プロトンが表面を移動すると思われる例が他にもある。ヘテロポリ酸の銀塩 ($\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) の Ag^+ を水素で一部還元すると、室温では、6.4 ppmと9.3 ppmに2種類のプロトンが ^1H MAS NMRで観測される。測定温度をあげていくと、二つのピークは広がりながら、接近していく (図5)²⁷⁾。この事実は、2種類のプロトン間に交換が起こっていることを示している。線幅の変化は6.3 ppmの方が大きく、このプロトンが移動するこ

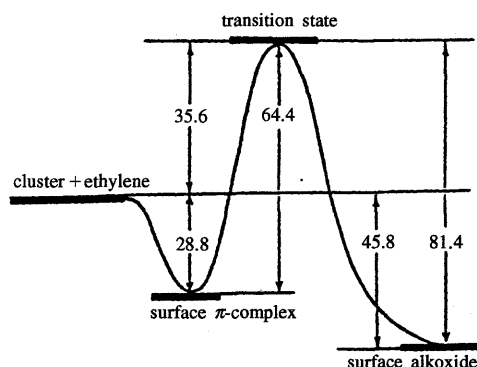
図6 ゼオライトとエチレンの相互作用²⁹⁾

とにより、交換が起こるものと推定される。また、このプロトンは気相水素の圧により、可逆的にその量が変化する。気相水素とも交換が起きていることを示している。また、このプロトンは、9.3 ppm に比べて、高い触媒活性を示す。

もちろん、NMR 時間のスケールでのプロトンの移動が反応に直接結びつくかどうかはまた別の話ではある。

9. カルベニウムイオンの構造

炭化水素の反応の中間体は、多くの場合、カルベニウムイオンとされている。しかし、反応の選択性がゼオライトの種類によることはよくあることである。例えば、1-ブテンの反応で2-ブテンだけを得られる場合と2-ブテンの他にイソブテンが得られる場合とがある。1-ブテンにH⁺が付加して生成するカルボカチオンの性質が触媒の性質を反映していることを示している。Kazansky はエチレンの吸着状態を計算している^{28,29)}。図6(a), (b), (c)は、それぞれ、表面OH基とエチレン分子との π -複合体、吸着の遷移状態および最も安定な状態である表面エトキシ基である。図7には三つの状態間のエネルギーダイアグラムをあわせて示した。(a)の状態では、エチレン分子の形状にあまり大きな変化はない。しかし、ゼオライト側には変化があり、Al-O結合が短くなる。吸着熱は28.8 kJ mol⁻¹である。最も安定なのはエトキシ基であり、吸着熱は45.8 kJ mol⁻¹である。この状態でのエチル基の電荷は+0.384 eであり、安定形はイオン結合的ではなく、共有結合的であることを示している。(b)の状態はエトキシ基生成の遷移状態と考えられる。この状態は原系よりも64.4 kJ mol⁻¹エネルギーの高い状態にある。エチル基はほぼ完成しているが、C原子、H原子を通じて表面の二つのOイオンと直接相互作用をもっている。電荷は0.56

図7 ゼオライトのエチレンの相互作用にともなうエネルギー変化²⁹⁾

eである。C₂H₅⁺として脱離するには627 kJ mol⁻¹のエネルギーを要するので、フリーなエチルカチオンが生成することはない。このことは、フリーなカルベニウムイオンが実際に生成することはない、(b)の状態反応が反応の遷移状態であることを示唆している。ただし、この状態は均一系のカルベニウムイオンのもつ性格をある程度保持していることも事実である。同時に、ゼオライト骨格の二つの酸素イオンと強い相互作用をもっており、その反応性がゼオライトの構造や組成の影響を強く受けることを示している。

アルカンのクラッキングの中間体であるカルボニウムイオンについても、カルベニウムイオンと同様に、表面酸素イオンとの相互作用が大きいことが示唆されている。カルベニウムイオンやカルボニウムイオンのエネルギー状態は反応を考える上で重要であるが、OH基の性質と中間体(遷移状態)イオンの安定性を直接結びつける試みは未だなされていないように思われる。

10. おわりに

固体酸とその強度に関する「よしなしごと」を脈絡もなく綴ってきた。何をもって、固体酸の強度と考えるのか。厳密には、定義が違うのである。アンモニアの吸着熱と脱プロトン化エネルギーとでは、見ているものが違う。方法によって、細かい序列が変わってくるのは当然である。大事なことは、一つの方法で決定した序列が正しいとして、他の方法での結果を切って捨てないことである。なぜ、結果が

違っているのかについて、謙虚に考えてみることも、将来の更なる発展をもたらすことになる。触媒化学の立場からいえば、酸強度の結果は正しいが、反応の実験結果がおかしい（もちろん、そういう場合もある）というふうな突き放した議論は全く不毛である。二つの結果が乖離してくる理由を理論的にもじっくりと吟味してみる必要がある。固体酸では、「酸点の数と酸強度」が絶対であるという「信仰」を捨ててみることも必要かもしれない。理論計算や吸着熱測定では、考慮（測定）されていなかった重要な因子がまだあるはずである。これまでに提唱されてきた各種の反応場の効果、静電場効果³⁰⁾、Field gradient³¹⁾、Surface curvature³²⁾、親・疎水性などのなかに難問を解く鍵があるのかもしれない。共存する吸着分子が中間体の生成を促進したり、反応速度を増大させることも知られている^{33,34)}。

とくに、官能基を有する化合物の反応のように、強い酸点や塩基点を要しない反応では、酸強度、塩基強度以外の「反応場」の効果が主役となっていることが多いものと考えられる。多くの反応がNa-Y上で進行する。こうした反応をあえて、酸点の数や酸強度で理解しようとするのは、本来無理なことなのであろう。

文 献

- 1) R. C. Hansford and J. W. Ward, *J. Catal.*, **13**, 316 (1969).
- 2) I. Wang, T.-J. Chen, and T.-C. Tsai, *J. Catal.*, **60**, 140 (1979).
- 3) J. O'Malley and J. Dwyer, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3005 (1988).
- 4) G. J. Kramer, N. P. Farragher, H. van Beest, and R. A. van Santen, *Phys. Rev.*, **B43**, 5068 (1995).
- 5) E. H. Teunissen, A. P. J. Jansen, and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1873 (1995).
- 6) A. Kyrlidis, S. J. Cook, A. K. Chakraborty, A. T. Bell, and D. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1505 (1995).
- 7) D. J. Parrillo, C. Lee, and R. J. Gorte, *Appl. Catal.*, **A110**, 67 (1994).
- 8) M. Niwa and N. Katada, *Catal. Surv. Jpn.*, **1**, 215 (1997).
- 9) W. K. Hall, J. Engelhardt, and G. A. Still, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 1253 (1989).
- 10) E. A. Lombardo, E. A. Still, and W. K. Hall, *J. Catal.*, **119**, 426 (1989).
- 11) F. R. Ribeiro, F. Avarez, F. Henriques, F. Lomos, and J. M. Ribeiro, *J. Mol. Catal.*, **30**, 288 (1973).
- 12) T. Baba, Y. Inoue, and Y. Ono, *J. Catal.*, **159**, 230 (1996).
- 13) H. W. Kouwenhoven and Bas de Kroes, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 497 (1991).
- 14) D. J. Parrillo, C. Lee, R. J. Gorte, D. White, and W. E. Farneth, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8745 (1995).
- 15) T. Miyamoto, N. Katada, J.-H. Kim, and M. Niwa, *J. Phys. Chem.*, **B102**, 6738 (1998).
- 16) N. Katada, T. Miyamoto, H. A. Begum, N. Naito, M. Niwa, A. Matsumoto, and K. Tatsumi, *J. Phys. Chem.*, **B104**, 5511 (2000).
- 17) P. J. O'Malley and J. Dwyer, *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 97 (1988).
- 18) M. S. Stave and J. B. Nicholas, *J. Phys. Chem.*, **99**, 15046 (1995).
- 19) T. Inui, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1441 (1997).
- 20) C. T. Chu and C. D. Chang, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1569 (1985).
- 21) B. C. Gates, J. S. Wisnourkas, and H. W. Heath Jr., *J. Catal.*, **24**, 320 (1972).
- 22) R. W. Wesley and B. C. Gates, *J. Catal.*, **34**, 288 (1974).
- 23) T. Uematsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3329 (1972).
- 24) J. W. Ward, *J. Catal.*, **9**, 396 (1998).
- 25) B. Lee, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, and K. Domen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2149 (1998).
- 26) T. Baba, N. Komatsu, Y. Ono, and H. Sugisawa, *J. Phys. Chem.*, **102**, 804 (1998).
- 27) T. Baba and Y. Ono, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9064 (1996).
- 28) V. B. Kazansky, *Catal. Lett.*, **8**, 317 (1991).
- 29) V. B. Kazansky, *NATO ASI Ser.*, **C444**, 335 (1993).
- 30) J. A. Rabo, C. L. Angell, and V. Schomaker, *Proc. Intern. Congr. Catal. 2nd, Paris*, 2055 (1960).
- 31) C. Miradatos and D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **114**, 121 (1988).
- 32) E. G. Derouane, J.-M. Andre, and A. A. Lucas, *J. Catal.*, **110**, 58 (1988).
- 33) K. Hatada, Y. Takeyama, and Y. Ono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 448 (1978).
- 34) J. W. Haw, T. Xu, J. B. Nicholas, and P. W. Goguen, *Nature*, **389**, 832 (1997).

Zeolites as Solid Acid

Yoshio Ono

National Institution for Academic Degrees

Zeolites are utilized as catalysts for many industrially important reactions. In most cases, the origin of the catalytic functions is determined by the acidic properties of zeolites. Therefore, a tremendous number of works has been done to elucidate the factors determining the acidic properties of zeolites. Here, the author tried to critically review the state of the art of the several topics of the acidic properties of zeolites. The subjects includes (a) strength of the zeolitic acid, (b) mobility of protons, (c) characteristics of solid acids in comparison with acids in liquid phase (d) properties of carbenium ions on zeolite surface.

Keywords: solid acid, deprotonation energy, acid strength, acidity function, carbenium ion

《 解 説 》

A Novel Method for the Preparation of a Titanium and Boron Containing Zeolitic Material with MFI Structure and its Catalytic Properties

Ulf Barsnick and Wolfgang F. Hölderich*

Department of Chemical Technology and Heterogeneous Catalysis, University of Technology,
RWTH Aachen Worringerweg 1, 52074 Aachen, Germany

A new straight forward method, for the preparation of a titanium and boron containing MFI type zeolitic material is presented. Thereby the use of sodium and HF are avoided. The obtained material was characterized by XRD, ^{11}B , ^{29}Si and $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ cross-polarization MASNMR as well as ICP-AES, FT-IR and UV-Vis spectroscopies. This (Ti, B)-MFI zeolite crystallizes rapidly and contains less unwanted extra framework titanium than a reference material synthesized via a known route. Tests with respect to the catalytic properties showed, that this (Ti, B)-MFI zeolite is active in bifunctional catalysis. Phenylacetaldehyde was obtained via the liquid phase epoxidation of styrene followed by epoxide rearrangement of the "*in-situ*" formed styreneoxide.

1. Introduction

The synthesis of intermediates and fine chemicals is already well established by use of zeolites as acidic catalysts. Since homogeneous catalysts are obsolete in many cases due to their inherent environmental problems, solid acids for heterogeneous catalysis are favorable. Among those zeolites give the advantage of shape selectivity to suppress side reactions¹⁻⁵.

One example of industrial significance is the gas-phase rearrangement of epoxides to the corresponding aldehydes and/or ketones. Many publications indicate their wide potential for industrial applications in the synthesis of *e.g.* pharmaceuticals, fragrances and for food and drug products in general as well as agrochemicals⁶⁻¹⁰.

In the rearrangement of styrene oxides to the corresponding aldehydes, for example the ZSM-5 zeolites and especially the (B)-MFI zeolite is superior to other solid acids and to the homogeneous catalysts. Because of its extremely weak acidic properties and the MFI lattice the formation of by products are efficiently suppressed. They are applicable in the gas phase as well as in the liquid phase^{2,11-13}.

Since the striking discovery of TS-1 by Taramasso *et al.*¹⁴ even liquid phase oxidation reactions using H_2O_2 are performed in the industrial scale. As a result, efforts in the research on zeolitic oxidation catalysts grew tremendously¹⁵⁻²⁰.

In addition, TS-1 is also a capable catalyst in the liquid phase rearrangement of epoxides such as styrene oxides to the corresponding aldehydes. This reaction occurs due to the Lewis-acidity of the TS-1 material. Phenylacetaldehyde was reported to be obtained in H_2O_2 yields of up to 75 % using *t*-butanol as the solvent and a five-fold excess of styrene to get highest possible H_2O_2 conversion²¹.

*To whom correspondence should be addressed:
tel: +49-241-806560; fax: +49-241-8888291;
e-mail: hoelderich@rwth-aachen.de

TS-1 as an applied catalyst for liquid phase oxidations and (B)-MFI which excels in the rearrangement of epoxides can easily be thought of being combined in one reaction step. Therefore the combination of the benefits of TS-1 and (B)-MFI in a single catalyst would be an interesting challenge.

Trong On *et al.* reported on such a material called TBS-1^{22,23} which contains both T-atoms, boron and titanium. It is synthesized via a multi step gel preparation in which TiO_2 is precipitated in the first step and brought back to solution in the next. Nevertheless the materials contain rather big amounts of extraframework titanium species. TBS-1 was reported to be active in the liquid phase oxidation of cyclohexene with H_2O_2 in ethanol as the solvent, the consecutive ring opening reaction of the cyclohexene epoxide to the diol with water and with ethanol to form ethers²⁴. Further methods for the synthesis of TBS-1^{25,26} have been reported with the goal to prevent the use of the costly template TPAOH. These methods suffer from a very low rate of crystallization. They have to be carried out in a multistep synthesis using poisonous and corrosive hydrogenfluoride.

Now we report on a new and more straight forward synthesis method for a titanium and boron containing material with MFI structure so called Ti-BMFI. This method does not use sodium and hydrogen fluoride. Also catalytic tests on the activity in the epoxidation of styrene with H_2O_2 in methanol as a solvent and the consecutive rearrangement to the desirable phenylacetaldehyde were carried out in a "one-pot" reaction.

2. Experimental

The synthesis of the (Ti, B)-MFI materials was performed via two routes once according to Trong On *et al.*²²) (Synthesis I) and the new route (Synthesis II). Both are carried out using TEOS (tetraethoxy-silicate, FLUKA) as silica source, boric acid as the boron source and TEOT (tetraethoxytitanate, Fluka) as titanium source. The template was TPAOH (tetrapropyl-ammonium hydroxide, SACHEM).

2.1 Synthesis I

Gel 1: 95 mmol TEOS was hydrolysed with 35 mmol 25 % TPAOH solution in water. Afterwards 4.75, 9.5, 2.38 mmol boric acid were added, followed by the residual 15 mmol 25 % TPAOH solution. The ethanol formed in the reaction was removed under vacuum.

Gel 2: 3.02 mmol TEOT were precipitated as TiO_2 with 1.03 mmol of water and diluted again with 16.7 mmol of 30 % hydrogenperoxide forming soluble titanium peroxo-species.

The gel 2 was added dropwise to gel 1, stirred over night and filled into a steel autoclave. The pH was 11. Hydrothermal synthesis was performed for 5 days at 175 °C under autogeneous pressure. The composition of the gel was: SiO_2 : 0.03 TiO_2 : 32 H_2O : 0.45 TPAOH: $n \text{ B}_2\text{O}_3$ with $n = (0.05, 0.1, 0.025, 0.02)$. These materials are named TBS-1.

2.2 Synthesis II

In a "one pot" preparation 68.8 mmol of TEOS (Fluka) are mixed with 2.1 mmol of TEOT (Fluka) under stirring. In an argon atmosphere 30.8 mmol of 25 % TPAOH (Sachem) were added carefully under vigorous stirring at 10 °C. Afterwards ethanol was removed by evaporation under vacuum. Under stirring 0.86, 1.72, 3.44 and 6.87 mmol of boric acid diluted in 1 mol water were added. The composition of the gel was: SiO_2 : 0.03 TiO_2 : 32 H_2O : 0.45 TPAOH: $n \text{ B}_2\text{O}_3$ with $n = (0.0125, 0.025, 0.05, 0.1)$. These materials are named Ti-BMFI

2.3 Calcination

The samples were calcined using a gentle method that leaves the boron T-atoms in the framework of the zeolite. The trigonally coordinated intra-framework boron which is formed during standard calcination in air is hydrolyzed by the water formed by the pyrolysis of the template. In order to protect the boron sites in the framework, the boron is kept tetrahedrally coordinated until the template is burned off completely. This is done by a sequence of ion exchanges followed by calcinations in the adequate atmospheres. The technique was described

Table 1 Chemical Composition and Crystallinity in Percent of the Reference Substance TS-1 of the Investigated Materials.

| Sample | synth. | % cryst. | Ti/Si gel | Ti/Si as syn. | Ti/Si calcined | B/Si gel | B/Si as syn. | B/Si calcined |
|----------|--------|----------|--------------|------------------|-------------------|-------------|-----------------|------------------|
| TS-1 | II | 100 | 0.03 | 0.022 | 0.029 | 0 | 0.001 | 0 |
| (B)-MFI | II | 123 | 0 | 0 | 0 | 0.2 | 0.027 | 0.025 |
| TBS-1a1 | I | 102 | 0.03 | 0.021 | 0.028 | 0.05 | 0.018 | 0.015 |
| TBS-1a2 | I | 98 | 0.03 | 0.036 | 0.031 | 0.1 | 0.018 | 0.021 |
| TBS-1a3 | I | 95 | 0.03 | 0.035 | 0.030 | 0.2 | 0.028 | 0.024 |
| Ti-BMFI1 | II | 100 | 0.03 | 0.032 | 0.039 | 0.1 | 0.015 | 0.015 |
| Ti-BMFI2 | II | 95 | 0.03 | 0.033 | 0.036 | 0.2 | 0.020 | 0.018 |
| Ti-BMFI3 | II | 97 | 0.03 | 0.037 | 0.041 | 0.05 | 0.011 | 0.012 |
| Ti-BMFI4 | II | 96 | 0.03 | 0.031 | 0.028 | 0.025 | 0.008 | 0.01 |
| Ti-BMFI5 | II | | 0.03 | 0.033 | | 0.2 | 0.025 | |

by de Ruiter *et al.*^{27,28)}.

