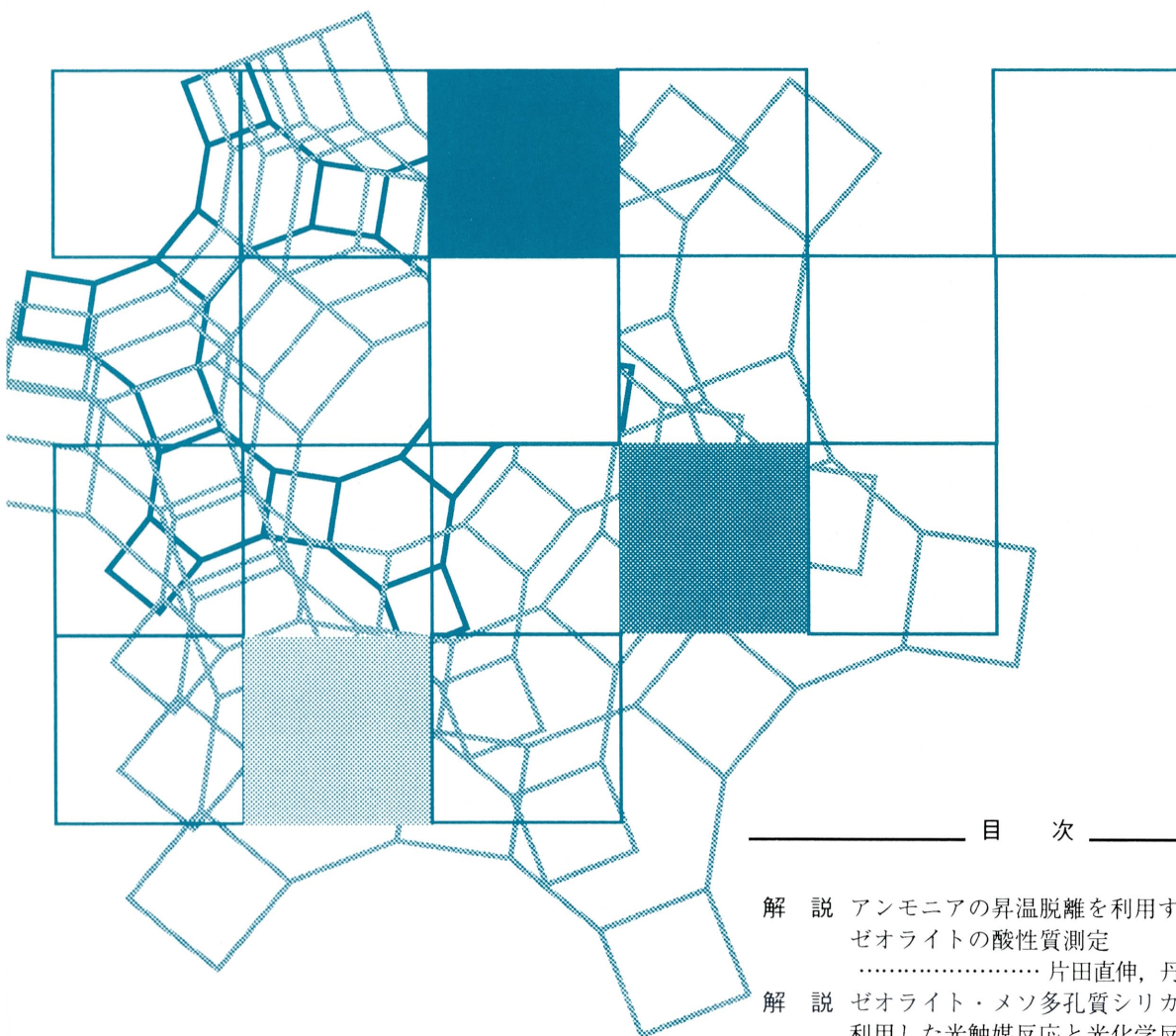


Vol.21
No.2
2004

ゼオライト

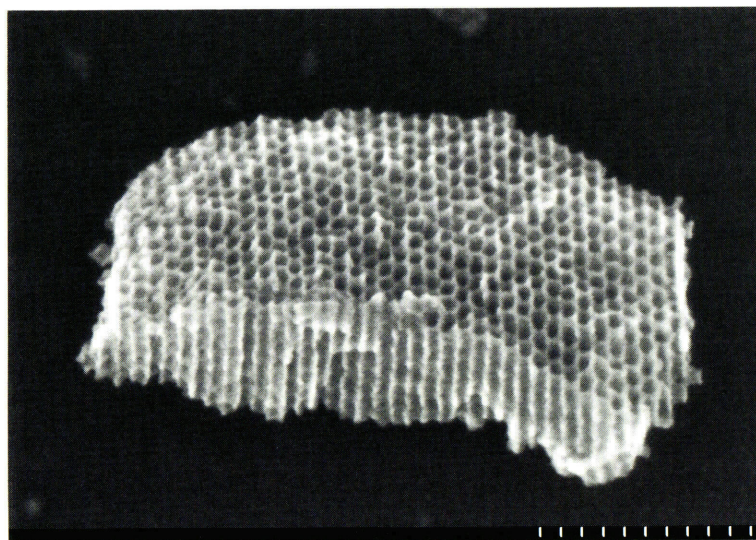
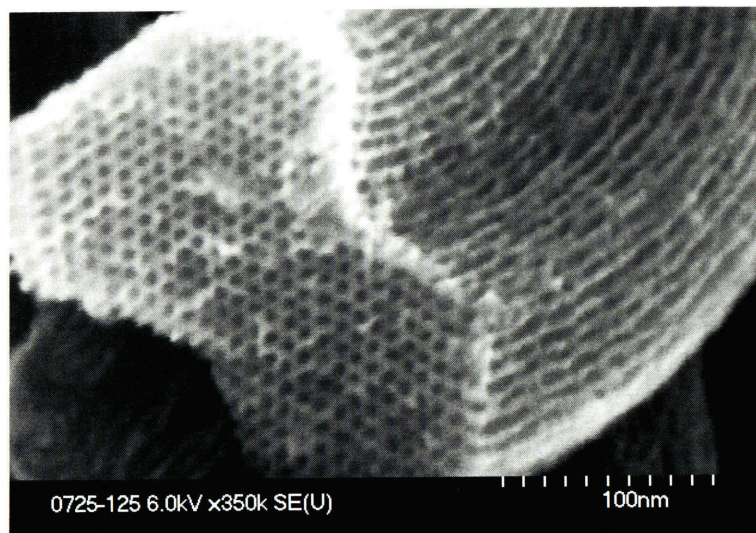
ZEOLITE NEWS LETTERS



目 次

- 解 説 アンモニアの昇温脱離を利用する
ゼオライトの酸性質測定
..... 片田直伸, 丹羽幹 ... 45
- 解 説 ゼオライト・メソ多孔質シリカを
利用した光触媒反応と光化学反応
..... 山下弘巳 ... 53
- 解 説 ベータゼオライトを用いた
高選択的酸化触媒系の構築
..... 後口隆, 叶木朝則 ... 64

お知らせ (68) 法人会員名簿 (71)



メソポーラスシリカ SBA-15 (上), メソポーラス Mg-Ta 酸化物 (Mg:Ta = 1:2) (下)
 写真提供: 高田 剛 (東京大学), 野村淳子 (東京工業大学), 堂免一成 (東京大学)

(説明は p.63)

《 解 説 》

アンモニアの昇温脱離を利用するゼオライトの酸性質測定

片田直伸^{*,**}, 丹羽 幹^{*}^{*} 鳥取大学工学部物質工学科,^{**} 独立行政法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 (さきがけ)

ゼオライトなど固体酸の酸量・酸強度・酸強度分布を測定するためのアンモニア昇温脱離 (TPD) 法の実験および解析法について、特に、従来の手法の問題点、これを克服するための手法について詳しく解説する。従来の実験法ではアンモニアを固体に吸着させ、その後の昇温による脱離を観察していたが、水素結合種などの不要な吸着種が含まれていた。アンモニア吸着後に水蒸気処理を行うと不要な吸着種は除去され、真の酸性質を測定できる。脱離過程は平衡に支配されており、再吸着の影響で脱離温度は酸強度を直接に表さないが、導出した解析理論によってアンモニア吸着熱 (酸強度の尺度) を計算できる。

1. 緒言

ゼオライトの触媒としての用途の大部分は、酸触媒プロセスにおける固体酸触媒としてである。例えば、超安定化Y (ultra stable Y, USY) ゼオライトを使用した石油のクラッキング (分解) プロセスは、あらゆる工業の中で最も大規模なプロセスの一つであろう。さらに、環境負荷の低減のために均一系酸触媒プロセスを酸型ゼオライトを触媒とする不均一系プロセスに転換することも盛んに行われており、このような分野では酸性質の正確な測定が、触媒の設計や探索のために欠かせない。

溶液の酸性質を測定するためには、ハメット指示薬法が使われる。ところが固体酸に対して、特にミクロ細孔性のゼオライトに対しては、溶媒や指示薬分子の拡散が遅いためにこの方法が使えない (あるいは、信用されていない)。そこで、小さな塩基分子の気相からの吸着脱離を観測することが望ましい。小さくて単純な塩基性の気体分子として、アンモニアは極めて優秀なプローブと言える。そこで、アンモニアの吸着熱測定や昇温脱離 (temperature-programmed desorption, TPD)¹⁻⁴⁾が使われ、特に

アンモニア TPD は迅速簡便な固体酸性質測定法として広く用いられている。

アンモニア TPD では、固体酸を試料セルに詰め、適当な前処理の後でアンモニアを吸着させ、試料床を昇温することで脱離するアンモニアを検出し、解析する。本稿では標準的な実験と解析、またいくつかの問題について解説する。

2. 装置と実験法

図1は筆者らが用いている装置の模式図で、石英ガラス製セル内に試料を詰め、さまざまな処理を行えるようになっている。このセルの形式は Amenomiya らによって考案され⁵⁾、キャリアガスが外側で暖められてから試料床を通過するので試料床温度の均一性が高く、また温度は最も内側の熱電対で正確にモニタできる。試料が粉末状で、試料セル直径が細すぎる場合にはキャリアガスに圧損が生じるのでベースラインが変動したり、正しい解析ができない。逆に試料セルが太すぎると電気炉による温度制御が難しくなる。試料量が少なければこのような問題は生じないが、多くの酸型ゼオライトの酸量は 1 mol kg^{-1} 程度かそれ以下であり、検出精度を考慮すると 0.1 g くらいの試料を測定できるようにしたい。これらの問題をクリアし、試料床内の圧力と温度をほぼ均一にできる装置が必要である。筆者らは内径 10 mm の試料セルを用い、標準的な試料量を

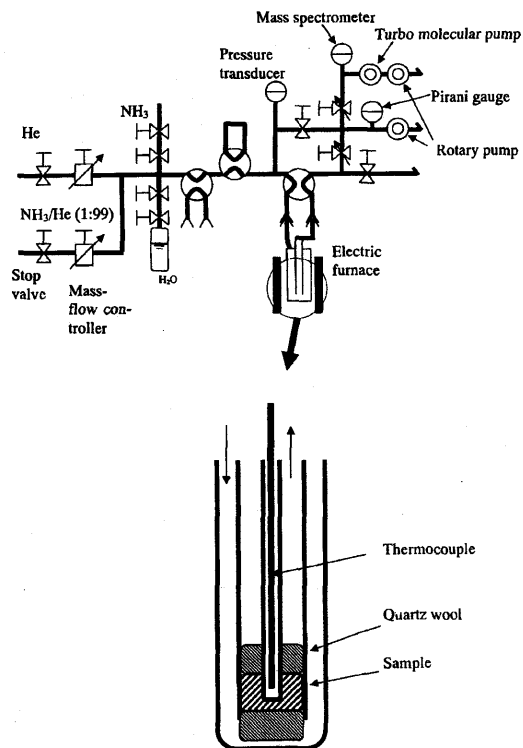


図1 アンモニアTPD装置の一例

0.1 g としている。電気炉は温度分布の均一なものを選び、測定の際と同じようにキャリアガスを流した条件で、一定温度に保ったり 10 K min^{-1} で昇温する過程で試料床内の温度分布が $\pm 2\text{ K}$ 以内となることを確かめ、使っている。

ゼオライトを酸触媒として使用する際には、吸着水を除去するために前処理を行う。そこで回転ポンプを使って同じような条件（例えば 773 K 、1時間）で排気し、使用条件での酸性質を測定するのが普通である。

標準的な測定では、このような前処理の後に、 373 K で 100 Torr (13.3 kPa) のアンモニアをセル内に導入し、30分間接触させることによって吸着させ、その後キャリアガス（ヘリウムが適している）を 0.041 mmol s^{-1} (298 K 、 1 atm の体積に換算すると $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) の流速で流通させつつ、出口を回転ポンプで排気し、試料セルとポンプの間のニードルバルブによって系内を $10\sim 100\text{ Torr}$ ($1.33\sim 13.3\text{ kPa}$) 程度の減圧に保つ。気相アンモニアを除去するために30分キャリアガスを流通させ、その後試料

床を 10 K min^{-1} で昇温させ、脱離アンモニアを検出する。排気されたガスの一部はリークバルブを通じて質量分析計に導入される。

質量スペクトルにおけるアンモニアの親ピーク ($m/e=17$) は水の影響を強く受けるので $m/e=16$ のフラグメントでアンモニアを定量する。しかし $m/e=16$ は含酸素化合物（例えば CO_2 ）や油脂の影響も受けるので、脱離物を同定しておく必要がある。

測定終了後に、総流量を一定に保ったまま既知濃度のアンモニア-ヘリウム混合ガスを流通させるか、既知量のアンモニアを注入し、検出器の強度の補正を行う。このとき、キャリアガスに対して充分小さい分圧でアンモニアを供給しないと良好な定量性が得られない。質量分析計の定量精度が低いと言われることがしばしばあるが、測定時のアンモニア分圧は十分に低いので精度は高く、検量に問題があることが多い。このために、既知量のアンモニアをパルスとして導入する場合には、真空系内に導入したアンモニアをいったん液体窒素でトラップし、徐々に暖めて解放する。既知濃度のアンモニア-ヘリウム混合ガスを流す方法では、筆者らは $1\text{ mol}\%$ のアンモニア-ヘリウム混合ガスのボンベを購入し、マスフローコントローラを利用してこれをさらに $10\sim 40\%$ にヘリウムで希釈して流通させ、常に良好な検量線を得ている。

3. 不要な吸着種の除去

前項の実験によって得られたスペクトルの一例を図2(a)に示す。縦軸は気相アンモニア濃度で表されている。ピークの面積がアンモニアの量すなわち酸量を、ピークの位置が酸強度を、ピークの形が酸強度分布を示すと考えるのが自然だが、そんなに単純ではない。

