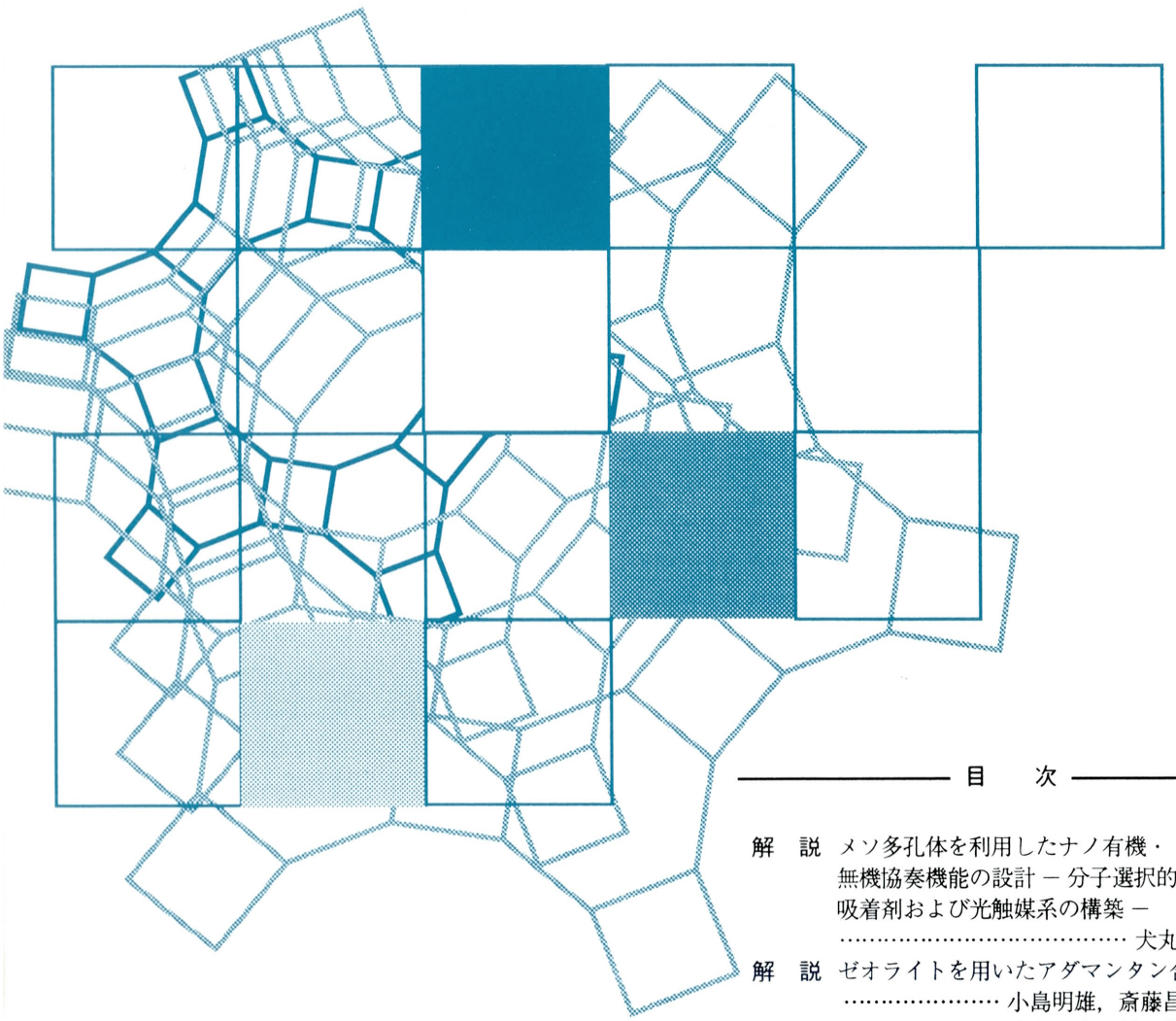
CODEN: ZEOREM
ISSN 0918 - 7774

Vol.21
No.4
2004

ゼオライト
ZEOLITE NEWS LETTERS



目　次

解　説　メソ多孔体を利用したナノ有機・無機協奏機能の設計 － 分子選択的な吸着剤および光触媒系の構築 －
…… 犬丸 啓 … 117

解　説　ゼオライトを用いたアダマンタン合成
…… 小島明雄，斎藤昌男，緒方政光，鶴田俊二 … 124

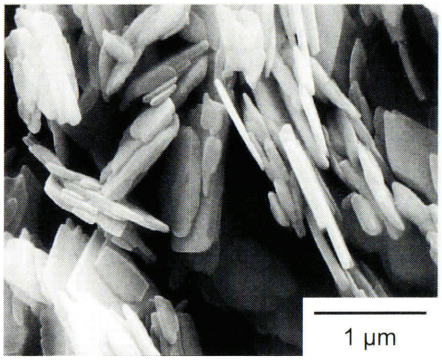
解　説　優れたカチオン交換特性を示すナノサイズA型ゼオライトの合成
…… 細川浩司，隠岐一雄 … 131

解　説　ポリオキソメタレート－マクロカチオン複合体の構造制御とその分子収着特性
…… 水野哲孝，内田さやか … 138

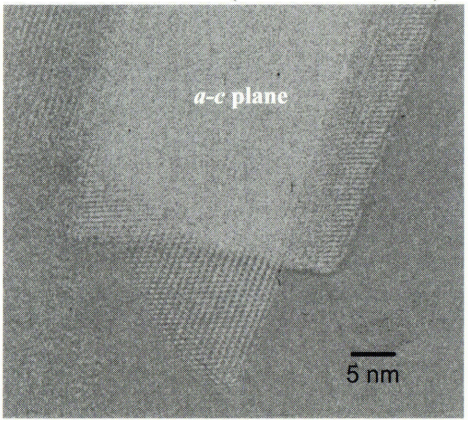
レポート（142）
お知らせ（145）法人会員名簿（147）

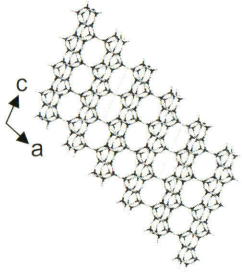
ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

SEM observation (Hitachi S-4100)



TEM observation (JEOL JEM-4000EX)





新規ゼオライト CDS-1 の TEM 像および SEM 像
写真提供：池田拓史（産総研），近江靖則（北陸先端大）

（説明は p.144）

《解 説》

メソ多孔体を利用したナノ有機・無機協奏機能の設計
－ 分子選択的な吸着剤および光触媒系の構築 －

犬丸 啓
広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻

規則性メソ多孔体の細孔内に有機基を導入した有機・無機ナノ複合材料において，有機部と無機部が機能面で協力して発現する「ナノ有機・無機協奏機能」は新しい機能を設計するうえで未開拓の興味ある研究領域である。ここでは，我々がおこなった，分子選択的吸着剤および分子選択的吸着機能をもつ光触媒系の構築について述べる。メソ多孔シリカをオクチル基で修飾したナノ複合体は，代表的な「環境ホルモン」であるノニルフェノールを分子選択的に吸着除去できた。これは，修飾有機基がつくる疎水ナノ空間と無機多孔体の親水的内表面がつくるナノ構造に比較的大きな極性有機分子がフィットし分子認識的に選択吸着される，有機・無機協奏機能である。さらに無機部分に酸化チタンを導入し，分子選択的吸着機能と光触媒機能を複合化したナノ材料を構築した。これは，ノニルフェノールの原因物質であるノニルフェノールポリエトキシレート分子を効率的に吸着濃縮・分解することがわかった。

1. はじめに

FSM-16[1]やMCM-41[2]といったナノメートルサイズの細孔が規則配列した多孔体（シリカ，シリカアルミナ）の発見以来，規則性メソ多孔体の合成と機能がさかんに研究されている。最近，これらに特有のナノ構造を利用した有機・無機複合体の研究が増えている。壁部分に有機物を含む多孔体の合成[3]のほか，ナノ多孔体の細孔内表面に有機基が共有結合で植え付けられた有機・無機のナノ複合体を合成できる[4]。特に後者の細孔内表面への有機基導入は，多様な有機基の使用が可能となるので，機能設計に有利である。

筆者らは最近，このような複合材料について，ナノ構造中で有機部と無機部が機能面で協力する「ナノ有機・無機協奏機能」に着目し研究を進めている。そして水中有害有機分子の分子認識的吸着や，分子選択性を付与した光触媒の実現が可能であることを見出した。本稿では，有機・無機複合ナノ材料の機能，特にナノ構造中での「有機・無機協奏機能」について，筆者の私見と最近の研究結果について述べる。既往の研究については筆者の考えに沿った記述をさせて頂くので，必ずしも網羅的でないことをお許し頂きたい。

〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1
広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻
e-mail: inumaru@hiroshima-u.ac.jp

2. 「ナノ有機・無機協奏機能」のコンセプト[5-7]

メソ多孔体の発見のおかげで，明確なナノ構造をもつ無機多孔体を得ることができるようになった。さらにこれらの細孔内に有機物の導入が可能である。合成法としてよく用いられるのは，合成後のメソ多孔体内表面の水酸基と目的の有機基を有するシランカップリング剤とを有機溶媒中で反応させ，細孔内壁に有機基を植えつける方法である。あるは多孔体合成時にゲルにシランカップリング剤を添加し，多孔体合成と同時に有機基導入を行う方法もある。また，as synthesizedのメソ多孔体も，ナノ細孔内に界面活性剤が集合体を形成している（壁に共有結合で固定されていないが）点で，ここでいう有機・無機複合ナノ材料に含めることができる。

これらの有機・無機複合ナノ材料の機能を考える上で，ナノ構造を構成するそれぞれの部分が機能発現の上で果たす役割に注意することは極めて重要である。すなわち，吸着や物質変換のような化学的機能を期待する場合，有機部分と無機部分の役割分担には次のよ

うなケースが考えられる。すなわち，

① 化学的機能をもっぱら有機基の部分が担い，無機多孔体部分はナノ構造を維持する骨格としてのみ役割を果たす場合，

② 化学的機能を主に無機多孔体部分が担い，有機部分がナノ構造維持などの役割を果たす場合，

③ 有機・無機複合ナノ構造中の有機部と無機部の両方が化学的に関与して機能が発現する場合，

である。筆者はこの③のケースを，「ナノ構造における有機・無機協奏機能」（あるいは，「ナノ有機・無機協奏機能」）と呼ぶことにしたい。

最近報告されている有機・無機複合ナノ材料の機能研究の大部分は，上記の①に分類されるように見える。たとえば，メソ多孔シリカ内壁にプロピルチオールやプロピルアミノ基などの有機官能基を導入して重金属を含むイオンの吸着剤とする研究が成果をあげている[8-12]。この場合，重金属イオンが相互作用するのは有機官能基であり，シリカ部分は高表面積の担体としてのみ機能しているように見える。重金属の吸着選択性がナノ細孔特有である[11]という主張もあるが明確に証明されていない。また，有機金属の活性サイトをメソ多孔体内壁に植えつけた触媒も盛んに研究されているが，有機金属部と多孔体部の役割分担を考えると，やはり①に分類されるであろう。

一方，無機部分が主たる化学機能をになう②のケースは例が少なく興味ある研究領域であるが，例えば岩本らが報告しているヒ酸アニオンを効率的に捕らえるアニオン交換体[13]が当てはまる。ここでは，MCM-41と同様のヘキサゴナルナノ構造を有する硫酸ジルコニウム-界面活性剤複合体の無機部分を構成する硫酸イオンが，Asのオキソ酸アニオンとイオン交換する。ナノ構造中の有機部（界面活性剤）の主な役割はナノ構造の保持にあると思われる。

さて，③の「ナノ有機・無機協奏機能」はさらに少なく，明確にそう謳われているもの[5]はほとんどない。有機物と無機物の機能を，ナノ構造中で組み合わせるとき，有機部，無機部に担わせる役割としては，次のようなものが考えられる（図1）。

有機部：ナノ空間の疎水性（疎水ナノ空間の生成）や極性制御，配位結合の生成，金属活性サイトの保持，酸点や塩基点（アミノ基やカルボキシル基）保持

無機部：ナノ空間内壁の親水性，酸性，塩基性，酸化・還元・光触媒などの触媒機能，導電性，半導性，イオン交換能

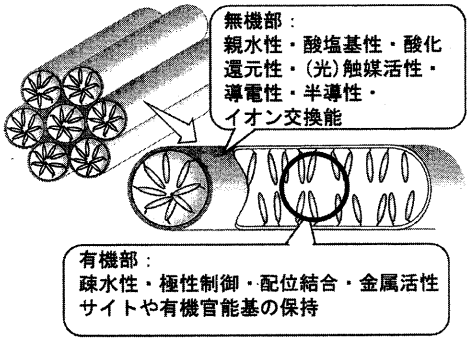


図1 「ナノ有機・無機協奏機能」の概念図。有機部と無機部の機能の組み合わせで多様な機能材料の設計が期待できる

上に挙げた中から有機部，無機部の役割を選ぶだけでも数十にのぼる多数の組み合わせがある。有機部に多様な選択が可能である上，無機部についても，ここ10年間に蓄積された膨大な研究により，シリカ系に限らず遷移金属酸化物，金属，硫化物など極めて多様な選択が可能になってきている。さらに無機部の組成を細かく変化させるなどして，その機能を「チューニング」できる可能性がある。

このように，「ナノ有機・無機協奏機能」の設計は未開拓の領域であり，有機物だけでも無機物だけでも実現し得ない機能をナノ構造を舞台に設計する新しい材料化学の展開が期待できる。筆者らは，手始めにまず，有機部の機能として疎水ナノ空間の生成，無機部の機能として細孔内壁の親水性・酸塩基性に着目した。これにより，水中有害有機分子（ノニルフェノール等）の分子認識的吸着機能の設計を試みた。さらに，無機部に光触媒機能を付与するため酸化チタンを導入し，分子選択的吸着機能との複合化を「ナノ有機・無機協奏機能」の一つのプロトタイプとして検討した。以下にそれらについて紹介する。