2.4 Characterization

XRD measurements were done on a Siemens D5000 diffractometer using Cu K α radiation. Crystallinity was determined via the measurement of the intensity of the d₅₀₁ reflection. Chemical analysis of the zeolitic materials was obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using a ICP-AES Spectro Flame D. The thermal analysis were carried out using a Netzsch STA409. All shown DTG-plots were smoothed. The presented FT-IR spectra were recorded on a Nicolet 510P spectrometer using KBr wavers with 1 wt.% of sample.

Diffuse reflection UV-Vis spectra were obtained using a Perkin Elmer Lambda 7 Spectrometer. MASNMR spectroscopy was carried out with a Bruker Avance 500 Spectrometer in a 7 mm ZrO₂ rotor. For ²⁹Si and ¹H \rightarrow ²⁹Si CP-MASNMR tetramethylsilane was used as a standard whereas the contact time for the cross-polarization experiment was 5 ms. ¹¹B-MASNMR spectra were standardized to BF₃ · ET₂O. A spin echo pulse program was applied to suppress the background signal caused by the boronnitride in the probehead.

2.5 Test reactions

Test reactions were performed in round bottom flasks under refluxing conditions and stirring. The sample was dried over molecular sieve 5 Å and analyzed using gas chromatography (GC). GC was carried out using a CS FS-SE-54 60 m column in a

Carlo Erba C1200 chromatograph. The temperature program used was 50 °C, 6 min. isotherm, 5 °C per minute to 270 °C.

3. Results and Discussion

3.1 XRD and Chemical Analysis

Powder diffraction measurements revealed MFI structures of the samples prepared according to the method of Trong On (synthesis I) and according to the new method (synthesis II). No other phases such as anatase, rutile or brookite have been detected. Table 1 gives a summary on the crystallinity and chemical composition of the synthesized samples. The crystallinity is given in percent of the chosen reference sample TS-1. In case of all samples no significant changes in the crystallinity were observed.

The chemical analysis using ICP-AES revealed differences between the incorporation of boron and titanium species into the as-synthesized materials. As seen in Table 1, the titanium to silicon ratio in the synthesis gel was found to be slightly increased by approx. 10 % in the synthesized materials. This can be explained with the higher reactivity of the titanium species compared to the silicon species as well in the aspect of hydrolysis of the TEOS and TEOT as in the consecutive polycondensation. The boron to silicon ratio in the solid materials was found to be ten times less than in the synthesis gel. This is due to the good solubility of boric acid in the mother liquor.

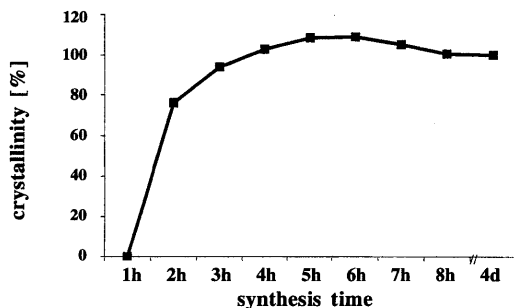


Fig.1 Crystallization of Ti-BMFI-5 (see Table 1).

After calcination via the method described by de Ruiter *et al.*²⁷⁾, the boron to silicon and titanium to silicon ratios did not change evidently.

3.2 Speed of Crystallization

The crystallization of TBS-1 was described to be complete after a minimum of 2 days²³⁾. Earlier investigations with synthesis times of 8 or even 14 days did not yield better crystallinity²⁶⁾. In the example of the synthesis of Ti-BMFI-5 according to the new method, to our surprise the sample showed already 80 % crystallinity compared to the TS-1 reference after a duration of 2 hours (see Table 1). 100 % crystallinity was achieved after 4 hours as shown in Fig.1. The plot shows a maximum of 109 % after 6 h synthesis time. This could be due to a larger amount of very small crystallites compared to the samples obtained after 4 days. No differences in the crystallinity could be observed in the batches carried out in the time frame of 8 hours and 4 days.

3.3 Thermal Analysis

To determine the nature of the organic templates in the as-synthesized materials DTG was carried out. As shown in Fig.2, the template decomposes at two different temperatures of 380 °C and 440 °C. Park *et al.*²⁹⁾ explained the existence of two decomposition temperatures with the existence of two species of TPA⁺ cations. One species is the TPA⁺OH⁻ ion pair which decomposes at lower temperatures, the other one is a charge balancing TPA⁺ ion attached to the isomorphously substituted atom in the zeolite framework. The latter decomposes at higher

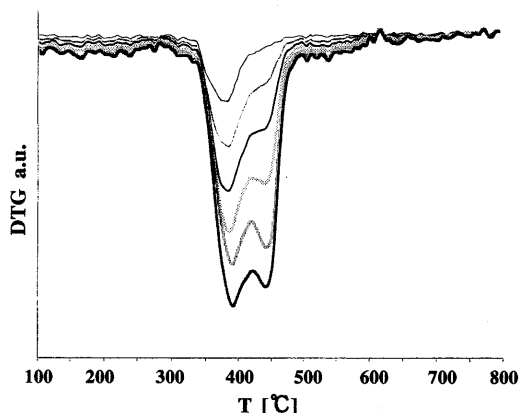


Fig.2 DTG of (Ti, B) MFI Materials with from Top to Bottom Increasing Boron Content. Materials (top to bottom): TS-1, Ti-BMFI-4, Ti-BMFI-3, Ti-BMFI-1, Ti-BMFI-2, B-(MFI).

temperatures.

In the case of TS-1 the major species found is the ion-pair. The upper plot in Fig.2 shows only a weak shoulder that can be related to the charge balancing TPA⁺ ions. The plot of the (B)-MFI sample (bottom) shows, that in the case of (B)-ZSM-5 the amount of charge-balancing TPA⁺ ions is almost equal to the amount of the ion-pair. The amount of the charge balancing TPA⁺ increases with increasing boron content of the samples. It seems there is no mutual effect of titanium and boron T-atoms in the framework of the zeolite on the decomposing temperature and the ratio of both species of template ions.

3.4 Infrared Spectroscopy

The coordination of boron as a T-atom in the synthesized samples can be examined by FT-IR spectroscopy. In Fig.3, two plots of the same material before and after calcination are shown which are typical for all the discussed boron containing materials. The as-synthesized sample shows a band at 910 cm⁻¹ which is attributed to a framework Si-O-B vibration³⁰⁾. The calcined sample shows the same band and an additional broad banded absorption at 1380 cm⁻¹ which is attributed to trigonally coordinated framework boron³¹⁾. These findings are also relevant for the other synthesized samples.

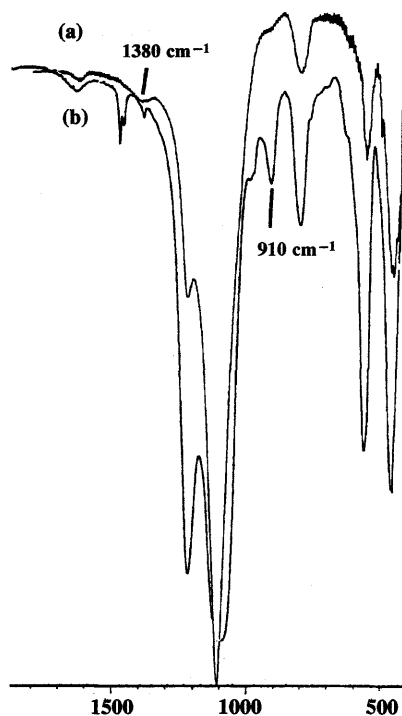


Fig.3 FT-IR Spectrum of Ti-BMFI-2 Calcined (a) and as Synthesized (b).

As synthesized TBS samples contain only tetrahedrally coordinated intra-framework boron which is partially transformed to trigonally coordinated intra-framework boron during calcination. The band at 1380 cm^{-1} is only obtained with TBS samples that were calcined, following the method of de Ruiter *et al.*. Otherwise the trigonally coordinated boron is readily hydrolyzed out of the framework by the water formed during calcination²⁸.

3.5 DR-UV Spectroscopy

Diffuse reflectance ultraviolet spectroscopy (DR-UV) was used to probe the existence of framework and non-framework titanium. As an example two materials with the same B/Si ratio namely TBS-1a2 and Ti-BMFI-1 were compared (Fig.4). They were calculated using the Kubelka-Munk function to perform a semi-quantitative analysis³². The band at 47000 cm^{-1} has been assigned to isolated tetrahedrally coordinated framework titanium species³³. The broad banded absorption

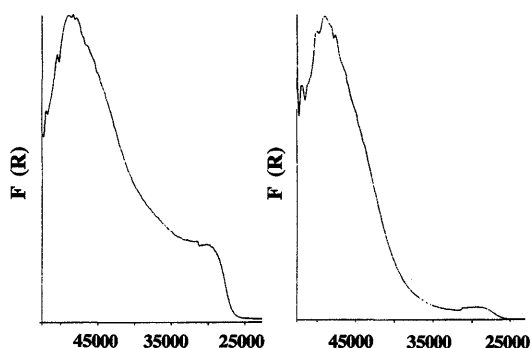


Fig.4 UV-Vis Spectra of Samples TBS-1a2 and Ti-BMFI-1.

between 40000 cm^{-1} and 27000 cm^{-1} has been attributed to anatase³³. The shown spectrum of the sample TBS1-a1, is typical for materials prepared via the route of Trong On *et al.*²². They contain a rather high amount of extraframework titanium as anatase. In comparison to that, the spectra of the Ti-BMFI samples *e.g.* the spectrum of Ti-BMFI-1 (Fig.4) show only a weak shoulder between 40000 cm^{-1} and 27000 cm^{-1} because they contain much less anatase. The same result is found with all synthesized samples. The new materials (Ti-BMFI) contain much less extraframework titanium species than the materials with the same B/Si ratio synthesized according to Trong On *et al.* (synthesis I)²².

3.6 ^{11}B , ^{29}Si and $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ Cross-Polarization MASNMR

Fig.5 displays the ^{11}B -MASNMR spectra of Ti-BMFI-2 before and after calcination. The well known signal at -4.1 ppm in the spectrum of as-synthesized Ti-BMFI2 is attributed to tetrahedrally coordinated boron as a T-atom in a MFI-type zeolite ($\text{B}(\text{OSi})_4$)³⁴⁻³⁶. This supports the findings presented in the section on FT-IR, that boron is incorporated into the framework.

As expected after calcination the signal of the tetrahedrally coordinated boron was found to be shifted to -4.7 ppm and a doublet signal at 6.4 and -0.4 occurred which is attributed to trigonally coordinated boron in the zeolite framework ($\text{B}(\text{OSi})_3$)³⁴. This shows, as already stated in the FT-

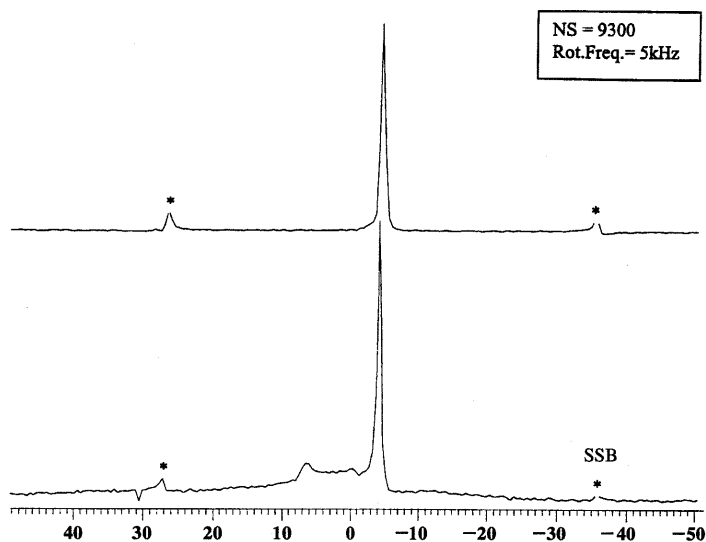


Fig.5 ^{11}B -MASNMR of Ti-BMFI-2; Top: as Synthesized, Below: Calcined.

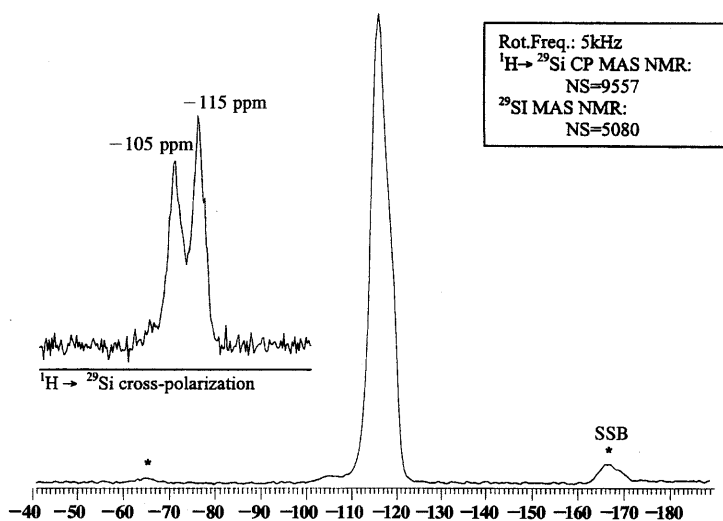


Fig.6 ^{29}Si -MASNMR and $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CP-MASNMR of Ti-BMFI-2.

IR section, that the trigonally coordinated boron was not hydrolyzed and thus not removed from the structure. These results can be generalized for all synthesized, boron containing materials.

^{29}Si -MASNMR of Ti-BMFI2 is shown in Fig.6 revealed a strong signal at -115.8 ppm and a very weak one at -105.7 . The first is attributed to Q^4 silicon ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) in a MFI-type zeolite and the latter

one to Q^3 silicon. By $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ cross-polarization technique, the weak signal at -105.7 is assigned to silanol with extremely weak acidic terminal OH groups attached ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$)³⁷. The cross-polarization technique enhances selectively the signals of silicon atoms which are coupled with protons of hydroxyl groups by dipolar ^1H - ^{29}Si interaction. Again no significant difference between all synthesized materials

was found.

The examined materials do not contain perceivable amounts of lattice faults, since only very low amounts of Q^3 silicon were found in the spectra and no Q^2 silicon.

3.7 Catalytic Test

The materials were tested for their ability to epoxidize styrene to styrene oxide and to rearrange the *in-situ* formed epoxide to phenylacetaldehyde by means of bifunctional catalysis.

Conditions in our experiment were chosen to be close to stoichiometric for the epoxidation. Nevertheless with a slight excess of styrene was used that H_2O_2 does not limit the reaction. Residual H_2O_2 was detected after every test reaction. Methanol was used as a solvent to explore the nucleophilic ring opening reaction of the epoxide to the ethers which occurs parallel to the rearrangement to the aldehyde.

The results of the catalytic tests are shown in Table 2. The TBS-1a materials turned out to be poorly active in the conversion of styrene, so that the yield of phenylacetaldehyde was never found to be higher than 3 % and the yield on dimethoxyphenylethanol (DMPE) formed by the addition of methanol to the epoxide was not higher than 5 %. This can be explained with the high amount of anatase found in these samples by DR-UV because anatase is not active in epoxidation reactions with H_2O_2 ³⁸⁾.

The Ti-BMFI materials showed a higher conversion of styrene of approximately 50 % in average. The selectivities to phenylacetaldehyde were very poor with Ti-BMFI-1. However the highest selectivity of 18 % to phenylacetaldehyde was obtained with Ti-BMFI-4. Taking in consideration the results found with Ti-BMFI-3, a trend is obvious: small amounts of boron improve the selectivity to phenylacetaldehyde in comparison to TS-1 but higher amounts seem to be counterproductive. On the other hand the selectivities to benzaldehyde which is formed via a decarboxylation reaction in small amounts, are very low but ascending with increasing boron content of the samples.

Table 2 Reaction Data from (Ti,B)-MFI Samples and References.

| Sample | Styrene Conversion (%) | Select. Phenylacetald. (%) | Select. DMPE (%) | Select. Benzaldehyde (%) |
|----------|------------------------------|----------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| TS-1 | 83.74 | 11.22 | 19.69 | 2.99 |
| BS-1 | 32.31 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| TBS-1a1 | 33.05 | 7.41 | 11.83 | 5.31 |
| TBS-1a2 | 12.97 | 18.12 | 36.13 | 21.04 |
| Ti-BMFI1 | 56.94 | 1.08 | 13.21 | 1.87 |
| Ti-BMFI3 | 43.40 | 4.53 | 7.89 | 3.02 |
| Ti-BMFI4 | 50.26 | 17.97 | 25.91 | 5.13 |

Reaction conditions: 200 mg catalyst, 13, 4 mmol styrene, 12 mmol H_2O_2 30 %, 10 g methanol refluxing, 6 h reaction time.

Some side products are formed. Water can react with the epoxide in the same way as methanol, forming the phenylethanediol which is found only in small amounts (selectivities on styrene of approx. 1 %). It was therefore not listed in Table 2. As reported for the liquid phase rearrangement of styrene oxide over H-ZSM-5 catalysts, polymerization of the styrene occurs in all tests³⁹⁾. Suppression of the polymerization by inhibitors like hydroquinone or 4-tert-butylcatechol fails because they are quickly oxidized by H_2O_2 . Therefore no inhibitors were used. The polymers represent the strongest fraction of products. Anyhow the selectivities to the polymers were not listed in Table 2, because they were determined by gravimetric methods. Since no other products than the mentioned were detected by GC and no gaseous products were found, the mass balance could be closed with the estimation, that the polymers represent the remaining masses.