図2(a) はゼオライトの一種である酸型モルデナイトのスペクトルで、酸型ゼオライトの多くがこのように低温 (l) と高温 (h) に二つの脱離ピークを示す⁶⁾。多くの場合、 l -ピークは酸点上の NH_4^+ カチオンにさらに水素結合したアンモニアである。 l -ピークはNa型ゼオライトにも見られ、 NH_4^+ 上と同じ原理で Na^+ 上にも吸着するのであろう。 Na^+ は酸点ではなく、また NH_4^+ 上のアンモニアはほとんど固体の性質を示さないと考えられる。したがって、 l -

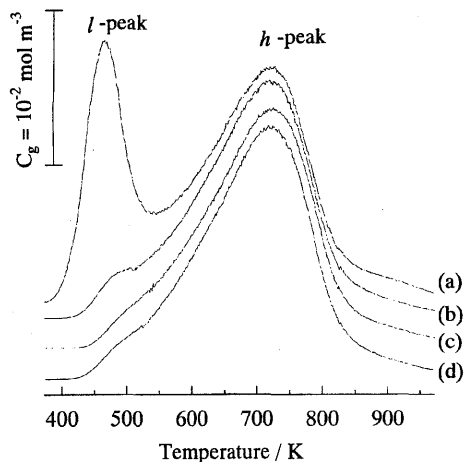


図2 Hモルデナイト ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 15.0$, $\text{Na}/\text{Al} = 0.04$, JRC-Z-M15 からイオン交換によって調製) のアンモニア TPD スペクトル。(a)は水蒸気処理なし, (b), (c), (d) はそれぞれ水蒸気処理1, 2, 4回。

ピークは固体の酸性質を調べるためには不要である。

アンモニア導入後に20 Torr程度 (3 kPa, 室温の飽和水蒸気圧) の水蒸気を373 Kで30分接触させることを2回繰り返すと、水素結合したアンモニアは選択的に除去される。図2の(b)～(d)は、水蒸気処理の繰り返しによって*l*-ピークだけがなくなる様子を示している。一方、*h*-ピークは水蒸気の影響を受けない。アンモニアより弱い塩基性を持つ水によって置き換わらないアンモニアが、酸塩基相互作用によって化学吸着したアンモニアであり、真の酸性質を示すと言える^{7,8)}。

図2のようなスペクトルでは、*l*-ピークと*h*-ピークは分離しているので、水蒸気処理を使わなくても、*l*-ピークを無視すれば良いように思える。あるいは、*l*-ピークが500 Kまでで脱離し終えることから、この程度のやや高い温度でアンモニアを吸着させたり、この温度より高温部の脱離だけを解析すれば良いという考え方もある。しかし、図2のようによく分離しているのは酸強度の強いゼオライトの場合だけで、図3に示すY型ゼオライトなど、酸強度が弱い場合には*l*-ピークと*h*-ピークが重なっており、水蒸気処理によって隠れていた真の酸性質が現れる。モルデナイトであっても骨格外Al種が多い場合には水蒸気処理後に450 K付近に弱い酸点のピークが現れてくる。*l*-ピークと*h*-ピークは単に吸着の強さが異なる

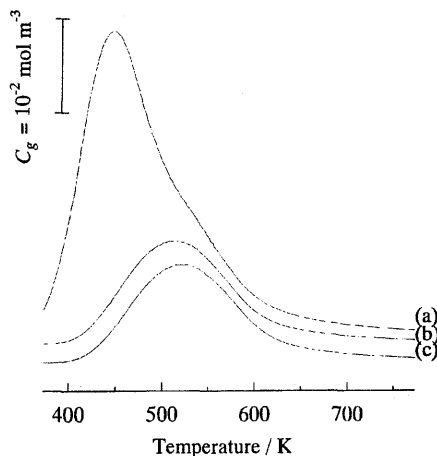


図3 HNaYゼオライト ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 5.2$, $\text{Na}/\text{Al} = 0.54$) のアンモニア TPD スペクトル。(a)は水蒸気処理なし, (b), (c)はそれぞれ水蒸気処理2, 4回。

のではなく、吸着の様式が異なるのであって、水蒸気処理はこれを識別するために有用な手法である。

分光法によって吸着種の違いを見分けるのは容易ではないが、 ^{15}N NMR (核磁気共鳴) を用いた研究例がある⁹⁾。後述のIR (赤外) - TPD 法によって脱離挙動と吸着種の識別を同時に行うと吸着種が明確になると思われるので、筆者らは現在検討している¹⁰⁾。

4. 酸強度の解析

このようにして不要なピークが取り除かれた後のスペクトルは固体の酸性質を示す。まず、全酸量がピークの面積から得られる。一方、酸強度はピーク温度に反映されてはいるが、単純に対応しているわけではない。

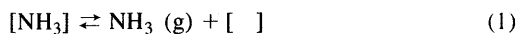
アンモニアに限らず、TPDにおける見かけの脱離速度は

- ① 反応速度論に支配される場合
- ② 平衡に支配される場合
- ③ 拡散に支配される場合

の三つに分類される⁵⁾。①と③では脱離温度を決めるのは活性化エネルギーなので、脱離温度は固体の性質と昇温速度のみに依存し、吸着物の量やキャリアガスの流速には依存しない。②では脱離温度を決めるのは平衡定数と吸着物・キャリアガスの量的な関係の両方である。脱離温度は固体の性質と昇温速度にも依存するが、 $A_0 W / F$ にも依存する (A_0 は吸

着量, W は試料量, F はキャリアガス流速)。

筆者らが測定した限りにおいて, さまざまなゼオライト上で, 前項に示したような条件でのアンモニアTPDは②に該当する。つまり, 試料セル内では, 気相アンモニアと吸着したアンモニアの間に平衡が成立している(1式)。吸着種の脱離と気相アンモニアの再吸着が十分に速く進み, その温度における平衡定数に従う平衡組成を保っている。一方で, 気相アンモニアはキャリアガスの移動に伴って一定の速度で取り除かれる。次の瞬間には温度が上がるので平衡定数が変化し, 新しい平衡が達成される。



ただし, $[\]$ は吸着点。

まず, 平衡支配であることの根拠を示す。(1)式の平衡定数 K を両辺の化学種の活量を用いて表現すると,

$$K = \frac{1-\theta}{\theta} \frac{P_g}{P^\circ} = \frac{1-\theta}{\theta} \frac{RT}{P^\circ} C_g \quad (2)$$

ただし, θ は被覆率, P_g は気相アンモニア分圧 (Pa), P° は標準状態の圧力 (10^5 Pa), R は気体定数 ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T は温度 (K), C_g は気相アンモニアの体積当たりの濃度 (mol m^{-3})。さらに, 平衡定数は脱離のエントルピー (ΔH) とエントロピー (ΔS) で表現できるので,

$$\frac{1-\theta}{\theta} \frac{P_g}{P^\circ} = \frac{1-\theta}{\theta} \frac{RT}{P^\circ} C_g = e^{\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (3)$$

一方, 微小時間 dt (s) の間に脱離によって被覆率が $-d\theta$ だけ減少すると, 試料量を W (kg), 酸量を A_0 (mol kg^{-1}) として, $-A_0 W d\theta$ (mol) のアンモニアが固体から気相に移動し, キャリアガス流速が F ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$: 気体の移動速度なので, 測定圧力における体積で表した流速を用いる) とすると $FC_g dt$ (mol) のアンモニアが気相から排気される。ゆえに

$$FC_g = -A_0 W \frac{d\theta}{dt} \quad (4)$$

昇温速度を β (K s^{-1}) とすると,

$$dT = \beta dt \quad (5)$$

だから

$$FC_g = -\beta A_0 W \frac{d\theta}{dT} \quad (6)$$

(3), (6)から,

$$C_g = -\frac{\beta A_0 W}{F} \frac{d\theta}{dT} = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{P^\circ}{RT} e^{\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (7)$$

つぎに, これを基にピーク頂点におけるこれらの変数の関係式を導く。(7)式を時間で微分し, ピーク頂点(変曲点)の条件である $dC_g/dt = 0$ を代入すると,

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} = \frac{\frac{\Delta H}{RT_m} + \ln \frac{\beta (1-\theta_m)^2 (\Delta H - RT_m)}{P^\circ e^{\frac{\Delta S}{R}}}}{\quad} \quad (8)$$

ただし, T_m , θ_m はそれぞれピーク頂点における温度と被覆率である。

現実的な値を仮定すると, 右辺第2項はほぼ定数である。したがって, この式が成立するなら, 一つの試料について W/F を変えて測定した数回の実験において,

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} \quad \text{と} \quad \frac{1}{T_m}$$

の間に直線関係が成り立つはずである。

そこでさまざまな組成・構造を持つゼオライトについて, 複数回の実験によって

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} \quad \text{と} \quad \frac{1}{T_m}$$

の関係を調べた。図4に示すように全ての試料で直線関係が得られ, (1)式の平衡が成立していることが見出された^{11,12)}。同様の直線関係は WO_3/ZrO_2 ⁸⁾, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ¹³⁾でも確かめられたことから, よほど特殊な場合を除いて広く固体表面に適用できる一般則と考えられる。

つぎに, 図4のプロットの傾きと切片から脱離のエントロピーを求めたところ, これらゼオライト・非ゼオライトの全ての試料上でおよそ $150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で一定であった。脱離のエントロピーは脱離の素過程と気体の混合過程の二つから構成されると考えられ, これらの実験における混合による項を気体分圧の実測値から計算すると $45 \sim 65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

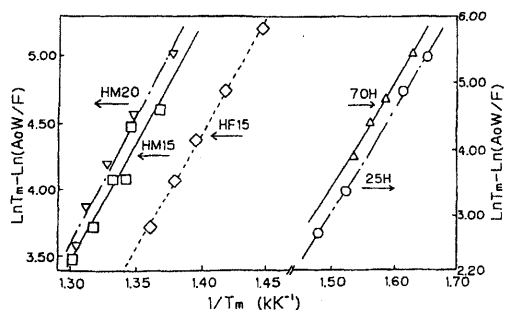


図4 H モルデナイト(▽: Si/Al₂ = 20, JRC-Z-HM20, □: Si/Al₂ = 15, JRC-Z-HM15), H フェリエライト(◇: Si/Al₂ = 15), HZSM-5 (△: Si/Al₂ = 70, JRC-ZS-70H, ○: Si/Al₂ = 25, JRC-ZS-25H)での $\ln T_m - \ln(A_0 W/F)$ と $1/T_m$ の関係。

の範囲内であった。これらのことから、脱離の素過程におけるエントロピー変化はどのゼオライトでも(さらには他の固体酸でも)約 $95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で一定と考えられる^{12,13)}。したがって、一般に固体上で脱離素過程のエントロピーが一定と仮定すると、残る未知のパラメータは脱離のエンタルピーすなわち吸着熱であり、これが固体の種類によって異なっており、酸強度を示す尺度と考えられる。

Trouton の法則によれば多くの液体の蒸発エントロピーは $88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 前後¹⁴⁾、アンモニアの蒸発エントロピーも $98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、前述の測定値 $95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に近い。これらのことは吸着種の運動の自由度が液体中の分子に似ており、さまざまな固体上で共通であることを示唆しており、また測定信頼性を支持している。

さて、(7)式は気相アンモニア濃度 (C_g) の温度依存性を示している。すなわち TPD 曲線の理論式である。(7)式の教えるところは、脱離温度には酸強度(吸着熱)だけではなく酸量・昇温速度・キャリアガス流量・測定圧力・試料量が影響することである。仮に条件(昇温速度・キャリアガス流量・測定圧力・試料量)を揃えて実験を行っても、酸量が脱離温度に影響する。酸強度が一定で異なる酸量を持つ試料を、実験条件を揃えて測定した場合に得られる脱離曲線を(7)式に基いて計算してみると(図5)、酸量が 0.02 から 0.6 mol kg^{-1} まで増加するとピーク温度が 100 K 以上上昇することがわかる。図5はもう一つの重要な事実を示している。この図ではどの

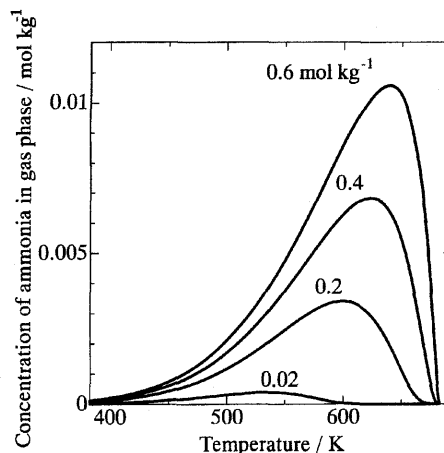


図5 (7)式に $W = 10^{-4} \text{ kg}$, $\beta = 0.167 \text{ K s}^{-1}$, $F = 1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\Delta H = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$, 脱離素過程のエントロピー $95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, A_0 として図中の値を代入して算出された脱離曲線。

曲線も単一の酸強度(吸着熱)を仮定して計算されているが、ピークの幅はどれもおよそ 300 K に及ぶ。これは再吸着の影響である。つまり、TPD スペクトルが幅広いからと言って、直ちに酸強度に分布があるわけではない。まとめると、脱離温度は単純には酸強度を示さず、ピークの形は直接には酸強度分布を示さない。それゆえアンモニア TPD によって酸性質を求めるのは間違っているとする主張さえある¹⁵⁾。

しかしこれらの性質を利用すれば、TPD 曲線からアンモニア吸着熱を酸強度の尺度として決定することが可能である。そればかりか、定義の明確な吸着熱を算出できるので、アンモニアの脱離過程が平衡に支配されていることはむしろ利点である。(8)式に基いて図4のようなプロットを行えば、アンモニア吸着熱とエントロピーを求めることができる。また脱離素過程のエントロピーを $95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で一定と仮定すれば、1回の実験から吸着熱を求めることが可能である。

実際の計算手順を詳しく説明する。図2(c)の TPD スペクトルは、 $W = 10^{-4} \text{ kg}$, $\beta = 0.167 \text{ K s}^{-1}$, $F = 1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ の条件で測定され、 $A_0 = 1.58 \text{ mol kg}^{-1}$, $T_m = 737 \text{ K}$ であった。 θ_m は(ピーク頂点より右側のピーク面積/全面積)で、この場合は 0.392 だった。また、ピーク頂点における $C_g = 1.55 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$ からアンモニアの気相でのモ

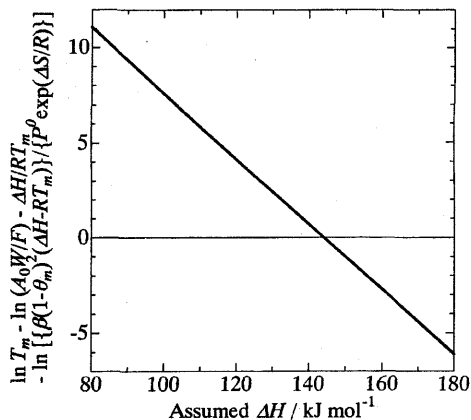


図6 図2(c)の実測値を基に、 ΔH を80～180 kJ mol⁻¹に仮定して算出した $\ln T_m - \ln(A_0 W/F) - (\Delta H/RT_m) - \ln[\{\beta(1-\theta_m)^2(\Delta H-RT_m)\}/\{P^\circ e^{(\Delta S/R)}\}]$ 。