3. 有機・無機ナノ構造による水中有害有機分子の認識吸着[5,14,15]

分子を認識する機能の自在な設計は，化学が目指す大きな目標の一つである。環境浄化においても，分子認識機能の設計はきわめて重要な課題になってきている。環境中の有害物質は一般にppm-ppbレベルの

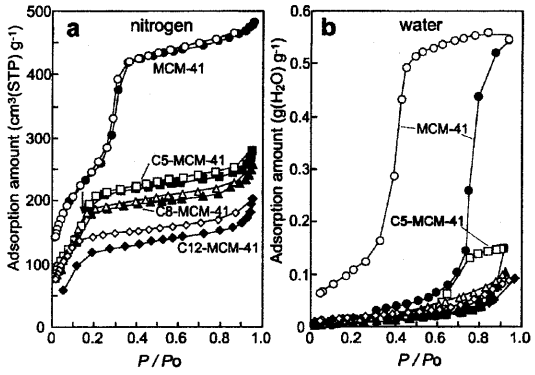


図2　アルキル修飾MCM-41への N_2 (a) および H_2O (b) の吸着等温線

低濃度である。特に近年問題になっている内分泌攪乱物質やダイオキシンは，極めて低濃度でも有害性をしめす。従って，高濃度の共存物質により除去機能を飽和させることなく目的分子を極低濃度まで除去する必要があり，高い分子認識機能の実現が必要である。

我々は，規則性メソ多孔シリカのナノ空間内壁を炭素数8程度の直鎖アルキル基で修飾した有機・無機複合ナノ材料に着目した。この材料が，ノニルフェノールをはじめとるすアルキルフェノール，アルキルアニリン類を低濃度水溶液からの高い分子選択性で吸着する。ノニルフェノールは河川などを汚染する代表的な「環境ホルモン」であり，疎水部としてノニル基，親水部としてフェノール性水酸基を持つ両親媒性分子である。メソ多孔体へアルキル基を導入するとナノ細孔が疎水化し，一方で，無機多孔体内壁はそれに比べて親水的であり，そこにあるシラノールは弱い酸性を示す。ナノ構造中に作られた有機疎水場－無機親水表面のナノ構造に，ナノレベルの大きさの両親媒性分子がフィットして認識吸着される，ナノ構造中での「有機・無機協奏分子認識」が本研究により明らかとなった。

3.1　オクチル修飾メソ多孔シリカの有機疎水ナノ空間

まず，MCM-41タイプのメソ多孔シリカアルミナと，その細孔内壁に*n*-ペンチル，*n*-オクチル，*n*-ドデシル基を修飾した有機・無機複合ナノ材料（以下，それぞれC5-M, C8-M, C12-Mとする）のN_2吸着と水吸着を調べた（図2）。その結果，これらの有機・無機複合ナノ材料中には，かなりの容量をもち，かつ極めて疎水性の高いナノ空間が生成したことがわかった。N_2吸着では未修飾のMCM-41にくらべ，C5-M, C8-M, C12-Mの順に吸着容量が減少すると同時に毛管凝縮による立ち上がりが低圧側にシフトし，細孔内に有機鎖が導入されていることがわかる。C8-MではN_2吸着容量はMCM-41の半分程度であり，ことことは，比較的長いオクチル基を修飾しても，ナノ細孔中にMCM-41の半分もの体積の空間が分子吸着に使えるべく残されていることになる。一方，水吸着では，MCM-41では大きな吸着が観測されるが，C8-M, C12-Mでは細孔内にまったく水が吸着しない。このことから，このナノ空間の疎水性が極めて高いことがわかる。細孔内のオクチル基は常温ではかなり激しく熱運動しており，このことは，水に浸漬したC8-Mの^{13}C CP-MAS NMRからも支持されている。有機鎖の表面密度は1～1.5分子 nm^{-2}なので，有機鎖の間に分子が挿入できる距離は十分ある。したがって，ナノ空間に吸着した分子は，アルキル基の間に入り込み，多孔体内壁のシリカ表面とも相互作用できる。

表1　各吸着材へのノニルフェノールの吸着

吸着材	NP 濃度 / ppb	NP 吸着量 / mol g^{-1}
C8-MCM-41	620	6.5×10^{-4}
C12-MCM-41	980	2.3×10^{-4}
MCM-41	1300	9×10^{-5}
活性炭	620	5.3×10^{-4}

MCM-41 はAl非添加

3.2　オクチル修飾メソ多孔シリカによる分子選択吸着

このようなオクチル修飾メソ多孔体が，活性炭と同等以上のノニルフェノール吸着特性を示すことがわかった。表1は，オクチル修飾体やドデシル修飾体（ここではC8-M, C12-M）と活性炭のノニルフェノール吸着特性を比較したものである。無修飾のメソ多孔体にくらべオクチル修飾体の吸着特性は飛躍的に増大し，活性炭に遜色ないものとなっている。さらに，活性炭はフェノール分子も多量に吸着する（非選択的）のに対し，オクチル修飾体へのフェノール吸着は検出限界以下であり，分子選択的な吸着特性を有することがわかった。

図3に，オクチル修飾体C8-Mへの種々のアルキルフェノール，アルキルアニリンの吸着等温線を示す。ノニルフェノールは1×10^{-6} mol dm^{-3}（約0.2 ppm）以下の比較的低濃度においても大きな吸着量を示す。アルキル基の炭素数が一つ少ないヘプチルフェノール

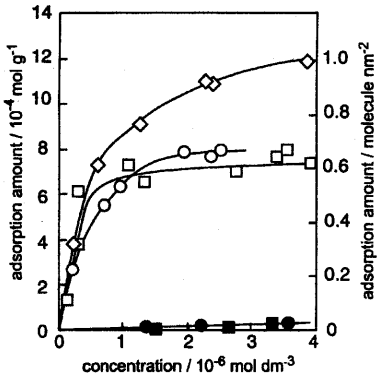


図3 C8-MCM-41への有機分子の吸着等温線。○，ノニルフェノール; □，ヘプチルフェノール; ●，4-*t*-アミルフェノール; ◇，4-*n*-ヘプチルアニリン; ■，p-トルイジン。右側のスケールは試料にふくまれる無機多孔体表面積あたりの吸着分子数を表す

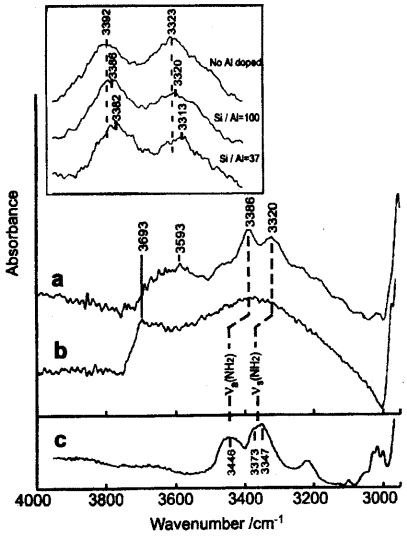


図4 C8-MCM-41に吸着した4-*n*-ヘプチルアニリンのIRスペクトル。(a) 吸着後; (b) 吸着前のC8-MCM-41; (c) 4-*n*-ヘプチルアニリン純品（液体）。挿入図はSi/Al比を変えたC8-MCM-41に吸着した4-*n*-ヘプチルアニリンのN-H伸縮振動のスペクトル

もノニルフェノールと同等の吸着量を示す。一方，アルキル基の炭素数が5の*t*-アミルフェノールの吸着量ははるかに小さい。すなわち，オクチル修飾体は，アルキルフェノールの炭素数7と5の間の差異を鋭く識別していることがわかる。アルキルフェノール類の吸着選択性は，調べた分子の中ではアルキル基が大きいほど，すなわち疎水基の疎水性が高いほど吸着選択性が高かった。アルキルフェノール類の疎水基は，オクチル基が作る疎水ナノ空間と相互作用していると考えられる。それでは，分子の親水基の効果はどのように選択性にあらわれるであろうか。その答えを得るひとつの方法は，アルキルフェノールの親水基である水酸基をアミノ基に変えたアルキルアニリン類の吸着を調べることである。フェノール性水酸基にくらべ，アミノ基は強い親水性を示す。もし，（オクタノール・水分配係数で測られるような）分子全体の疎水性で吸着選択性が決まっているなら，アルキルフェノールの水酸基をアミノ基に変えると，吸着量は下がるはずである。ところが，図3においてヘプチルフェノールとヘプチルアニリンを比較すると後者の方が吸着量が多い。つまり，分子の疎水基は疎水性が高いほうがよく吸着するが，親水基は親水性が高いほうがよく吸着する。これは，分子の親水基が吸着剤と特異な相互作用を持っていることを示す。言い換えると，この吸着剤が親水基を疎水基とは独立に認識しているといえる。この吸着剤のナノ構造中で親水基が強く相互作用できる場所といえば，無機多孔体内表面しかない。同じアルキルアニリンであっても，親水基の小さいp-トルイジンの吸着量は小さく（図3），アニリンといえども選択的吸着には大きな疎水基が必要であることがわかる。この親水基と多孔体内表面の相互作用は，IRスペクトルにより直接捉えることができた。図4に示すように，吸着ヘプチルアニリンのNH伸縮振動は，neatのヘプチルアニリンより大幅に低波数シフトしている。また，ヘプチルアニリンの吸着に伴い，Si-OHの伸縮振動も低波数にシフトしブロードになっている。さらに，無機多孔体のSi/Al比を変えると，NH伸縮振動がわずかながら低波数にシフトした。これらの結果を総合すると，ヘプチルアニリンのアミノ基は無機内表面と直接相互作用し，その結果，吸着選択性が決定されていることがわかる。

3.3 ナノ構造中の有機・無機協奏分子認識機能

以上のことから，図5のように，ナノ構造に分子がフィットして選択吸着する描像が考えられる。吸着剤は分子吸着に使える十分な体積をもつ疎水ナノ空間とそれを取り囲む無機壁から構成されている。吸着分子は吸着剤の修飾アルキル基（オクチル基）の間にはまり込み，その分子の疎水基は疎水ナノ空間，親水基は無機壁と相互作用する。ここで描いた吸着分子はヘプチルアニリンであるが，アミノ基が無機親水表面のシ

ラノール基と水素結合する。アミノ基は塩基性であるので，弱い酸性をもつシラノールとの水素結合は，弱い酸塩基相互作用を含んでいるとも考えられ，アルキルフェノール類と異なる相互作用を持つことは納得できる。結果として，分子は，有機疎水-無機親水（酸塩基）ナノ構造にはまり込んで認識されるように吸着される。

このようなナノ構造中の有機・無機協奏分子認識機能の特徴を，従来よく研究されているmolecular impriniting polymerの分子認識と比較してみたい。Molecular impriniting polymerは官能基を多数持つ複雑な分子を官能基の相対的な位置を含め高い選択性で精緻に区別することに優れている。それに比べると，ナノ有機・無機協奏分子認識機能の分子選択性は，分子のナノレベルの特徴を大雑把に区別し，この分子選択性はある程度の幅を持っている。ここで紹介した例ではベンゼン環の反対側に突き出した疎水基と親水基を，幅をもつ選択性で認識する。すなわち，吸着分子のアルキル基の大きさについて，アミル基とヘプチル基の違いは鋭く認識しているものの，ヘプチル基とノニル基の違いはほとんど反映されていない。親水基についても，イオン化した分子は吸着しないが，中性のフェノール，アニリンともに選択性は異なるが吸着はする。このような幅をもつ選択性は，用途によってはむしろ利点となりえる。ノニルフェノールは内分泌撹乱物質であることが確認されているが，オクチルフェノールも同様の作用を持つと考えられ，これらを両方除去することを想定した場合は，むしろ，選択性に幅が必要である。環境浄化のような応用にはこのような例は多いのではないだろうか。

一方，molecular impriniting polymerにはない特徴としては，高表面積多孔体の表面すべてが分子認識吸着サイトとして働くので，吸着容量が極めて大きいことが挙げられるが，さらに，有機基の選択や無機組成の調整により，分子選択性のチューニングが可能であると考えられる点が重要であろう。我々も無機多孔体をメソ多孔アルミナに変えた検討を行っているが，吸着特性が大きく変化している。

以上，吸着容量が大きく高い疎水性を持つナノ空間が生成したこと，そのナノ空間を囲む無機内壁が吸着分子と強く相互作用することの二つが，この材料のポイントである。これらは結果を見れば単純ではあるが，ナノ有機・無機協奏機能のコンセプトのひとつの確かな例である。

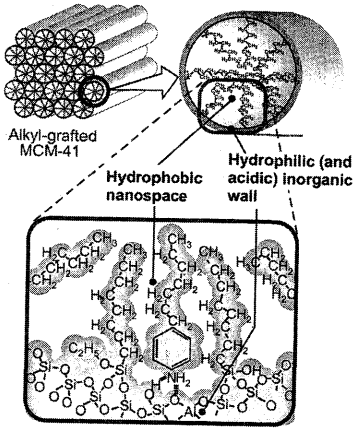


図5　C8-MCM-41における有機・無機協奏分子認識の概念図。有機基がつくる疎水ナノ空間と無機多孔体内壁の親水（酸性）表面のつくるナノレベルの「認識サイト」に分子がはまり込んで選択的に吸着される

4. 有機・無機ナノ構造による分子選択的吸着-光触媒機能の構築[16,17]

有機・無機ナノ材料による分子選択的吸着機能にさらに触媒機能を付与することは，機能設計の観点から興味ある課題である。有害物質を分子選択的に吸着し，吸着剤内部に濃縮した分子を光触媒的に分解できれば理想的な分子選択的光触媒になる。光触媒機能を有機・無機ナノ材料を組み込む場合，光触媒によりナノ材料の有機基までも分解してしまう恐れがあるが，これらの機能をナノレベルで複合化することの有効性を検証するプロトタイプ触媒として，酸化チタンとの複合化を検討した。

4.1　オクチル修飾TiO_2-MCM-41の分子濃縮—分解機能[17]