The blank test using BS-1 showed no activity in the epoxidation and rearrangement although polymerization of the styrene was observed. TS-1 was used as a reference material. Using our TS-1 as catalyst the conversion of styrene was higher than 80 % mainly due to polymerisation. 12 % selectivity to phenylacetaldehyde and 20 % selectivity to DMPE were found as well as 3 % to benzaldehyde (see Table 2).

It can be concluded that the Ti-BMFI materials give better catalytic results in comparison to the TBS-

1a materials and to the reference substance TS-1.

4. Conclusions

A new method for the synthesis of a titanium and boron containing material with MFI structure, free of sodium and HF has been found. It is more straight forward than the known methods^{22,25,26}. The synthesis gel can be prepared in a single flask by adding the titanium source (TEOT) to the silicon source (TEOS) instead of the initial precipitation of TiO₂ out of TEOT followed by the dilution of TiO₂ using H₂O₂. The crystallization is complete after the very short time of less than 8 h (Ti-BMFI5). All of the titanium was found in the solid phase and DR-UV revealed much less extra-framework titanium than in the samples prepared according to Trong On *et al.*²².

FT-IR showed the presence of tetrahedrally coordinated boron before and trigonally coordinated boron after calcination of all examined boron containing samples so that the boron is considered to be in the framework.

¹¹B-MASNMR studies confirm these considerations. Two different boron sites were detected in the calcined materials. One is determined as trigonally coordinated boron and the second as a tetrahedrally coordinated species, the both in a MFI-type zeolite framework.

²⁹Si and ¹H → ²⁹Si CP-MASNMR measurements show, that all examined materials contain low amounts of terminal non-acidic silanol groups and no detectable defect sites.

As mentioned in the introduction Neri *et al.*²¹ report on high yields of phenylacetaldehyde based on H₂O₂ using TS-1 as a bifunctional catalyst for the liquid phase epoxidation and consecutive rearrangement of the oxide as described above. Comparing the results of our work and with results obtained in reference²¹ however makes no sense as the reaction conditions are completely different. Neri *et al.* applied high excesses of the organic substrate and therefore based the yields on the more valuable hydrogen peroxide.

The new Ti-BMFI materials were found to

be active in the bifunctional catalysis of epoxidation and rearrangement of styrene and nucleophilic ring opening with methanol, respectively. Small amounts of boron give better selectivities to phenylacetaldehyde and DMPE compared to the samples that contain large amounts of boron and compared to TS-1 which is reported to be a suitable catalyst for this type of reaction²¹.

The catalytic performance of the Ti-BMFI materials was also higher compared with the TBS-1a samples due to less catalytically inactive extraframework titanium.

5. Acknowledgements

The authors like to thank SACHEM, Texas for benefits in kind and grateful for support from the state Nordrhein-Westfalen. For valuable hints and discussions credit is due to Mr. John Niederer.

References

- 1) H. van Bekkum, E. M. Flanigen, and J. C. Jansen (Editors), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Vol.58, Elsevier, Amsterdam (1991).
- 2) W. F. Hölderich and H. van Bekkum, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, H. van Bekkum, E. M. Flanigen, and J. C. Jansen (Editors), Elsevier, Amsterdam (1991) p.631.
- 3) W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A*, **194**, 487 (2000).
- 4) R. A. Sheldon and R. S. Downing, *Appl. Catal. A*, **189**, 163 (1999).
- 5) K. Tanabe and W.F. Hölderich *Appl. Catal. A*, **181**, 399 (1999).
- 6) A. Liebens, C. Mahaim, and W. F. Hölderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **108**, 587 (1997).
- 7) P. J. Kunkeler, J. C. van der Waal, J. Bremmer, B. J. Zuurdeeg, R. S. Downing, and H. van Bekkum, *Catal. Lett.*, **53**, 135 (1998).
- 8) R. A. Sheldon, J. A. Elings, S. K. Lee, H. E. B. Lempers, and R. S. Downing, *J. Mol. Catal. A*, **134**, 129 (1998).
- 9) C. Meyer, W. Laufer, and W. F. Hölderich, *Catal. Lett.*, **53**, 131 (1998).
- 10) A. Liebens, W. Laufer, and W. F. Hölderich, *Catal. Lett.*, **60**, 71 (1999).
- 11) W. F. Hölderich and N. Goetz, in *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference*, Montreal, R. van

- Ballmoos (Editor) Butterworth-Heinemann USA 309 (1993).
- 12) W. F. Hölderich, N. Götz, L. Hupfer, R. Kropp, H. Theobald, and B. Wolf, Pat. 0228675, BASF AG (Ludwigshafen, DE)(1990).
- 13) W. F. Hölderich and U. Barsnick, in *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, H.v. Bakkum and R. Sheldon (Editors), VCH Weinheim (2001) p.217.
- 14) M. Taramasso, G. Perego, and B. Notari, Pat. US 4,410,501 Snamprogetti S.p.A. (Milan, IT)(1983).
- 15) R. Millini, G. Perego, D. Berti, W. O. Parker Jr., A. Carati, and G. Belussi, *Microporous and Mesoporous Materials*, **35-36**, 387 (2000).
- 16) W. Adam, R. Kumar, T. I. Reddy, and M. Renz, *Angew. Chem.*, **108**(8), 944 (1996).
- 17) P. B. Venuto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 175 (1996).
- 18) R. S. Drago, S. C. Dias, J. M. McGilvray, and A. L. M. L. Mateus, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1508 (1998).
- 19) G. Bellussi and M. S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85**, 177 (1994).
- 20) B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 413 (1988).
- 21) C. Neri and F. Buonomo, Pat. US 4,495,371 ANIC S.p.A. (Palermo, IT)(1985).
- 22) D. Trong On, S. Kaliaguine, and L. Bonnevot, *J.Catal.*, **157**, 235 (1995).
- 23) D. Trong On, L. Le Noc, and L. Bonnevot, *J. Chem. Society, Faraday Trans.*, **92**, 1031 (1996).
- 24) M. P. Kapoor, D. Trong On, E. T. Galiott, and S. Kaliaguine, *Catal. Lett.*, **43**, 127 (1996).
- 25) M. Shibata, J. Gerard, and Z. Gabelica, *Stud. Surf. Sci. Catal*, **105**, 242 (1997).
- 26) M. Shibata and Z. Gabelica, *Microp. Mater.*, **11**, 237 (1997).
- 27) R. de Ruiter, K. Pamin, A. P. M. Kentgens, J. C. Jansen, and H. van Bekkum, *Zeolites*, **13**, 128 (1993).
- 28) R. de Ruiter, *Dissertation*, TU-Delft, The Netherlands (1992).
- 29) Y. K. Park, K. Y. Park, and S. I. Woo, *Catal. Lett.*, **26**, 169 (1994).
- 30) J. Wong, *J. Elect. Soc.*, **127**, 62 (1980).
- 31) G. Coudurier, *J. Catal.*, **108**, 1 (1987).
- 32) W. Schmidt, in *Optische Spekt.*, VCH Weinheim. (1994) p.316.
- 33) A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, and M. Padovan, in *Zeolite Chemistry and Catalysis*; P. A. Jacobs, N. I. Jaeger, L. Kubelkova, and B. Wichtelova (Editors) Elsevier Amsterdam (1991) p.251.
- 34) K. F. M. G. J. Scholle and W. S. Veeman, *Zeolites*, **5**, 118 (1985).
- 35) Z. Gabelica, J. B. Nagy, P. Bodart, and G. Debras, *Chem. Lett.*, 1059 (1984).
- 36) Z. Gabelica, G. Debras, and J. B. Nagy, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **19**, 113 (1984).
- 37) M. M. Hunger, J. Kärger, H. Pfeifer, J. Caro, B. Zibrowius, M. Bülow, and R. Mostowicz, *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, **83**, 3459 (1987).
- 38) C. B. Khouw, H. Dartt, X. Li, and M. E. Davis, *ACS Symp. Series*, **523**, 273 (1993).
- 39) K. Smith and M. Al-Shamali, in 12th International Conference on Zeolites; M. M. J. Treacey (Editor), Material Research Society, Warrendale 3 (1999) p.228.

《 解 説 》

巨大ゼオライト結晶の合成

清水 愼一

財団法人化学技術戦略推進機構研究開発事業部 分子協調材料研究体 物質工学工業技術研究所
(出向元・株式会社クボタ 基盤技術研究所 機能材料研究グループ)

ゼオライトは結晶性多孔質で、高性能な触媒として、また多岐にわたる分離分野、さらに光、磁気、電子素子の分野での応用が考えられ、非常に注目度の高い材料である。ゼオライトの細孔を上手に利用するために大きなゼオライト結晶が必要な応用分野もあるために、これまでに、良好な品質の大きな単結晶を合成するために、多大な努力が成されてきた。数々の成果を解説すると共に、著者等が開発したゼオライトの巨大結晶を合成するための新しい手法、バルク体溶解法(BMD法)に関して解説する。

1. はじめに

ゼオライトは、その結晶構造に由来する特異な性質を利用して、脱湿剤、吸着剤、イオン交換剤、固体酸触媒などといった工業用途に幅広く利用されている。また、これらの用途においては固体の比表面積を大きくした方がよいので一般にはサブ μm ～数 μm サイズの微結晶ゼオライトが用いられることが多い。天然ゼオライトや通常の合成ゼオライトのほとんどはこのサイズであるため、成形処理工程を別として、一般に微結晶のまま利用される。

しかし、最近になって、ゼオライトの規則正しい細孔構造を利用すると今までの工業用途とは全く異なった分野でゼオライトが使えるかも知れないという期待が高まりつつある¹⁻⁹⁾。一つは無欠陥ゼオライト膜としての「分子ふるい」や「固体電解質」などへの応用、あるいはまた一方においては微細孔内に金属クラスターや有機分子を閉じ込めることにより光・半導体素子など「量子材料」への応用が期待されている。これらの新しい用途を考えた場合、ゼオ

ライトはできるだけ大きなサイズの結晶(少なくとも数100 μm 、できれば1 mm以上)であることが望ましい。そこで本稿では従来型技術では合成し得なかった巨大ゼオライト結晶の育成技術について、概説を交えながら、これまでの進展と展望を解説することにする。

2. 従来の典型的なゼオライト合成法

一口にゼオライトと言っても化学組成、結晶構造上から多種多様なものがこれまでに知られており、これらをゼオライト結晶の骨組構造の型から系統的に分類しようとする試みがゼオライトの国際的な取り決め機関IZA Structure Commissionによって進められており、現在約130種の構造型(LTAやMFIなど英文字3字で綴られる記号で分類されている)がインターネット上に登録されている¹⁰⁾。

ゼオライトは最初火山岩中で「火に炙ると沸騰した水を吹き出す鉱物」として発見されたため、R. M. Barrer^{11,12)}、を始めとする先駆的な鉱物・化学者達によって水熱条件(hydrothermal condition)を利用したゼオライトの合成が行われるようになった。その多くはケイバン比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比)2～10で天然ゼオライトと同構造・同組成のアルミノケイ酸塩ゼオライト、あるいはそれに類似のゼオライトの合成であった。

それらゼオライトの典型的な合成法は、シリカ源として水ガラスやシリカゾル、アルミナ源としてア

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1

財団法人化学技術戦略推進機構研究開発事業部
分子協調材料研究体 物質工学工業技術研究所
出向元：〒301-0852 茨城県竜ヶ崎市向陽台5-6
株式会社クボタ 基盤技術研究所 機能材料研究グループ

ルミン酸ナトリウムや金属アルミニウムを水酸化ナトリウム水溶液に混合して得られるゲル状水溶液をオートクレーブに仕込み、攪拌ないし無攪拌状態で100～200℃で数時間～数日間処理する方法である。生成するゼオライトの種類や結晶サイズは仕込み組成や水熱合成温度・時間によっていろいろ変化する。このような方法で得られるゼオライトは通常サブ μm ～数 μm の結晶サイズの微粉末であるが、仕込み $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比を高くし低温で結晶化時間を長くすることなどにより結晶サイズはこれより大きくすることはできる。それでも通常、数100 μm を超えるような大きなゼオライトを合成することはできない。

晩年R. M. Barrerらは^{12,13)}それまでアルカリ源として使っていたNaOHやKOHの代わりに水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)を使うことによりケイバン比が10以上の高シリカ型ゼオライトができることを発見した。後にMobil Oil Corpの研究らによってZSM-5型ゼオライト¹⁴⁾(IZAの分類ではMFI型ゼオライト)を始めとする多数の高シリカ型ゼオライト(いわゆるZSM-nシリーズ)が、テトラエチルアンモニウム(TEA)、テトラプロピルアンモニウム(TPA)等の有機結晶化剤(主にアミン系が多い)を水熱合成条件下で添加することにより、合成されるようになった。これらの高シリカ型ゼオライトは、従来の低シリカ型が親水性であるのに比べて、疎水性・親油性という新たな特性を持っており、そのプロトン型は一般に酸強度も強い。特にシリカ単成分のゼオライト(たとえばMFI型に属するsilicalite-1)は水をほとんど吸着せずヘキサンなど非極性有機化合物を多く吸着する。ただしアルミニウムを全く含まないので酸性質は無くなる。ただ、通信に利用されているガラスファイバーや水晶(あるいは石英)と同じ成分ながら規則的な微細孔構造を有するという点でユニークな物質群である。

リン酸アルミニウム(AlPO_4)はシリカ(SiO_2)と等電子化合物であるため、silicalite-1などシリカ単成分のゼオライトの合成方法を見習って、有機結晶化剤を利用することにより多数のアルポ系ゼオライト(AlPO_n)がUCCの研究者らによって合成された^{15,16)}。シリカ単成分のゼオライトと似通った物性を示すこれら新規ゼオライトの応用分野については今も開発研究が続いている。

3. 巨大ゼオライト結晶育成の歴史

巨大ゼオライト結晶育成の歴史はそれほど古くなく、最初に報告されたと考えられるのはJ. F. Charnell¹⁷⁾によるA型ゼオライト(LTA)およびX型ゼオライト(FAU)の結晶合成に関するものであった。彼はトリエタノールアミン(TrEA)の存在下でメタケイ酸ナトリウムとアルミン酸ナトリウムを75～80℃で数週間(A型で2～3週間、X型で3～5週間)反応させることにより100～140 μm の大きな単結晶を得ることに成功した。A型ゼオライトやX型ゼオライトを合成する時に通常使用しないTrEAという有機物質を介在させることの他に、特に彼が注意を払ったのは原料水溶液をあらかじめ0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過することであった。次にモル比で示す原料混合物を用いた。

(A型ゼオライト合成時)



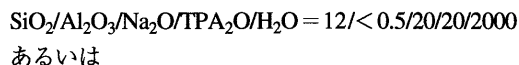
(X型ゼオライト合成時)



1988年にJ. Kornatowski¹⁸⁾は次のモル比のシリカゾル、水酸化アルミニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム(TPABr)および炭酸水素ナトリウムの原料混合水溶液を用い180℃で4日間水熱処理することにより420 μm の大きさのZSM-5型ゼオライト(MFI)単結晶を合成することに成功した。

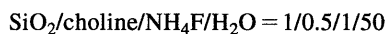


また、1989年にはJ. C. Jansenら¹⁹⁾は次のようなモル組成の原料水溶液を水熱処理することにより結晶形態の異なるMFI型ゼオライトの合成し、典型的なものの大きさは約300 μm であると報告している。



1990年になってD. Zhaoら²⁰⁾は従来の方法とは全く異なる合成法でSilicalite-1(MFI)およびZSM-39(MTN)の巨大単結晶を合成した。

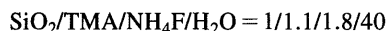
(silicalite-1合成時)



(silicalite-1 合成時)



(ZSM-39 合成時)



(ただし、DABCOは1,4-diazobicyclo[2, 2, 2]octaneである。)

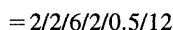
その大きな特徴はのようにゼオライト原料混合物水溶液中にフッ化物を介在させることであった。上記混合物を、それぞれ190℃-21日、150℃-52日、190℃-7日の間、水熱処理を行うことにより約100 μmのsilicalite-1と約370 μmのZSM-39単結晶を合成することができた。D. Zhaoらの原料混合物ゲルの組成比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40 \sim 50$) は従来の巨大ゼオライト結晶の水熱合成法におけるゲル組成比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \gg 100$) と比べると $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比がかなり小さいことがわかる。これは「大きな結晶成長にはできるだけ希薄溶液から育成させる」という常識からかけ離れたものであり非常に興味深い。

さらに特筆すべき巨大ゼオライト結晶合成に関する研究論文が1993年にA. Kupermanら²¹⁾によって報告された。

(all-silica ferrierite(FER) 合成時)



(silicalite-1(MFI) 合成時)



(dodecasil-3C(MTN) 合成時)



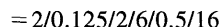
(ただし、pyはピリジン、PrNH₂はプロピルアミン、Et₃Nはトリエタノールアミンである。)

その合成法は必要最小限の僅かな量の水しか含まない非水溶媒系から合成する方法であった。彼らは上記原料混合物をそれぞれ180℃-7日、180℃-12日、200℃-7日の間水熱処理することにより、それぞれ約300 μmの長さの板状結晶であるall-silica ferrierite、約600 μmの長さの板状結晶であるsilicalite-1、一辺が約1.5 mmの八面体結晶であるdodecasil-3Cを得ている。

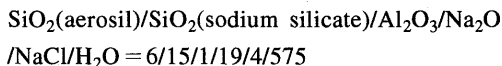
また1994年S. Nadimiら²²⁾は上述のall-silica ferrierite (FER) の合成条件をより詳しく検討した。