ル分率 $x_{\text{NH}_3} = 2.69 \times 10^{-3}$ を算出し、

$$-R \left\{ \ln x_{\text{NH}_3} + \frac{(1-x_{\text{NH}_3})}{x_{\text{NH}_3}} \ln(1-x_{\text{NH}_3}) \right\}$$

によって混合のエントロピーを求めると57 J K⁻¹ mol⁻¹となるので、脱離素過程の95 J K⁻¹ mol⁻¹を加えてピーク頂点における ΔS は152 J K⁻¹ mol⁻¹である。これらの値を代入し、適当な ΔH を仮定して

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} - \frac{\Delta H}{RT_m} - \ln \frac{\beta(1-\theta_m)^2(\Delta H-RT_m)}{P^\circ e^{\frac{\Delta S}{R}}}$$

を計算し、 ΔH に対してプロットしたとき(図6)得られた直線のX切片が(この場合144 kJ mol⁻¹)この試料のアンモニア吸着熱である¹²⁾。この計算法では、ピーク頂点の情報から平均的な酸強度を得ることになる。

一方、図5を眺めると、(7)式によって算出された曲線が結晶性の高い酸型ゼオライトでよく観察される形状[例えば図2の(c),(d)]に近いことに気づく。前述のように図5は単一のエンタルピーを仮定して算出されており、これと形状が似ていると言うことは、一つのゼオライト試料上の全ての酸点の強度(アンモニア吸着熱)がほぼ等しいことを指摘している。

このことを利用して、ピークの形から酸強度分布を求めることもでき、この手法をカーブフィッティング法と呼んでいる¹⁶⁾。アンモニア吸着熱がやや幅

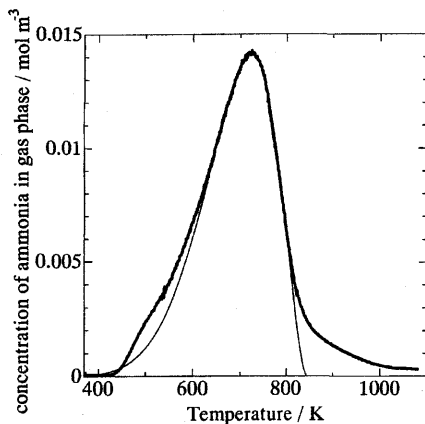


図7 図2(c)の実測値(太線)と、(7)式に $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 ΔH の平均値148 kJ mol⁻¹、標準偏差8 kJ mol⁻¹を代入してシミュレートした計算値(細線)。

のあるガウス分布を持つと仮定し(ガウス分布を採用することには特に根拠はない)、その平均値 ΔH_{avr} と標準偏差 σ を変化させながら(7)式のシミュレーションを行って脱離曲線を描き、試行錯誤によって実測値と最もよくフィットする組み合わせを選ぶ。この組み合わせが該当するピークの平均酸強度と酸強度分布である。図2(c)の実測値に対し、 $\Delta H_{avr} = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\sigma = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ の計算値がフィットした様子を図7に示した。

シミュレーションの手順は紙面を読むより体験した方がよく理解できると思われる。計算に使うMicrosoft Excelワークシートをwebで公開しているので、参照されたい¹⁷⁾。

カーブフィッティング法の適用限界についても言及しておく。図7に示すように、主ピークの上の方はよくフィットしており、大部分の酸点の性質はこの方法でフォローできているが、ピークの裾には低温側・高温側ともにフィットしない部分がある。骨格外Alが多い、格子欠陥が多い、結晶性の低いなどの場合にフィットしない部分が増える傾向がある。したがって、このような部分には単一のガウス分布では表せない別種の酸点が隠れていると考えるべきであろう。例えば水蒸気処理後にNa₂H₂-EDTA(エチレンジアミン四酢酸)処理をしたUSYのアンモニアTPDには明確な複数のピークが見られ、分割して定量できる(図8)¹⁸⁾。

もっとも、このような分割は大きな誤差を含む可

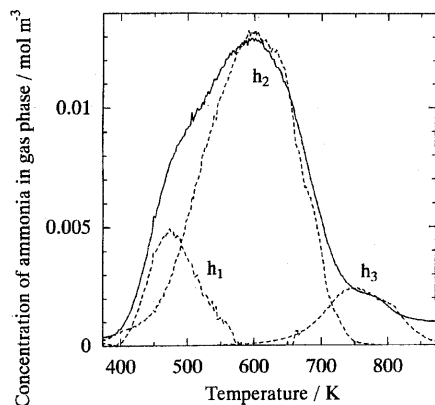


図8 NH_4Y を 823 K で水蒸気処理, 371 K で $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$ 水溶液処理, Na を NH_4 にイオン交換し, TPD 試料セル内で 773 K で *in-situ* 脱気した後のアンモニア TPD スペクトル (実線) と, カーブフィッティング法で計算した酸点のフラグメントによる脱離曲線 (破線)。

能性がある。この USY の例では多くの試料のスペクトルを比較し, また NMR や触媒活性との対応からこのような複数種の酸点の存在やその定量性が支持されているが¹⁸⁾, アンモニア TPD だけでここまでの解析を行うのは困難である。そこで筆者らはアンモニア TPD と赤外分光 (IR) を組み合わせ, 固体上の吸着種や水酸基を識別しながらその増減を定量する IR-TPD 法の開発に取り組んでいる。これによって大きなピークに隠された異なる吸着種が明らかとなる可能性がある¹⁰⁾。

5. 結言

このように, 改良されたアンモニア TPD 法により, ゼオライトの酸量・酸強度・酸強度分布を迅速かつ精度良く測定できる。非ゼオライトの固体酸触媒と同じ尺度で比較することもできるし, H_0 関数に換算することによって液体の酸との比較もできる¹³⁾。筆者らはこの手法を多くのゼオライトおよび類縁物質に適用し, 構造・酸性質・触媒作用の相関を明らかにしてきた。

ZSM-5 やモルデナイトのように結晶性が高く, 構造が明確な場合には骨格内 Al 1 原子につき一つの酸点の量論的発現が見られ, 酸強度の分布は狭く, 酸強度は組成によらず結晶構造に依存していた¹⁶⁾。Y 型ゼオライトでは Al 量が多いためにこのような量論

性が見られないと信じられてきたが, これは脱 Al のためであって, NH_4Y 型ゼオライトを *in-situ* 脱気することによって, 水蒸気に触れない限り酸点が量論的に発現することを見出した¹⁹⁾。一方, USY ゼオライトではアルカン分解活性点は通常酸点と特定の骨格外 Al 種の相互作用によって発現する強い Brønsted 酸点であることがわかった¹⁸⁾。MFI 型メタロシリケートの骨格内外の 3 価カチオンの酸性質を区別して比較し, 骨格内 3 価カチオンによって発現する酸強度は定説とは異なり $\text{Fe} \gg \text{Al} \approx \text{Ga}$ であることを見出した²⁰⁾。他に β ^{21,22)}, MCM-22²³⁾ のようなゼオライトや MCM-41²⁴⁾, KSW-225²⁵⁾ のようなメソポーラス物質に適用しており, 石油化学^{18,21,23)}・有機合成²⁶⁻²⁸⁾における触媒や環境触媒の担体^{29,30)}を開発するための有力なツールとなっている。

文 献

- 1) M. Niwa and N. Katada, *Catal. Surveys Jpn.*, **1**, 215 (1997).
- 2) 丹羽 幹, 片田直伸, 表面, **37**, 43 (1999).
- 3) 片田直伸, 丹羽 幹, 触媒, **42**, 218 (2000).
- 4) 丹羽 幹, 片田直伸, 表面科学, **24**, 635 (2003).
- 5) R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, **17**, 103 (1967).
- 6) M. Niwa, M. Iwamoto, and K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3735 (1986).
- 7) H. Igi, N. Katada, and M. Niwa, *Proc. 12th Intl. Zeol. Conf.*, p.2643 (1999).
- 8) N. Naito, N. Katada, and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **103**, 7206 (1999).
- 9) W. L. Earl, P. O. Fritz, A. A. V. Gibson, and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2091 (1987).
- 10) 丹羽 幹, 西川慎治, 片田直伸, 第93回触媒討論会, 1B06 (2004).
- 11) M. Sawa, M. Niwa, and Y. Murakami, *Zeolites*, **10**, 307 (1990).
- 12) M. Niwa, N. Katada, M. Sawa, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8812 (1995).
- 13) N. Katada, J. Endo, K. Notsu, N. Yasunobu, N. Naito, and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 10321 (2000).
- 14) G. M. Barrow 著, 大門 寛, 堂免一成訳, バロー物理化学第6版, 東京化学同人, 東京, p.222 (1999).
- 15) R. J. Gorte, *Catal. Lett.*, **62**, 1 (1999).
- 16) N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim, and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 5969 (1997).
- 17) http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~niwa/tpd/tpd_index.html
- 18) N. Katada, Y. Kageyama, K. Takahara, T. Kanai, H.

- A. Begum, and M. Niwa, *J. Mol. Catal., A: Chemical*, **211**, 119 (2004).
- 19) N. Katada, Y. Kageyama, and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 7561 (2000).
- 20) T. Miyamoto, N. Katada, J.-H. Kim and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **102**, 6738 (1998).
- 21) Y. Miyamoto, N. Katada, M. Niwa, *Micro-. Mesoporous Mater.*, **40**, 271 (2000).
- 22) R. Nakao, Y. Kubota, N. Katada, N. Nishiyama, K. Kunimori, and K. Tomishige, *Catal. Lett.*, **89**, 153 (2003).
- 23) K. Okumura, M. Hashimoto, T. Mimura, and M. Niwa, *J. Catal.*, **206**, 23 (2002).
- 24) K. Okumura, K. Nishigaki, and M. Niwa, *Chem. Lett.*, **1998**, 749.
- 25) T. Shigeno, K. Inoue, T. Kimura, N. Katada, M. Niwa, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 883 (2003).
- 26) N. Katada, S. Kuroda, and M. Niwa, *Appl. Catal., A: General*, **180**, L1 (1999).
- 27) K. Okumura, K. Nishigaki, and M. Niwa, *Micro-. Mesoporous Mater.*, **44-45**, 509 (2001).
- 28) N. Katada, H. Fujinaga, Y. Nakamura, K. Okumura, K. Nishigaki, and M. Niwa, *Catal. Lett.*, **80**, 47 (2002).
- 29) K. Okumura and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 9670 (2000).
- 30) K. Okumura and M. Niwa, *Catal. Surveys Jpn.*, **5**, 121 (2002).

Measurements of Acidic Properties of Zeolites using Temperature-Programmed Desorption of Ammonia

Naonobu Katada^{*,**} and Miki Niwa^{*}

^{*} Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University,

^{**} PRESTO, Japan Science and Technology Agency

Experimental and analytical methods of ammonia temperature-programmed desorption (TPD) for measurements of acidic properties of zeolites and other solid acid catalysts are introduced. Particularly, problems in the conventional methods and improvements for overcoming them are detailed. In the conventional experiments, the desorption has been observed after the adsorption of ammonia on a solid, but unnecessary an adsorbed species such as hydrogen-bonded ammonia has been involved in the spectrum. A water vapor treatment after the adsorption of ammonia removes the unnecessary species to clarify the intrinsic acidity. The desorption process is controlled by equilibrium, and the desorption temperature is affected by re-adsorption of ammonia, and so it does not directly show the acid strength. However, now it is possible to calculate the heat of ammonia adsorption as an index of the acid strength according to the derived theory.

Keywords: ammonia TPD, solid acidity, water vapor treatment, analytical theory, curve fitting method

《 解 説 》

ゼオライト・メソ多孔質シリカを利用した
光触媒反応と光化学反応

山下弘巳

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻

ゼオライトやメソ多孔質シリカの細孔内に固定化した超微粒子半導体や骨格内に組み込んだ四配位酸化チタン種などの遷移金属酸化物種の光触媒作用により、空気・水中に希薄に拡散した汚染物質の吸着濃縮および清浄化 (NO_x, 有害有機物質などの分解), 人工光合成型反応 (CO₂ 固定) や選択酸化反応 (光エポキシ化) などが高効率・高選択的に進行する。これらの活性サイトの局所構造や励起状態の観察にはX線吸収微細構造やフォトルミネッセンス観測がきわめて有効である。また、ゼオライト細孔を光化学反応場として利用することで、均一分散系とは異なる反応や現象が見られる。光不斉化反応やエネルギー移動などの光化学反応において、サイズと形が構造規制された細孔を有するゼオライトは魅力ある反応場を提供する。任意の分散性と配位状態で分子を細孔内に吸着固定化する技術により、ゼオライトの光化学分野への応用は大きく進歩している。特に、分子軌道計算の利用による反応や現象の理解への期待は高い。

1. はじめに

規制された細孔構造を有するゼオライト (メソ多孔質シリカを含む) の多くは、光化学反応に必要な波長の光 (~220 nm) を吸収することがなく、光化学的に不活性な表面反応場を提供する。換言すれば、ゼオライトは規定されたマイクロ分子環境場を提供する反応容器 (ホスト) としての役割を持つ。しかも、細孔構造の異なるゼオライトを用いることやSi/Al組成比・イオン交換カチオン種を選択することで、細孔内の空間体積や静電場などのマイクロ分子環境場を制御することができる。光励起された分子の反応過程は、励起分子を取り囲む環境場との関わりによって支配される。したがって、規定空間であるゼオライト細孔内に吸着した分子および分子集合系 (ゲスト) では、液相や気相の均一分散系とは異なった光化学過程やその他現象が期待できる¹⁻²³⁾。さらに、イオン交換能や固定化法を利用して細孔内に分子レベルで構造制御した固定化光触媒やゼオライト骨格

に光触媒活性種である金属イオンを組み込んだゼオライトを調製することも可能である²⁴⁻⁴²⁾。これらの試みは、原子・分子レベルの光化学反応の制御のみでなく、光触媒作用機構の解明と高効率な光触媒を設計する上で極めて重要な指針を与えてくれる。ここではゼオライトやメソ多孔質シリカの細孔を反応場とする光触媒の設計および吸着分子の光化学反応過程の制御について概説する。

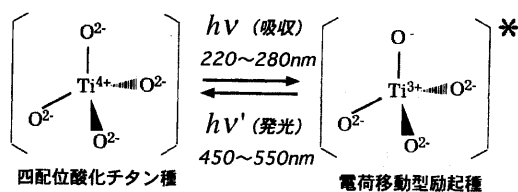
2. ゼオライト細孔内での光触媒の設計と光触媒反応

環境汚染やエネルギー問題に関連して、クリーンで無尽蔵の太陽光エネルギーの利用を目指した高性能な光触媒の開発に寄せられる期待は大きい。このような期待に応えるのは構造と反応場が原子・分子レベルで制御された新しい光触媒反応系である。これらの条件を実現できる特殊反応場としてゼオライト細孔内での光触媒の構築とそれによる各種の光触媒反応が試みられ、従来の粉末状のバルク半導体光触媒とは異なった新規で高活性な光触媒系の設計が行われている。さらに、ゼオライト細孔には希薄な汚染物質を濃縮する効果もあり、光触媒との組み合わせにより効率よい環境調和型の触媒系の設計が期待できる²⁴⁻⁴²⁾。