MCM-41に酸化チタン微粒子を担持（8.7 wt%）し，これにオクチル修飾を施すことにより，C8-TiO_2-MCM-41を合成した。より大きな分子でナノ細孔の濃縮効果の有効性を確認するため，分解対象を平均分子量約580のノニルフェノールポリエトキシレート（NPEO，$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{8.5}$-OHとした。NPEOはノニルフェノール汚染の原因物質である。

C8-TiO_2-MCM-41は前節のC8-Mと同様の分子選択的吸着特性を示すことが吸着実験によりわかったので，次にNPEOの吸着を調べた。図6にC8-TiO_2-MCM-

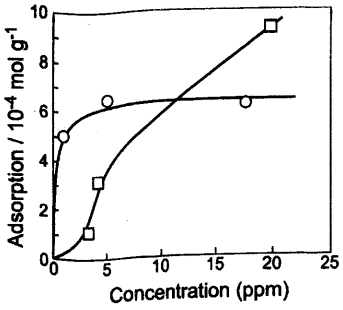


図6 NPEOのC8-TiO_2-MCM-41 (○) および TiO_2-MCM-41 (□) への吸着等温線

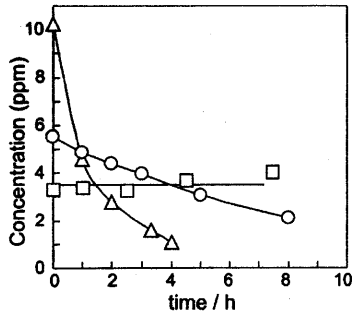


図7 NPEOの光触媒分解における濃度経時変化。○, C8-TiO_2-MCM-41; □, TiO_2-MCM-41, △, TiO_2 (P-25)。触媒30 mg, 溶液300 cm^3

41およびオクチル修飾していない多孔体TiO_2-MCM-41へのNPEOの吸着等温線を示す。未修飾のTiO_2-MCM-41であっても，高濃度側ではNPEOがかなり細孔内に吸着することがわかる。これは，ノニルフェノールやヘプチルアニリンが未修飾のメソ多孔体にわずかしか吸着しないことと対照的である。おそらくNPEOの分子が大きいため，ナノ細孔の中に比較的濃縮しやすいのであろう。しかし，低濃度側での吸着量は少なく，吸着除去の観点からは不十分である。一方，C8-TiO_2-MCM-41は，低濃度でNPEOを極めてよく吸着濃縮することがわかる。これは，有機修飾により生成した疎水ナノ空間がNPEOの疎水部との親和性を強めたためである。つまり，C8-TiO_2-MCM-41はその有機・無機複合ナノ構造ゆえに低濃度で優れたNPEO吸着濃縮機能を発現したと言える。高濃度側ではTiO_2-MCM-41の方が吸着量が多くなっているが，これは，C8-TiO_2-MCM-41では分子吸着に使えるナノ空間の体積が有機修飾により減少しているためである。

これらの触媒を用いてNPEOの光触媒分解を行った。図7に，吸着平衡に達した後，光照射したときのNPEO濃度変化（ベンゼン環のUV吸収より定量）を示した。TiO_2-MCM-41はほとんど活性を示さないのに対し，C8-TiO_2-MCM-41は比較的速くNPEOを分解した。ここで，吸着平衡に達する段階ですでに溶液に残留しているNPEOの6倍の量を細孔内へ吸着濃縮していることに注意すべきである。比較のためTiO_2(P-25)を等重量もちいた結果も示した。C8-TiO_2-MCM-41のTiO_2含有量が8.7 wt%であることを考慮すると，C8-TiO_2-MCM-41の初期活性はTiO_2重量あたりでP-25の2倍近い。これらの結果は，C8-TiO_2-MCM-41の低濃度における高いNPEO吸着濃縮効果により光触媒活性が増大したことを示唆している。

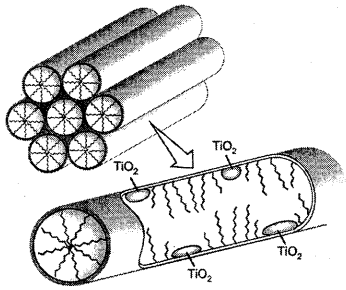


図8 C8-TiO2-MCM-41のモデル図

4.2 修飾有機基の分解挙動

光触媒に修飾した有機鎖が光触媒作用によりどの程度分解するかは調べておく必要がある。C8-TiO_2-MCM-41では，純水に分散し光照射したところ最初の3 hで17 %の炭素が失われたが，さらに光照射した7 hの間には9 %しか減少しなかった。これは，おそらく，担持されたTiO_2の表面に直接修飾された有機基の分解は速く，多孔体内壁のシリカの部分に植えつけられた有機鎖はTiO_2粒子とナノメートルレベルで離れていて分解が遅いためであろう。上記は純水中の分解実験なので，吸着有機分子が存在する場合は修飾有機鎖の分解はさらに減速されると考えられる（図8)。

以上の結果は，実用的には問題が残るものの，分子選択的吸着機能と光触媒分解機能を有機・無機複合ナノ材料に組み込むことができることを実証した点で，十分に意義があると考えている。

5. おわりに

繰り返しになるが，有機・無機複合材料のもっとも洗練された形の一つは，有機物だけでも無機物だけでも実現できない機能を，有機部分と無機部分が協奏的に働いて発現する材料だと筆者は考えている。これを実現するには，メソ多孔体をベースとする有機・無機ナノ材料がその舞台として打って付けだと思える。有機部と無機部をナノ構造中に自由に配置し組み込み連携させ，協奏的な機能を設計構築していく新しい化学の展開が期待できる。ここで紹介した我々の研究は，「ナノ有機・無機協奏機能」のコンセプトの有効性を示していると考えている。

謝　辞

本研究は科学研究費補助金基盤（C），科学技術振興機構（JST），およびマツダ財団からの補助のもとに行われた。記して謝意を表する。

文　献

1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990); S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
2) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
3) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
4) A. Sayari and S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **13**, 3151 (2001).
5) K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Chem Lett.*, **32**, 1110 (2003).
6) 犬丸 啓, ケミカルエンジニヤリング, **13**, 185 (2002).
7) 犬丸 啓, ペトロテック, **26**, 817 (2003).
8) X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K. M. Kemner, *Science*, **276**, 923 (1997).
9) L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **9**, 500 (1997).
10) Y. Mori and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **13**, 2173 (2001).
11) J. Brown, L. Mercier, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 69 (1999).
12) H. Yoshitake, T. Yokoi, and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **14**, 4603 (2002).
13) M. Iwamoto, H. Kitagawa, and Y. Watanabe, *Chem. Lett.*, 814 (2002).
14) K. Inumaru, J. Kiyoto, and S. Yamanaka, *Chem. Commun.*, 903 (2000).
15) K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3133 (2004)
16) K. Inumaru, M. Murashima, T. Kasahara, and S. Yamanaka, *Appl. Catal. B Environmental*, **52**, 275 (2004).
17) T. Kasahara, K. Inumaru, and S. Yamanaka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, in press.

Cooperative Organic-inorganic Functions of Organo-grafted Mesoporous Materials

Kei Inumaru
Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hirosihma University

Design of cooperative organic-inorganic functions is an important and promising strategy for development of new nano-structured organic-inorganic composite materials. We found an organo-grafted mesoporous silica that efficiently adsorbs 4-nonylphenol, an endocrine disrupter, from water. The adsorption properties are explained by the organic-inorganic cooperative molecular recognition mechanizm. We succeeded to incorporate photcatalytic activity into the nanomaterial, proving that molecular selective condensation and photocatalytic activity are combined in the nanostructure. The photocatalyst efficiently decomposed nonylphenolpolyethoxylate by its photocataysis.

Keywords: MCM-41, mesoporous, molecular recognition, photocataysis, organic-inorganic composite

《解 説》

ゼオライトを用いたアダマンタン合成

小島明雄，斎藤昌男，緒方政光*，鶴田俊二*
出光興産株式会社，*触媒化成工業株式会社

アダマンタン（ADM）は医薬原料，光学材料として利用されている有用な化合物である。現在，アダマンタンはテトラヒドロジシクロペンタジエン（THDP）を原料とし，塩化アルミニウムを用い異性化して製造されている。しかし，この方法はアダマンタンの2倍近くの廃アルミを副生すると共に，多量の塩素系溶媒を使用する環境への負荷が極めて高いプロセスである。これらの問題を解決するため，ゼオライトを始めとする種々の固体酸触媒への代替が検討されてきたが，アダマンタンへの選択的な異性化は難しく，工業レベルで満足できる触媒を開発するには至っていなかった。副生成物のほとんどはTHDPの水素化分解生成物であり，この水素化分解反応を抑制することが触媒開発のポイントである。筆者らは白金を担持したY型ゼオライトをベースに，希土類の担持，反応系への水あるいは芳香族化合物の添加により，触媒の酸性質および水素化能を制御し，工業生産レベルの収率を達成することができた。開発した触媒を用いたプロセスは，塩化アルミ法に比べ，非常にシンプルであり，廃棄物を生成しないだけでなく，生産性が高い。

1. はじめに

アダマンタンは10個の炭素がダイヤモンドと同じように配置したかご型の構造をもつ炭化水素である。その構造から，熱安定性，潤滑性がよく，脂溶性が高いといったユニークな特性を有している。図1にアダマンタン誘導体の用途展開を示す。上記のような特性を活かして光学材料，電子材料，医薬品原料，昇華性担体，潤滑油，接着剤，塗料といった分野で積極的に用途開発が行われてきた[1-6]。しかし，原料であるアダマンタンの価格が，比較的高価であることから，実用化された例は少なく，パーキンソン氏病の治療薬として開発され，現在ではインフルエンザの治療薬としても用いられている塩酸アマンタジン（1-アミノアダマンタン塩酸塩）が知られている程度であった。しかし，近年になってアダマンタン骨格を有する樹脂が，半導体製造用のフォトレジスト材料として着目され，実用化され始めている[7,8]。

アダマンタンは古くから石油の高沸点留分に存在することが知られていたが，現在では，ジシクロペンタジエンの水素化によって生成するテトラヒドロジシクロペンタジエン（THDP）を塩化アルミニウムによって異性化する方法で製造されている（スキーム1）。THDPからアダマンタンへの異性化の反応機構については，Engler[9]らの報告がある。まず，酸点上でカルベニウムイオンが生成する。生成したカルベニウムイオンが1，2アルキルシフトを繰り返し，最終的に最も熱力学的に安定なアダマンタンに至ると考えられている（スキーム2）。

工業的には塩化アルミ＋ジクロロエタンが触媒として使用されており，30～40％の収率でアダマンタンが得られるが，① アダマンタンに対し，重量で約2倍の塩化アルミが必要であり，かつ反応中に重質分と錯形成するため再利用できない。従って大量の廃アルミを副生すること，② 環境への影響が懸念される塩素系溶媒であるジクロロエタンが必須であること，③ 塩化アルミは腐食性が強いため反応装置に耐食性が要求される等の問題がある。

2. 固体触媒によるアダマンタン合成と問題点

上記問題点を解決するため，これまでいくつかの固体触媒法が検討されてきた。例えばPlate[10]らは硫酸処理したシリカアルミナ触媒を用い，気相反応で

〒299-0193 千葉県市原市姉崎海岸1-1
出光興産株式会社
e-mail: akio.kojima@si.idemitsu.co.jp

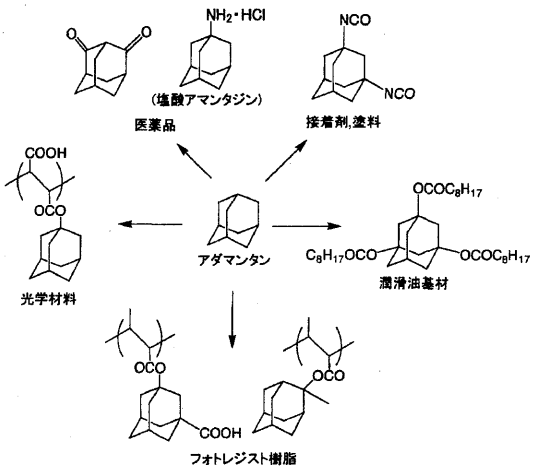
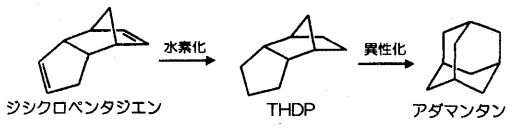
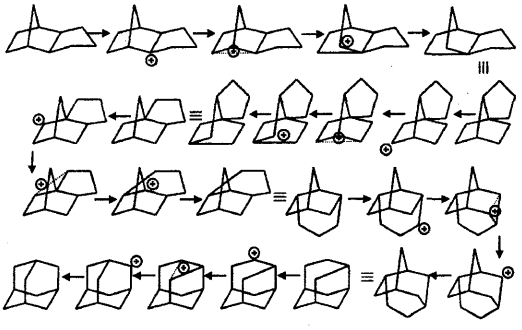


図1　アダマンタン誘導体の用途



スキーム　1



スキーム　2

アダマンタンが生成することを見出している。また，Johnstone[11]らは塩素化白金アルミナを用いることで，高収率でアダマンタンが生成すると報告している。しかし，これらの触媒系は十分な寿命を有しておらず工業的に満足できるレベルとは言えない状況であった。Honna[12]らは貴金属を担持したY型ゼオライトを用い，塩化水素共存下で反応を行う方法を提案している。この触媒は反応と共に炭素質が付着し，活性が低下するが，原料供給を停止し，水素処理を行うことで再生可能である。しかし，塩化水素を使