原料混合物中の水分量を表すxを4から12まで変化させて180℃で7日間の水熱処理を行った結果、x=4では平均結晶サイズは58 μm、x=6では201 μm、x=8では665 μm、x=10では160 μm、x=12では121 μmとなり、非水溶媒系ではx=8の時の水分量が最も大きなサイズのall-silica ferrieriteを与えることがわかった。そこで、x=8の原料組成混合物を使って、反応温度を170℃まで下げ8日間水熱処理を行ったところ、最大1322 μmの巨大単結晶all-silica ferrieriteが合成できることがわかった。これらの実験結果から非水溶媒系ではHF-pyあるいはHF-PrNH₂が反応系の水分量を精密に制御する重要なミネライザー (mineralizer) となり1 mmを超える巨大なゼオライト単結晶が合成できたと彼らは結論している。また彼らはアルミニウムを含む通常のferrierite (FER) でも、次のような非水溶媒系の原料混合物を180℃で7日間の水熱処理を行うことにより一辺が約700 μmの巨大菱形結晶ferrieriteが合成できることを併せて報告している。



一方、天然鉱物としても大きな単結晶が産出し難いmordenite (MOR) は、やはり水熱合成においても巨大単結晶を得難いとされているが、1995年にY. Sunら²³⁾は2種類のシリカ源の選択と適切な塩類の添加を行った強塩基性の出発物質を150℃で15日間水熱処理することにより、185×125 μmの柱状単結晶を得ることに成功した。



この他にもAlPO-5(AFI)²⁴⁻²⁸⁾やCoAPO-5(AFI)^{29,30)}などアルポ系ゼオライトの巨大単結晶の合成例が報告されているが最大長のもので920 μm程度である。ただし、特殊なアルポ系ゼオライト3(C₂H₅)₃NH(Al₃P₄O₁₆)は、非水溶媒系混合物を195℃で10日間オートクレーブ処理することにより、5 mmの変形六角板状の透明結晶として合成できることが報告されている²¹⁾。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5/\text{Et}_3\text{N}/\text{polyethylene glycol} = 1/1.6/5.9/14$

4. 巨大ゼオライト結晶育成の最近の進歩

ゼオライトの中でも最近その特異な構造（お互いに交差する有効細孔径0.55 nmの酸素10員環からなるストレートトンネル (straight tunnel) とジグザグトンネル (zigzag tunnel) がそれぞれ [010] 方向と [100] 方向に走っている微空間構造^{31,32)}）と熱安定性に優れていることから、MFI 構造をもつ高シリカゼオライト (ZSM-5 および silicalite-1) の巨大単結晶合成に関心が高まっている。

今まで見てきたように、従来の希薄水溶液法、フッ化物添加法、あるいは非水溶媒系を用いる方法、いずれにおいても得られる MFI 型ゼオライトの最大サイズは数100 μm 止まりであった。しかし、この2, 3年の急速な技術開発により mm サイズの巨大 MFI 型ゼオライト結晶が合成されるようになったのでここにその2, 3例を紹介しておく。

最初の例は Y. Schumacher ら³³⁾の合成法である。彼らは基本的にはフッ化物添加法なのであるが、結晶化温度を従来 (170~180 $^{\circ}\text{C}$) よりかなり下げて合成実験を行った。すなわち、シリカ源を aerosil 200 とした原料混合物ゲル

$\text{SiO}_2/\text{TPABr}/\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O} = 1/0.125/0.25/66$

を24時間室温で熟成させた後、145 $^{\circ}\text{C}$ で水熱処理した結果、750~1000 μm に達する巨大サイズの silicalite-1 単結晶を合成することができた

同じく1997年に上田智と (株) クボタ基盤技術研究所のグループら³⁴⁾は Si_3N_4 (宇部興産製 SN-E10 タイプ) 微粉末をシリカ源とするユニークな方法で約1 mmの大きさの silicalite-1 を合成することに成功した。次のような組成の出発物質を180 $^{\circ}\text{C}$ で6日間水熱処理することにより silicalite-1 の巨大単結晶を得ることができた。

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Na}_2\text{O}/\text{TPABr}/\text{H}_2\text{O} = 74 \sim 76/11/5/560 \sim 564$

1999年に著者ら³⁵⁾はバルク体溶解法 (BMD法) という水熱合成方法で2 mm以上のサイズの巨大結晶 silicalite-1 が合成できることを報告した。この方法は、ケイ素化合物原料として石英ガラス管の切片を使い、さらにフッ化物を添加して200 $^{\circ}\text{C}$ という高温で出発物質を反応させたことに特徴がある。合成

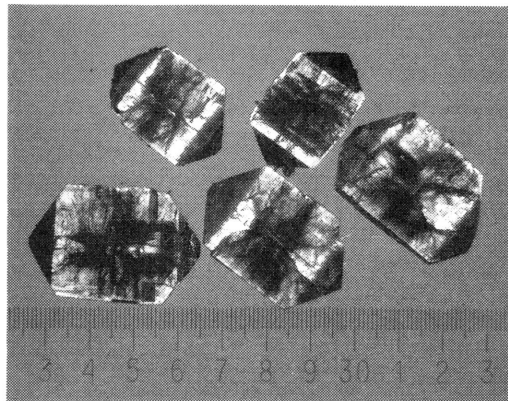


図1 BMD法によって得られた silicalite-1 の結晶

反応条件: 200 $^{\circ}\text{C}$ 46d

原料組成: $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (それぞれ18.4/8.9/14.6/885 mmol) 最小目盛りは0.1 mm

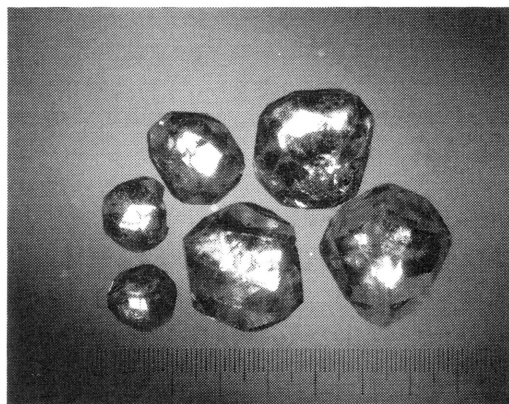


図2 BMD法によって得られたアナルサイム結晶

反応条件: 200 $^{\circ}\text{C}$ 31d

原料組成: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ (それぞれ12.1/3.0/20.3/847 mmol) 最小目盛りは0.1 mm

の一例を示すと、

$\text{SiO}_2/\text{HF}/\text{TPAOH}/\text{H}_2\text{O} = 25.2/9.7/8.9/870$

のような出発物質を使うと、200 $^{\circ}\text{C}$ で20日間の水熱処理により、 $2 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ のサイズの巨大 silicalite-1 結晶ができるとされている。また、最近 BMD法を改良し、次のような組成の出発物質を200 $^{\circ}\text{C}$ で34日間反応させ、 $3.9 \times 2.6 \times 2 \text{ mm}$ サイズの silicalite-1 結晶の合成にも成功している。図1にそ

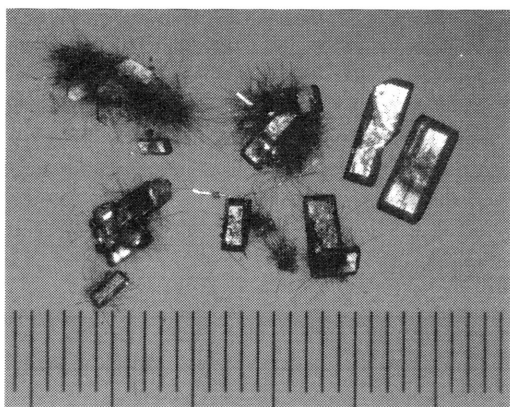


図3 BMD法によって得られたJBW結晶（周囲の針状結晶はCAN結晶）

反応条件：200℃ 7d

原料組成：SiO₂/Al₂O₃/NaOH/H₂O（それぞれ12.6/9.6/51.2/683 mmol）最小目盛りは0.1 mm

のクロスニコル下での偏光顕微鏡観察の写真を示す。

SiO₂/HF/TPAOH/H₂O = 188/38.1/24.4/1000

さらに、出発原料として、シリカ・アルミナ焼結体の利用を検討したところ、最大結晶が3.0×2.8×2.5 mmに達するアナルサイム（ANA）の結晶が得られた（図2）。出発原料の小型の燃焼ボートは蛍光X線分析によると、燃焼ボート1.036 gの中にSiO₂が12.1 mmol、Al₂O₃が3.0 mmol含まれていることがわかった（SiO₂/Al₂O₃ = 4.0）。結果として、次のような組成中200℃で31日間反応させた。

SiO₂/Al₂O₃/NaOH/H₂O = 14.3/3.5/24.0/1000

更に組成異なるセラミック管（SiO₂/Al₂O₃ = 1.3）を用いて、次の組成で200℃7日間反応させると、大きな直方体状の結晶と微細な針状結晶の混合物が得られた（図3）。粉末XRD分析を行うと、ネフェリンハイドレート（JBW）とカンクリナイト（CAN）の混合物であることがわかった。大きな方の結晶を単結晶X線回折により分析したところ、これがJBWであることが判明した。この実験で生成した最大の結晶は、JBWで約640×320×100 μm、CANで約300×5×5 μmであった。

SiO₂/Al₂O₃/NaOH/H₂O = 18.4/14.1/74.7/1000

著者等は、これらの例からガラス状および焼結体状の原料が利用できるバルク体溶解法は、シリカ単成分またはアルミノケイ酸塩からなるゼオライトの大きな結晶を得る方法として、汎用的な方法の一つであると考えている。

5. おわりに

以上、ゼオライト結晶の育成法についてあらまし紹介したのであるが、ここ2、3年の中にゼオライト単結晶合成の技術は飛躍的に向上し、数mmサイズのゼオライト結晶が何とか合成できるようになってきた。もちろん、ゼオライトの種類によってはまだに1 mm以下のサイズしかできないものもあるが、今後ここに紹介した方法を組み合わせることによりさらに大きなゼオライト結晶ができる日もそう遠くないと思われる。天然ゼオライトの中には数cmのサイズの巨大単結晶があることや水晶発振子用に合成されている水晶の結晶は数10 cmにも達するものがあることから、今後のさらなる技術革新で合成ゼオライト結晶もそのような大きさになればと願う次第である。そうすれば冒頭で触れたような新しいデバイスへと仕立てることがさらに容易になるものと確信して本稿を終わることにする。

6. 謝辞

本稿の後半に記載したBMD法の開発は、工業技術院の「産業科学技術研究開発事業」独創的高機能材料創製技術の研究開発プロジェクト・分子協調材料の研究開発の一部として新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から開発委託を受けて実施しました。ここに感謝の意を表します。また単結晶X線回折による構造解析を、快くお引き受けくださった理学電機株式会社X線研究所第一研究部の佐藤昭一博士にもあわせて感謝致します。

文 献

- 1) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィック (2000).
- 2) O. Terasaki, K. Yamazaki, J. M. Thomas, T. Ohsuna, D. Watanabe, J. V. Sanders, and J. C. Barry, *Nature*, **330**, 58 (1987).
- 3) G. A. Ozin, A. Kuperman, and A. Stein, *Adv. Mater.*, **101**, 373 (1989).
- 4) G. A. Ozin, A. Kuperman, and A. Stein, *Angew. Chem.*

- Int. Ed.*, **28**, 359 (1989).
- 5) G. D. Stucky and J. E. MacDougall, *Science*, **247**, 669 (1990).
 - 6) 野末泰夫, 固体物理, **26**, 367 (1991).
 - 7) J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, and B. Zibrowius, *Adv. Mater.*, **4**, 273 (1992).
 - 8) G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **4**, 612 (1992).
 - 9) 小平哲也, ゼオライト, **14**, 12 (1997).
 - 10) <http://www.kristall.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/AtlasHome.html>.
 - 11) R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2153 (1948).
 - 12) R. M. Barrer, *Molecular Sieves, Society of the Chemical Industry*, p.39 (1968).
 - 13) Ch. Baerlocher and W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1853 (1969).
 - 14) R. J. Argauer and G. R. Landolt, US Patent, 3702886 (1972).
 - 15) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
 - 16) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *ACS Symp. Ser.*, **218**, 79 (1983).
 - 17) J. F. Charnell, *J. Crystal Growth*, **8**, 291 (1971).
 - 18) J. Kornatowski, *Zeolites*, **8**, 77 (1988).
 - 19) J. C. Jansen, C. W. R. Engelen, and H. van Bekkum, *ACS Symp. Ser.*, **398**, 257 (1989).
 - 20) D. Zhao, S. Qiu, and W. Pang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1313 (1990).
 - 21) A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces, and M. Olken, *Nature*, **365**, 239 (1993).
 - 22) S. Nadimi, S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. Olken, and P. Rudolf, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 93 (1994).
 - 23) Y. Sun, T. Song, S. Qiu, W. Pang, J. Shen, D. Jiang, and Y. Yue, *Zeolites*, **15**, 745 (1995).
 - 24) F. Liebau, H. Gies, R. P. Gunawardane, and B. Marler, *Zeolites*, **6**, 373 (1986).
 - 25) U. Muller and K. K. Unger, *Zeitschr. Krist.*, **182**, 190 (1988).
 - 26) J. Kornatowski and G. Finger, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 857 (1990).
 - 27) G. Finger, J. Richter-Mendau, M. Bulow, and J. Kornatowski, *Zeolites*, **11**, 443 (1991).
 - 28) I. Girmus, M.-M. Pohl, J. Richter-Mendau, M. Schneider, M. Noack, D. Venzke, and J. Caro, *Adv. Mater.*, **7**, 711 (1995).
 - 29) I. Girmus, K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, and G. Doring, *Microporous Materials*, **2**, 63 (1994).
 - 30) Y. Yokomori and Y. Kawachi, *Zeolites*, **15**, 637 (1995).
 - 31) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Growse, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, and J. V. Smith, *Nature*, **271**, 512 (1978).
 - 32) G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, and W. M. Meier, *Nature*, **272**, 437 (1978).
 - 33) Y. Schumacher, 吉田章, 工業技術, **38**, 34 (1997).
 - 34) 山本琢久, 新原皓一, 上田智, 特願平9-825087 (1997); 特開平11-157998 (1999).
 - 35) S. Shimizu and H. Hamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2725 (1999).

Synthesis of Giant Zeolite Crystals

Shinichi Shimizu

Joint Research Center for Harmonized Molecular Materials,

Japan Chemical Innovation Institute

Present Affiliation: Advanced Technology Laboratory, Materials Group,

Kubota Corporation

Zeolites are crystalline microporous materials that are attracting much attention owing to their applications as high-performance catalysts, in separation processes, and in optical, magnetic, and electronic devices. Major efforts have been undertaken to synthesize large single crystals with a well-defined habit, because some applications require large zeolite crystals to allow effective use of their micropores. In 1971 Charnell synthesized zeolite Na-A (LTA) crystals (ca. 65 μm) and zeolite Na-X (FAU) crystals (ca. 140 μm) under hydro-thermal conditions from gels of sodium metasilicate, sodium aluminate, and triethanolamine, which were purified to remove particles by a precision filtration technique. In 1993 a novel method to synthesize zeolites in nonaqueous media was developed to obtain giant zeolite crystals by controlling the release and solubility of reactive solution species in organothermal systems. Other attempts to obtain large zeolite crystals have also been made. Recently, we developed a novel technique for synthesizing giant zeolite crystals in aqueous media by controlling the solubility in hydrothermal systems. Both silicalite-1 (all-silica MFI) and analcime (ANA) crystals with sizes of about 3 mm, which were unknown until now, were successfully synthesized by using bulk materials as the silica and alumina sources (bulk-material dissolution (BMD) technique).