〒565-0871 吹田市山田丘2-1

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻

e-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp



スキーム1 四配位酸化チタン種の電荷移動型励起種

2.1 超微粒子半導体触媒

半導体は100 Å程度まで粒子径が小さくなると量子サイズ効果を示し、光触媒としては高い反応性が現れる。ゼオライト細孔内で調製される触媒は、細孔内にとどまる限り触媒の大きさは物理的に数~20 Å程度のサイズに制限される。このサイズの半導体は量子サイズ効果を示すことが期待でき、ゼオライト細孔空間を利用して超微粒子半導体を調製する試みがある。細孔内に Cd^{2+} などをイオン交換後、硫化処理することで、 CdS などの硫化物触媒を調製できる。Y-ゼオライトを利用した場合では、13 Åよりも小さい粒子径の CdS 超微粒子が調製でき、 ZnS 、 PbS 、 CdSe 超微粒子などの調製も試みられている³⁵⁾。最近では、固相イオン交換法を利用することで半導体の生成量の増加が報告されている³⁶⁾。また、細孔径約20 Åのメソ多孔質シリカを利用して、細孔内に金属の原料塩を導入し焼成することで、粒子径がそろい、しかも量子サイズ効果を示す TiO_2 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 などの超微粒子酸化物半導体光触媒が調製されている³⁷⁾。

2.2 固定化酸化物触媒

イオン交換やCVD法を利用すれば、ゼオライト細孔内に高分散状態の酸化チタン種や酸化バナジウム種を容易に固定化できる。これらの酸化物種は孤立した四配位構造を持ち、六配位であるバルク半導体の TiO_2 や V_2O_5 とは異なった局所構造を有する²⁴⁻³⁰⁾。バルク半導体触媒では、UV光照射により生成する電子と正孔はそれぞれ空間的に離れて別々の表面サイトで光触媒反応に寄与するのにに対し、ゼオライト細孔内に構築したこれら孤立四配位構造の高分散酸化物種では、スキーム1のように、UV光照射により $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)$ などの電荷移動型励起種が形成し、電子トラップサイト (Ti^{3+}) と正孔トラップサイト (O^-) が隣接した共存状態で反応に関与するため、半導体光触媒とは異なった新規な光触媒反応性を示す。

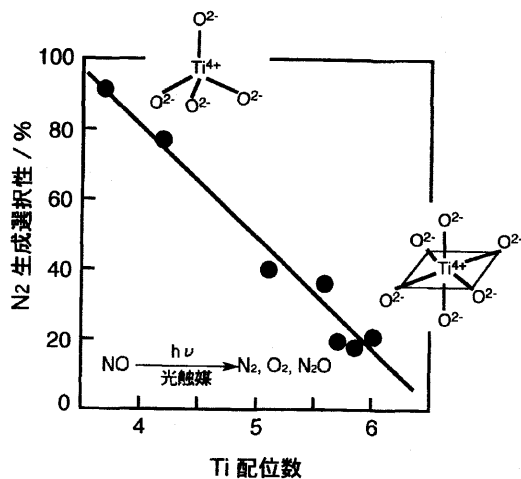


図1 各種酸化チタン／ゼオライト光触媒の酸化チタン種の局所構造とNO分解による N_2 生成の選択性との相関性（配位数はEXAFSのカーブフィティング解析より求めている）

酸化チタンを光触媒とする CO_2 の水蒸気による還元固定化反応では、粉末状のバルク半導体 TiO_2 触媒上では主にメタンが生成するのに対して、ゼオライト細孔内に固定化した高分散状態の酸化チタン種上では、メタン、一酸化炭素、メタノールなどが生成し、生成物の分布と収率はゼオライト種により大きく異なる。また、この触媒はNOの N_2 と O_2 への直接分解反応に対しても高い光触媒活性を示し、図1に示すように四配位状態の酸化チタン種はNOを選択的に N_2 と O_2 に分解し、粉末状のバルク TiO_2 では主に N_2O が生成するのとは異なった光触媒反応性を示す²⁶⁻²⁸⁾。

また、図2に示すように、ゼオライト骨格内にTiやVを組み込んだTi-シリカライト (TS-1)、Ti-betaやV-シリカライト (VS-1) 触媒では、酸化チタン種や酸化バナジウム種は孤立した四配位構造で存在しており、UV光照射により $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)$ などの電荷移動型励起種を形成し（スキーム1）、特異な光触媒作用を示すことが見いだされている。特に、酸化チタン種を組み込んだメソ多孔質シリカは反応基質の拡散もしやすく、高い光触媒活性が観察されている（図3）。最近では、多孔質メンブレン上にTi含有メソ多孔質膜が調製されたり、自己形態保持できるTi含有メソ多孔体膜が調製されてる。光の散乱が抑

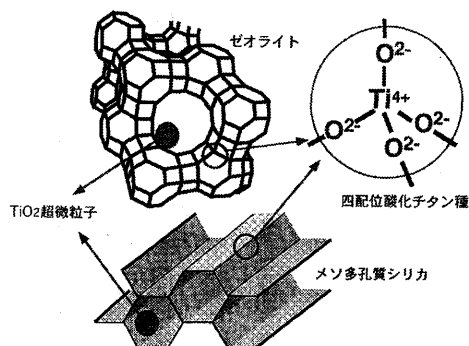


図2 ゼオライト細孔内の酸化チタン超微粒子とゼオライト骨格に組み込まれた四配位酸化チタン種

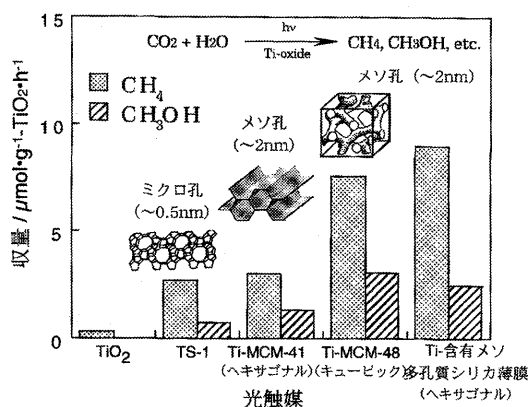


図3 各種固定化酸化チタン光触媒を用いた二酸化炭素の水による還元固定化反応における反応収率と生成物分布

えられ光透過性の高い薄膜状光触媒はより高い反応効率を示す³⁸⁾。

2.3 金属イオン触媒

シリカやアルミナ表面に担持した金属イオンは、容易に凝集するのに対し、ゼオライト細孔内にイオン交換法で担持した金属イオン (Cu^+ や Ag^+) は、細孔内表面に高分散状態で固定化される。金属イオンの分散性は、ゼオライト種、 Si/Al 比や細孔内のイオン交換サイトの数と密度、細孔の空間体積や幾何構造などに依存する。適度にイオン交換サイトが分散し細孔径の小さい ZSM-5 やモルデナイトの細孔内では、孤立状態で高分散した金属イオン触媒が調製できることが、触媒の EXAFS (図4)、UV-VIS 吸収、フォトルミネッセンス (図5) 測定により確認されている^{11,31)}。ゼオライト細孔内に固定化した Cu^+ や

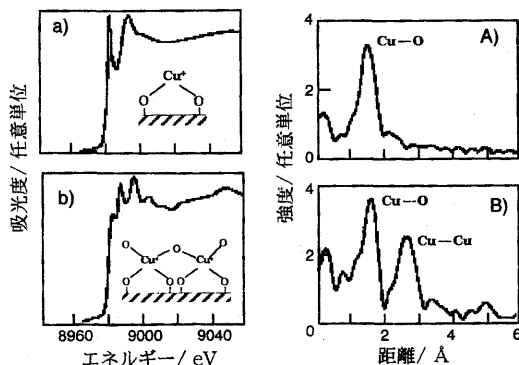


図4 銅(I)イオン/ゼオライト触媒の XANES (左) と FT-EXAFS (右) スペクトル。(a, A) $\text{Cu}^+/\text{ZSM-5}$, (b, B) $\text{Cu}^+/\text{Y-ゼオライト}$

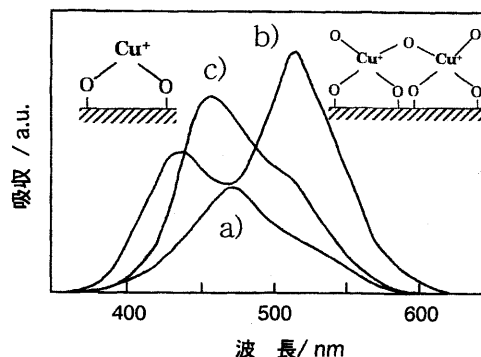
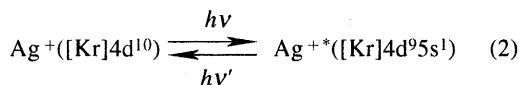
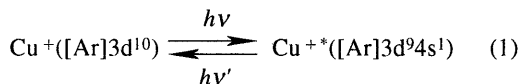


図5 銅(I)イオン/ゼオライト触媒のフォトルミネッセンス。(a, A) $\text{Cu}^+/\text{ZSM-5}$, (b, B) $\text{Cu}^+/\text{Y-ゼオライト}$, (c, C) $\text{Cu}^+/\text{モルデナイト}$

Ag^+ イオン (d^{10}) では、式1, 2に示すように、紫外光の照射により (d^9s^1) 電子状態に励起される。



この光励起により生じる s 電子と d 空孔は、半導体光触媒における電子と正孔が一つの原子上に局在化したモデルとして考えられ、 Cu^+ や Ag^+ イオンは、半導体光触媒とは異なった新しい内殻間電荷移動型励起種を形成し、新規な光触媒活性を示すことが見

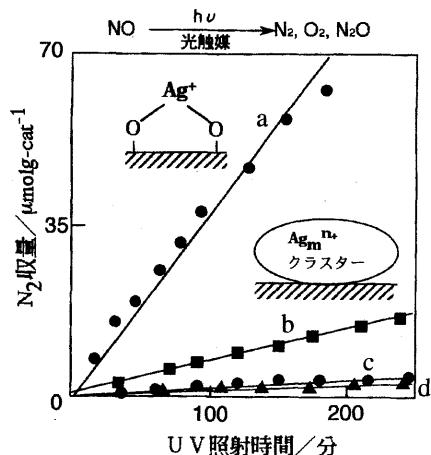


図6 (a) $\text{Ag}^+/\text{ZSM-5}$; (b) $\text{Ag}^+/\text{Y-zeolite}$, (c) Ag^+/SiO_2 , (d) $\text{Cu}^+/\text{ZSM-5}$. 触媒上におけるNOの光触媒分解反応の経時変化

い込まれている。 ZSM-5 細孔内に調製した Cu^+ や Ag^+ イオン種は、孤立状態に高分散されており特異な直線二配位構造をとり、常温での NO_x の N_2 と O_2 への直接分解反応に対し高い光触媒活性を示す(図6)。特に、 Ag^+ イオン触媒は、酸素や水の共存下でも光触媒活性を保持し、 NO_x を効率よく分解無害化することから、 NO_x 浄化用触媒としてその応用が期待される³²⁾。また、ゼオライト細孔内にイオン交換担持した希土類イオン(Pr^{3+} , Eu^{3+} など)についても、内殻間電荷移動型励起種の形成にもとづく光触媒特性が確認されている⁴⁰⁾。

2.4 可視光応答型ゼオライト光触媒

ゼオライトやメソ多孔質シリカの骨格に組み込まれた酸化チタン種は四配位構造を示し、NO分解反応や二酸化炭素と水からのメタノール合成反応などに高い光触媒活性とユニークな選択性を示す²⁴⁻³⁰⁾。しかし、この四配位酸化チタン種は220~270 nmの紫外線しか吸収できず、太陽光や人工照明に含まれる可視光を利用することはできない。クリーンで無尽蔵の光エネルギー利用の観点からも可視光照射により機能する光触媒の開発は切望され続けている。最近、イオン注入法を利用し酸化チタン光触媒に異種金属イオンをイオン注入することで粒子状または薄膜状の酸化チタン半導体光触媒への可視光応答性の付与が実現されている^{33,34)}。この手法を応用して、四配位酸化チタン種を含有するゼオライトにVイオ

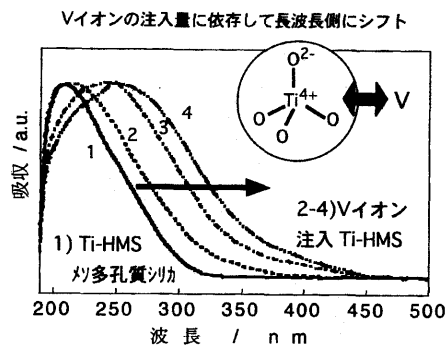


図7 Vイオン注入による四配位酸化チタン含有メソ多孔質シリカ(Ti-HMS)への可視光応答性の付与

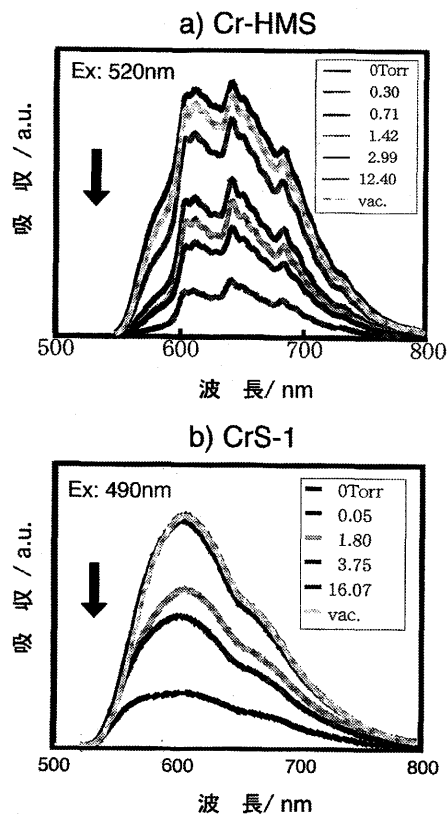


図8 Cr^{6+} /ゼオライト触媒のフォトルミネッセンスおよび反応ガス添加による消光。(a) $\text{Cr}^{6+}/\text{HMS}$ メソ多孔質シリカ, (b) $\text{Cr}^{6+}/\text{シリカライトゼオライト}$