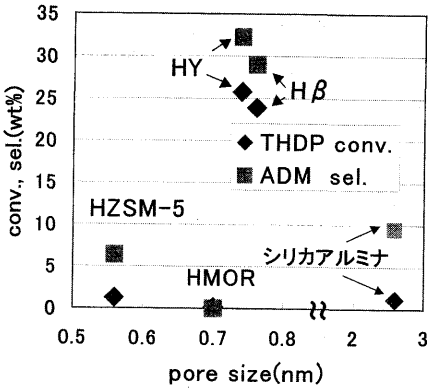


図2　細孔径の影響。前処理条件：N_2，500℃，3 h，反応条件：200℃，4 h，常圧，THDP：5 g，触媒：1 g。HZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=25$)，HMOR ($SiO_2/Al_2O_3=15$)，HY ($SiO_2/Al_2O_3=5$)，Hβ ($SiO_2/Al_2O_3=27$)，シリカアルミナ (Al_2O_3含量：28 wt%)

用することから，反応装置に高級材質が必要である。また，工業化を考える上では触媒寿命も必ずしも十分とは言えなかった。

そこで筆者らは塩化水素フリーでアダマンタン収率，寿命の面で工業的に満足できる性能を有する触媒の開発を目指した。本報ではその開発経緯の概略について解説する。

3. 担体の探索

まず，どのような固体酸触媒がアダマンタン合成に適するのかスクリーニングを行った。反応はオートクレーブを用いバッチで行った。結果を図2に示す。ZSM-5，モルデナイト，Y型ゼオライト，ゼオライトβ，シリカアルミナを検討した結果，Y型ゼオライト，ゼオライトβが比較的高いアダマンタン生成活性を示した。ZSM-5，モルデナイトのような細孔径が小さいゼオライトでは，THDPあるいはアダマンタンが嵩高い分子であるため，細孔内で反応が起こらず，ほとんど活性を示さない。また，ゼオライトに比べ，酸量（酸密度）が少ないシリカアルミナも，アダマンタン生成活性を示さなかった。

以上の結果，アダマンタン生成には一定以上の細孔径を有し，かつ多量の酸点（酸密度）が必要であることが明らかとなった。Y型ゼオライトにするかゼオライトβにするかについては，工業的な実績が多い，Y型ゼオライトをベースとして検討を進めた。

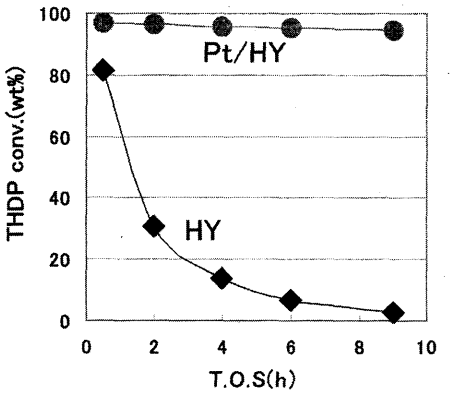


図3 転化率の経時変化。325℃, 5 MPa, WHSV＝2.4 h^{-1}, H_2/THDP＝2.5

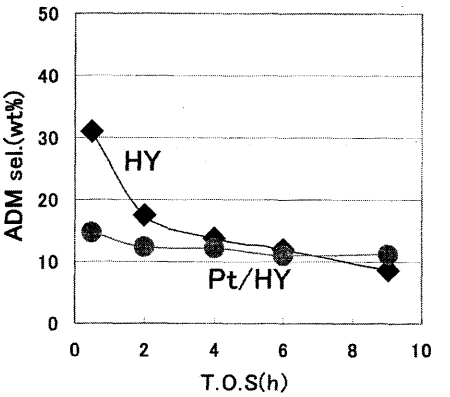


図4 選択率の経時変化。325℃, 5 MPa, WHSV＝2.4 h^{-1}, H_2/THDP＝2.5

4. Y型ゼオライトの問題点

バッチでの検討でY型ゼオライトがアダマンタン生成活性を示すことは分かったが，どの程度その活性を維持するのか，固定床連続流通反応装置を用いて調べた（図3，4中のHY）。反応初期には比較的高い活性を示すものの，その活性は数時間という短い時間で失われた。使用後の触媒には多量の炭素分が付着しており（表1），劣化の原因はコーキングによるものと考えられる。そこで，コーキング劣化の抑制を目的としPtを担持し，水素加圧下反応を行った。結果を図3，4に併せて示す（Pt/HY）。図3に示すように転化率の急速な低下は見られなくなった。また，表1に示すように炭素分の付着もかなり低下しており，コーキングによる劣化を抑制することができた。しかし，アダマンタン選択率は11％と極めて低いものだった（図4）。この原因は副生成物として環が切れた水素化分解物が生成するためである。図5に生成物のGCチャートを示す。構造は特定できていないが，副生成物として，THDPの環が一箇所切れた構造の数十種類の異性体（$C_{10}H_{18}$）が生成している。従って，触媒の劣化を抑えながら，この水素化分解反応を抑制し，選択率を向上することが触媒開発の最大の課題となる。

表1 触媒上への炭素付着量

		炭素 (wt%)
HY	Fresh	0.8
	Spent	19.8
Pt/HY	Fresh	0.7
	Spent	7.8

5. 触媒開発のポイント

ここで用いている触媒は二元機能，すなわち，酸性と水素化能を有している。酸性および水素化能が反応に及ぼす影響は次のように考えられる。酸性については強すぎると分解反応が促進され，逆に弱すぎると異性化反応が起こらない。水素化能については弱すぎると触媒が劣化してしまい，強すぎると水素化分解が進行し，選択率が低下する。つまり，長寿命かつ高選択触媒の開発のキーポイントは酸強度と水素化能をうまくバランスすることにあると考えられる。

はじめに，酸強度のコントロールによる選択率の向上を試みた。

6. 酸強度のコントロールによるアダマンタン選択率の向上

まず，ゼオライトの酸性質に大きく関与するシリカ/アルミナ比の影響を調べた。図6にシリカ/アルミナモル比に対し，アダマンタン選択率をプロットしたグラフを示す。尚，シルカ/アルミナ比＝5以外のものはスチーミング処理を行ったいわゆるUSYである。一般にゼオライトではシリカ/アルミナ比が低いほど酸強度が弱くなると言われているが，アダマンタン合成においても，シリカ/アルミナ比の低下に

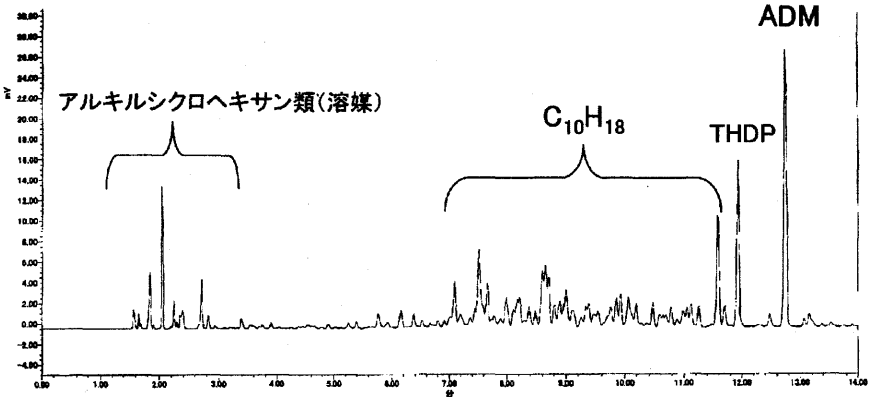


図5　生成物のGCチャート

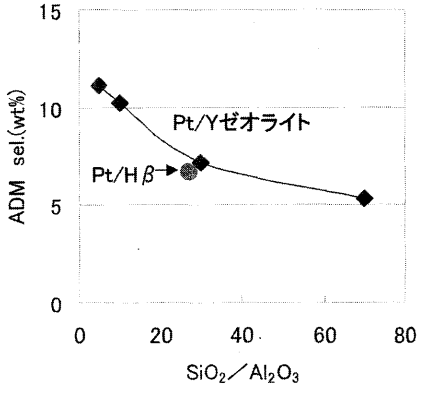


図6　SiO_2/Al_2O_3比とADM選択率の関係。325℃，5 MPa，WHSV＝2.4 h^{-1}，H_2/THDP＝2.5

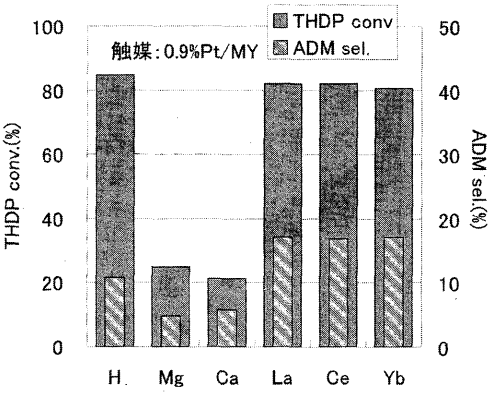


図7　担持金属種と反応成績の関係。325℃，5 MPa，WHSV＝4.8 h^{-1}，H_2/THDP＝2.5

伴い，酸強度が低下し，分解反応が抑制され，選択率が上昇しているものと考えられる。また，シリカ/アルミナ比のアダマンタン選択率への影響は酸強度だけでなく，酸量も関与していると思われる。アダマンタンへの異性化反応は，酸点上で起こっており，酸量が増加（シリカ/アルミナ比が低下）すれば相対的に水素化分解反応に比べ，異性化反応の速度が増大し，選択率が向上しているのではないかと考えている。

尚，図6にはゼオライトβの結果も併せて示しているが，ゼオライトβはそもそもY型に比べてシリカ/アルミナ比が高く（酸量が少なく），低選択率であった。

次の酸強度の制御法として，アルカリ土類金属並びに希土類の担持を試みた。ベースのY型ゼオライトは最も選択率が高かったシリカ/アルミナ比＝5（HY）を用い，担持はイオン交換法により行った。図7に結果を示す。Ca，Mg等のアルカリ土類金属では転化率が著しく低下した。これは酸強度が弱すぎるためと考えられる。一方，La，Ce等の希土類では，ほとんど転化率が低下することなく，選択率が向上した。希土類の種類はあまり反応に影響しなかった。

担持量の影響に関してはイオン交換率100％までは担持量の増加に伴い，アダマンタン選択率は単調に上昇した（図8）。図9はここで用いた触媒の酸強度分布をアンモニア微分吸着熱測定により測定したものであるが，担持量の増加に伴い，アンモニアの微分吸着熱は低下しており，酸強度が弱くなってい

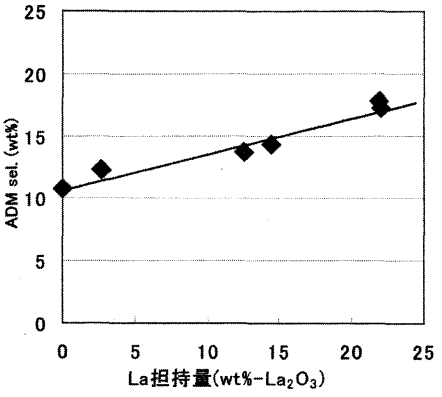


図8 La担持量とADM選択率の関係。325℃，5 MPa，WHSV＝2.4 h^{-1}，H_2/THDP＝2.5

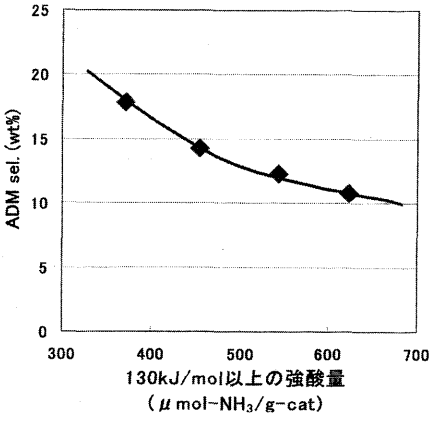


図10 強酸量とADM選択率の関係。325℃，5 MPa，WHSV＝2.4 h^{-1}，H_2/THDP＝2.5

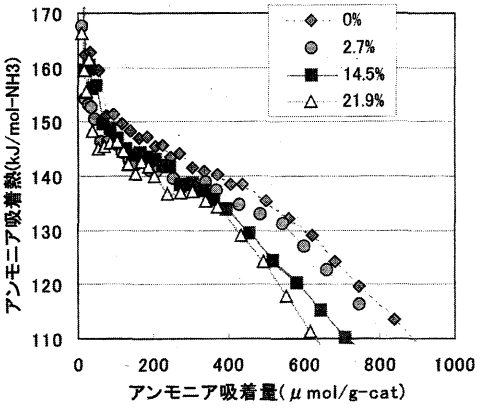


図9 La担持量が異なるPt/LaYのアンモニア微分吸着熱測定結果

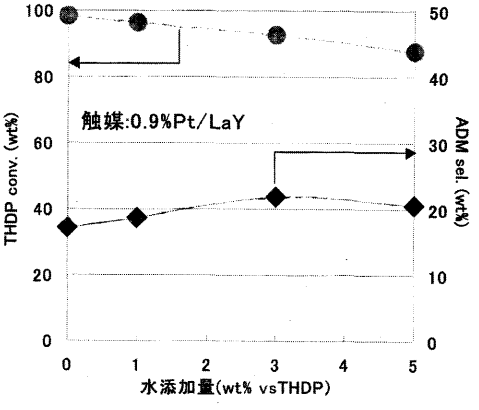


図11 水の添加効果。325℃，5 MPa，WHSV＝0.6 h^{-1}，H_2/THDP＝2.5

ることが確認された。図10は130 kJ以上の酸量に対し，アダマンタン選択率をプロットしたものであるが，強酸量の低下に伴い，アダマンタン選択率が向上していることがわかる。

尚，イオン交換率100％の触媒にさらに含浸法で強制的にLaを担持したものも評価してみたが，転化率が低下するのみで選択率向上の効果はなかった。転化率の低下は，過剰なLaが細孔を狭くしたのが原因ではないかと推測している。

ここで，さらに酸強度を下げるため，水の反応系内への添加を試みた。THDPに対する水の添加量に対して選択率をプロットしたグラフを図11に示す。水添加は効果を示し，THDPに対して水を3 wt%添加した場合にアダマンタン選択率は最大となり，20％を超えるまで向上した。さらに水を添加すると逆に選択率は低下した。この原因はアルカリ土類金属担持と同様に，酸強度が低下しすぎて，分解反応のみならず，異性化反応も進行しなくなったためと考えられる。尚，水を添加すると酸強度分布が均一になるとも言われており，その効果が選択率向上に寄与しているのかもしれない。