Keywords: crystal growth, synthetic methods, zeolites, large crystals, BMD technique

《 解 説 》

有機基を主骨格に導入したメソポーラス物質

稲垣伸二, 関土友

株式会社豊田中央研究所

有機基が表面に結合した従来型のメソポーラス物質とは異なる, 新しいタイプの有機-無機ハイブリッド型メソポーラス物質について紹介する。この新規メソポーラス物質は1999年の10月に初めて報告されたが, 三つの研究グループがほぼ同じ時期にその合成を報告する等, 研究が活発化している。本物質は, 有機基を主骨格内に導入した初めてのメソポーラス物質であり, 有機と無機成分の両方が露出した特異な表面を有することから, 触媒, 吸着・分離剤, クラスタ合成のマイクロ容器等, 様々な応用が期待されている。エチレン基を主骨格に導入したメソポーラス物質は, 1次元細孔の2D-hexagonal, 3次元細孔構造のcubic Pm-3nと3D-hexagonalの多様なメソ構造を形成することが分かった。更に, それらの粒子外形は, 細孔配列の対称性を反映した六角柱状, 球状, そして18面体の明瞭な形態を示した。有機基の両側にSiアルコキシド基が結合した特異な有機シランを用いる合成は, 欠陥の少ない高品位なメソポーラス粒子の生成と, 特定の界面活性剤では通常生成しない多様なメソ構造体の生成を可能にした。

1. はじめに

界面活性剤を利用した均一孔のメソポーラス物質の合成が, 早稲田大学の黒田先生により初めて報告¹⁾されてから10年以上が経過した。この間, MCM-41²⁾やFSM-16³⁾に代表される規則性の高いメソポーラス物質の合成をきっかけに, この物質を研究対象とする研究者は急増し, 報告される論文数も年間1000報を超えるまでになった。メソポーラス物質だけを対象とする国際会議が2000年には2回開催され, 国際組織も発足された様に, メソポーラス物質は今や一つの研究分野を形成するに至った。

この間, 合成面での進展には特に目覚ましいものがあり, 様々な組成, 構造, 形態のメソポーラス物質が合成できるようになった。特に, 組成については, 触媒・吸着機能, あるいは電磁機能などの物性に直接に影響することから, SiO₂以外の組成への拡張が精力的に取り組まれた。その結果, 種々のヘテロ原子を含むメタロシリケート, 非Si系酸化物⁴⁾, 硫化物⁵⁾, リン酸塩⁶⁾, そして白金⁷⁾等, 組成は無機物質全般へと拡張された。更に, 1996年頃から組成は無

機物質だけでなく, 有機成分を含む系へと拡張されて行った⁸⁻¹⁴⁾。有機物のもつ多様で特異な機能を, 均一でしかも安定な無機のナノ空間内で利用可能になったことで, メソポーラス物質の機能は飛躍的に拡張されたと言ってよい。しかし, 従来の有機表面修飾型のメソポーラス物質は, 無機物質の主骨格の表面を有機基が覆った構造をしており, 分子レベルでは無機と有機が分離した不均一構造をしている(図1(b))。この構造では, 表面特性は有機基の特性に支配される一方, 無機骨格は単に構造を支える役割しか果たしていない。そこで, 有機基と無機種が完全に均一に分散した有機-無機ハイブリッド型のメソポーラス物質の研究が1999年から始まった¹⁵⁻¹⁸⁾。このメソポーラス物質は, 有機基をその主骨格の中に有する(図1(c)), つまり有機基の両側が骨格中に固定されている点が, 従来の有機表面修飾型メソポーラス物質と異なる¹⁹⁾。この新規なメソポーラス物質は, 有機と無機の両方の特性, あるいはそれらを分子レベルで複合化したことによる新奇な物性の発現が期待されている。

このメソポーラス物質の合成は1999年の10月に我々が最初に報告¹⁵⁾することができたが, その後のわずか2ヶ月間に, 他の2グループから3報の同様の論文が公表された(表1)。ミネソタ大(米国)の

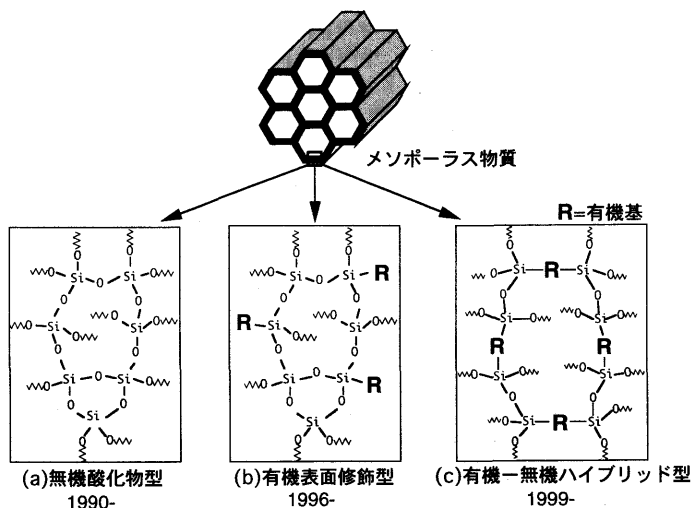


図1 メソポーラス物質の細孔壁構造の分類

表1 有機基を主骨格に導入したメソポーラス物質に関する報告

| | |
|-----------|---|
| 1998年 7月 | 豊田中研 (特許出願) |
| 1999年 10月 | 豊田中研&東北大 ($-C_2H_4-$) ¹⁵⁾ |
| 11月 | Univ. Minnesota ($-C_2H_4-$, $-CH=CH-$) ¹⁶⁾ |
| 12月 | Univ. Toronto ($-C_6H_4-$, $-C_2H_2S-$) ¹⁷⁾ |
| | Univ. Toronto ($-CH=CH-$) ¹⁸⁾ |
| 2000年 1月 | Chemical & Engineering News (Topics) ²⁰⁾ |
| 5月 | Univ. Toronto ($-CH_2-$) ²¹⁾ |
| 6月 | Sandia National Labs. (薄膜) ²²⁾ |
| | 豊田中研&東北大 (cubic Pm-3n) ²³⁾ |
| 8月 | Univ. Toronto (Review) ²⁴⁾ |
| 10月 | Univ. Minnesota (Review) ²⁵⁾ |
| 2001年 1月 | Kent State Univ.&豊田中研 (表面特性) ²⁶⁾ |

Prof. Steinら¹⁶⁾とトロント大(カナダ)のProf. Ozinらのグループである。我々の論文は、別の二つの著名な雑誌に拒絶された後の掲載だったが、最初に報告できたのは幸いだった。我々はこの物質特許を1998年の7月に提出しており、特許についても我々が最初と思われる。これらの研究については、米国化学会誌であるChemical & Engineering News²⁰⁾(2000年1月号)にトピックスとして紹介された。その後、サンディア研究所のDr. Brinkerらが薄膜の合成を報告²²⁾する等、この物質に関する研究が活発になってきた。

ここでは、有機基を主骨格に導入したメソポーラ

ス物質(HMM, Hybrid Mesoporous Materials)について、これまで報告された研究と最新の結果を紹介する。

2. 合成と機能

HMMは有機基に2個以上のSiアルコキシド基が結合した有機シラン原料から合成される。図2に有機基の両側にSiアルコキシド基が結合した有機シラン $[(R^2O)_3Si-R^1-Si(OR^2)_3]$ からの合成スキームを示した。これらの有機シランを縮合させると、有機基が自動的にシロキサンネットワーク中に組み込まれる。それに対し、1個のSiアルコキシドを有する有機シラン $[R^1-Si(OR^2)_3]$ を原料に用いると、有機基がシリカ骨格の表面に1点で結合した表面修飾型メソポーラス物質となる。ただし、表面修飾型メソポーラス物質は、100%の $R^1-Si(OR^2)_3$ からは合成できず、TEOS $[Si(OC_2H_5)_4]$ あるいはTMOS $[Si(OCH_3)_4]$ を75%以上混合しないと合成できない。それに対し、HMMは100%の $(R^2O)_3Si-R^1-Si(OR^2)_3$ から合成できるため、多量の有機基をHMM中に導入可能である。もちろん、 $(R^2O)_3Si-R^1-Si(OR^2)_3$ とTEOSあるいはTMOSとの混合物からの合成も可能で、混合比率を変えることによりHMM中への有機基の導入量を調整することもできる。

これまでにHMM中に導入された有機基を図2に示した。メチレン($-CH_2-$)²¹⁾、エチレン($-CH_2CH_2-$)¹⁵⁻¹⁷⁾、ビニレン($-CH=CH-$)^{16,18)}、フェニレン($-C_6H_4-$)¹⁷⁾

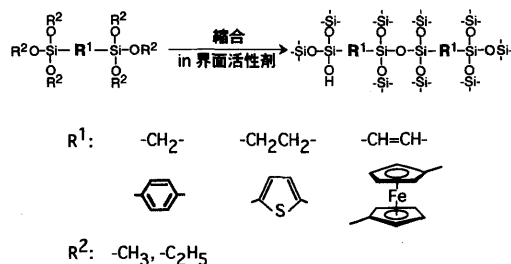


図2 HMMの合成スキーム

等の有機基以外に、チオフェン ($\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$)¹⁷⁾やフェロセ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{---C}_5\text{H}_4\text{---}$)¹⁷⁾等の官能基の導入が報告されている。有機基の導入により細孔表面の疎水性は向上する。水蒸気吸着等温線は、低圧での吸着をほとんど示さず、メソ孔への毛管凝縮による急激な立ち上がりを高圧部に示した。液体クロマトグラフの充填剤としての性能を評価した結果、エチレン基導入HMMのナフタレンとアントラセンの分離機能がメソポーラスシリカ (FSM-16) よりもはるかに高いことが分かった。更に、フェニレン基導入HMMは、フラーレン ($\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$) を分離する特性に優れていることも分かった。このことから、HMM中の有機基は細孔壁内に埋もれているのではなく、表面に露出していると考え。有機基が表面に露出していることは、導入したビニレン基が容易にプロモ化できることから確認される¹⁶⁾。しかし、有機基が細孔壁内でどのように分布しているかについてはまだよく分かっていない。一方で、HMMの ^{29}Si NMRスペクトルには、T³種のシリコン [$\text{SiC}(\text{OSi})_3$] 以外に、T²種のシリコン [$\text{SiC}(\text{OH})(\text{OSi})_2$] が見られることから (図3)、相当量のシラノール基 (Si-OH) が表面に露出している。このことから、HMMは疎水サイトと親水サイトが分子レベル混在した特異な表面を有していると考え。疎水サイトと親水サイトの比率は、有機シランとTEOSあるいはTMOSとの混合比率を調整する¹⁸⁾ことにより、変化させることが可能である。メチレン基の場合、加熱処理により $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ の片方の Si-C 結合が切れ、表面に多数の Si-CH_3 基が形成できるとの報告²¹⁾もある。

また、チオフェンやフェロセンの様な官能基を細孔壁に導入する¹⁸⁾ことにより、官能基の有する多様な機能をナノ空間内で安定に利用することも可能と

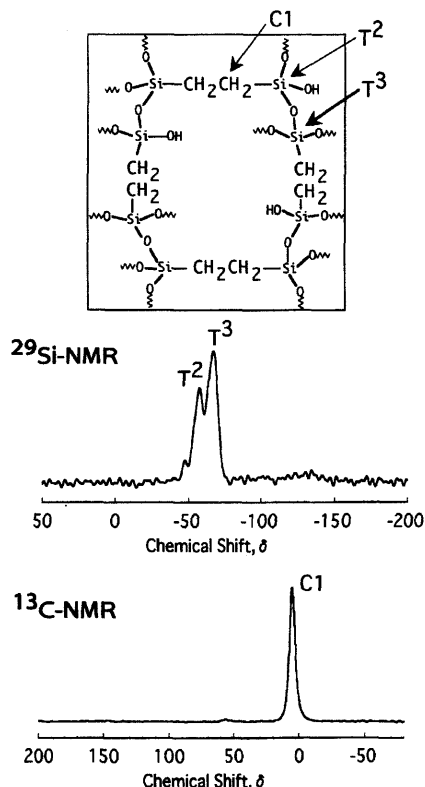


図3 エチレン基導入HMMの固体NMR スペクトルと細孔壁構造

なった。官能基は細孔空間ではなく細孔壁に組み込まれているため、反応基質は細孔内をすみやかに拡散できる。表面修飾型の場合は、導入した有機基が細孔空間を狭めるため基質の拡散を妨げるが、HMMの場合はその様な心配がなく、均一な反応空間を確保できることも特長の一つである。更に、光学機能や不斉機能を有した有機基や官能基の導入も検討されている²⁴⁾。あまり複雑な有機基を含む有機シランからは、規則性の高いメソポーラス物質が直接は合成にくい。その場合はビニレン基やフェニレン基を導入した後に、反応で他の有機基や官能基を結合する方法が有効と考える。一方で、有機シラン原料に少量のAlやTi成分を添加することにより、無機部分に固体酸点や部分酸化活性点の付与も可能である。無機と有機の機能をうまく組み合わせることで、これまで不可能であった触媒機能の設計が可能となった。

これらの有機基は、その両側がシリカ骨格中に固

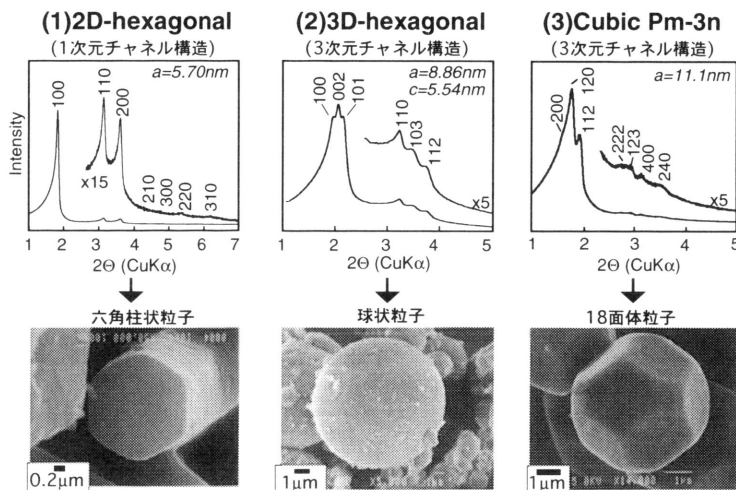


図4 エチレン基導入HMMのXRDパターンとSEM写真

合成条件：(1) $t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=18$, (2) $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=18$, (3) $t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=16$

(t =合成温度, n =界面活性剤のアルキル鎖長 $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$)

定されているので、表面修飾型メソポーラス物質の有機基と比較して安定である。例えば、HMM中に2点で固定されたエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) の熱分解温度は約350 $^{\circ}\text{C}$ であるが、表面に1点で結合した表面修飾型のエチル基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) の熱分解温度は250 $^{\circ}\text{C}$ であり、HMM中の有機基の方が安定である¹⁹⁾。また、HMM中に導入されたフェニレン基については500 $^{\circ}\text{C}$ まで安定に保持されていた。有機基を含む触媒は、比較的低温で行われる液相反応でしか利用できないと考えられていたが、500 $^{\circ}\text{C}$ の耐熱温度があれば、気相反応触媒への応用も可能である。

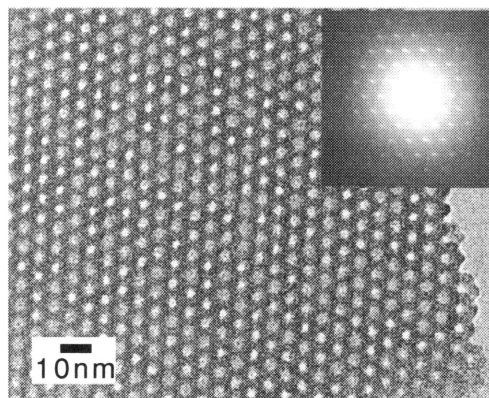


図5 エチレン基導入HMMの透過電子顕微鏡写真

3. メソ構造と形態制御^{15,23)}

当初、無機の主要骨格に有機成分を導入すると、規則性の高いメソポーラス物質は得にくいと考えられた。しかし予想に反し、HMMは有機基の種類と合成条件によっては極めて高い規則性と多様なメソ構造を形成することが分かった。図4に、異なる条件で合成した3種類のエチレン基導入HMMのXRDパターンとSEM写真を示した。XRDパターンから、これらのメソポーラス物質はMCM-41と同じ一次元チャンネル構造の2D-hexagonal、SBA-2と同じ三次元チャンネル構造の3D-hexagonal、そしてSBA-1と同じ三次元チャンネル構造のcubic Pm-3nの対称性を有することが分かった^{15,23)}。XRDパターンには高

次の反射が見られ、通常よりも高い構造規則性を有することを示す。更に、構造規則性が高いことは、各メソポーラス物質が明瞭な粒子形態を示すことから確認される。2D-hexagonalが六角柱状、3D-hexagonalが球状粒子、そしてcubicが18面体の粒子形状を示した。それぞれ、粒子内部の構造の対称性を反映した理想的な形態を示しており、欠陥構造が極めて少ない高品位な結晶が生成してことを示す。図5には、六角柱状粒子の内部を更に拡大して観察したTEM写真と電子線回折を示した。細孔が規則的に配列した構造が観察される。電子線回折には、

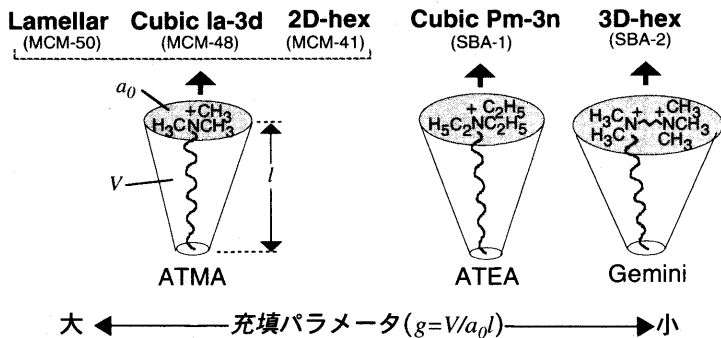


図6 界面活性剤の分子形状とメソ構造の関係

hexagonalの対称性を示す高次のスポットが観察され、細孔配列の規則性が高いことを示している。このような構造規則性の高いメソポーラス物質の生成は、シリカ等の無機物だけのメソポーラス物質では極めて珍しい。最近では、単結晶状のメソポーラスシリカ粒子の合成も報告されるようになった^{27,28)}が、合成条件の精密な制御を必要とする。HMMの方が単結晶粒子の生成が容易と考える。これは、無機物だけでなく柔軟性の高い有機物を構造内に導入した方が、格子中に発生する歪が解消され、欠陥の少ない結晶が生成し易いためと考える。有機基を構造内に導入する合成法を更に発展させることで、デバイス等にご利用可能なメソポーラス物質の巨大結晶の合成が実現できるかも知れない。

一方で、有機基を導入したメソポーラス物質の薄膜の合成が既に報告²²⁾されている。シリカのメソポーラス物質については、ゾルゲル法による透明薄膜の合成を中心に多くの報告がある。この手法を応用してエチレン基を導入したメソポーラス薄膜が合成された。細孔が膜面に対し平行に配列した2D-hexagonalのメソ構造しか報告されていないので、膜面に垂直に細孔が貫通した3D-hexagonalあるいはcubic Pm-3nのメソ構造の合成ができれば、分離膜や電解質膜としての用途が期待できる。

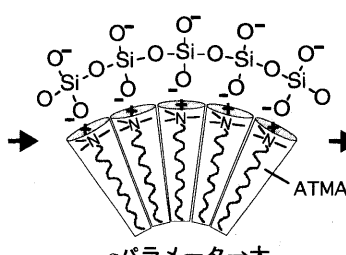
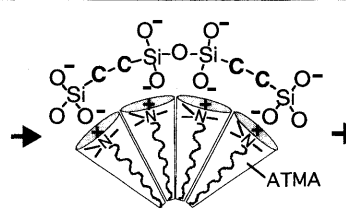
4. 各メソ構造体の生成条件と機構