ンなどの遷移金属イオンをイオン注入することで、可視光応答性のあるゼオライト光触媒の開発が試みられている(図7)。これに対して、安価なケミカル

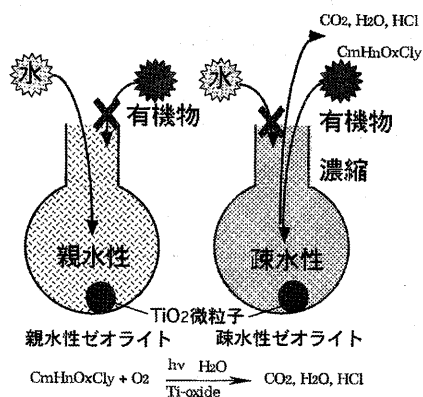


図9 疎水性ゼオライトを利用する水中有機化合物の選択吸着濃縮と光触媒反応による酸化分解反応

手法でゼオライトやメソ多孔質シリカの骨格に組み込まれた酸化クロム種は二つのCr=O二重結合の四配位構造を持ち、可視光照射下で機能することでNO_x分解やオレフィンの光エポキシ反応にユニークな選択性を示す光触媒となり、新しい可視光応答型ゼオライト光触媒として注目されている⁴¹⁾。図8にはシリカライトゼオライトおよびメソ多孔質シリカ(HMS)に組み込まれた酸化クロム種の発光スペクトルを示す。細孔径の大きなHMSでは微細構造が観察されるが、細孔径の小さなシリカライトでは微細構造がなくなり四配位構造のCr=O二重結合が細孔壁と相互作用し歪んでいることが伺える。可視光下での光触媒活性はHMSを利用した場合に優れており、細孔空間の大きさが光触媒の局所構造と機能に大きく影響することを示している。

2.5 疎水性ゼオライト光触媒

ゼオライトやメソ多孔質シリカによっては細孔表面に親水性・疎水性や酸・塩基性など、光触媒自身が有さない種々の化学的性質を有している。細孔の中に光触媒を固定化すれば、細孔表面の化学特性を利用した光触媒反応を行うことができる。たとえば細孔表面が疎水性を有すると水の浄化反応において、水中の希薄な有機汚染物質に対して特に疎水性の高い有機物を選択的に吸着濃縮除去することが可能となり、光触媒の反応効率が大幅に増大する(図9)^{28,29)}。Fイオンが共存する条件でゼオライト合成を行うと、大きな形状の結晶性の高いゼオライトが合成でき、しかも細孔表面が疎水性を示す。また、親水性を示

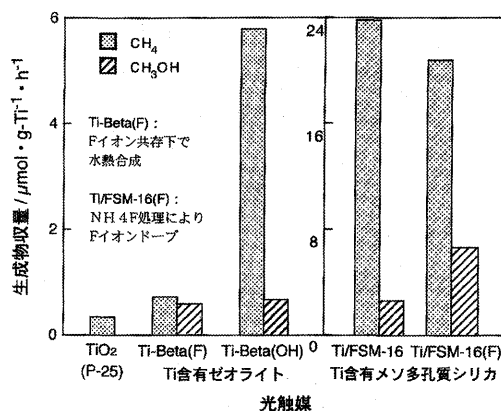


図10 四配位酸化チタン含有ゼオライト系光触媒による二酸化炭素の水による還元固定化反応によるメタノール、メタンの合成：(Fイオンドープによる細孔表面の疎水化の影響)

すメソ多孔質シリカにFイオンをドープすることで細孔表面を疎水性に改質することもできる。これら細孔表面が疎水性を示すゼオライトやメソ多孔質シリカの細孔内に固定化された酸化チタン上では種々の光触媒反応において高活性高選択性が観測されている。特に、二酸化炭素の水による還元反応では、疎水性界面上での光触媒反応ではメタノール生成の収率が高いことが観察されている(図10)^{39,42)}。

3. ゼオライト細孔内での吸着分子の光化学過程の制御

3.1 ゼオライト種による反応制御

3.1.1 細孔構造の影響

ゼオライトは種類により細孔構造が異なる。ゼオライトを選択することで、細孔の空間体積の大きさや幾何構造の違いを利用して吸着分子の運動を制限することで、光化学反応のルートを規制し、反応生成物の選択性を制御することができる¹⁻¹³⁾。

スチルベンは光照射によりシストランスの異性化反応を起こす。ゼオライト細孔内に吸着したスチルベンは、ゼオライト種に依存して光異性化反応が制御される(図11)。フォージャサイト(X-ゼオライト)のスーパーケージ内(～13 Å)では、シス体もトランス体も立体的に存在が可能であるため、シストランス光異性化反応は進行する。これに対して、ペンタシル(ZSM-5)の細孔内では、チャンネル接合部(～5.5 Å)にトランス体しか入ることができ

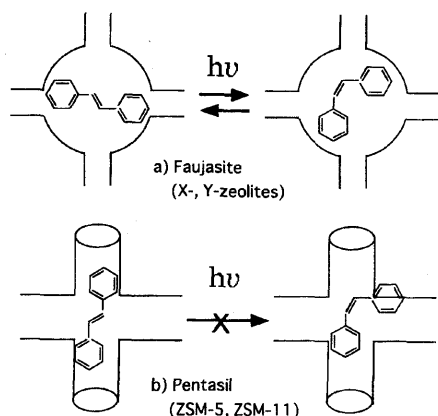


図11 ゼオライト細孔内でのスチルベン光異性化反応。a) ホージャサイト、b) ペンタシル

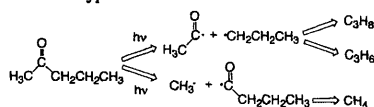
ず、しかもトランス体の回転運動が阻止されることから、光異性化反応は進行しない³⁾。

(n, π^*) や (π, π^*) 光励起により進行するケトンの光分解反応では、反応場の環境に依存して α -位でのラジカル開裂 (Norrish Type I) と β -位水素の分子内移動を伴う反応 (Norrish Type II) が進行する。ゼオライト細孔内では、液相・気相の均一系と比べ、Norrish Type I 反応がより選択的に進行する。図12に各種ゼオライト細孔内に吸着した2-ペンタノンの光分解反応の結果を示す。細孔空間のより小さいゼオライトを用いるとType I/Type II 反応比は顕著に増加し、選択的にType I 反応が起こる。これは、Type II 反応は反応中間体としてのバルキーな六員環中間体の形成を経由するが、細孔空間の小さなゼオライト細孔内では立体障害が大きく六員環中間体の形成が困難となり、Type II 反応の収率が低下するためであると考えられる²²⁾。

3.1.2 Si/Al 組成比の影響

ゼオライト細孔内の吸着分子の吸着状態や光化学特性にゼオライトのSi/Al組成比も影響する。細孔内に吸着したベンゾフェノンの発光と励起スペクトルはゼオライトのSi/A比が低くなるにつれ、長波長側にシフトし長寿命の成分が観察されるようになる。ベンゾフェノンは水素付加体またはプロトン付加体として細孔内に吸着しているが、Si/Al比の低下により、ブレンステッド酸点の数が増加することで、ベンゾフェノンがゼオライト表面から容易に水素を H^+ として引き抜きプロトン付加体を形成しやすく

Norrish Type I



Norrish Type II

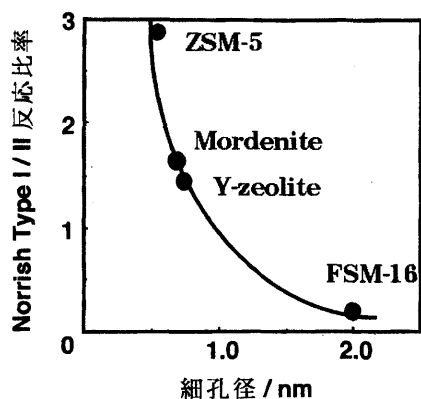
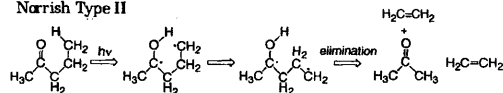


図12 各種ゼオライト細孔内での2-ペンタノンの光分解反応の選択性 (Norrish Type I/II) に及ぼすゼオライト細孔径の影響

なるためである⁹⁾。

3.2 交換金属カチオン種による反応制御

ゼオライトは電荷の補償をするために細孔内にカチオンを包含する。イオン交換によりゼオライト細孔内に各種の金属カチオンを置換することで、細孔内の静電場、空間体積、酸性質などを任意に変えることができる。特に、交換アルカリ金属カチオン種による光化学反応への影響は詳細に検討され、 Li^+ や Na^+ イオンなどのイオン半径の小さい軽原子と Rb^+ や Cs^+ イオンなどの重原子では、それぞれ異なった影響が見いだされている^{2,15)}。

3.2.1 重原子効果

質量の大きい Rb^+ や Cs^+ イオンがゼオライト細孔内に存在すると、細孔内に吸着したナフタレンやキサントン分子のケイ光収率が減少し、リン光収率の増加とその寿命が短くなる現象が見られる (図13)。これは、ナフタレンやキサントンの光励起状態で、重原子金属カチオンの存在に由来してスピン-軌道カップリングに外部重原子効果が作用し、励起一重項から励起三重項状態への項間交差と励起三重項状

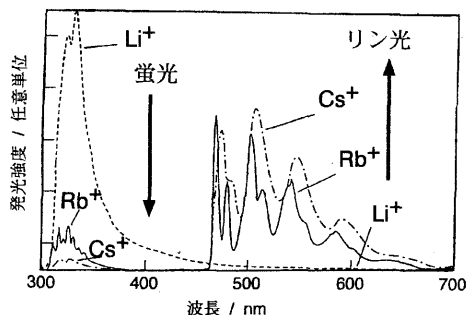


図13 各種アルカリ金属カチオン交換X-ゼオライト細孔内でのナフタレンの蛍光およびリン光スペクトルに及ぼすカチオン種の影響

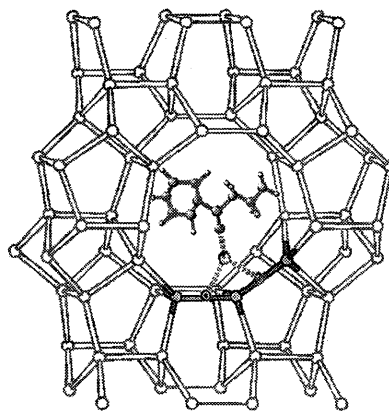


図15 ゼオライト細孔内での交換カチオンと*n*-ブチロフェノンとの相互作用モデル

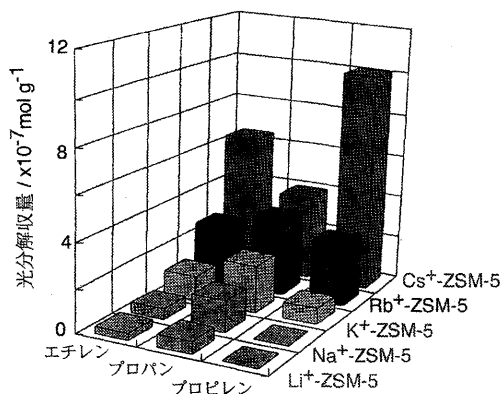


図14 各種アルカリ金属カチオン交換ZSM-5細孔内での2-ペンタノンの光分解反応収率と生成物分布に及ぼすカチオン種の影響

態から基底状態への失活が促進されるためである。このような“重原子効果”は吸着ケトン分子の光分解反応の選択性にも見られ、Rb⁺やCs⁺イオンが存在すると、励起三重項状態を経由する反応の収率が増加する^{9,15)}。

3.2.2 静電場の影響 (軽原子効果)

Li⁺やNa⁺イオンなどのイオン半径の小さいアルカリ金属カチオンで交換されたゼオライト細孔内では、高い極性(細孔内の極性: Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > Rb⁺ > Cs⁺)が生じるとともに、カチオンと吸着有機分子との静電的相互作用が強くなる。その結果、芳香族化合物では対称性が崩れ禁制電子遷移による光吸収の強度が増加する。また、アセトフェノンなどの最低励起三重項状態は、極性溶媒中と同様に、

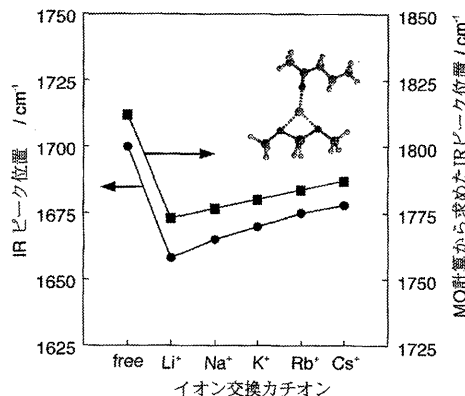


図16 各種アルカリ金属カチオン交換ZSM-5細孔内に吸着した2-ペンタノンのC=O伸縮のIR吸収の実測振動数とab initio分子軌道計算から求めた振動数

(n, π^*) 性から (π, π^*) 性に変化し、リン光の振動微細構造の消失と寿命が長くなる。さらに、アルキルケトンの光分解反応では、ケトンとカチオンの強い静電的相互作用がNorrish Type II反応の中間体形成に困難な配位構造を導き、選択的にType I反応が進行する^{11,21,22)}。

図14に示すように、各種アルカリ金属カチオン交換ZSM-5細孔内でのケトン(2-ブタンオン、2-ペンタノン、*n*-ブチロフェノンなど)の光分解反応では、カチオンをLi⁺からCs⁺へと換えることで反応収率が増加する。細孔内に吸着したケトンのC=O伸縮のIR吸収やリン光寿命の解析、さらには吸着ケトン

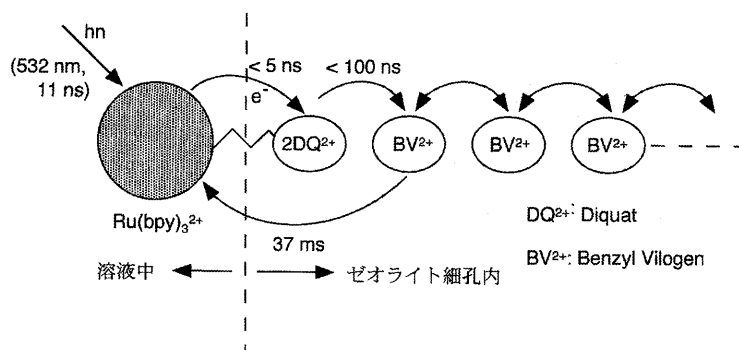


図17 ゼオライト、金属錯体と電荷媒体の組み合わせによる長寿命の電荷分離状態の実現

の脱離温度の測定より、交換カチオンと直接相互作用したケトン吸着種が存在すると考えられる。これらの反応系はクラスターモデル (図15) を作ることができ、分子軌道計算が有意義な情報を与えてくれる^{21,22)}。図16に示すように、これらの実験結果とケトン-カチオン系のab initio分子軌道計算による理論解析の結果に良い対応があり、ケトンとカチオンの間には静電的相互作用が働き、その強さはイオン半径の小さい軽原子のカチオンほど強くなることが実験的にも理論的にも実証されている。これらの相互作用の変化が、図14の光反応収率の変化をもたらすと考えられる。