7. 白金上での水素化分解の抑制によるアダマンタン選択率の向上

これまで，酸強度の制御による水素化分解の抑制について説明してきたが，水素化分解反応は酸点上

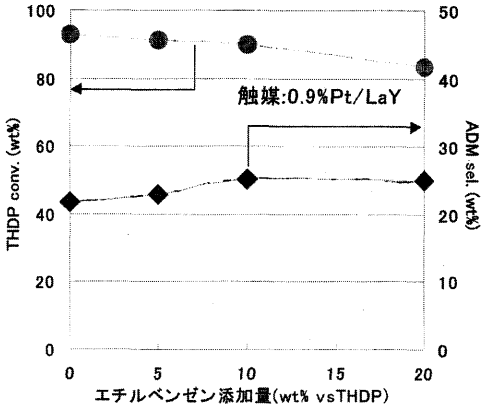


図12 芳香族の添加効果。325℃，5 MPa，WHSV＝0.6 h^{-1}，H_2/THDP＝2.5，H_2O/THDP＝0.03

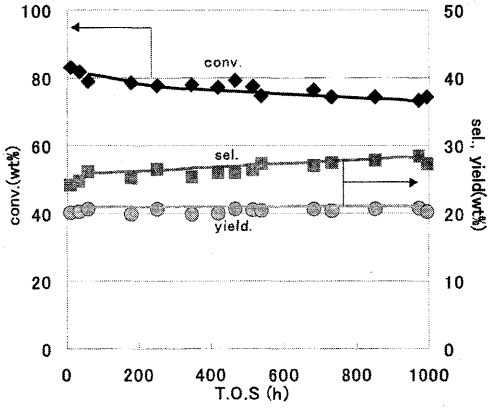


図13 触媒寿命評価結果。325℃，5 MPa，WHSV＝0.6 h^{-1}，H_2/THDP＝2.5，H_2O/THDP＝0.03，EB/THDP＝0.1

だけでなく白金上でも起こると言われている。そこで，白金の水素化分解能を若干弱めるため，芳香族の添加を試みた。芳香族としてエチルベンゼンを添加した結果を図12に示す。予想した通り，選択率は向上し，工業化の一つの指標としていたアダマンタン選択率25％をクリアすることが可能となった。

尚，単純に水素/THDPの比を低下させるだけでは，工業的に満足できる触媒寿命を維持しながら，選択率を向上することはできない。

8. 触媒寿命

工業化に当たっての最後の大きな課題である触媒寿命を評価した。結果を図13に示す。転化率は緩やかに低下するが，選択率が向上し，アダマンタン収率としてはほぼ一定となった。転化率の低下ならびに選択率の上昇は，触媒上に付着したコークが，強い酸点から順番に被覆しているためと推測している。尚，この結果から今回開発した触媒は十分実用に耐え得るものであると考えている。

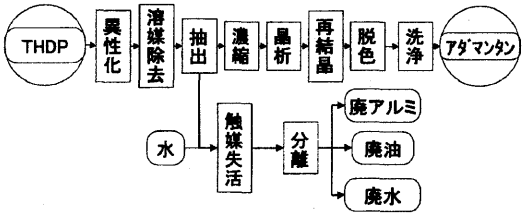


図14　塩化アルミ法のプロセスフロー

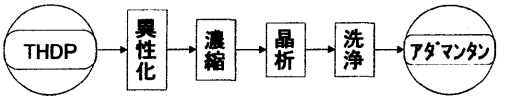


図15　ゼオライト法のプロセスフロー

9. 製造プロセス

最後に開発したゼオライト触媒を用いた製造プロセスについて簡単に解説する。図14に塩化アルミ法のプロセスフローを示す。大量の廃アルミを副生するだけでなく，複雑な分離・精製，触媒の処理工程が必要である。これに対し，ゼオライト触媒を用いたプロセスは，極めてシンプルである（図15）。このように，開発したプロセスは廃棄物がほとんど出ないだけでなく，非常にシンプルであり，生産性の高いプロセスを実現することが可能となる。

10. おわりに

以上，筆者らの開発経緯を中心にゼオライト触媒を用いたアダマンタン合成について解説した。ゼオライトの酸性質ならびに白金の水素化分解能の制御により，触媒寿命を維持しながら，アダマンタン収率を大きく改善することが出来た。しかし，固体酸触媒上でのアダマンタンの生成機構あるいは添加した水，芳香族の役割等が明らかになったとは言い難い。今後，検討が進み，これらの機構が解明されることで，より高性能な触媒の開発が期待される。

最後に，今回開発した触媒を用いたプロセスにより，アダマンタンの製造コストが下がることで，新たな用途開発が進展することを期待したい。

文　献

1) 大津隆行, 松本章一, 日特開平4-15204 (1992).
2) キャサリーン・シュイホワ・シア チェン, ドン一ミン シェン, スティーブン・エドワード ウェントゼック, 日特表平8-511023 (1996).
3) 大原真里, 柴谷治雄, 日特開平4-308506 (1992).
4) 矢野俊彦, 松尾憲忠, 日特開平2-275809 (1990).
5) 本名幸作, 清水啓通, 日特開平2-104553 (1990).
6) 栄田 暢, 渡辺隆佐, 松井 昌, 吉田善一, 日特開平1-180864 (1989).
7) 武智 敏, 小太刀明子, 高橋 真, 日特開平9-73173 (1997).
8) 前田勝美, 中野嘉一郎, 大藤 武, 長谷川悦雄, 日特開平8-259626 (1996).
9) E. M. Engler, M. Farcasiu, A. Sevin, J. M. Cense, and P. V. Rschleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5769 (1973).
10) A. F. Plate, Z. K. Nikitina, and T. A. Burtseva, *Neftekhimiya*, **1**, 599 (1961).
11) D. E. Johnstone, M. A. Mckervey and J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2789 (1971).
12) 本名幸作, 飯田 博, 日本化学会誌, **10**, 1292 (1986); 本名幸作, 飯田 博, 下 紳郎, 石橋哲夫, 長田圭司, 日本化学会誌, **10**, 1303 (1986).

Synthesis of Adamantane Using Zeolite Catalysts

Akio Kojima, Masao Saito, Masamitsu Ogata*, and Syunji Tsuruta*

Idemitsu Kosan Co., Ltd., *Catalyst and Chemicals Ind. Co., Ltd.

Adamantane is utilized as one of the important ingredients in some pharmacy and for the source of optical materials. The conventional process for the production of adamantane delived from tetrahydrodicyclopentadiene (THDP) in mass scale has needed a large excess of $AlCl_3$ as a Lewis acid and chlorohydrocarbon as a solvent.

In order to solve these problems, the various kinds of solid acid catalyst have been investigated and, instead of $AlCl_3$, have resulted in low selectivity and yield.

Our novel catalyst, Y zeolite modified by rare earth metals and Pt, showed high selectivity of adamantane and long catalytic life under the reaction conditions of adding water and aromatic compounds.

The developed catalyst can be used with chlorine-free and without yielding any waste aluminum compounds in the process.

Keywords: isomerization, tetrahydrodicyclopentadiene, adamantane, rare earth, faujasite

《解 説》

優れたカチオン交換特性を示すナノサイズA型ゼオライトの合成

細川浩司，隠岐一雄
花王株式会社 素材開発研究所

一次粒径がナノサイズ（100 nm未満）のゼオライトは，ミクロンサイズやサブミクロンサイズゼオライトに比べ，大きな外部比表面積とそれに起因する小さな物質移動抵抗により，優れた特性発現が期待できる。ゼオライトの中でも最もAlリッチ（Al/Si＝1）なゼオライトであるA型ゼオライトは，最大のカチオン交換容量を持つことから，カチオン交換体（洗剤用ビルダー）として使用されており，その生産量は種々のゼオライトの中で最大であり，産業上，最も重要なゼオライトの一つと言える。A型ゼオライトの性能（カチオン交換速度）向上の観点から，これまで一次粒径の微粒化の試みが活発に行われてきたが，安価汎用原料（水ガラス，アルミン酸ソーダ）からナノサイズA型ゼオライトが合成された例は無い。今回，我々はノニオン界面活性剤やポリエチレングリコールといった汎用基材を結晶成長抑制剤として用いることにより，初めて安価汎用原料（水ガラス，アルミン酸ソーダ）から高濃度，高収率でナノサイズA型ゼオライトを合成することに成功し，更にこのナノサイズA型ゼオライトが非常に優れた性能（カチオン交換速度）を発現することを明らかにした。

1. はじめに

1.1 A型ゼオライト

Na-A型ゼオライト（以下，A型ゼオライト）はSiO_4正四面体とAlO_4正四面体がO原子を共有して3次元的に連結したゼオライト骨格を持ち，単位格子組成は$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\ 27H_2O$である[1,2]。ゼオライト骨格中のSiは＋4価であるのに対し，Alは＋3価であり，不足の正電荷を補うためAl原子と同数のNa^+を保持してチャージバランスを保っている。このNa^+は，他のカチオン（例えば，Ca^{2+}）とカチオン交換することができ，そのカチオン交換できる最大容量（Cationic Exchange Capacity，以下，CEC）は，ゼオライトの組成に依存し，ゼオライト中のNa^+（＝Al）の量の増大に従い，CECは大きくなる。Loewenstein則によりゼオライト中のAl量はSi/Al＝1が限界である[3]。従って，Si/Al＝1の組成を持つA型ゼオライトはゼオライトの中でも最もAlリッチなゼオライトであり，最も大きなCECを持つ。このようなことから，A型ゼオライトはカチオン交換体，特に洗剤ビルダー（Ca捕捉剤）として使用されており，その生産量は種々のゼオライトの中で最大であり，産業上，最も重要なゼオライトの一つと言える[4]。

1.2 洗剤ビルダー

衣料用粉末洗剤は，基本的に界面活性剤，アルカリ剤（炭酸ナトリウムなど），Ca捕捉剤，洗浄補助剤（酵素，漂白剤など），粉末化剤（硫酸ナトリウムなど）から構成されている[5]。この中で，A型ゼオライトはCa捕捉剤として，界面活性剤の配合量（20～40 %）に匹敵する20～30 %も配合されており，衣料用粉末洗剤の中でも最も重要な基材の一つである。

現在，スルホン酸基，硫酸基，カルボン酸基などのアニオン性官能基を持つアニオン界面活性剤が衣料用粉末洗剤の主たる界面活性剤である。また，衣料の皮脂汚れ中には20～30 %もの遊離脂肪酸が含まれており，この遊離脂肪酸も洗剤の界面活性剤と同様に洗浄に寄与する。これらアニオン界面活性剤

〒640-8580 和歌山市湊1334
花王株式会社 素材開発研究所
e-mail: hosokawa.hiroji@kao.co.jp

は，洗濯水中のCaイオンとアニオン性官能基を介して結合し，水不溶性塩となることにより界面活性剤の機能は大きく低下する。その結果，衣料用粉末洗剤の洗浄力を大きく低下させることとなる。アニオン界面活性剤と洗濯水中のCaイオンが結合する前に，すばやくCaイオンを捕捉し，洗濯が終了するまでCaイオンを捕捉し続けることができれば，アニオン界面活性剤の水不溶性塩は生成せず，アニオン界面活性剤本来の機能が十分発揮され，衣料用粉末洗剤の洗浄力が向上できる。この洗濯水中のCaイオンを捕捉するといった重要な役割を担っているのがA型ゼオライトである。A型ゼオライトが捕捉できるCaイオンの最大量，即ち，カチオン交換容量（CEC）は必然的に決まっていることから，洗剤ビルダー（Ca捕捉剤）としてA型ゼオライトに要求される性能は，いかにすばやくCaイオンを捕捉するか，即ちカチオン交換速度（Cationic Exchange Rate，以下，CER）である。

一般にゼオライトのカチオン交換反応自身は比較的速い反応であり，カチオン交換全体の速度（CER）を支配しているのは，カチオンのゼオライト中での拡散速度と言われている[6]。従って，低温になるほどカチオンの拡散速度が低下し，CERも低下する。欧米では40℃～70℃の温水中で洗濯するのに対し，日本では5℃～25℃の水道水を用いて洗濯することから，欧米に比べ日本の衣料用粉末洗剤にはよりCERの優れたA型ゼオライトが要求される。ゼオライト中のカチオンの拡散速度が律速の時，CERは理論上，ゼオライトの外部比表面積に比例，ゼオライトの粒子径（一次粒径）に反比例する[6]。すなわち，ゼオライトの一次粒径を小さくし外部比表面積を大きくすることにより，CERの向上が予想される。実際，A型ゼオライトについても，一次粒径をミクロンサイズからサブミクロンサイズへ小さくすることにより，CERが向上することが報告されている[7]。しかしながら，サブミクロンサイズ（0.4～1 μm）の一次粒径を持つA型ゼオライトのカチオン交換特性については報告例があるものの，更に小さい一次粒径（100 nm未満）を持つA型ゼオライト（ナノサイズA型ゼオライト）については未知である。

1.3 A型ゼオライトの一次粒径制御

1950年代のBreck[1,2]らによるA型ゼオライト合成の成功以降，A型ゼオライトの合成研究が活発に行われた。珪酸ナトリウム（水ガラス）[8]や活性白土[9]といった安価汎用原料を用いた工業レベルのA型ゼオライト製造技術はほぼ確立されており，現在，洗剤ビルダーとして最も普及しているのは一次粒径が数μmといったミクロンサイズA型ゼオライトである。一次粒径がサブミクロンサイズ（0.2～1 μm）のA型ゼオライトについても製造技術はほぼ確立しており一部市場に出ているものもある。これら一次粒径がサブミクロンサイズからミクロンサイズの領域においては，基本的に反応液組成や反応温度を制御することによりA型ゼオライトの一次粒径を制御している。例えば，反応系内のアルカリ濃度（Na濃度）の増大に従い，A型ゼオライトの一次粒径を微細化できる。しかし，Na濃度をあまりにも高くしてしまうと，準安定相であるA型ゼオライトから安定相であるソーダライトへ相転移してしまうため，これまでの一次粒径制御法ではA型ゼオライトの一次粒径は0.2 μmが下限であった[10]。すなわち，一次粒径がナノサイズ（100 nm未満）のA型ゼオライトについては，安価汎用原料から合成された例は無い。