無機系のメソポーラス物質では、これまで様々な界面活性剤が用いられ、多様な構造のメソポーラス物質が合成されてきた。そして、界面活性剤の分子形状と生成するメソ構造との関係が明確にされ、それらの関係は界面活性剤の充填パラメータ (packing

parameter) で説明されてきた²⁹⁾。充填パラメータ ($g = V/a_0l$) とは、ミセル中の界面活性剤分子の充填形状を、親水基の面積 (a_0)、疎水基の体積 (V)、そして疎水基の長さ (l) で規定したものである。 g パラメータが小さい界面活性剤分子は曲率の比較的大きい球状ミセルから成るcubic Pm-3nや3D-hexagonalのメソ構造体を、逆に g パラメータが大きいと曲率の小さい層状ミセルや柱状ミセルから成るlamellar, cubic Ia-3d, 2D-hexagonalのメソ構造体を形成し易くなる。図6に示した様に、親水基部 (a_0) が大きいalkyltriethylammonium [$C_nH_{2n+1}N(C_2H_5)_3$; ATEA]^{30,31)}やgemini界面活性剤 [$C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3N(CH_3)_3Br_2$]³²⁾を用いると、cubic Pm-3n (SBA-1) や3D-hexagonal (SBA-2) のメソ構造体が生成し、親水基部が比較的小さいAlkyltrimethylammonium ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3$; ATMA) を用いるとlamellar (MCM-50), cubic Ia-3d (MCM-48), 2D-hexagonal (MCM-41) のメソ構造体が生成する。ところが、今回のエチレン基導入HMMの場合は、界面活性剤にATMAを用いているにも係わらず、2D-hexagonal以外に、cubic Pm-3nや3D-hexagonalのメソ構造体も生成した。ATMAを用いた系でcubic Pm-3nや3D-hexagonalのメソ構造体が生成したのは、界面活性剤-水のリオトロピック液晶と界面活性剤-無機のメソ構造を含め、これが初めてである。なぜ、通常は生成しないメソ構造体が形成されたのか？その原因は、骨格原料となる有機シランの特異な分子構造にあった。

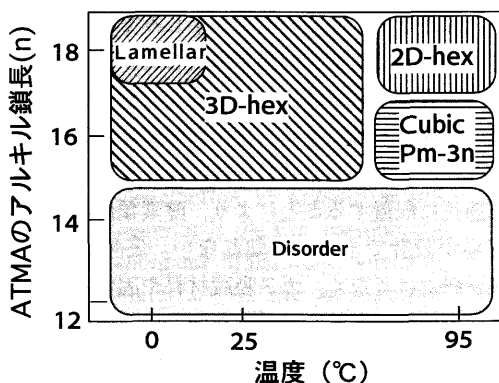
Stuckyらは、合成過程での無機種と界面活性剤の電荷密度はその境界で一致すべきであるとし、そのことがメソ構造を決める上で重要であると指摘した³³⁾。

表2 骨格原料の分子構造とメソ構造の関係

| 骨格原料 | 原料/ATMA複合体 | 生成するメソ構造体 |
|---|---|-----------------------------------|
| TEOS $\begin{array}{c} \text{QEt} \\ \\ \text{EtO}-\text{Si}-\text{OEt} \\ \\ \text{OEt} \end{array}$ + (ATMA) |  | Lamellar Cubic Ia-3d 2D-hex |
| BTME $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{CO} \quad \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ + (ATMA) |  | 2D-hex Cubic Pm-3n 3D-hex |

例えば、TEOSとATMAの複合体の境界では、 $-\text{SiO}-\cdots+\text{N}(\text{CH}_3)_3-$ のイオンペアが形成されており、TEOSの縮合体中の $\text{SiO}-$ の密度が比較的大きいため、ATMAの親水基面積 (a_0) は小さくなる (表2)。その結果、 g パラメータの大きい2D-hexagonal, cubic Ia-3d, lamellarのメソ相が生成する。ところが、TEOSの代わりに $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ [1,2-bis(trimethoxysilyl)ethane: BTME]を原料にすると、BTMEの縮合体中の $\text{SiO}-$ の密度は有機基 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ を含む分だけ小さくなり、イオンペアの相手であるATMAの見掛けの親水基面積 (a_0) は大きくなる (表2)。その結果、 g パラメータの比較的小さい2D-hexagonal, cubic Pm-3n, そして3D-hexagonalのメソ構造体が生成したと考えることができる。これまでメソポーラスシリカの原料としては、1個のSiを有するシラン原料 (TEOS, TMOS等) や水ガラス等しか用いられておらず、2個のSiが有機基で架橋された原料は用いられてこなかった。このような特異な構造の有機シラン原料を用いることにより、メソ構造を決定する因子が界面活性剤の分子形状だけでなく、骨格原料の分子構造にもあることが初めて明らかとなった。

エチレン基導入HMMは、BTME-ATMA-NaOH- H_2O の4成分系で合成されるが、この4成分系での合成条件を幅広く検討した結果、2D-hexagonal,

図7 BTME-ATMA-NaOH- H_2O 系での各メソ構造体の生成条件

cubic Pm-3n, 3D-hexagonalの各メソ構造の生成条件を決定することができた (図7)。合成温度とATMAのアルキル鎖長の組み合わせにより、生成するメソ構造が決まる。例えば、合成温度が95℃とアルキル鎖長が18 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ の $n=18$)の組み合わせの時は2D-hexagonalが、95℃とアルキル鎖長が16の組み合わせ時にはcubic Pm-3nが生成した。3D-hexagonalは、25℃-16, 25℃-18, 0℃-16の各組み合わせで生成することが分かった。一方で、BTMA/ATMA比やATMAの濃度をいくら変化させても、他のメソ構造は生成せず、温度-ア

ルキル鎖長の組み合わせで生成するメソ構造が決まることが分かった。しかし、各組み合わせ条件で、構造規則性の高いメソ構造体を得るためには、BTME/ATMA/NaOH/H₂Oの組成を最適に設定することが必要になる。メソポーラスシリカ (M41S) の場合は、ATMA/TEOS 比を変化させることで、MCM-41(2D-hexagonal), MCM-48(cubic Ia-3d), MCM-50(lamellar)のメソ構造が制御できた³⁴⁾。HMMとM41Sで、メソ構造を制御できる条件が異なる理由はよく分からない。しかし、HMMの場合、合成温度が高くなるに従い、またATMAのアルキル鎖長が長くなるに従い、ATMAの g パラメータが小さくなるので、生成するメソ構造が、3D-hexagonal→cubic Pm-3n→2D-hexagonalと変化するのは合理的である。

5. おわりに

この有機基導入型のメソポーラス物質の研究は始まったばかりで、今後の展開が楽しみである。応用面では、種々の有機官能基を導入したメソポーラス物質の合成が検討され、均一で安定なナノ細孔と官能基の組み合わせにより、特異な触媒作用の発現が期待される。将来的には、ナノ空間に有機基や官能基を適正に配置することにより、酵素類似の特異な反応場が設計できるかも知れない。応用としては、触媒材料だけでなく、ガス吸蔵材料や固体電解質としても可能性がある。基礎的な面では、合成に関しいろいろ検討すべき課題が残っている。有機基を細孔壁内部に組み込むと、なぜメソ構造の規則性が飛躍的に向上し明瞭な形態を示すのか？この辺りは、バイオメネラリゼーションと関係があると思われるが、何か本質的な問題を含む様な気がする。

謝 辞

HMMの電子顕微鏡による構造解析は、東北大学の大砂先生と寺崎先生に行って頂いた。改めて謝意を表します。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992); J. S. Beck *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680 (1993); S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 4) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998).
- 5) M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **397**, 681 (1999).
- 6) U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, and F. Scuth, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, **35**, 541 (1996).
- 7) G. S. Attard *et al.*, *Science*, **278**, 838 (1997).
- 8) S. L. Burkett, S. D. Sims, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1362 (1996).
- 9) D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1961 (1996).
- 10) M. H. Lim, C. F. Blanford, and A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4090 (1997).
- 11) C. E. Fowler, S. L. Burkett, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1769 (1997).
- 12) X. Feng *et al.*, *Science*, **276**, 923 (1997).
- 13) W. M. V. Rhijin, D. E. D. Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert, and P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, 317 (1998).
- 14) M. E. Lim, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **10**, 467 (1998).
- 15) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
- 16) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3302 (1999).
- 17) C. Y. Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, and G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, 2539 (1999).
- 18) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
- 19) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **129**, 155 (2000).
- 20) M. Freemantle, *C&EN*, January 24, 33 (2000).
- 21) T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondey, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1808 (2000).
- 22) Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, and C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5258 (2000).
- 23) S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5660 (2000).
- 24) M. J. MacLachlan and T. Asefa, *G. A. Ozin, Chem. Eur. J.*, **6**, 2507 (2000).
- 25) A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **12**, 1403 (2000).

- 26) M. Kruk, M. Jaroniec, S. Guan, and S. Inagaki, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 681 (2000).
- 27) J. M. Kim, S. K. Kim, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 259 (1998).
- 28) Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Nature*, **408**, 449 (2000).
- 29) Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
- 30) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
- 31) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
- 32) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
- 33) A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science*, **267**, 1138 (1995).
- 34) J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6**, 2317 (1994).

Synthesis of Mesoporous Materials Containing Organic Groups within the Main Frameworks

Shinji Inagaki and Shiyu Guan
Toyota Central R&D Laboratories, Inc.

The reports on mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in the frameworks are summarized. The material is the first mesoporous material containing an organic component within the main inorganic framework, which is distinct from conventional organic-grafted mesoporous material. As the mesoporous materials have unique surface exposing both of organic and inorganic components, they expected to be applied to various catalysts, adsorbents and hosts for nano-cluster synthesis. The ethylene-containing mesoporous material formed a variety of mesophases, 2D-hexagonal, cubic Pm-3n and 3D-hexagonal, which could be easily controlled by synthesis temperature and alkyl-chain length of surfactant. Furthermore, they showed highly ordered pore-arrangement symmetries with well-defined external morphologies of hexagonal rod, spherical and decaoctahedral particles, respectively. The use of organosilane compound possessing two alkoxysilyl groups on the both sides of organic fragments enables us to prepare such a highly ordered mesoporous materials, and to form unusual mesophases of cubic Pm-3n and 3D-hexagonal, which have never been formed when alkyltrimethylammonium was used as a surfactant.

Keyword: mesoporous material, MCM-41, organic-inorganic hybrid, external morphology, 3D-hexagonal, cubic

平成12・13年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成12・13年度新旧合同理事会、総会、講演会および懇親会が、平成13年1月18日に東京ガーデンパレスにて開催された。

平成12・13年度新旧合同理事会

平成12年度理事、平成13年度理事会候補者の合同理事会が開催され、以下の議事が審議された。

1. 平成12年度事業報告

大久保理事（企画）より別掲の事業報告があり、承認された。

2. 平成12年度決算

丹羽庶務理事より別掲の全会および国際交流基金の決算と監査結果について報告があり、承認された。

3. 平成13年度役員候補者

役員推薦委員会の報告に基づき、別掲の平成13年度役員候補者および各担当予定を承認し、総会にはかることとした。

4. 平成13年度事業計画

大久保理事（企画）より別掲の事業について提案があり、これを承認した。

5. 平成13年度予算

丹羽庶務理事より別掲の全会および国際交流基金の予算について説明があり、これを承認した。

6. その他。

- ① 法人会員退会の申し出について議論した。
- ② 理事会を、今後研究発表会の前日に開催することとした。
- ③ IZA発行のゼオライト構造の新しい本20部程度を事務局で購入し、会員に実費販売する。
- ④ IZAにJapan Association of Zeolitesの活動を報告する。
- ⑤ 年度末に修正された会員名簿をE-mailで事務局から会員に送付する。
- ⑥ ゼオライト学会のHomepageを立ち上げるよう努力する。

平成12年度総会

平成12年度事業報告

1. 講演会、講習会、シンポジウムなど

- (1) 総会講演会 平成12年1月20日 於学士会館。
新 重光（クボタ）「ゼオライトの合成と機能」
溝田忠人（山口大工）「ゼオライトの熱交換材への応用を目指して」
- (2) 講習会「固体NMR（基礎編）」平成13年1月12日 於日本電子（株）本社・開発館。世話人：中田真一（秋田大）
- (3) 第8回ゼオライト夏の学校 平成12年6月29日～7月1日 於旭化成健保賢島保養所。世話人：佐野庸治（北陸先端大）、角田隆（旭化成）
参加者43名（学生25名）
- (4) ゼオライトフォーラム「ゼオライトの明日を開く」（八嶋記念シンポジウム）平成12年6月16日 於工学院大学新宿校舎。世話人：難波征太郎（帝京科大）、五十嵐哲（工学院大）、小松隆之（東工大） 参加者146名（学生61名）
- (5) ゼオライト研究発表会 平成12年11月21～22日 於早稲田大学国際会議場。世話人：黒田一幸（早大）、松方正彦（早大）、大久保達也（東大）、小松隆之（東工大） 参加者190名
- (6) ZMPC2000 平成12年8月6～9日 於仙台国際センター。世話人：宮本明（東北大）、寺崎治（東北大）、難波征太郎（帝京科大）、丹羽幹（鳥取大）、黒田一幸（早大）
参加者 日本300名、海外150名

平成12年度決算

平成12年度資産

(単位 円)

| 収 入 (単位 円) | 予算 | 実績 | 差引 |
|------------|-----------|-----------|---------|
| 法人会員会費 | 4,500,000 | 4,399,265 | 100,735 |
| 個人会員会費 | 990,000 | 950,000 | 40,000 |
| 学生会員会費 | 14,000 | 15,000 | △1,000 |
| 預金利息 | 3,000 | 1,588 | 1,412 |
| 雑収入 | 25,000 | 21,640 | 3,360 |
| 前年度繰越金 | 739,691 | 739,691 | 0 |
| 合 計 | 6,271,691 | 6,127,184 | 144,507 |

| 支 出 (単位 円) | 予算 | 実績 | 差引 |
|------------|-----------|-----------|---------|
| ニュースレター | | | |
| 編集発行費 | 2,600,000 | 2,625,500 | △25,500 |
| 総会開催費 | 450,000 | 334,560 | 115,440 |
| 講演会研究会等 | | | |
| 経費 | 800,000 | 610,546 | 189,454 |
| 事務局経費 | 600,000 | 560,997 | 39,003 |
| 交通通信費 | 500,000 | 282,638 | 217,362 |
| 理事会経費 | 400,000 | 338,730 | 61,270 |
| 編集委員会経費 | 100,000 | 107,800 | △7,800 |
| 企画委員会経費 | 100,000 | 0 | 100,000 |
| 国際交流基金 | 500,000 | 500,000 | 0 |
| 予備費 | 221,691 | 0 | 221,691 |
| 合 計 | 6,271,691 | 5,360,771 | 910,920 |
| 次年度繰越金 | | 766,413 | |

差引は予算から実績を引いたもの。

平成12年度国際交流基金決算

| 収 入 (単位 円) | |
|------------------------------|------------|
| 前年度繰越金 | 16,686,770 |
| ゼオライト学会から | 500,000 |
| 預金利息等 | 27,469 |
| 合 計 | 17,214,239 |
| 支 出 (単位 円) | |
| ZMPC2000 事務局へ (東北大・宮本先生へ) | 1,500,000 |
| 交通通信費 | 735 |
| 次年度繰越金 | 15,713,504 |
| 合 計 | 17,214,239 |

| 年 始 | | |
|-------------|-----------------|--|
| 定期預金 | 0 | |
| 振替貯金 | 275,000 | |
| 普通預金 | 448,242 | |
| 事務局 | 16,449 | |
| 合計 | 739,691 ① | |
| 立替払い戻り | 0 ② | |
| 年 末 | | |
| 事務局 | 29,064 | |
| 普通預金 | 523,449 | |
| 振替貯金 | 213,900 | |
| 定期預金 | 0 | |
| 合計 | 766,413 ③ | |
| 差引 | 26,722 ④=③-②-① | |
| 収入 | 6,127,184 ⑤ | |
| 前年度繰越金 | 739,691 ⑥ | |
| 前年度繰越金以外の収入 | 5,387,493 ⑦=⑤-⑥ | |
| 支出 | 5,360,771 ⑧ | |
| 差引 | 26,722 ⑨=⑧-⑦ | |
| ④-⑨ | 0 | |

平成13年度役員

(敬称略)

| | |
|-----|-------------------------|
| 会 長 | 菊地 英一 (早大理工) * |
| 副会長 | 瀬川 幸一 (上智大理工) * (企画) |
| | 福島 喜章 (豊田中研) |
| 理 事 | 堂免 一成 (東工大資源) * (企画委員長) |
| | 山崎 淳司 (早大理工) * (編集委員長) |
| | 馬場 俊秀 (東大院工) * (庶務) |
| | 大久保達也 (東大院工) * (企画) |
| | 増田 隆夫 (京大院工) * (企画) |
| | 久保 百司 (東北大院工) * (企画) |
| | 清住 嘉道 (物質研) * (企画) |
| | 岡崎 肇 (日石三菱) * (財務) |
| | 辻 勝行 (昭和電工) * (企画) |
| | 松本 浩 (新東北化学) * (企画) |
| | 石田 浩 (旭化成) * (企画) |
| | 鈴木 貞勝 (東燃化学) * (財務) |
| | 丹羽 幹 (鳥取大工) (庶務事務局) |

里川 重夫 (東京ガス) (編集)
 薩摩 篤 (名古屋大) (企画)
 加藤 正直 (豊橋技科大) (企画)
 岡本 康昭 (島根大総合理工) (企画)
 伊藤 浩文 (日揮) (財務)
 山本 貞明 (三井化学) (財務)
 富井 利尚 (東ソー) (財務)
 室井 高城 (ケムキャット) (庶務)
 監 事 八嶋 建明 (東工大院工) *
 佐藤 洋 (住友化学)

◎ただし*印(平成13年度), 無印(平成13・14年度)