3.3 その他の応用と特徴

3.3.1 機能性色素の固定化

長寿命の電荷分離状態や励起状態の実現を目指して、ゼオライト細孔の幾何構造を積極的に利用しようとする試みがある^{4,5)}。図17に示すように、メチルビオロゲンなどの電荷媒体をゼオライト細孔内に導入した後、細孔内には入らない分子 (ポルフィリン系の色素) をゼオライト外表面に光増感剤として吸着した系を光照射すると、色素からの励起電子をゼオライト細孔内の電子キャリアーに移行でき、ゼオライト細孔の外と内で長寿命の電荷分離状態を実現できる。一方、クロロフィルやローダミンのような嵩高い機能性色素はゼオライトのミクロ細孔には入らないが、メソ多孔質シリカのメソ細孔には導入できる。この特長を利用して、メソ多孔質シリカ細孔内に機能性色素を高分散固定化して、色素の安定化や長寿命の電荷分離状態の実現が試みられている

(図18)²³⁾。

3.3.2 強発光体の設計

ネオジムイオン錯体などの発光種をゼオライト細孔内に固定化することで強発光体の開発が試みられている^{8,20)}。Nd³⁺などの希土類イオンを高効率に発光させるためには、① 振動励起による失活を抑制するため周辺環境の低振動化、② 分子衝突によるエネルギー移動抑制、の2点が重要である。液体中におけるNd³⁺の励起状態は、OH、CH₃基などへの振動励起や拡散衝突によるエネルギー移動のため容易に失活する。一方、ゼオライトは種々の溶媒に対して安定分散可能である上、低振動構造、捕捉したゲストの固定可能というNd³⁺の発光に有利な特徴を有している。よって、ゼオライトをホストとして使えば、液体中でのNd³⁺の強発光が期待される。ゼオライト細孔内にイオン交換したNd³⁺にperfluoromethylsulfonyl (PMS) を配位させた系では、液体中としてはこれまでに最高の発光収率が観測されている。ゼオライト骨格のイオン交換サイトが適切な距離を保つためNd³⁺同志の交差緩和が抑制され、さらに配位子の導入により周囲のエネルギー移動に起因する振動失活が抑制されたためと考えられる。

3.3.3 持続性ラジカルの観察

ゼオライト細孔内では、吸着分子によってはラジカルイオンが容易に生成し安定に存在できることが観察されている^{18,19)}。例えば、光照射で生成するジフェニルポリエンから生成するカチオンラジカルは、液相系ではマイクロ秒の寿命であるのに対し、ZSM-5細孔内では数週間安定に存在する。Turroら

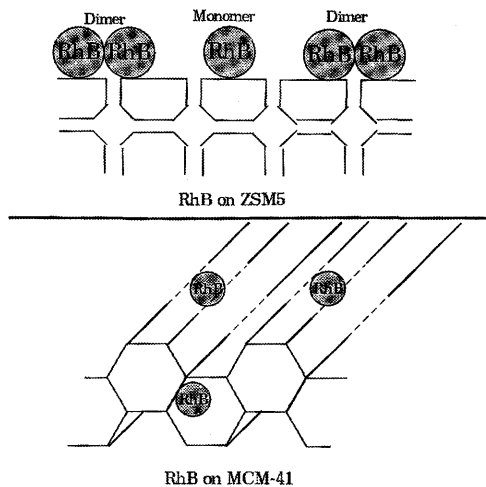


図18 ZSM-5およびMCM-41に吸着したローダミンB色素の存在状態

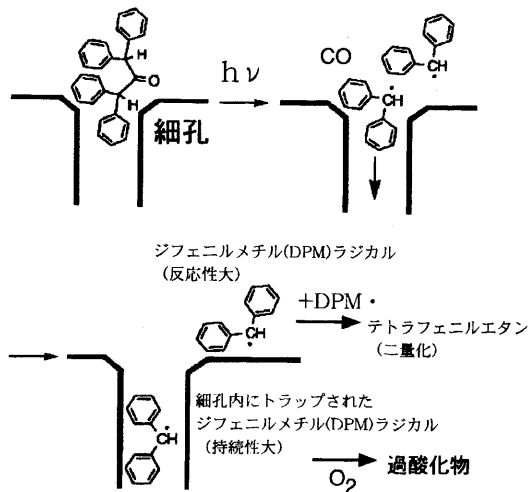


図19 ゼオライト表面に吸着したテトラフェニルアセトンの光化学反応による長寿命ラジカルの生成

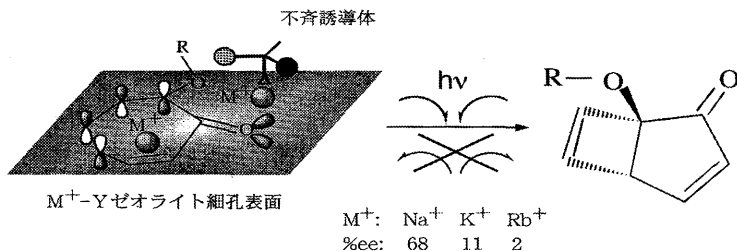


図20 ゼオライト細孔内での光不斉環化反応 (トロポロンアルキルエーテルの光環化反応)

はこのようなゼオライト細孔を用いた超分子化学による立体効果(超分子立体効果)を利用して、持続性有機ラジカルの設計を試みている。ゼオライト外表面で発生したラジカルを細孔内へと拡散させ、ゼオライトの超分子立体効果を障壁とすることでラジカル-ラジカル再結合反応の抑制を試みている(図19)。

3.3.4 光不斉合成

光不斉合成の媒体としてゼオライトの可能性が検討されている^{16,17)}。この場合、ゼオライトそのものはキラルではないため、不斉化するためにはゼオライトを不斉修飾する必要がある。キラル中心を持つ有機物質(不斉化剤)を前吸着させ、ゼオライト内にキラルな環境場を作ることによって、吸着分子の光不斉化反応が実現されている。不斉化剤の前吸着

により不斉化したゼオライト細孔を反応場として利用した光不斉化反応において、特に顕著な結果が見られた例として図20に示すトロポロンアルキルエーテルの不斉光環化反応がある。液相溶媒中での光環化反応では不斉化剤が共存してもラセミ体しか得られないが、キラル化合物で修飾したゼオライト細孔を利用して光環化反応を行うと高い光学純度でキラル化合物が生成する。これは、ゼオライト表面に存在する不斉化剤がトロポロンアルキルエーテルの吸着状態を制御するため、一方向での反応のみが選択されるためである。

4. おわりに

以上、吸着分子の光化学過程や光触媒作用を原子・分子レベルで理解し、より高度な利用を目指す

上で、ゼオライトのマイクロ細孔がいかにユニークで有意義な空間であるかを解説した。新しい光機能材料や光化学反応プロセスの開発には、原子・分子レベルで材料設計をするだけでなく、反応場までも精密制御する必要がある。ゼオライトの規定されたマイクロ細孔は私たちが容易に利用できる最小の極めて安定な分子反応容器である。現在も、多種多様な細孔構造を持つ新しいゼオライトの開発が積極的に行われており、ゼオライトのマイクロ細孔内で展開される新しい光化学・光触媒化学の今後に大いに期待したい。

文 献

- 1) P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **93**, 267 (1993).
- 2) V. Ramamurthy, D. F. Eaton, and J. V. Caspar, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 299 (1992).
- 3) N. J. Turro and Z. Zhang, "Photochemistry on Solid Surfaces", (Elsevier) (1989).
- 4) L. Persaud, A. J. Bard, M. A. Fox, and T. E. Mallourk, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7309 (1987).
- 5) J. A. Incavo and P. K. Dutta, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3075 (1990).
- 6) 小嶋政信, 光化学, **31**, 173 (2000).
- 7) 橋本修一, 化学と工業, **157**, 215 (2004).
- 8) 梁 宗範, 和田雄二, ゼオライト, **21**, 2 (2004).
- 9) H. Nishiguchi, H. Yamashita, and M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **92**, 85 (1995).
- 10) H. Yamashita and M. Anpo, "Photofunctional Zeolites" (NOVA), 99-168, (2000).
- 11) 山下弘巳, 安保正一, 「光化学の基礎と先端研究」(学会出版センター), 172-182 (1998).
- 12) 高田真吾, 山下弘巳, 安保正一, 表面, **41**, 1 (2003).
- 13) 山下弘巳, 安保正一, 表面科学, **17**, 270 (1996).
- 14) 山下弘巳, 化学, **56**, 56 (2001).
- 15) V. Ramamurthy, D. R. Corbin, and L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3870 (1992).
- 16) J. A. Joy and V. Ramamurthy, *Chem. Eur. J.*, **6**, 8 (2000).
- 17) T. Wada, M. Shikimi, Y. Inoue, G. Lem, and N. J. Turro, *Chem. Commun.*, 1864 (2001).
- 18) S. Jockusch, T. Hirano, and N. J. Turro, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1212 (2000).
- 19) N. J. Turro, X.-G. Lei, W. Li, Z. Liu, A. McDermott, M. F. Ottaviani, and L. Abrams, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12571 (2000).
- 20) Y. Wada, T. Okubo, M. Ryo, T. Nakazawa, Y. Hasegawa, and S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8583 (2000).
- 21) H. Yamahita, S. Takada, M. Hada, H. Nakatsuji, and M. Anpo, *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **160**, 37 (2003).
- 22) H. Yamashita, M. Nishimura, T. Nakajima, S. Takada, M. Hada, H. Nakatsuji, and M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.*, **27**, 89 (2001).
- 23) H. Yamashita, A. Tanaka, M. Nishimura, and M. Anpo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 651 (1998).
- 24) M. Anpo and H. Yamashita, "Heterogeneous Photocatalysis" (Wiley), 133-168 (1997).
- 25) M. Anpo and H. Yamashita, "Surface Photochemistry" (Wiley), 117-164 (1996).
- 26) H. Yamashita and M. Anpo, "CO₂ Conversion and Utilization" (ACS) 330-343, (2002).
- 27) 安保正一, 山下弘巳, 池上啓太, 東本慎也, ペトロテック, **25**, 772 (2002).
- 28) 山下弘巳, 安保正一, 工業材料, **25**, 62 (2002).
- 29) 山下弘巳, 安保正一, マテリアル・インテグレーション, **17**, 13 (2004).
- 30) 市橋佑一, 張 樹国, 山下弘巳, 安保正一, 表面, **34**, 516 (1996).
- 31) 松岡雅也, 朱 尤晟, 山下弘巳, 安保正一, 化学工業, **53**, 673 (2002).
- 32) 松岡雅也, 山下弘巳, 安保正一, 表面, **33**, 773 (1995).
- 33) H. Yamashita and M. Anpo, *Catal. Surv. Asia*, **8**, 35 (2004).
- 34) 山下弘巳, 安保正一, 色材, **76**, 188 (2003).
- 35) N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. D. Stucky, D. E. Cox, K. Moller, and T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 530 (1989).
- 36) H. Yahiro, T. Kyakuno, and G. Okada, *Topics in Catal.*, **19**, 319 (2002).
- 37) M. Iwamoto, T. Abe, and Y. Tachibana, *J. Mol. Catal. A*, **155**, 143 (2000).
- 38) M. Ogawa, K. Ikeue, and M. Anpo, *Chem. Mater.*, **13**, 2900 (2001).
- 39) H. Yamashita, K. Ikeue, T. Takewaki, and M. Anpo, *Topics in Catal.*, **18**, 95 (2002).
- 40) K. Ebitani, M. Morokuma, J. H. Kim, and A. Morikawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 377 (1994).
- 41) H. Yamashita, S. Ohshiro, K. Kida, K. Yoshizawa, and M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.*, **29**, 881 (2003).
- 42) H. Yamashita, H. Nakao, M. Okazaki, and M. Anpo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 795 (2003).

Photocatalytic Reactions and Photochemical Processes in Zeolites and Mesoporous Materials

Hiromi Yamashita

Department of Materials Science and Processing,
Graduate School of Engineering, Osaka University

The preparation and characterization of highly active photocatalysts and their environmental applications and the excited state chemistry of the guest molecules included within restricted cavities of zeolite and mesoporous silica have been reviewed. The design of molecular and/or cluster size photocatalysts prepared within the cavities of zeolites is of great interest because of their fascinating physical and chemical properties, unusual internal surface topology, and ion-exchange capacities. The unprecedented application of the anchoring techniques and the use of zeolites as supports can be considered an innovative breakthrough in the preparation of highly dispersed photocatalysts which exhibit unique and remarkable photocatalytic properties. Furthermore, zeolites are considered to be one of the most suitable materials to investigate a variety of host-guest interactions and their role in the photochemical nature of the guest molecules. The distinct and basic properties of zeolites, i.e., the micro-polarity and polarizability of the zeolite interior due to the type of cations and the size of the channels and cages has led to dramatic changes and modifications in the electronic states and molecular motion as well as the photochemical reactivity of molecules within the zeolites.