1.4 ナノサイズゼオライト

一次粒径がナノサイズ（100 nm未満）のゼオライトは，ミクロンサイズやサブミクロンサイズゼオライトに比べ，大きな外部比表面積とそれに起因する小さな物質移動抵抗により，カチオン交換反応だけでなく触媒反応[11]，光電気化学的反応[12]，光化学的反応[13]などにおいても優れた特性発現が期待できる。また，ゼオライトの結晶成長機構解明のモデル物質[14]やゼオライト膜，ゼオライトファイバーの原料[15]としての利用もあり，これまで，シリカライト-1[16]，ZSM-2[17]，ZSM-5[11]，ヒドロキシソーダライト[18]，X[12,15]，Y[19]，L[20]，ベータ[21]など様々な種類のナノサイズゼオライトの合成例が報告されている。

ナノサイズA型ゼオライトについても，ナトリウムなどの金属カチオンではなくテトラメチルアンモニウムなどの4級アンモニウムカチオンを用いた合成例[14,22]が報告されているが，この合成法では水ガラスなどの安価汎用原料を使用できない。また最近，カーボンブラックの細孔（メソ孔）を鋳型とすることにより，金属カチオン存在下でもナノサイズA型ゼオライトが合成されている[23]。しかしながら，この方法ではカーボンブラックの細孔内だけで結晶化させなければならず合成濃度が非常に低い（Al_2O_3/H_2O

モル比0.0062）こと，更に鋳型として用いたカーボンブラックを焼成除去する必要があり，洗剤ビルダー用途としての工業化は非常に困難である。

我々は，今回，洗剤ビルダー用途を考慮し，以下の条件①～④の全てを満たすナノサイズA型ゼオライトの新規合成法の検討を行った。

① 原料；安価汎用（Si源；水ガラス，Al源；アルミン酸ソーダ，アルカリ源；水酸化ナトリウム）

② 合成濃度；A型ゼオライト四水和物（Na_2O:2 SiO_2:1 Al_2O_3:4 H_2O）重量換算濃度10％以上

③ Si源，Al源の反応収率；100％

④ 添加剤；洗剤に配合可能な汎用基材

ナノサイズA型ゼオライト生成要因として，(1) ゼオライト前駆体である非晶質アルミノシリケートからA型ゼオライトへの結晶化過程における結晶成長抑制，(2) 生成したナノサイズA型ゼオライトの安定化（ソーダライトへの相転移抑制），が挙げられる。これを達成するためには，Si，Al，OHの反応組成や反応温度，反応時間の制御だけでなく，ゼオライト前駆体やナノサイズA型ゼオライトの表面と相互作用し，結晶成長を抑制する添加剤（結晶成長抑制剤）の選定がポイントと考え，種々合成検討を行った。その結果，洗剤に配合可能な汎用基材であるノニオン性界面活性剤やポリエチレングリコールを反応溶液中に添加することにより，上記条件を満たすナノサイズA型ゼオライトの新規合成法を見出した[24,25]。本報では，ナノサイズA型ゼオライトの新規合成法と得られたナノサイズA型ゼオライトのキャラクタリゼーション，並びにそのビルダー性能（カチオン交換特性）について報告する。

2. 合成

結晶成長抑制剤としては，ノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテル，平均エチレンオキサイド鎖6モル，花王製商品名エマルゲン108，以下C12E6と略す），Si源は3号水ガラス（Na_2O: 10％，SiO_2: 30％，大阪珪曹製），Al源は水酸化アルミと水酸化ナトリウムとの混合加熱により得たアルミン酸ソーダ水溶液（Na_2O: 21％，Al_2O_3: 28％）を用いた。ナノサイズA型ゼオライトの合成は，仕込組成1.9 Na_2O:2.0 SiO_2:1.0 Al_2O_3:24 H_2O: 0.40 C12E6，A型ゼオライト四水和物（Na_2O:2 SiO_2:1 Al_2O_3:4 H_2O）の重量換算濃度37％といった高濃度で合成を行った。

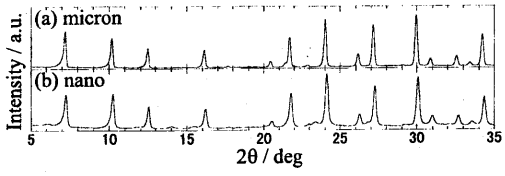


図1　XRD patterns (Rigaku RINT 2500 VPC, light source: CuKα) of (a) micron-sized A-type zeolite commercially available from Tosoh and (b) nanosized A-type zeolite (NZ).

常圧，攪拌下，アルミン酸ソーダ水溶液400 gにC12E6 200 gを添加し，50℃に加熱した。この溶液に3号水ガラス445 gを5分かけて滴下，更に10分反応させゼオライト前駆体である非晶質アルミノシリケートを生成させた後，80℃で1時間熟成，結晶化を行った。得られたゼオライトスラリーをろ過，水洗，乾燥（100℃），解砕することにより白色ゼオライト粉末（以下，NZと略す）を得た。

ゼオライトスラリーのろ液のICP分析により，溶出（未反応）のSi（0.0042％）およびAl（0.022％）の濃度は非常に低かったことから，本合成法におけるSi源およびAl源の反応率は100％であることが確認された。すなわち，本合成法は高濃度，高収率なA型ゼオライト合成法と言える。

3. キャラクタリゼーション

NZのFT-IRスペクトルには，結晶成長抑制剤として用いたC12E6のシグナル（1400～1500 cm^{-1}，2800～3000 cm^{-1}）が見られなかったことから，NZ中にはC12E6はほとんど含まれていないと考えられる。また，蛍光X線分析によりNZの組成は1.1 Na_2O:2.0 SiO_2:1.0 Al_2O_3:3.7 H_2Oであり，Si/Al＝1.0のA型ゼオライト組成であることが確認された。

図1にミクロンサイズの一次粒径（1.8 μm）を持つ市販のA型ゼオライト（組成；1.1 Na_2O:2.0 SiO_2:1.0 Al_2O_3:4.0 H_2O）およびNZのXRDパターンを示す。NZは市販A型ゼオライトと同様のXRDパターンを示し，NZがA型ゼオライトであることが確認された。更にXRDピークのブロードニングが観測され，NZの一次粒径が小さいことが示唆された。NZのXRDピーク（2θ＝30°）からシェラー式を用いて求めた結晶子径は40±10 nmと算出された。

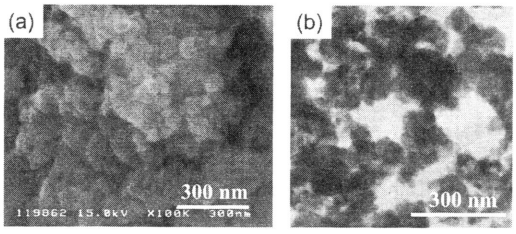


図2 (a) FE-SEM (Hitachi S-4000) and (b) TEM (JEOL JEM2000FX, operating voltage: 120 kV) images of nanosized A-type zeolite (NZ).

図2にNZのSEM及びTEM写真を示す。大きな凝集体を形成しているものの，NZが球状のナノ粒子から構成されていることが分かる。SEM写真から求めたNZの平均一次粒径は32 nm（変動係数16 %）であり，XRDピークブロードニングの結果と矛盾しない。すなわち，NZは一次粒径が30～40 nmのA型ゼオライトであることが明らかとなった。

窒素ガス吸着測定により求めたNZの外部比表面積（28 m^2/g）は，ミクロンサイズの一次粒径を持つ市販A型ゼオライトの値（4 m^2/g）より大きいことが明らかとなった。NZの大きな外部比表面積は一次粒径が30～40 nmと小さいことに起因していると考えられる。なお，A型ゼオライトの密度[2] 12.9 (Si, Al)/nm^3を用いると，30 nmの球状粒子（組成；1.1 Na_2O:2.0 SiO_2:1 Al_2O_3:3.7 H_2O）の外部比表面積は7 m^2/g，1.8 μmの立方体粒子（組成；1.1 Na_2O:2.0 SiO_2:1 Al_2O_3:4.0 H_2O）の外部比表面積は0.1 m^2/gと算出される。外部比表面積の測定値が計算値よりも大きくなったのは，実際のゼオライト粒子は表面平坦性や形状に不均一性があるためと考えられる。

NZの固体MAS-NMR測定（図3）を行ったところ，^{27}Al NMRスペクトルにおいて，NZは市販のミクロンサイズA型ゼオライトと同様，60 ppm *vs.* $AlCl_3$に4配位Alに帰属されるピークのみが観測された。これに対し，^{29}Si NMRスペクトルにおいては，ミクロンサイズA型ゼオライトは－90 ppmにQ4(4Al)のピークのみが観測されるのに対し，NZはQ4(4Al)のピーク（－90 ppm *vs.* TMS）とともにQ3(3Al)のピーク（－85 ppm *vs.* TMS）も観測された（積分比89:11）[26]。すなわち，NZは末端シラノラート基（Si-O-）が多いことが明らかとなった。なお，一次粒径のナノサイズ化に伴う末端シラノラート基の存在は，今回のA型に限らずシリカライト-1の系でも既に報告されている[27]。

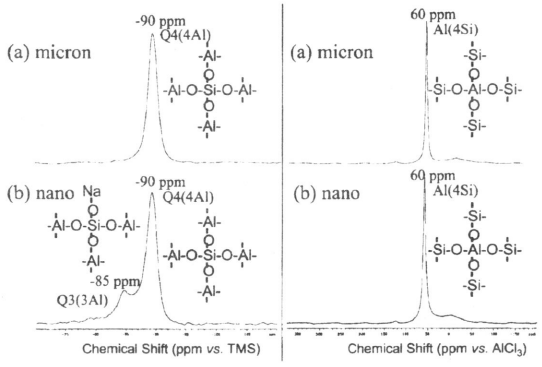


図3 ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle spinning solid-state NMR spectra (Varian INOVA UNITY 300 spectrometer (spinning rate: 5 kHz)) of (a) micron-sized A-type zeolite and (b) nanosized A-type zeolite (NZ). Tetramethylsilane and 1 M $AlCl_3$ aqueous solution were used as the external standard for ^{29}Si and ^{27}Al NMR, respectively.

4. ナノサイズ化の推定因子

一般に，前駆体（非晶質アルミノシリケート）からゼオライトへの結晶化機構として，(1) 前駆体が溶解した後，溶解種から核生成，ゼオライト結晶成長する機構，(2) 前駆体の固体状態でのゼオライトへの相転移（固相相転移機構），の二つの機構が提案されている[28]。どちらの結晶化機構が支配的であるかは，合成条件（原料，濃度，組成，温度など）により大きく異なってくる。本合成法においては，いずれの結晶化機構が支配的であるかは定かではないが，本合成法が非常に高濃度反応系であり反応溶液が常に白濁スラリー状態であること，また，生成するナノサイズA型ゼオライトの二次凝集体の粒子形態（形状，サイズ）が前駆体の粒子形態と相関があること，などから本合成法においては(2) 固相相転移機構が支配的であると考えている。

NZの前駆体，すなわち結晶化前の非晶質アルミノシリケートのSEM観察の結果，前駆体の一次粒子の形状（球状）やサイズ（平均径；30 nm，変動係数；20 %）がNZの一次粒子（形状；球状，平均径；32 nm，変動係数；16 %）とほとんど同じであった。すなわち，本合成法において，前駆体である

表1 Results for the nanosized A-type zeolites.

Run	Inhibitor	Conc /%[a]	Time /min[b]	Composition[c] x	y	z	Primary particle size d_s/nm[d]	V/%[e]	d_x/nm[f]
1	C12E6	19	60	1.1	2.0	3.7	32	16	40±10
2	PEG	14	60	1.1	2.0	3.7	33	23	40±10
3	C12	31	5	1.0	2.0	3.8	270	25	

[a] Concentration of the crystallization inhibitor in the synthesis solution. [b] Aging time at 80℃. [c] Zeolite composition; $xNa_2O:ySiO_2:Al_2O_3:zH_2O$. [d] Mean diameter of the primary particles determined by SEM. [e] Variation coefficient of the primary particle size determined by SEM. [f] Mean diameter of the primary particles determined by XRD.