平成13年度事業計画

1. 講演会, 講習会, シンポジウムなど
 - (1) 総会講演会 平成13年1月18日 於東京ガーデンパレス。
 甲木和子 (東邦大学) 「温和な条件下におけるゼオライト鉱物類の合成」
 東尾保彦 (広栄化学工業) 「ヘテロ環合成とゼオライト触媒」
 - (2) 講習会「ゼオライト構造解析におけるX線リートベルト解析の現状 (仮題)」
 期間: 5月の連休明け頃を予定, 場所: つくば, 世話人: 清住嘉道 (物質研)
 - (3) 第9回ゼオライト夏の学校
 期間: 平成13年6月7日~9日, 場所: 東レ蓼科ブルーベリーハウス, 世話人: 大久保達也 (東大), 吉川正人 (東レ) 定員35名
 - (4) ゼオライトフォーラム
 テーマ: つくばの地質調査所標本館見学およびゼオライトの利用に関連した講演会, 期間: 平成13年9月頃, 場所: 未定, 世話人: 清住嘉道 (物質研), 谷口政硯 (地質調査所)
 - (5) ゼオライト研究発表会
 期間: 平成13年11月21日~22日, 場所: 島根県民会館, 世話人: 岡本康昭 他
 - (6) 追加事項: 次期ZMPCの開催について
 時期は平成15年8月頃を予定, 場所は札幌コンベンションセンター

平成13年度予算

| 収 入 (単位 円) | |
|------------|-----------|
| 法人会費 | 4,200,000 |
| 個人会費 | 990,000 |
| 学生会費 | 18,000 |
| 預金利息 | 1,500 |
| 雑収入 | 21,000 |
| 前年度繰越金 | 766,413 |
| 合 計 | 5,996,913 |

| 支 出 (単位 円) | |
|--------------|-----------|
| ニュースレター | |
| 編集発行費 | 2,600,000 |
| 総会開催費 | 450,000 |
| 講習会経費 | 200,000 |
| 研究発表会経費 | 400,000 |
| ゼオライトフォーラム経費 | 200,000 |
| サマースクール経費 | 200,000 |
| 事務局経費 | 600,000 |
| 交通通信費 | 300,000 |
| 理事会経費 | 350,000 |
| 編集委員会経費 | 100,000 |
| 企画委員会経費 | 50,000 |
| 国際交流基金 | 250,000 |
| 予備費 | 296,913 |
| 合 計 | 5,996,913 |

平成13年度国際交流基金予算

| 収 入 (単位 円) | |
|------------|------------|
| 前年度繰越金 | 15,713,504 |
| ゼオライト学会より | 250,000 |
| 預金利息等 | 30,000 |
| 合 計 | 15,993,504 |
| 支 出 (単位 円) | |
| 雑費 | 3,000 |
| 次年度繰越金 | 15,990,504 |
| 合 計 | 15,993,504 |

ゼオライト学会会則

(1984年1月11日制定, 1998年4月1日改訂)

(名称)

第1条 本会は、ゼオライト学会（英文名：Japan Association of Zeolite, 略称JAZ）という。

(目的)

第2条 本会は、天然および合成ゼオライト（ゼオライト類似の結晶性鉱物、モレキュラーシーブ等を含む）に関する基礎研究および利用技術の一層の発展を図るため、その研究開発に携わるものが一堂に集まり、情報や意見の交換を通じて相互に交流する機会を作ることを目的とする。

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

- (1) 研究発表会、講演会、国際シンポジウム、見学会等の開催
- (2) ニュースレターの発行
- (3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

第4条 本会に、役員として会長、副会長 2名、理事若干名および監事 2名を置く。

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

第5条 総会は少なくとも年1回これを開催し、事業報告、決算、事業計画、予算、会則の変更等重要事項を決定するとともに、役員の選任を行なう。

(役員の選任および職務)

第6条 役員は、理事会が委嘱した推薦委員会の推薦に基づき、総会において選任するものとする。

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。
3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。
4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営（企画、庶務、財務、編集など）を分掌する。
5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

第7条 本会に理事会を置く。理事会は、会長、副会長および理事をもって構成する。

2. 会長は、必要と認めた場合、理事会を開催することができる。
3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、ニュースレターの編集および刊行を担当する。

3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第10条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

名誉会員は、ゼオライトの基礎研究、利用技術または本会の発展に特に功績があり、理事会において承認された者とする。

(会計)

第11条 本会の経費は、会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 3,000円

(学生) 年額 1,000円

2. 法人会員 年額 1口 100,000円

2. 本会の事業年度は、毎年1月1日に始まり、12月31日に終わる。

(事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒680-0945 鳥取県鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学工学部物質工学科 丹羽研究室 内

電話 & Fax: 0857-31-5256

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

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

改訂 平成2年1月18日

改訂 平成9年1月24日

改訂 平成10年4月1日

《 レポート 》

「第16回ゼオライト研究発表会」の報告

三菱化学株式会社 仲代克己

「第16回ゼオライト研究発表会」がゼオライト学会主催の下、平成12年11月21日（火）、22日（水）の両日開催されました。本研究発表会では、ミクロおよびメソポーラスマテリアルに関する研究がバランス良く、と言うより双方から活発に発表されています。そのため、我々企業の研究者にとっても、ゼオライト等で当分野に直接関わっている人はもちろん、自分のような興味本位でも、本会は、最新の情報を得るための有意義な場となっています。発表会当日、東工大のK助教授にご挨拶申し上げた際、先生のお気まぐれから、私が今回の発表会を報告させて頂くこととなりました。

本会は年1回開催され、会場は東京と地方が交互に選択されているようです。今回の会場は、東京高田馬場の早稲田大学国際会議場でした。参加登録者数は200名、内訳は正会員133名、学生会員62名、非会員5名で、前回、前々回を超える盛況ぶりとのこと。また、懇親会は、第1日目の講演会終了後同大学大隈ガーデンハウスで開かれ、参加者数は約90名でした。

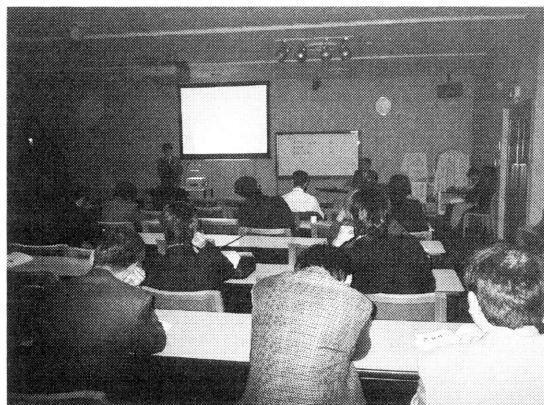
特別講演では、以下の2件が「井深大記念ホール」で講演されました。余談になりますが、ソニー（株）の創業者のお一人である井深大氏が早稲田大学のご出身であることを再認識した次第です。

- 「有機／無機ハイブリッド材料の展開」 福岡喜章先生（(株)豊田中研）
- 「分子動力学法とモンテカルロ法によるゼオライトの構造と物性のシミュレーション」 河村雄行教授（東工大理工）

福岡先生は、豊田中研（株）ご入社以来の粘土鉱物／ナイロン複合化（NCH）との関わりをお話しされました。最近、無機／有機のハイブリッドという言葉をよく耳にしますが、20年以上も前に既に研究を開始されていたそうで、驚きをもって拝聴しました。また、こうした研究背景が、カネマイトやFSM-16の発見に関係していると考えるのは、私の



受付風景



発表会風景

考え過ぎでしょうか。さらに先生によりますと、「ハイブリッド材料」とは、各原料の線形和より優れた性質の材料でなければならないとのこと。こうした厳密な意味での「ハイブリッド材料」は、ご自身の研究も含め多くはないと、ご謙遜されつつ述べておられました。

一方、河村先生からは、計算で使用するパラメータを精密に決定すれば、最近では、ゼオライトの構造や物性ばかりでなく、吸着作用までが高い精度でシミュレーションできるというご講演がありました。

なお、現在の計算可能な規模とは、10 nm 四方の空間で、1 ns 程度の時間変化とのことです。しかしながら、計算シミュレーションは、研究者にとって、研究の指針にできる段階にあるという印象を受けました。これからは、我々研究者の努力次第ということなのでしょう。

総合講演、一般講演は、併せて85件の発表でした。研究対象は、本研究発表会の性格上当然ですが、ミクロ多孔体からメソ多孔体、および層状粘土化合物まで、また研究の視点も、その合成方法から結晶化メカニズム、キャラクタリゼーション、触媒作用と

バラエティーに富んだものでした。それから、杉教授(岐阜工大)のグループが見出した新規ゼオライト(GUS-1)が、IZAにGONとして登録されるという話題もありました。おかげ様で、私のような最新の技術に疎い者にとっても非常に勉強になりました。この場を借りて、ご講演された先生方に御礼申し上げます。

最後になりましたが、本研究発表会が成功裏に終えるようご尽力された実行委員会の方々を初め、本会の運営に当たられた全ての皆様に感謝致します。

《 レポート 》

第2回メソポーラス物質国際会議参加報告

鳥取大学工学部 丹羽 幹, 奥村 和

2000年8月27日から9月2日の会期で当該の会議(International Symposium on Mesoporous Molecular Sieves)がカナダのケベック市、Loews Le Concorde ホテルにおいて開催された。初日日曜はWelcome、最終日は有志のExcursionのため、実際の会期は5日間であった。この会議は、第1回が98年のボルチモアにおける第12回ゼオライト国際会議の際、同じ場所において期日を接して開催されたもので、今回はそれに続くものである。会議のChairmanは、前回に引き続きKaliaguine教授である。この地から少し離れた町、Ste-Foyにある彼の所属する大学、Laval大学の大勢のメンバーが委員として会の運営に努力されていた。参加者リストが配布されなかったので正確でないが、200人程度の参加者があったように思われる。うち日本からの参加者は、ざっと25人程度と見積もられる。ケベック市は非常に美しい町で、大勢の避暑観光客が町を歩き来し、華やいだ感じであった。北米において、手軽にフランスの風情を楽しめる町として人気が高いとのことである。

メソポーラス物質は、いうまでもなく、1992年におけるMobil社のMCM-41の公表によって人々からの大きな注目をあつめ、以来盛んに研究が行われている物質である。もともとゼオライトの細孔径における制約を打ち破るようなおおきな細孔径を持つ物質として期待されてきたものであるが、研究が進むに連れて徐々に範囲が拡大され、その特徴もあきらかになりつつある。今回の会議では新物質としてのメソポーラス物質の新たな合成と応用について多様な発表がなされた。特にStucky教授の「The synthesis and processing of nanocomposites: from porous materials to optical breadboards and low dielectrics」と題した講演は、メソポーラス物質の合成から応用まで幅広い分野をまとめたもので、吸着分離材、電子材料、光学材料、磁性体などへの応用に新しい観点での研究がなされているのが印象的であった。このうち吸着分離材としてはトリブロックコポリマーをテンプレートとして合成された高い熱安定性や高表面積をもつメソポーラスミクロポ

ーラス膜が紹介されていた。新規なメソポーラス物質の調製や、新たな合成法についても様々な講演があった。なかでもRyoo教授の講演では「Ordered mesoporous molecular sieves made of carbon framework」と題し、炭素骨格からなるメソポーラス物質の合成とその物性に関して報告がなされたことが目新しい。これは炭素源である砂糖をシリカ組成のメソポーラス物質の鋳型に導入した後、フッ酸でシリカを溶解して調製されるものである。電子材料への応用としてはVos教授の「Air-sphere crystals as a cage of photons」なども注目すべきものであろう。これはオパールを鋳型を用い、その空隙内部で TiO_2 結晶を成長させたのち鋳型を取り除くことで可視スペクトルに対応したバンドギャップをもつフォトニック結晶を得るというものである。触媒としてはJacobs教授の「Oxidation chemistry with hybrid-type heterogeneous catalysts」という演題でのアミノシリル化したMCM-41を担体としたFe触媒でのサイズの大きな分子に対する酸化反応やYing氏による不斉水素化反応への利用、高橋氏によるメソポーラス物質を担体とした酵素触媒反応などの発表があった。

その他、たくさんの発表があり、一つ一つ紹介する事はできないが、後日Microporous Mesoporous

Materialsの特集号にまとめられ、論文が公表されるので参考にしてもらいたい。これは、OralおよびPosterの別なくすべての発表を対象としたもので、かなり分厚い本が2001年に2冊程度出版されるものと予想される。

なお、今回は、2002年に韓国で開催される。R. Ryoo教授が中心となって会を組織されるとのことだが、ワールドカップの前後に、テジョンあるいはチェジュ島において開催されるようである。

会議の途中で、メソポーラス物質研究のための新しい国際学会を組織するための会議が開催された。国際ゼオライト学会(IZA)とは別に新しい学会を組織する必要があるとの主張が一部にあり、新学会を組織するために会議が開催されたのである。ゼオライトと一線を画し、メソポーラス物質独自の学会活動をおこなう必要性には疑問があるが、これに賛同する有志は学会設立に賛成の署名をしたようである。なお、2000年5月にも同様の国際会議が、カナダにおいて別組織で開催されており、そのため、今回の発表の中には5月の発表とよく似たものがあったとの意見がある。このように、この分野においては、国際的な学会組織に混乱があり、整理統合の必要性が指摘できるところである。

《 レポート 》

固体NMR講習会報告

秋田大学工学資源学部 中田真一

1. 開催の背景と経緯

平成12年度の本学会主催の講習会は、「固体NMR講習会(基礎編)」と題して平成13年1月12日(金)に、昭島市の日本電子(株)を会場にして行われた。

ゼオライトやメソポーラスマテリアル、粘土化合物などの研究分野において、固体NMRはそれらの

微視的な化学構造を知る上で、またそれらを反応場や吸着の場とする様々な分子レベルでの挙動を解明する手法として重要な研究手段となっている。10年前に行われた、第1回目の講習会のテーマは、「固体NMR」であった。国内で固体NMR装置が使われ始めた時期で、新しいゼオライトの研究手段として着

目され、その利用に期待が高まってきた頃である。その後の10年間で、ゼオライトなどの研究分野で、この固体NMR法は装置の進展と、この研究分野自身の発展とも相まって極めて活発に利用されてきた。今や汎用法になりつつある手法といえる。

しかしながら、固体物質の多種の元素を対象とする多核固体NMRは、溶液NMRと異なり、測定・解析手法ともに、構成元素や物質（試料）ごとに種々の問題を抱えており、見方によっては“やっかい”な方法といえる。

そこで、今回は固体NMR法のゼオライトなどへの適用を念頭において、この方法の基本にたちかえり、講習会を行うことを企画委員会で起案され開催に至った。講習は下記に示すような内容で行った。参加者は、学生も含む18名で大半が固体NMRを使い始めた、あるいはこれから使うというメンバーであった。

2. 講習会実施内容（概要）

講師は、林 繁信先生（物質研）、杉沢寿志氏（日本電子）、中田の3名である。

午前の部（9:30～12:30）

1. イントロダクション（中田）

2. 実習1：ゼオライト試料の測定（杉沢）

3. レクチャー（林、2時間）

- ・固体NMRの原理・基礎
- ・測定の実際（基準物質、測定モード、パルスの選定など）
- ・測定・研究事例
- ・新しい測定・解析技術（MQMAS, CRAMPS など）など

午後の部（13:20～17:10）

4. レクチャー（杉沢、1時間）

- ・装置構成、測定の実際など

5. レクチャー（中田、1時間）

- ・ゼオライト系、メソポーラスシリカ、その他触媒材料や無機材料への応用について
- ・測定・解析上の留意点など

6. 実習2：条件の取り方、その他装置や測定に関する質問など

7. 質問コーナー（林、中田）

8. まとめ

3. おわりに

今回の参加者の声と聞くと、数名のグループで固体NMR装置を前にして説明を受けることで、また講師と個別の質疑応答コーナーを活用して、日頃抱えている問題点や疑問点を解決する糸口になったようであり、主催側としても成果があったと思っている。

研究内容や活用の程度にもよるだろうが、固体NMR法の（特に無機物質への）利用については、測定面では経験による部分も大きく、また解析においてはスペクトルのデータベースも有効となる。装置の仕様や特性にも依存するものこの方法の特徴といえる。ビギナーの参加者は、今回の1日の講習会ではおそらく習得しきれない所が多かったと思うが、配付テキストなどを活用していただき、今後の幅広い展開を大いに期待します。