Keywords: zeolite, mesoporous silica, photocatalyst, photochemistry, host-guest

表紙裏写真の説明

メソポーラスシリカ SBA-15, メソポーラス Mg-Ta 酸化物 (Mg:Ta = 1:2)

写真提供: 高田 剛 (東京大学), 野村淳子 (東京工業大学), 堂免一成 (東京大学)

【メソポーラスシリカ SBA-15】

上図は中性のブロック共重合体で調製したメソポーラスシリカ (SBA-15) の SEM 像である。この材料は XRD から規則性の高い 2 次元ヘキサゴナル構造を形成していることが確認されており, $760 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の比表面積と 7 nm の細孔径を有している。SEM による観察では, 粒子の形状に沿って円筒形のメソ孔が連続しており, 典型的な 2 次元ヘキサゴナル構造であることが確認された。ここでは, 3 次元的な観察を行う事で粒子外表面に形成された細孔の観察が可能になっている。

【Mg-Ta 酸化物 (Mg:Ta = 1:2)】

この Mg-Ta 酸化物 (Mg:Ta = 1:2) は, 吸着等温線測定から $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の比表面積と 6 nm の細孔径を有している事が分かっており, 細孔が 2 次元ヘキサゴナルに配列している様子が SEM 像で観測されている。また, メソ孔が薄い粒子を貫通しているのも確認できる。TEM 像では粒子内部の細孔配列構造のみが観測される一方で, ここで示した SEM 像では, 粒子の表面を「目で見ただけ」に観測する事ができる。また, SEM 測定では, TEM では観測する事のできない比較的高い厚みのある箇所の情報も得る事ができるという点で優れていると考えられる。

《 解 説 》

ベータゼオライトを用いた高選択的酸化触媒系の構築

後口 隆, 叶木朝則

宇部興産株式会社 高分子研究所

少量のケトンを共存させ、固体酸であるベータゼオライト (H-BEA) を触媒、過酸化水素を酸化剤としてそれぞれ用い、フェノールの酸化反応を行うと、二価フェノールであるカテコールとハイドロキノンが高収率で生成する。ケトンは少量で効果を発揮するが、これが存在しないと高収率は得られない。この触媒系は特に選択性に優れ、カルシウムイオン交換ベータゼオライト (Ca/H-BEA) では、過酸化水素基準二価フェノール選択率が約98 %に達する。筆者らはゼオライトの構造、酸性質等と酸化反応に対する触媒性能との相関に関し継続的に検討を進めている。本報告では現時点までに得られている知見の一部を紹介する。

1. はじめに

過酸化水素を酸化剤としたフェノール酸化反応は、その生成物である二価フェノール (カテコール, ハイドロキノン) が医薬品, 香料, その他ファインケミカル製造の出発原料として広く用いられていることから、重要な反応である。現在, カテコール (CL), ハイドロキノン (HQ) の多くは過酸化水素を酸化剤としたフェノール酸化反応で工業的に製造されている。

過酸化水素は、副生物が水のみであるので、非常にグリーンな酸化剤であるといわれている。したがって、もし酸化反応自体も高選択的に進行するのであれば、環境に優しい、非常にグリーンな工業的酸化反応プロセスが実現しうる。

しかしながら、現在の工業的フェノール酸化プロセスは、選択性が十分とはいえず、タール等高沸物が副生し、グリーンな工業プロセスとはなりえていない。代表的な工業プロセスでは、硫酸や過塩素酸等の無機酸が用いられている。我々はこの無機酸をゼオライト等の固体酸で置き換えることにより、高選択的に反応を進行させうるのではないかと考えた。そこで、各種ゼオライトを固体酸触媒として用い、

フェノール酸化反応の検討を始めた。その過程で、ベータゼオライトが比較的高い反応収率を示すこと、および少量のケトンを共存させることで反応収率が著しく向上することを見出した。また、ベータゼオライトをイオン交換処理することでさらに高選択的に反応を進行させることに成功した。

本報告では、ベータゼオライトとケトンを組み合わせた高選択的な酸化反応触媒系の構築にいたるまでの検討の概略を述べる。ゼオライトを触媒として用いたフェノール酸化反応では、ゼオライトの細孔構造および酸性質が反応の選択性を左右すると考えられる。そこでまず、我々は各種ゼオライトの触媒性能に及ぼす効果を検討した。なお、実験方法の詳細は文献1)から文献3)までを参照していただきたい。

2. 各種ゼオライトのフェノール酸化反応に対する触媒性能

2.1 ゼオライト構造による触媒性能の違い

はじめに、細孔構造が異なるMFI型, MOR型, FAU (今回使用したものはUSY) 型およびBEA型ゼオライトのフェノール酸化反応に対して示す触媒性能を比較した。これらゼオライトの細孔径等を表1に示す。またこれらを用いたフェノール酸化反応の結果を表2に示す。なお、表に示したゼオライトの表記に、ゼオライト構造をあらわす3文字コード (MFI, BEA 等) と慣用名 (USY) が混用されているが、ご容赦いただきたい。

表1 Pore aperture size of zeolites.

Zeolite (*)	Aperture size (nm)
H-MFI (10)	0.54 × 0.56
H-MOR (12)	0.65 × 0.70
H-USY (12)	0.74
H-BEA (12)	0.64 × 0.76

*Number of oxygen in aperture ring.

表2 Phenol oxidation over zeolite.

Zeolite (*2)	Yield (%) ^{*1}			
	CL	HQ	CL + HQ	CL/HQ ^{*3}
H-MFI (40)	10.46	4.22	14.68	2.48
H-MOR (18)	0.00	0.61	0.61	—
H-USY (18)	10.00	5.94	15.94	1.58
H-BEA (150)	27.95	3.25	31.19	8.16

*¹ Reaction yields based on added hydrogen peroxide.*² SiO₂/Al₂O₃ ratios.*³ mol/mol ratio.

検討に用いたゼオライトは大まかに2種類に分けられる。一つは細孔径入り口が酸素10員環構造となっているもの (H-MFI), もう一つは酸素12員環となっているもの (H-MOR, H-USY, H-BEA) である。酸素12員環構造を有するゼオライトは大口径ゼオライトと呼ばれることがある。また、酸強度の強いもの (H-MFI, H-MOR) と酸強度のあまり強くないもの (H-USY, H-BEA) という分け方も可能である^{4,5)}。以上をふまえた上で、表2に示した、これらゼオライトを触媒としたフェノール酸化反応の結果を見ると、まず大口径ゼオライトで、かつ酸強度の強いH-MORでは収率が低いということがわかる。H-MORの場合、反応開始直後から触媒自体が黒色化し、コーキングが起こっていることが観測された。このコーキングはH-MORの強い酸性によって引き起こされていると考えられる。一方で、反応液の着色の程度は低かった。H-MORで得られた低い反応収率は、したがって、このコーキングが反応開始直後に起こり、細孔を閉塞させ反応物が反応場に到達できなくなったためであると推定される。また、逆説的にではあるが、このことからフェノール酸化反応は、ゼオライト細孔内の酸点が活性点となって進行していることが示唆される。

H-MFIは、酸化反応に対する優れた触媒としてよ

表3 Phenol oxidation over zeolite in the presence of diethylketone.

Zeolite (*2)	Yield (%) ^{*1}			
	CL	HQ	CL + HQ	CL/HQ ^{*3}
H-MFI (40)	16.76	6.67	23.44	2.51
H-MOR (18)	21.80	20.84	42.64	1.05
H-USY (18)	29.53	26.39	55.92	1.12
H-BEA (150)	49.32	39.85	89.18	1.24

*¹ Reaction yields based on added hydrogen peroxide.*² SiO₂/Al₂O₃ ratios.*³ mol/mol ratio.

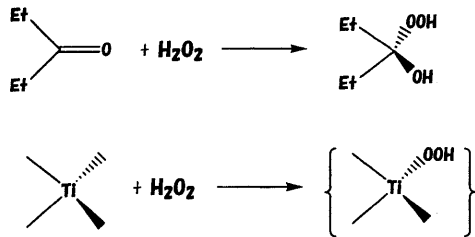
く知られているTS-1と同じ構造を有するゼオライトである。このH-MFIを触媒としてフェノール酸化反応を行うと、反応収率は14.68 %となった。一方、同じ条件でTS-1 (Si/Ti = 68) を用いて反応を行ったところ、反応収率は62.64 %となった。これらのことから、同じ構造ではあっても活性点を構成する要素 (H-MFIではAlおよびプロトン, TS-1ではTi) が異なれば、当然予想されることではあるが、触媒としての働きが違ってしまうことがわかる。H-MFIとTS-1は、細孔構造は同じではあっても、フェノール酸化触媒としてはTS-1の方が数段優れているといえる。

今回用いたゼオライトのうちでは、H-BEAが最も高い反応収率を示した。H-BEAは弱い酸性質を有する大口径ゼオライトである。これらの特徴が高い反応収率の要因であると推定される。

以上の検討から、これら酸性のゼオライトを触媒として用いたのでは、TS-1の反応収率には及ばないことがわかった。しかしながら、これらの系に少量のケトンを追加すると状況は一変する。

2.2 ケトン共存効果

上述の、酸性ゼオライトを触媒としたフェノール酸化反応系に少量のジエチルケトン共存させてみた。その結果を表3に示す。いずれのゼオライトにおいても、反応収率が向上していることがわかる。特にH-BEAでは反応収率がほぼ90 %に達している。この値は、上述のTS-1で得られた値よりも高い。試しに、TS-1の系にジエチルケトンを追加してみたが、反応収率は24.45 %となり、ジエチルケトンはむしろ反応収率を低下させてしまった。この収率低下の要因については、これまでのところ十分に検討はし



Scheme 1

ていない。ケトンの酸化反応 (Baeyer-Villiger 酸化) 等が併発している可能性があるが、詳細は未検討である。

なお、酸性ゼオライトを触媒とした系では、ケトンは過酸化水素の 1/4 ~ 1/2 量で十分収率効果を示す。また H-BEA を触媒として用いた場合には、ケトンはほぼ全量回収されることを確認している。これらのことから、ケトンはなんらかの形で助触媒的に機能していると考えている。

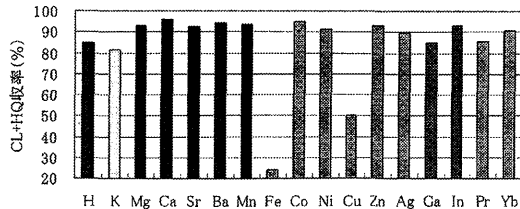
ケトンは酸共存下で過酸化水素と反応し、ケトンパーオキシドとなることが知られている⁶⁾。これらのことから、我々は、ケトンは触媒上の酸点近傍で過酸化水素と相互作用し、ケトンパーオキシド類似構造となり、さらにはフェノールと反応して二価フェノールと水を生成させ、自らはもとのケトンに戻る、というようなサイクルで助触媒として機能しているのではないかと想像している。このように生成するケトンパーオキシドの構造は、TS-1 上の Ti と過酸化水素が相互作用して生成すると考えられている酸化反応活性種の構造に似ていると推定している (scheme 1)。我々は、各種分光学的手法と計算化学の手法を用いて、ケトンの働きに関する検討を進めている。

一方、H-BEA の酸性質を制御することで、非常に高選択的なフェノール酸化触媒系を実現した。これらの結果に関して次節以降で述べたい。

3. H-BEA 酸性質制御による高選択的フェノール酸化反応

3.1 各種イオン交換 H-BEA を用いたフェノール酸化反応

H-BEA の酸性質等を制御することを目的とし、各種金属イオンを用いたイオン交換処理を行った。得られた金属イオン交換 H-BEA を用いて行った、ジ



交換カチオン

図1 Phenol oxidation over M/H-BEA in the presence of ketone.

表4 Phenol oxidation over H-BEA and Ca/H-BEA.

cat	Ion exchange ratio (%)	H ₂ O ₂ based		
		Yield (%)	Conv. (%)	Sel. (%)
H-BEA		85.0	98.6	86.2
Ca/H-BEA	58	96.1	98.4	97.7

エチルケトン共存下でのフェノール酸化反応の結果を図1に示す。Fe および Cu をイオン交換処理で導入した H-BEA では反応収率が低かった。これらの触媒では反応液が強く着色しており、このことから過酸化水素転化率は高いが、選択率が低くなっているため反応収率が低くなったのだと推定している。その他のイオン交換 H-BEA のうちでは、遷移金属である Co, Ni, アルカリ土類金属である Mg, Ca, Ba 等をイオン交換処理で導入したものが高い反応収率を示した。Ca で十分な反応成績が得られるのであれば、原料は安価であり、かつそれ自体安全なものであり、環境に過剰な負荷を与えないと期待されることから、Ca/H-BEA を中心に、高選択的な酸化反応系構築を試みることにした。

3.2 Ca/H-BEA と H-BEA の比較

表4に Ca/H-BEA と H-BEA を用いた、ジエチルケトン共存下でのフェノール酸化反応の結果を示す。この表から、Ca 導入は選択率向上に効果があることがわかる。この要因を調べるため、Ca/H-BEA と H-BEA 上での NH₃-TPD プロファイルを観測した。その結果を図2に示す。この図から Ca イオン交換処理により H-BEA の酸強度分布が変わり、特に 600℃ に観測される強い酸点に帰属される小さなピークが、Ca/H-BEA 上では観測されないことがわかる。このことは、Ca イオン交換処理で、強い酸点が除去され

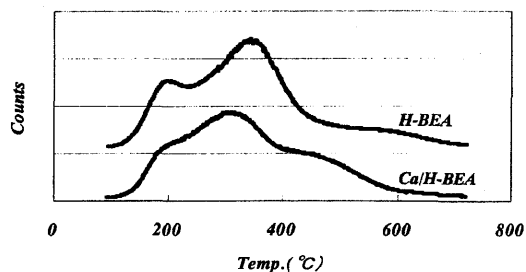


図2 NH₃-TPD profile over Ca/H-BEA and H-BEA.

ていることを示唆する。強い酸点はタールやコーク等が生成する副反応の活性点となると考えられるが、これが除去されたことで、これら副反応が抑制され、目的とする反応が選択的に進行するようになったのではないかと考えている。

H-BEAの酸性質と触媒性能との相関に関する検討を現在精力的に進めている。その一部は文献3)ないしは現在準備中の文献7)を参照していただければ幸いである。

4. おわりに

H-BEAとケトンを組み合わせた酸化触媒系に関して、我々の検討の一部を述べさせていただいた。本触媒反応に関して、権利化作業との兼ね合いから、十分に紹介できないことをいつも残念に思う。少しずつとはなってしまうが、継続的に発表したいと考えているので、気長なお付き合いをお願いしたい。

我々は、固体酸の触媒活性が、ほんの少量の有機

物添加物で制御可能なことに興味を持っている。もしこのような少量の添加物で、反応の選択性を制御できるのであれば、同じ固体酸触媒を非常に幅広い反応に適用することができると期待している。

一方で、ケトンの役割に関しては、不明な部分も多く、検討すべき点が非常に多く残されている。今後、ケトンの役割が明確になれば、今回その一部を紹介させていただいた、我々が提案する酸化触媒系の研究が、新規な触媒研究の一分野を拓くことができるのではないかと期待している。

5. 謝 辞

H-BEAの酸性質評価に関し、鳥取大学の丹羽教授、片田助教授のご指導、ご助言を継続的にいただいております。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) T. Atoguchi, T. Kanougi, T. Yamamoto, and S. Yao, *J. Mol. Catal.: A*, in press.
- 2) 後口 隆, 叶木朝則, 山本俊生, 八尾 滋, 触媒, **45**, 492 (2003).
- 3) 後口 隆, 叶木朝則, 触媒, **46**, 60 (2004).
- 4) Y. Miyamoto, N. Katada, and M. Niwa, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **40**, 271 (2000).
- 5) B. Hunger, M. Heuchel, L. A. Clark, and R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem.*, **106**, 3882 (2002).
- 6) M. C. V. Sauer and J. O. Edwards, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3004 (1971).
- 7) T. Atoguchi and T. Kanougi, submitted.

Highly Selective Catalytic Oxidation System with Beta Zeolite

Takashi Atoguchi and Tomonori Kanougi
Polymer laboratory, UBE Industirs, LTD.

Phenol oxidation over beta zeolite in the presence of a small amount of ketone proceeds very selectively, and diphenols, catechol and hydroquinone, are afforded over Ca/H-BEA in high reaction yield of as high as 98 % estimated based on added hydrogen peroxide. It is suggested from our current work that the acid property of Ca/H-BEA would be a cause of its high selectivity. In this paper, we summarized our current work on the highly selective oxidation system constituted with zeolite of solid acid and a small additive of ketone.