非晶質アルミノシリケートからA型ゼオライトへの結晶化過程ではA型ゼオライトの結晶成長がほぼ完全に抑制されていると考えられる。

先述の固体NMR解析により，市販のミクロンサイズA型ゼオライトには末端シラノラート基の存在が見られないことから，前駆体からA型ゼオライトへの結晶化（結晶成長）過程において，前駆体の末端シラノラート基が完全に反応したと推察される。一方，NZにおいては，先述の固体NMR解析により末端シラノラート基が多かったことから，結晶化過程において末端シラノラート基の反応が阻害されていたと考えられる。すなわち，NZの結晶化過程における末端シラノラート基の反応性の低下が結晶成長を抑制した要因であると考えられる。

NZの前駆体の末端シラノラートの反応性低下因子としては，反応溶液中に共存するC12E6が考えられる。C12E6分子は疎水基（ドデシル基）と親水基（エチレンオキサイド基）から構成されているが，C12E6分子のどの部位がナノサイズ化の作用部位であるかを明らかにするために，疎水基に対応するドデカン（以下，C12と略す）および親水基に対応するポリエチレングリコール（平均分子量400，以下，PEGと略す）を結晶成長抑制剤として用いて同様にNZの合成を試みた。その結果（表1），C12を結晶成長抑制剤として用いた場合，サブミクロンサイズの一次粒径を持つA型ゼオライトが得られただけであるのに対し，PEGを結晶成長抑制剤に用いた場合は，C12E6を結晶成長抑制剤に用いた場合と同様，一次粒径が30～40 nmのA型ゼオライトが得られることが明らかとなった。すなわち，C12E6の疎水基（ドデシル基）ではなく，C12E6およびPEGの親水基（エチレンオキサイド基）がナノサイズ化の作用部位であると推察される。Pinnavaiaらは，ノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレンセチルエーテル，平均エチレンオキサイド鎖10モル）のエチレンオキサイド基と末端シラノラートがNa^+を介して相互作用することにより，ノニオン界面活性剤をテンプレートとしたメソポーラスシリカを合成している[29,30]。すなわち，本合成法においても，結晶成長抑制剤として添加したC12E6やPEGのエチレンオキサイド基がNZ前駆体の末端シラノラートとNa^+を介して相互作用し，NZ前駆体の末端シラノラートの反応性を低下させたため，一次粒子間の反応，結晶成長が抑制されるとともに，結晶化したゼオライトの構造を安定化した結果，一次粒径が30～40 nmのナノサイズA型ゼオライトが生成したと推察される。また，C12E6やPEGの添加により，反応系内のアルカリ濃度が局所的に増大し，一次粒径の減少を招いた可能性[31]も考えられ，今後更なる機構解析が必要である。

5. カチオン交換特性

カチオン交換容量（CEC）はゼオライトの粒径に依存しないが，カチオン交換速度（CER）はゼオライトの粒径に大きく依存する[6]。CERは，一次粒子のサイズだけでなく，二次凝集体のサイズ（凝集粒径）にも影響されるため，CERの一次粒径依存性を検討するためには，凝集粒径の寄与を除去する必要がある。そこで，市販のミクロンサイズA型ゼオライトの1次粒径（1.8 μm）を考慮し，ボールミルを用いた湿式粉砕により凝集粒径を2 μmに揃えたゼオライト水スラリー溶液（ゼオライト濃度20 %）を用いて，CERおよびCECの測定を行った。凝集粒径を2 μmに揃えた20 %ゼオライトスラリー0.2 gを100 ppm（$CaCO_3$換算）の塩化カルシウム水溶液100 mLに添加，5℃で所定時間攪拌後，すばやくろ過し，ろ液中の残留Ca濃度を測定することにより，

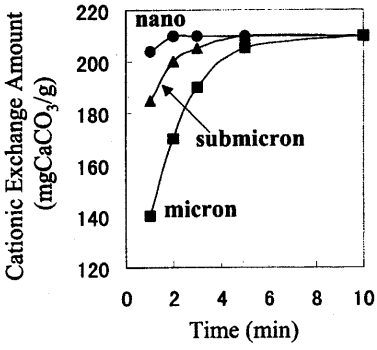


図4 Time-course of cationic exchange amounts of (■) micron-sized (primary particle size of 1.8 μm), (▲) submicron-sized (primary particle size of 0.2 μm) A-type zeolites and (●) nanosized (primary particle size of 30 nm) A-type zeolite (NZ).

ゼオライト四水和物1 g当たりの交換量を求めた。なお，比較として一次粒径が0.2 μmのA型ゼオライト（サブミクロンサイズA型ゼオライト）も合成し[24]，同様にカチオン交換特性を評価した。

図4にミクロンサイズA型ゼオライト（一次粒径1.8 μm），サブミクロンサイズA型ゼオライト（一次粒径0.2 μm）及びNZ（一次粒径30～40 nm）の5℃におけるカチオン交換量の攪拌時間依存性を示す。NZのCECは市販のミクロンサイズA型ゼオライトやサブミクロンサイズA型ゼオライトと同じ（210 mg $CaCO_3$/g）であったことから，NZには非晶質アルミノシリケート（CEC＝80 mg $CaCO_3$/g）やソーダライト（30 mg $CaCO_3$/g）などの副生物は非常に少ないことが示された。ミクロンサイズA型ゼオライトは攪拌10分，サブミクロンサイズA型ゼオライトは5分かかってようやくCEC（210 mg $CaCO_3$/g）に達するのに対し，NZは攪拌1～2分で既にCECに達しており，従来のミクロンサイズ，サブミクロンサイズA型ゼオライトに比べCERが優れていることが判明した。この結果は，NZの小さな一次粒径（30～40 nm）と大きな外部比表面積（28 m^2/g）によりイオン拡散速度が向上した結果，5℃といった低温においても優れたCERを発現したと考えられる。

6. まとめ

ノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテル）やポリエチレングリコールの添加により，安価汎用原料である水ガラスとアルミン酸ソーダ水溶液から，一次粒径が30～40 nmのナノサイズA型ゼオライトを高濃度，高収率で合成することに成功した。更に，本合成法で得られたナノサイズA型ゼオライトは従来のミクロンサイズ，サブミクロンサイズA型ゼオライトに比べ高いカチオン交換速度を発現することを明らかにした。ナノサイズA型ゼオライトの生成機構については，不明な点も多く未だ推測の域を出ていない感もあるが，A型ゼオライトのみならず他の構造を持つゼオライトや更には無機化合物全般に対しても，本合成法の適用の可能性があり，ナノ粒子合成の一つの手法として活用できればと考えている。本合成法により得られたナノサイズA型ゼオライトの性能に関しては，今回，洗剤ビルダー用途を想定しカチオン交換特性についてのみ言及したが，ナノサイズの特徴を更に利用すれば，吸着剤，樹脂添加剤，ゼオライト膜など幅広い用途にわたり新規機能性材料の創製が期待される。

文　献

1) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, and T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
2) T. B. Reed and D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956).
3) W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **39**, 92 (1942).
4) C. Crabb, *Chem. Eng.*, 59 (2001).
5) 蓮見基充, ゼオライト, **20**, 25 (2003).
6) R. M. Barrer and L. Hinds, *J. Chem. Soc.*, 1879 (1953).
7) 小川政英, 阿部 潔, "ゼオライトの最新応用技術", シーエムシー, 東京, p.195 (1986).
8) 特公昭32-6712, 特公昭32-6713.
9) 中澤忠久, 小川政英, 阿部 潔, 化学と工業, **31**, 109 (1978).
10) 奥村 統, 吉田 募, 佐藤 務, 鶴田康生, 西尾 宏, 粘土科学, **27**, 21 (1987).
11) M. Yamamura, K. Chaki, T. Wakatsuki, H. Okado, and K. Fujimoto, *Zeolites*, **14**, 643 (1994).
12) N. B. Castagnola and P. K. Dutta, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1696 (1998).
13) 梁 宗範, 和田雄二, ゼオライト, **21**, 2 (2004).
14) S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtechev, and T. Bein, *Science*, **283**, 958 (1999).
15) L. Juang, Z. Wang, J. Sun, L. Miao, Q. Li, Y. Yan, and D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3530 (2000).

16) A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *Zeolites*, **14**, 557 (1994).
17) B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *J. Colloid. Interface Sci.*, **170**, 449 (1995).
18) B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *Zeolites*, **14**, 208 (1994).
19) E. F. S. Aguiar, A. Liebsch, B. C. Chaves, and A. F. Costa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **25**, 185 (1998).
20) M. Tsapatsis, M. Lovallo, T. Okubo, M. E. Davis, and M. Sadakata, *Chem. Mater.*, **7**, 1734 (1995).
21) M. A. Camblor, A. Corma, A. Mifsud, J. Perez-Pariente, and S. Valencia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 341 (1997).
22) B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *Zeolites*, **14**, 110 (1994).
23) I. Schmidt, C. Madsen, and C. J. H. Jacobsen, *Inorg. Chem.*, **39**, 2279 (2000).
24) H. Hosokawa and K. Oki, WO 02/053498.
25) H. Hosokawa and K. Oki, *Chem. Lett.*, **32**, 586 (2003).
26) V. G. Engelhardt, D. Hoebbel, M. Tarmak, A. Samoson, and E. Lippmaa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **484**, 22 (1982).
27) R. Ravishankar, C. Kirschhock, B. J. Schoeman, P. Vanoppen, P. J. Grobet, S. Storck, W. F. Maier, J. A. Martens, F. C. De Schryver, and P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2633 (1998).
28) 小野嘉夫, 八嶋建明, "ゼオライトの科学と工業", 講談社, 東京, p.31 (2000).
29) S.-S. Kim, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 835 (2000).
30) S.-S. Kim, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 1661 (2000).
31) G. J. Myatt, P. M. Budd, C. Price, F. Hollway, and S. W. Carr, *Zeolites*, **14**, 190 (1994).

Novel Synthesis of Nanosized A-type Zeolites Exhibiting Excellent Cationic Exchange Properties

Hiroji Hosokawa, and Kazuo Oki
Materials Development Research Laboratories, Kao Corporation

It is expected that nanosized zeolites with the primary particle size of less than 100 nm exhibit improved properties based on the large external surface area-to-volume ratios and reduced mass transfer resistance, compared with micron-sized and submicron-sized zeolites. Since A-type zeolites having the highest Al/Si molar ratio (Al/Si = 1) show the highest cationic exchange capacity among various types of zeolites, they are widely used as cationic exchangers (detergent builders). Thus, their production is the most among various types of zeolites, indicating that A-type zeolites should be the most important zeolites in the viewpoint of the industrial application. Many attempts have been made to reduce the primary particle size of A-type zeolites because of their improved properties (cationic exchange rate). However, to the best of our knowledge, no report has been published on synthesis of nanosized A-type zeolites from common starting materials such as sodium silicates and sodium aluminates. Here, we present high concentration and high yield synthesis method of nanosized A-type zeolites from the common starting materials by using a nonionic surfactant and polyethylene glycol as crystallization inhibitors. In addition, we show that the nanosized A-type zeolites exhibit excellent cationic exchange properties (cationic exchange rate), which should be due to their smaller primary particle size (nano-size) and their larger external surface area-to-volume ratios.

Keywords: nano, A-type zeolite, primary particle size, cationic exchange property, synthesis

《解 説》

ポリオキソメタレート－マクロカチオン複合体の構造制御とその分子収着特性

水野哲孝，内田さやか
東京大学大学院工学系研究科

ナノサイズのアニオン性金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレートを，同程度のサイズを有するカチオン性遷移金属錯体（マクロカチオン）と複合化することにより，結晶格子内に空隙を有する結晶性ポリオキソメタレート化合物が生成した。アルカリ金属イオン，マクロカチオン，Keggin型ポリオキソメタレートを用いて複合体を合成すると，負電荷の小さなポリオキソメタレートの複合体ほど空隙率が大きく，炭素数の多いアルコール分子を収着することが明らかとなった。これら一連の複合体は，極性分子の炭素鎖一つ分の違いを識別して収着し，その収着特性は混合物の分離や酸化反応活性にも反映した。

1. 緒言

無機ゼオライトやその類縁体は，$[TO_4]$，$[MO_6]$ユニットが共有結合により連結した骨格・細孔構造を有し，細孔の大きさや形状に応じた吸着特性，触媒特性を示す[1]。近年，有機金属錯体を構成ブロックとした有機ゼオライトの合成が盛んに行われている[2]。有機ゼオライトは，官能基等に起因した独特の収着特性を示すが，骨格構造が熱や酸化還元雰囲気に比較的弱く，また，反応の活性点となりうる配位不飽和な金属イオンの導入が困難であり，触媒としての応用例は少ない。

ポリオキソメタレートの分子構造を図1に示す。ポリオキソメタレートは，アニオン性の金属酸化物クラスターであり，水やアルコール等の極性分子に対し親和性を示す。さらに，酸化還元能や酸塩基能を有し，構成元素の選択によりこれらの物性が制御できる[3]。例えば，対カチオンとしてプロトンを有する12-タングストリン酸は，極性分子をプロトン化して固体内に収着し，固体バルク全体で酸触媒反応が進行する[3]。また，12-タングストリン酸の一部のプロトンをセシウムイオンに置換すると，ナノ結晶子の自己集合体が生成し，ナノ結晶子の間隙（細孔）で形状選択的に反応が進行する[4]。

一方，ポリオキソメタレートは“マクロアニオン”であり，同程度のサイズを有するカチオン性遷移金属錯体“マクロカチオン”との複合化により，結晶格子内に空隙を有する結晶性ポリオキソメタレート化合物を構築することが可能である。最近我々は，このような化合物が細孔径や細孔壁の組成に応じた収着特性を示すことを明らかにした。その結果を，以下に概説する。

2. ポリオキソメタレート複合体[5-7]

2.1 複合体の合成とそのコンセプト

負電荷の異なるKeggin型ポリオキソメタレート$[\alpha\text{-}PW_{12}O_{40}]^{3-}$，$[\alpha\text{-}SiW_{12}O_{40}]^{4-}$，$[\alpha\text{-}BW_{12}O_{40}]^{5-}$，

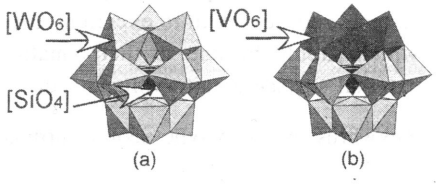


図1 ポリオキソメタレートの分子構造。(a) $[\alpha\text{-}SiW_{12}O_{40}]^{4-}$，(b) $[\alpha\text{-}SiV_3W_9O_{40}]^{7-}$

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1
東京大学大学院工学系研究科
e-mail: tmizuno@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