最後に、講師の林 繁信先生、日本電子（株）杉沢寿志氏に感謝致します。また、会場や準備などで多大なお世話を頂いた日本電子（株）高橋完次氏に深謝致します。

 タイトルサービス

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 40 No. 1-3

November 2000

| | |
|---|-----|
| Detection of Lewis acid sites using NO as probe molecule | |
| B. Staudte, A. Gutsze, W. Böhlmann, H. Pfeifer and B. Pietrewicz | 1 |
| Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites | |
| G. G. Juttu and R. F. Lobo | 9 |
| Accessibility of lithium cations in high-silica zeolites investigated using the NMR paramagnetic shift effect of adsorbed oxygen | |
| R. J. Accardi and R. F. Lobo | 25 |
| Preparation and characterization of mesoporous γ -Ga ₂ O ₃ | |
| C. O. Areán, A. L. Bellan, M. P. Mentruit, M. R. Delgado and G. T. Palomino | 35 |
| Synthesis and characterization of the layered sodium silicate ilerite | |
| U. Brenn, H. Ernst, D. Freude, R. Herrmann, R. Jähnig, H. G. Karge, J. Kärger, T. König, B. Mädler, U.-T. Pingel, D. Prochnow and W. Schwieger | 43 |
| The nucleation period for crystallization of colloidal TPA-silicalite-1 with varying silica source | |
| Q. Li, B. Mihailova, D. Creaser and J. Sterte | 53 |
| Microstructure analysis with TEM for zeolite layer formed in pore of porous alumina substrate | |
| Y. Sasaki, W. Shimizu, Y. Ando and H. Saka | 63 |
| Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites | |
| A. Gola, B. Rebours, E. Milazzo, J. Lynch, E. Benazzi, S. Lacombe, L. Delevoye and C. Fernandez | 73 |
| Orthorhombic to monoclinic phase transition in high-Ti-loaded TS-1: an attempt to locate Ti in the MFI framework by low temperature XRD | |
| G. L. Marra, G. Artioli, A. N. Fitch, M. Milanesio and C. Lamberti | 85 |
| Use of isotopic labeling for mechanistic studies of the methanol-to-hydrocarbons reaction. | |
| Methylation of toluene with methanol over H-ZSM-5, H-mordenite and H-beta | |
| Ø. Mikkelsen, P. O. Rønning and S. Kolboe | 95 |
| Synthesis and characterization of a new microporous cesium silicotitanate (SNL-B) molecular sieve | |
| M. Nyman, B. X. Gu, L. M. Wang, R. C. Ewing and T. M. Nenoff | 115 |
| Temperature programmed desorption of toluene, p-xylene, mesitylene and naphthalene on mesoporous high silica MCM-41 for characterizing its surface properties and measuring heats of adsorption | |
| V. R. Choudhary and K. Mantri | 127 |
| Adsorbate interactions of Cu(II) in mesoporous Cu-GaMCM-41 studied by electron spin resonance and electron spin echo modulation | |
| J.-S. Yu, J. Y. Kim and L. Kevan | 135 |
| The role of zeolite type on the lean NO _x reduction by methane over Pd loaded pentasil zeolites | |
| C. M. de Correa, F. Córdoba and F. Bustamante | 149 |
| Effect of post-synthesis hydrothermal treatments on the adsorptive volume of surfactant-templated mesostructures | |
| S. Biz and M. G. White | 159 |
| Time evolution of a natural clinoptilolite in aqueous medium: conductivity and pH experiments | |
| A. Rivera, G. Rodríguez-Fuentes and E. Altshuler | 173 |
| Possibilities and limitations of the prediction of the Si/Al ratios of zeolites from the batch composition | |
| H. Lechert | 181 |

| | |
|---|-----|
| Formation of coke from propene over 5A adsorbents - influence of the binder on the coke composition, location and removal | |
| M. Misk, G. Joly, P. Magnoux, M. Guisnet and S. Jullian | 197 |
| Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves | |
| A. Giaya, R. W. Thompson and R. Denkwicz Jr. | 205 |
| Crystal structure of zeolite X nickel(II) exchanged at pH 4.3 and partially dehydrated, $\text{Ni}_2(\text{NiOH})_{35}(\text{Ni}_4\text{AlO}_4)_2(\text{H}_3\text{O})_{46}\text{Si}_{101}\text{Al}_{91}\text{O}_{384}$ | |
| D. Bae and K. Seff | 219 |
| Extensive intrazeolitic hydrolysis of Zn(II): partial structures of partially and fully hydrated Zn(II)-exchanged zeolite X | |
| D. Bae and K. Seff | 233 |
| Structure of a cyclopropane sorption complex of dehydrated fully Mn^{2+} -exchanged zeolite X | |
| E. Y. Choi, Y. Kim, Y. W. Han and K. Seff | 247 |
| X-ray diffraction study of the effect of microwave treatment of zeolite Na-A | |
| Z. Pilster, S. Szabó, M. Hasznos-Nezdei and E. Pallai-Varsányi | 257 |
| Light-emitting boron nitride nanoparticles encapsulated in zeolite ZSM-5 | |
| X. Li, C. Shao, S. Qiu, F.-S. Xiao, W. Zheng, P. Ying and O. Terasaki | 263 |
| Acidity of β zeolite with different Si/Al ₂ ratio as measured by temperature programmed desorption of ammonia | |
| Y. Miyamoto, N. Katada and M. Niwa | 271 |
| Ionic conductivity of single-crystal ferrierite | |
| N. Yamamoto and T. Okubo | 283 |
| Oxygen sorptivity of mesoporous aluminosilicate modified by Co-salen complex | |
| H. Chen, A. Matsumoto, N. Nishimiya, T. Takeichi and K. Tsutsumi | 289 |
| A novel nonsurfactant pathway to hydrothermally stable mesoporous silica materials | |
| J.-B. Pang, K.-Y. Qiu and Y. Wei | 299 |
| Hydrocarbon sorption properties of pure silica MCM-22 type zeolite | |
| H. Du, M. Kalyanaraman, M. A. Cambor and D. H. Olson | 305 |
| Synthesis, structure and thermal properties of a novel 3D aluminophosphate UiO-26 | |
| K. O. Kongshaug, H. Fjellvåg and K. P. Lillerud | 313 |

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 41 No. 1-3

December 2000

| | |
|---|----|
| Electrical properties of nanoscaled host/guest compounds | |
| U. Simon and M. E. Franke | 1 |
| Characterization of the structural and surface properties of chemically modified MCM-41 material | |
| X. S. Zhao, G. Q. Lu and X. Hu | 37 |
| Weak $\text{Ag}^+ \cdots \text{Ag}^+$ bonding in zeolite X. Crystal structures of $\text{Ag}_{92}\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}$ hydrated and fully dehydrated in flowing oxygen | |
| S. H. Lee, Y. Kim and K. Seff | 49 |
| Structure of a cyclopropane sorption complex of dehydrated fully Cd^{2+} -exchanged zeolite A | |
| E. Y. Choi, Y. Kim and K. Seff | 61 |
| Advantages of base exchanged natural clinoptilolite as a catalyst for the Knoevenagel reaction | |
| C. F. Linares, M. R. Goldwasser, F. J. Machado, A. Rivera, G. Rodríguez-Fuentes and J. Barrault | 69 |
| Study on the rapid crystallization of ETS-4 and ETS-10 | |
| W. J. Kim, M. C. Lee, J. C. Yoo and D. T. Hayhurst | 79 |

Investigation of zeolite scales formed in the Bayer process

| | |
|--|-----|
| J. A. Armstrong and S. E. Dann | 89 |
| Photoinduced switching of nanocomposites consisting of azobenzene and molecular sieves: investigation of the switching states | |
| K. Hoffmann, U. Resch-Genger and F. Marlow | 99 |
| Dehydration mechanism in brewsterite: single-crystal X-ray diffraction study | |
| M. Sacerdoti, G. Vezzalini and S. Quartieri | 107 |
| Hydrothermal stability of MCM-48 improved by post-synthesis restructuring in salt solution | |
| S. Jun, J. M. Kim, R. Ryoo, Y.-S. Ahn and M.-H. Han | 119 |
| The role of carbonate ions in the ion-exchange $\text{Ni}^{2+}=2\text{NH}_4^{+}$ in natural clinoptilolite | |
| I. Rodríguez-Iznaga, G. Rodríguez-Fuentes and A. Benítez-Aguilar | 129 |
| On the stability of MCM-41 after ion-exchange and impregnation with cesium species in basic media | |
| C. N. Pérez, E. Moreno, C. A. Henriques, S. Valange, Z. Gabelica and J. L. F. Monteiro | 137 |
| Synthesis of resorcinol from meta-phenylenediamine in the presence of zirconium phosphates | |
| B. Brack, D. W. Gammon and E. van Steen | 149 |
| Synthesis and crystal structure of $\text{NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$), a metallo-borophosphate analogue of the zeolite gismondine | |
| G. Schäfer, H. Borrmann and R. Kniep | 161 |
| Preparation and characterization of microporous 18 Å Al-pillared structures from natural phlogopite micas | |
| F. del Rey-Perez-Caballero and G. Poncelet | 169 |
| Synthesis and structure of $(\text{Me}_3\text{N})_6[\text{Ge}_{32}\text{O}_{64}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.5}$, a thermally stable novel zeotype with 3D interconnected 12-ring channels | |
| T. Conradsson, M. S. Dadachov and X. D. Zou | 183 |
| Diffusion of propane in theta-1 and silicalite-1 zeolites | |
| L. Song and L. V. C. Rees | 193 |
| Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts | |
| K. Bahrnowski, A. Kielski, E. M. Serwicka, E. Wisa-Walsh and K. Wodnicka | 201 |
| Synthesis and characterization of APDAP ₁₂₋₁₅₀ , a layered aluminophosphate templated with 1,2-diaminopropane | |
| A. Tuel, V. Gramlich and Ch. Baerlocher | 217 |
| Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites | |
| R. Roque-Malherbe | 227 |
| Experimental designs applied to hydrothermal synthesis of zeolite ERI+OFF (T) in the $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. Part 3. Mathematical models and geometrical forms of the relationship between product properties and synthesis parameters: an attempt to optimize synthesis conditions | |
| A. Cichocki and P. Kocielniak | 241 |
| Sorption of biphenyl in non-acidic MFI-type zeolites: spectroscopic and modeling studies | |
| I. Gener, G. Buntinx and C. Brémar | 253 |
| Isomorphous substitution of Al, Fe, B, and Ge into MFI-zeolite membranes | |
| V. A. Tuan, J. L. Falconer and R. D. Noble | 269 |
| Rietveld refinement and solid state NMR study of Nd-, Sm-, Gd-, and Dy-containing Y zeolites | |
| J. G. Nery, M. V. Giotto, Y. P. Mascarenhas, D. Cardoso, F. M. Z. Zotin and E. F. Sousa-Aguiar | 281 |
| Vapor phase transport synthesis of zeolites from sol-gel precursors | |
| S. G. Thoma and T. M. Nenoff | 295 |
| Probing the donor and acceptor dye assemblies at the galleries of α -zirconium phosphate | |
| C. V. Kumar and A. Chaudhari | 307 |
| Effect of some precursor characteristics on the porous texture of activated carbon fibres prepared from Nomex aramid fibres | |
| M. C. B. López, S. M. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón | 319 |

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 42 No. 1

January 2001

| | |
|--|-----|
| Ab initio molecular dynamics simulation of hydration and ion-exchange processes in low Al-zeolites . Benco, T. Demuth, J. Hafner and F. Hutschka | 1 |
| Organic-functionalized molecular sieves. III. Shape selective catalysis C. W. Jones, M. Tsapatsis, T. Okubo and M. E. Davis | 21 |
| Direct formation of self-bonded pellets during the synthesis of mordenite and ZSM-11 zeolites from low water content systems P. De Luca, F. Crea, A. Fonseca and J. B. Nagy | 37 |
| Akaganéite-type β -FeO(OH) nanocrystals: preparation and characterization E. A. Deliyanni, D. N. Bakoyannakis, A. I. Zouboulis, K. A. Matis and L. Nalbandian | 49 |
| A zinc phosphate with laminar structure: $(\text{ZnPO}_4)_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})_2$ A. Echavarría and C. Saldarriaga | 59 |
| Preparation of spherical alumina and copper oxide coated alumina sorbents by improved sol-gel granulation process G. Buelna and Y. S. Lin | 67 |
| An investigation of framework-sorbate interactions in p-dibromobenzene/ZSM-5 and bromobenzene/ZSM-5 systems by FT-Raman spectroscopy Y. Huang and E. A. Havenga | 77 |
| Relaxation and diffusion studies of cyclohexane confined in MCM-41 by NMR L. Gjerdåker, D. W. Aksnes, G. H. Sørland and M. Stöcker | 89 |
| Quantitative analysis of aluminium and iron in the framework of zeolites O. Bortnovsky, Z. Melichar, Z. Sobalík and B. Wichterlová | 97 |
| An effective harmonic potential for aluminophosphate molecular sieves: application to $\text{AlPO}_4\text{-5}$ P. Demontis, J. G. González, G. B. Suffritti, A. Tilocca and C. de las Pozas | 103 |
| Pressure-enhanced molecular self-diffusion in microporous solids N. K. Moroz, E. V. Kholopov, I. A. Belitsky and B. A. Fursenko | 113 |
| Synthesis and characterization of Ga-substituted MER-type zeolites S. H. Kim, S. D. Kim, Y. C. Kim, C.-S. Kim and S. B. Hong | 121 |



お知らせ

第17回ゼオライト研究発表会

11月に松江で開催

第17回ゼオライト研究発表会は、11月21日（水）と22日（木）の両日、鳥根県松江市の鳥根県民会館で開催されることになりました、詳細は次号でお知らせいたします。

第9回ゼオライト夏の学校

本年で第9回目となるゼオライト夏の学校を下記の通り企画いたしました。今回も研究の最先端で活躍されている先生から、ゼオライトの基礎から最近の話題までを、広範な内容で講演していただく予定です。また例年通り、ポスターセッションも企画いたしました。多数の参加をお待ちしております。

主 催：ゼオライト学会

日 時：2001年6月7日（木）13時～6月9日（土）12時

場 所：東レ 蓼科ブルーベリーハウス

（〒391-0213 長野県茅野市豊平字東嶽10135-26、電話0266-76-5677）

形 式：講義及びポスター発表

講師と題目：

松方正彦（早稲田大学）「ゼオライト合成反応のメカニズムと最近の話題」

小川 誠（早稲田大学）「超分子鑄型法による無機有機メソ構造体の展開」

前田和之（産業技術総合研究所）「X線回折法によるマイクロポーラスクリスタル未知構造決定」

泉 順（三菱重工業）「ゼオライト系吸着剤による気相分離法の最近の進展」

近藤正和（三井造船）「ゼオライト膜の実用化」

小野嘉夫（大学評価・学位授与機構、東京工業大学名誉教授）「ゼオライトの酸性と触媒作用」

ポスター発表：20件程度

定 員：35名

参加費用：

受講料（テキスト代を含む）

一般 15,000円、学生 無料

宿泊費（宿泊、懇親会費を含む）

一般、学生共に15,000円

当日会場にて徴収します。原則として、受講される方は全員、宿泊をお願いします。

申込締切：5月6日（日）

申込先：氏名、年齢、性別、所属、連絡先、ポスター発表の有無（有の場合はタイトル）明記の上、下記大久保宛、郵送またはFAXでお申し込み下さい。

第9回ゼオライト夏の学校世話人

大久保達也（東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻）〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1, FAX: 03-5800-3806, E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

吉川正人（東レ株式会社 化成品研究所 ケミカル研究室）

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成13年2月現在, 五十音順)

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1. 旭化成工業(株) | 23. 東洋シーシーアイ(株) |
| 2. 出光興産(株) | 24. (株) 豊田中央研究所 |
| 3. イハラケミカル工業(株) | 25. 日揮(株) |
| 4. エア・ウォーター(株) | 26. 日石三菱(株) |
| 5. エヌ・イー ケムキャット(株) | 27. 日本化学工業(株) |
| 6. 鹿島建設(株) | 28. 日本ケッチェン(株) |
| 7. (株) クボタ | 29. 日本鋼管(株) |
| 8. (株) コスモ総合研究所 | 30. 日本酸素(株) |
| 9. (株) ジャパンエナジー中央研究所 | 31. 日本ベル(株) |
| 10. 昭和電工(株) 総合研究所 | 32. 日本モービルカタリスト(株) |
| 11. 触媒化成工業(株) | 33. 富士石油(株) |
| 12. 新東北化学工業(株) | 34. 北陸電力(株) |
| 13. 住友化学工業(株) | 35. 丸善石油化学(株) |
| 14. 住友金属鉱山(株) 中央研究所 | 36. 水澤化学工業(株) |
| 15. 千代田化工建設(株) | 37. 三井化学(株) |
| 16. 帝人(株) | 38. 三菱化学(株) |
| 17. 東京ガス(株) | 39. 三菱重工業(株) 技術本部 |
| 18. 東ソー(株) | 40. 三菱レイヨン(株) |
| 19. 東ソー(株) 東京研究所 | 41. ヤマホ工業(株) |
| 20. 東燃化学(株) | 42. ユニオン昭和(株) |
| 21. 東燃ゼネラル石油(株) 総合研究所 | 43. ユニチカ(株) |
| 22. 東北電力(株) 研究開発センター | 44. ライオン(株) |

編集後記

21世紀の幕が開きました。子供の頃、21世紀というとSF小説や映画の世界を思い描いていました。しかし、昨今のパソコン、携帯電話、インターネット、遺伝子操作など、通常の生活に身近な技術でも当時の想像をはるかに凌駕しています。ゼオライトについても、路傍の崖に見える白い鉱物が空気から酸素を分離したり、様々な有機化合物を合成するなど、50年前には誰が予想したでしょう。これからいよいよ、ゼオライトの構造・機能・反応の創造・制御技術は加速していく様です。本ニュースレターも情勢に対応すべく逐次シェイプアップ（特許情報やタイトルサービスなどのうち、容易にインターネット検索できるものの廃止など）して、会員の皆様にとって密度の濃い情報交換の場となるよう紙面を刷新していく予定です。どしどしご意見、ご希望をお寄せください。

(A. Y.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

山崎淳司 (早大理工)

Editors-in-Chief

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

幹事

里川重夫 (東京ガス)

Managing Editors

Shigeo Satokawa (Tokyo Gas Co. Ltd., Tokyo)

市橋 宏 (住友化学工業)

Hiroshi Ichihashi (Sumitomo Chemical Co. Ltd., Tokyo)

大久保達也 (東大大学院工)

Tatsuya Okubo (The University of Tokyo, Tokyo)

荻原成騎 (東大大学院理)

Shigenori Ogihara (The University of Tokyo)

川勝 健 (触媒化成工業)

Ken Kawakatsu (Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kitakyushu)

久保百司 (東北大学院工)

Momoji Kubo (Tohoku University, Sendai)

宍戸哲也 (広島大学工)

Tetsuya Shishido (Hiroshima University, Hiroshima)

杉本道雄 (出光興産)

Michio Sugimoto (Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura)

鈴木邦夫 (工技院物質研)

Kunio Suzuki (Natl. Inst. Mater. Chem. Res., Tsukuba)

高木由紀夫 (エヌ・イー ケムキャット)

Yukio Takagi (N. E. CHEMCAT Corp., Tokyo)

辻 勝行 (昭和電工)

Katsuyuki Tsuji (Showa Denko K.K., Kawasaki)

野村淳子 (東工大資源化学研)

Jyunko Nomura (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

馬場俊秀 (東工大工)

Toshihide Baba (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

森下 悟 (東ソー)

Satoru Morishita (TOSOH Corp., Tokyo)

吉川正人 (東レ)

Masahito Yoshikawa (Toray Ind., Inc., Nagoya)

ゼオライト Vol.18, No.1 平成13年3月10日発行

発 行 **ゼオライト学会**

〒680-0945 鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学 工学部 物質工学科 丹羽研究室内

Tel. 0857-31-5256 Fax. 0857-31-5256

e-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp

(連絡はFaxまたはe-mailにてお願いいたします。)

印 刷 有限会社 オフィス・ソフィエル

〒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