Keywords: selective oxidation, phenol oxidation, beta zeolite, ketone

お知らせ

ゼオライト学会事務局からの
会費値上げのお願い

(本会会長) 鳥取大学 丹羽 幹

今年から本会の会長をおおせつかっております。初めての仕事で、このような会計報告になりましたが、お許し願いたいと思います。会費値上げのお願いです。

私は、1998年から、それまでの東工大小野研究室にかかわって、ゼオライト学会の事務局を担当しています。今年は、事務局担当を会長が行っていることとなります。事務局から本会の経済状況をお知らせし、皆さんのご理解をいただきたいと思います。

ゼオライト学会の経営状況はいまのままで、非常に苦しい。これが結論です。

この実体を今年一月の総会に提出した昨年度の決算に基づいて説明します。やや細かい数字ですが、表をご覧ください。

はじめに、本会の収入ですが、年間会費は、法人会員 10 万円、個人会員 3 千円であることはご承知かと思えます。法人会員はだいたい 40 社であり、個人会員は 350 人ぐらいです。したがって、それぞれから 400 万円、および 100 万円が収入となります。それ以外はわずかで問題になりませんので、約 80 % が法人からの会費であることとなります。ところが、この法人会員が年々減っているのが現状です。正確ではありませんが、多いときには法人の会社はこの倍程度あったと言います。それがここまで減ってしまっていますが、活動は特に減らしていません。私が担当してから確実に減らしたのは、一つは学生会員の海外渡航補助、もう一つは国際交流基金への予算のつけかえだけだと思います。前者はやむをえないことで、それほど問題にならないと思いますが、後者は今のところ問題にならないだけです。その理由は国際交流基金がかなりたくさんあり、その収入がゼロであっても、今のところそれほど困らないためです。この国際交流基金への予算の移行が一種の緩衝作用をして、予算の増減をカバーしてきたというのがこれまでの実態です。ところが、昨年からこれはもうゼロにせざるを得なくなりました。それどころか、平成 15 年度の予算では、国際交流

平成 15 年度ゼオライト学会決算

収入 (単位 円)	実績	予算	差引
法人会員会費	3,899,475	4,000,000	△100,525
個人会員会費	867,000	990,000	△123,000
学生会員会費	8,000	18,000	△10,000
預金利息	30	500	△470
雑収入	163,528	20,000	143,528
前年度繰越金	524,155	524,155	0
国際交流基金	0	350,000	△350,000
合 計	5,462,188	5,902,655	△440,467

支出 (単位 円)

ニュースレター			
編集発行費	2,767,069	2,800,000	△32,931
総会開催費	230,700	400,000	△169,300
講習会経費	0	200,000	△200,000
研究発表会経費	0	400,000	△400,000
ゼオライトフォーラム経費	66,300	200,000	△133,700
サマースクール経費	162,008	250,000	△87,992
事務局経費	509,268	600,000	△90,732
交通通信費	411,585	500,000	△88,415
理事会経費	248,825	350,000	△101,175
編集委員会経費	25,799	100,000	△74,201
企画委員会経費	12,000	100,000	△88,000
国際交流基金	350,000	0	350,000
予備費	0	2,655	△2,655
合 計	4,783,554	5,902,655	△1,119,101

次年度繰越金

1,028,634

差引は実績から予算を引いたもの。

基金を 35 万円とりくずして、ゼオライト学会の収入を増やさないと予算がたたなくなっていたのが現状です。

ところが、昨年度の決算では、この 35 万円の予算の切り崩しをしないばかりか、すこし次年度繰越金が出るほどの決算となりました。これはいろいろな行事を行うにあたって、幹事が努力され、お金をきりつめてやられた努力の結果です。平成 15 年度の決算では支出が予算に比べて大きく減っていることがお分かりになると思います。講習会、研究発表会はまったく予算を使っていません。それ以外の項目においても予算よりも少ない支出となっており、幹事のみなさんが非常に努力された様子が伺われます。しかし、これがいつまでも続くとは考えられないというのが私どもの判断です。

昨年金沢で行った理事会では、この予算のことを真剣に議論し、会費の値上げを議論しました。ゼオライトを研究する以上その情報交換の場として学会は欠かせないのだから、多少の個人的経費負担はやむをえないと言うのが、だいたいの集約された意見です。法人会員にこれ以上依存するのが無理ならば、やむを得ず個人会費を値上げせざるを得ないのです。

現在の会費3千円は最近の他学会の例を見ても安い印象があります。とりあえず、5千円にする案がでていますが、2千円あげても、増額は70万円にしかありませんので、学会の経営として、一息つけることができる程度だと思われます。しかし、急に値上げしては、会員に迷惑がかかると思われるため、この程度の値上げを考え、一年ほどの準備期間をおいて実行に移ろうとの結論を出しました。今年の年末までに大きな変化がなければ、来年度にこの会費値上げを実施したいと考えておりますので、会員のみなさんご理解をいただきたいと思います。

平成16年4月14日

第20回ゼオライト研究発表会

平成16年度の「第20回ゼオライト研究発表会」を、東京都江戸川区の「タワーホール船堀」で開催いたします。ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した最新の研究成果の発表を期待します。充実した研究発表と活発な討論の場に、奮ってご参加下さい。

主 催：ゼオライト学会

共催等（順不同）：化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会、日本セラミック協会、日本地質学会、日本粘土学会、有機合成協会（予定）

日 時：2004年11月30日（火）～12月1日（水）

会 場：タワーホール船堀（前号の会告から変更になっています、ご注意ください）

（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1、TEL: 03-5676-2211、地下鉄都営新宿線船堀駅北口正面）会場までの地図は、<http://www.city.edogawa.tokyo.jp/shisetsu/bunka/bunka1.html> をご覧下さい。

テーマ：ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：1) 特別講演（2件予定）、2) 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分程度）、3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分程度）

講演申込締切：7月20日（火）厳守

講演申込：Web上で講演申込を受けつけます。

ゼオライト学会（<http://www.soc.nii.ac.jp/zeolite/index.html>）上の講演申込フォームを使用してください。1) 講演題目、2) 発表者氏名（講演者に○印）、3) 所属機関、4) 講演の種類（総合研究発表か一般研究発表かの区別）、5) 研究分野（プログラム編成の参考に、つぎの分野のうち一つを選んで下さい。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用（農業、洗剤など）、その他）、6) 連絡先（郵便番号、住所、氏名、TEL、FAX、e-mailアドレス）の項目を記入の上、申込をお願いします。なお、Web上で申し込みされた方には申込完了通知をメールでお送りします。完了通知到着をもって受付完了と致します。通知未着の場合は、問い合わせ先までご連絡ください。※ Web上の「講演申込フォーム」が使用できない場合は、7月9日（金）までに問い合わせ先宛ご連絡ください。従来の申込フォームを郵送いたします。

登録費：会員（主催ならびに共催等の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）5,000円、学生 2,000円、非会員 8,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）

予稿原稿締切：11月1日（月）（9月中旬に執筆要領を送ります。）

予稿送付先：〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学理工学部応用化学科 松方正彦 宛

懇親会：11月30日（火）講演終了後、同館内イベントホールにて。参加費 5,000円（学生 3,000円）の予定

問い合わせ先：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、TEL: 03-5841-7348、FAX: 03-5800-3806、e-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp）

平成16年度ゼオライト講習会
「多孔性物質の吸着による構造解析」

主催：ゼオライト学会

協賛：日本化学会，化学工学会，石油学会，触媒学会，日本吸着学会

協力：ユアサイオニクス株式会社

日時：2004年9月10日（金）9:30～17:00

会場：ユアサイオニクス本社（大阪府高槻市古曽部町2-3-21）

参加申込締切：8月31日（火）。定員（10名）になり次第締切。

講義：「吸着の基礎（仮題）」山崎誠志（静岡理工大）／「メソ多孔体の吸着（仮題）」森重國光（岡山理科大）／「吸着装置のしくみと解析法（仮題）」宮澤浩司（ユアサイオニクス）／吸着実習（希望者の試料を測定・解析することも可能です。）

参加費：主催ならびに協賛学会個人正会員および法人会員 5,000円，学生 3000円，非会員 7000円

参加申込方法：氏名，所属，連絡先（住所，e-mailアドレス，TEL）を明記の上，e-mail，FAXまたは郵便にてお申込み下さい。

問合・申込先：山崎誠志（〒437-8555 静岡県袋井市豊沢2200-2，静岡理工科大学 物質生命科学科，e-mail: yamazaki@ms.sist.ac.jp，TEL: 0538-45-0167，FAX: 0538-45-0167）／吉武英昭（〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7，横浜国立大学 大学院環境情報研究院，e-mail: yos@ynu.ac.jp，TEL: 045-339-4359，FAX: 045-339-4378）

3rd International Zeolite Membrane Meeting

IZMM will be held in Breckenridge,
Colorado, USA on July 25-28, 2004

Conference Chair: Prof. Richard D. Noble
MAST Center, Dept. of Chem. & Biological Eng.,
Univ. of Colorado, UCB 424, Boulder, CO 80309
TEL: +1-303-492-6100, FAX: +1-303-492-4637
e-mail: Richard.Noble@Colorado.edu
<http://www.che.utoledo.edu/izmm3/>

第23回無機高分子研究討論会

主催：高分子学会，無機高分子研究会

協賛：ゼオライト学会ほか

日時：2004年11月4日（木）～5日（金）

会場：東京理科大学1号館 17階 記念講堂（東京都新宿区神楽坂1-3，TEL: 03-3260-4271）

研究発表申込受付期間：6月1日（火）～7月4日（日）

研究発表申込先：e-mail: miho@spsj.or.jp

詳細はお問い合わせ下さい。

連絡先：（社）高分子学会 第23回無機高分子研究討論会係（〒104-0042 東京都中央区入船3-10-9 新富町東急ビル，TEL: 03-5540-3770，FAX: 03-5540-3737）

第48回粘土科学討論会

主催：日本粘土学会

共催：ゼオライト学会ほか

会期：2004年9月16日（木）～18日（土）

会場：新潟大学五十嵐キャンパス，工学部（〒950-2181 新潟市五十嵐二の町8050）

講演申込方法：日本粘土学会ホームページ（<http://www.soc.nii.ac.jp/cssj2/index.html>）内の第48回粘土科学討論会参加申込用Webページ（J-STAGE）をご利用ください。

講演申込締切：2004年6月18日（金）12時。J-STAGEは6月2日から申込が可能です。

問合先：赤井純治（〒950-2181 新潟市五十嵐二の町8050，新潟大学理学部地質科学教室，TEL: 025-262-6186，FAX: 025-262-6194，e-mail: akai@sc.niigata-u.ac.jp）

ZMPC2006のホームページが出来ました。下記のURLにアクセスして下さい。

<http://www.zmpc.org/>

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成16年5月現在, 五十音順)

1. 旭化成工業(株)
2. 出光興産(株)
3. エア・ウォーター(株)
4. エヌ・イー ケムキャット(株)
5. 鹿島建設(株)
6. コスモ石油 (株) 中央研究所
7. JFE 技研 (株)
8. (株) ジャパンエナジー中央研究所
9. 昭和電工(株) 研究開発センター
10. 触媒化成工業(株)
11. 新東北化学工業(株)
12. 新日本石油 (株)
13. ブードケミー触媒 (株) 技術研究所
14. 住友化学工業(株)
15. 千代田化工建設(株)
16. 帝人(株)
17. 東京ガス(株)
18. 東ソー(株)
19. 東燃化学(株)
20. 東燃ゼネラル石油 (株) 総合研究所
21. 東レ (株)
22. 栃木県産業技術センター
23. (株) 豊田中央研究所
24. 日揮(株)
25. 日揮ユニバーサル(株) 研究所
26. 日本化学工業(株)
27. 日本ケッチェン(株)
28. 日本酸素(株)
29. 日本ビルダー (株)
30. 日本ベル(株)
31. 日本モービルカタリスト(株)
32. (株) バイオ・ナノテック・リサーチ・
インスティテュート
33. 丸善石油化学(株)
34. 水澤化学工業(株)
35. 三井化学(株)
36. 三菱化学(株)
37. 三菱レイヨン(株)
38. ユアサアイオニクス (株)
39. ユニオン昭和(株)
40. ライオン(株)

編集後記

7年ぶりに、「ゼオライト」編集委員会に帰ってきました。先ず、驚いたことは、かつて半数近くいた同世代の編集委員が、全委員18人中、小生を含めたたった2人（多分50代以上はこの2人だけ）となり、世代交代が確実に進んだと言うことです。昨今は、国立研究機関の独立行政法人化に始まり、本年度からの国立大学の独立行政法人化で、公的研究教育機関の自立・説明責任論が喧しく、産業に直結する研究、いわゆる儲かる研究、門外漢でも役に立つと言うことが容易に分かる研究に余りにも偏りすぎているくらいがあります。次代のことを考えると、これは問題だと感じていた矢先でしたが、編集委員会では、役に立つ研究は無論のこと、純粋に面白い研究、むしろ、こちらの方にトピックスとしての力点があるような議論・討論が多く、嬉しく、かつ未来は期待できると確信しました。

ゼオライトの面白みは、独断と偏見、さらに語弊を覚悟で言わせていただければ、典型的の軽元素からなるのに出現するあの多様性、それと子供のころに遊んだ積み木・ブロックを彷彿とさせる分子建築美に尽きるかと思います。これらは、特に後者は無心の好奇心、和みを与えます。ゼオライトのかもし出すこれら原点を大切に編集に係って行きたいと思っていますので、ご指導ご鞭撻を宜しくお願い致します。

(F. M.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

水上富士夫 (産総研)

Editor-in-Chief

Fujio Mizukami (AIST, Sendai)

幹事

里川重夫 (東京ガス)

Managing Editor

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

市橋 宏 (早大)

Hiroshi Ichihashi (Waseda University, Tokyo)

伊藤宏行 (エヌ・イー ケムキャット)

Hiroyuki Itoh (N. E. CHEMCAT Corp., Ichikawa)

牛尾 賢 (触媒化成工業)

Masaru Ushio (Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki)

近江靖則 (北陸先端大)

Yasunori Oumi (JAIST, Ishikawa)

萩原成騎 (東大大学院理)

Shigenori Ogihara (The University of Tokyo, Tokyo)

小倉 賢 (東大大学院工)

Masaru Ogura (The University of Tokyo, Tokyo)

加藤 元 (東レ)

Hajime Kato (Toray Ind., Inc., Nagoya)

清住嘉道 (産総研)

Yoshimichi Kiyozumi (AIST, Sendai)

呉 鵬 (横浜国大工)

Peng Wu (Yokohama National University, Yokohama)

宍戸哲也 (東学大教)

Tetsuya Shishido (Tokyo Gakugei University, Koganei)

杉本道雄 (出光興産)

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

辻 勝行 (昭和電工)

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

中野雅雄 (東ソー)

Masao Nakano (TOSOH Corp., Shunan)

西 宏二 (防衛大)

Koji Nishi (National Defense Academy, Yokosuka)

松本明彦 (豊橋技科大)

Akihiko Matsumoto (Toyohashi Univ. of Tech., Toyohashi)

山崎淳司 (早大理工)

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

ゼオライト Vol.21, No.2 平成16年6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。)

URL <http://www.soc.nii.ac.jp/zeolite/index.html>

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