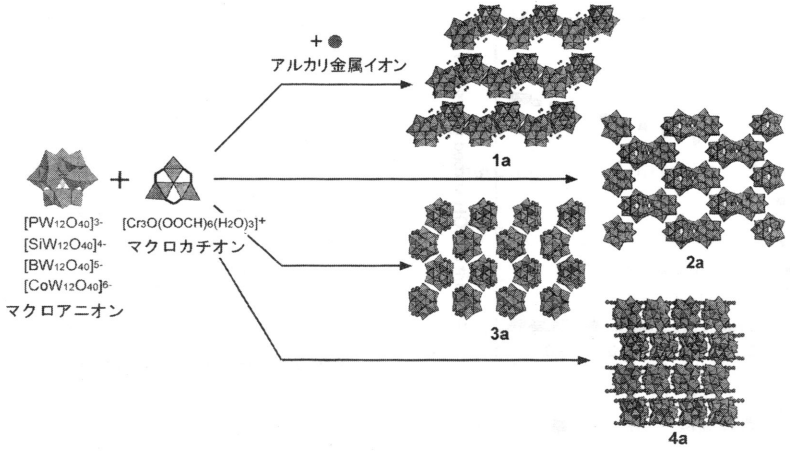


図2　ポリオキソメタレート－マクロカチオン複合体の合成スキームと結晶構造

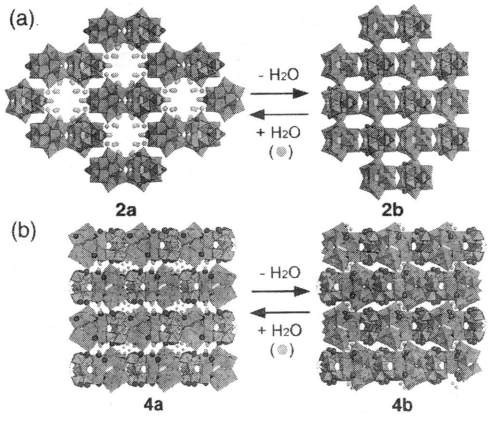


図3　水の収着・脱離に伴う複合体の構造変化。(a) **2a**, **2b**, (b) **4a**, **4b**

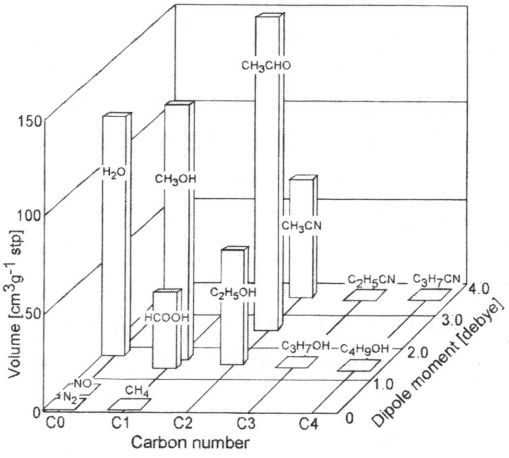


図4　複合体**2b**の収着特性 ($P/P_0 = 0.8$, 298 K)

$[\alpha\text{-}CoW_{12}O_{40}]^{6-}$とマクロカチオン$[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3]^+$との複合化を行った。その結果，$Na_2[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha\text{-}PW_{12}O_{40}]\cdot 16H_2O$ [**1a**], $K_3[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha\text{-}SiW_{12}O_{40}]\cdot 16H_2O$ [**2a**], $Rb_4[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha\text{-}BW_{12}O_{40}]\cdot 16H_2O$ [**3a**], $Cs_5[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha\text{-}CoW_{12}O_{40}]\cdot 7.5H_2O$ [**4a**], が生成した。単結晶X線構造解析により決定した結晶構造を図2にあわせて示す。いずれの複合体も，ポリオキソメタレートとマクロカチオンが1対1で複合化し，余剰の負電荷をアルカリ金属イオンが中和していた。ポリオキソメタレートの負電荷が大きくなると，空隙の割合は**1a**-**4a**で36 %，36 %，31 %，17 %と減少し，構成イオンのパッキングが密となった。これは負電荷の増加によりカチオン－アニオン間のクーロン相互作用が増加したためと考えられる。なお，空隙内には結晶水を含み，室温真空排気により脱離してゲストフリー相**1b**-**4b**を形成した。

複合体**1b**-**4b**の水蒸気及びC1-C3アルコール収着特性を検討した。その結果，**1b**は1-プロパノールまで，**2b**はエタノールまで，**3b**はメタノールまで，**4b**は水のみを収着した。従って，負電荷の小さいポリオキソメタレートの複合体ほど，炭素数の多いアルコール分子まで収着できること，アルコール収着特性はアルコール分子の炭素鎖一つ分で制御できることが，明らかとなった。以下では，複合体**2b**と**4b**の構造，収着特性，その応用について記す。

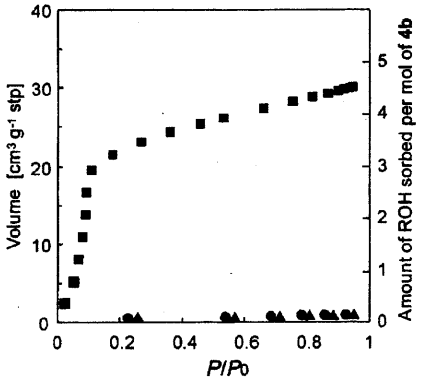


図5 複合体**4b**の収着等温線（298 K）。■：水，●：メタノール，▲：エタノール

2.2 2bの構造と収着特性[5,6]

図3(a)に**2b**の構造を示す。**2b**は構成イオンが密にパッキングした構造を有し，水分子の収着・脱離に伴い，**2a**と可逆的に構造が変化した。**2b**の各種気体分子の収着特性を図4にまとめた。**2b**は炭素数2以下の極性分子のみを収着し，極性分子の炭素鎖一つ分の差を識別した。このような収着特性は，複合体の構造が収着に伴って変化すること（複合体の構成イオン間に働くクーロン相互作用と，構成イオンと収着分子との間に働くイオン－双極子相互作用の大きさ）に由来する。**2b**の収着特性は，混合物の分離や酸化反応活性にも反映した。C1-C3アルコール混合物に**2b**を加えるとメタノールのみが選択的に収着された。アルコール混合物の溶液に30% 過酸化水素水を添加すると，メタノールのみが選択的に酸化されてホルムアルデヒドが生成した。C2-C3アルコールの酸化反応は進行しなかった。

2.3 4bの構造と収着特性[7]

図3(b)に**4b**の結晶構造を示す。**4a**は*ab*平面内に結晶水の水素結合ネットワークを有する。ネットワークのチャネル径は約2.7 Åであった。**4b**は**4a**と同様の晶系，空間群を有しており（monoclinic, $P2_1/c$），*a*軸及び*b*軸長が**4a**と比べてわずかに（<3%）縮小していた。

図5に**4b**の収着等温線を示す。水の収着量は低圧で多く，アルコールは全く収着されなかった。複合体**4b**のチャネル径が約2.7 Åであるのに対し，水，メタノール，エタノールのファンデルワールス径は，それぞれ，3.10 Å，3.89 Å，4.45 Åである[8]。従って，**4b**はチャネル径と同等のサイズを有する水分子を収着できるものの，より大きなメタノール，エタノール分子を収着できなかったと考えられる。

この収着特性を利用すると高純度エタノール溶液中から水分子のみを選択除去することも可能であった。この水分子のみの除去は，モレキュラーシーブがエタノールも同時に吸着するのとは異なっている。**4b**は室温排気により繰り返し利用できた。

3. おわりに

以上，ポリオキソメタレート複合体は，ポリオキソメタレートの負電荷を変化させることにより，複合体の空隙率を系統的に制御できた。これらの複合体のゲストフリー相は，極性分子を炭素鎖一つ分で識別する収着特性を示した。今後は，構成イオンの形状を生かした空隙の形状制御，反応活性点となりうるポリオキソメタレートの導入による原子レベルで制御された反応場の創製を目指したい。

謝 辞

本研究は，独立行政法人科学技術振興機構（JST）及び文部科学省の助成により行われた。

文 献

1) M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
2) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
3) N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Rev.*, **98**, 199 (1998).
4) Y. Yoshinaga, K. Seki, T. Nakato, and T. Okuhara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 2833 (1997).
5) S. Uchida, M. Hashimoto, and N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2814 (2002).
6) S. Uchida and N. Mizuno, *Chem. Eur. J.*, **9**, 5850 (2003).
7) S. Uchida and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1602 (2004).
8) 分子を構成する原子のファンデルワールス径から算出した。これらの値は文献9の報告値と一致した。
9) A. L. McCllelan and H. F. Harnsberger, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **23**, 577 (1967).

Control of Structures of Polyoxometalate-macrocation Compounds and the Sorption Properties

Noritaka Mizuno and Sayaka Uchida
Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo

Crystalline polyoxometalate compounds with nano-sized voids were formed by the complexation of Keggin-type polyoxometalates $[\alpha\text{-}XW_{12}O_{40}]^{n-}$ ($n=3-6$) with a macrocation $[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3]^+$. Compounds with the smaller anion charges of the polyoxometalates had larger void volumes and sorbed alcohols with the longer methylene chain. The sorption properties were highly selective and difference of one methylene chain in the alcohol molecule was discriminated. The sorption properties reflected on the separation of the mixtures of water and alcohols and the oxidation of alcohols.

Keywords: polyoxometalate, macrocation, sorption (adsorption)

《 レポート 》

平成16年度ゼオライト講習会の報告
テーマ：多孔性物質の吸着による構造解析

ユアサアイオニクス株式会社　森本昌文

平成16年度ゼオライト講習会は，2004年9月10日（金）にユアサアイオニクス株式会社（大阪・高槻市）を会場にして開催された。今年度のテーマは「多孔性物質の吸着による構造解析」で受講者9名，西日本を中心に先端材料の研究開発分野からお集まり頂き，小規模ながら高密度な講習会が開催できた。

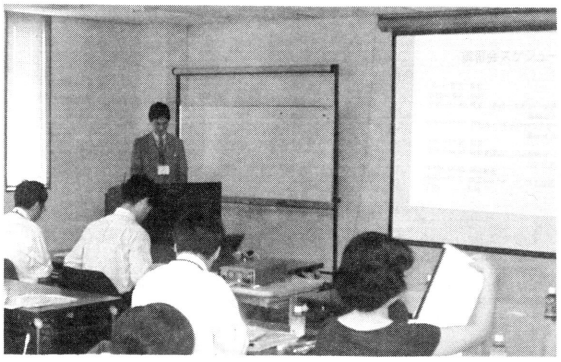
講習会は，午前の部と午後の部に分け，午前中は横浜国立大学の吉武英昭先生のご挨拶に始まり，静岡理工科大学の山崎誠志先生による「吸着の基礎」でゼオライトの構造と吸着実験の基礎的な解説から応用まで非常に分かりやすく講義していただいた。引き続き，岡山理科大学の森重國光先生に「メソ多孔体の吸着」について，規則性メソ多孔体の構造と吸着現象の因果関係をわかり易く講義していただいた。最近のナノ材料研究分野では，ナノ空間の大きさを正確に測定することが要求され，ガス吸着による構造解析ではガス分子の大きさの数倍から数十倍の空間での分子挙動の解明は非常に重要な研究課題である。等温線のヒステリシス現象の吸着温度依存性と細孔構造の関係は，今後のガス吸着によるナノ細孔構造の解析に非常に興味深い研究である。

午後は，「吸着装置のしくみと解析法」を弊社の宮澤浩司が解説した。その後，実験室へ移動し3班（実習講師：宮澤，金川，戸田）に分かれて実際の吸着装置を用いた吸着実験に関する注意事項やデータ解析の実習を行った。吸着等温線の測定には長時間を要する為，受講者から予めご提供いただいた試料を事前に測定し，採取したそれぞれの等温線を用いて受講者の要望に合わせたデータ解析の実習を行った。ご提供頂いた試料は，ZSM5，合成ゼオライト，シリカ等で窒素吸着とアルゴン吸着の等温線を用いて解析した。データ解析には，古典的な熱力学計算の手法と最新のガス分子挙動のシミュレーション技術を用いたNLDFT（Nonlocal Density Functional Theory）解析法を織り交ぜて実習した。

講習会の終わりに受講者からいただいたアンケートでは，

- 講義は難しかったが，非常に勉強になりました。ユアサアイオニクス(株)の社員と講師の皆様全員に感謝しております。
- ゼオライトのことをあまり知らなかったので講習会についていくことができるか心配だったのですが，非常にわかりやすく教えていただけたのですんなり入っていくことができました。また機会があれば参加したいと思います。
- 講習会の中に実習があり非常に有意義でした。講義も分かりやすくよかったです。
- 少人数で基礎的な説明があり，とてもよかったと思う。しかも，限られた時間の中で色々な知見をいただけてありがとうございます。実習に関して，最近，測定装置を何回か使う機会ができたので，これからの解析に生かしていきたいと思う。
- 座学と実験が折り混ざっていて良かった。ただ，講義の内容が一部かぶる部分があったりしたので，前もって相互の講演内容の確認があったほうが良かったかと思う。
- 小人数での講習会であったので聞きたいことも聞けてよかった。
- 私にとって，まさに知りたかった，聞きたかった内容がたくさんあり非常に有益な講習でした。吸着(比表面積，細孔分布の測定・解析)はとても奥が深い。

等の貴重なご意見を頂きました。今後のゼオライト講習会の参考にしていただきたいと考えています。今回の，1日の講習会では時間内に充分に習得していただけなかったところも有ったと思いますが，配布のテキスト及び講師の先生方からのご好意でいた



吉武先生のご挨拶

実習の様子

だいた講義資料のコピー等を活用していただき幅広い展開にご期待いたします。

最後に，今回の3人の世話役兼講師の森重先生，吉武先生，山崎先生に大変お世話になりました。心から感謝の意を表します。

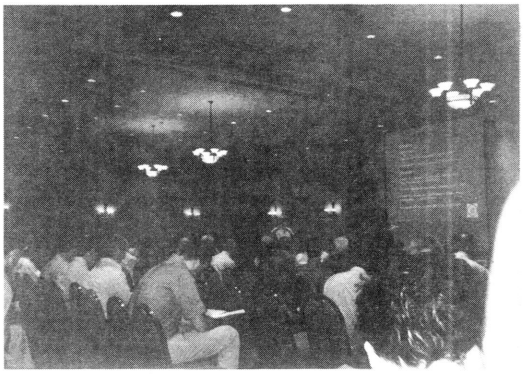
「The 8th International Conference on Fundamentals of Adsorption」参加報告

豊橋技術科学大学　松本明彦

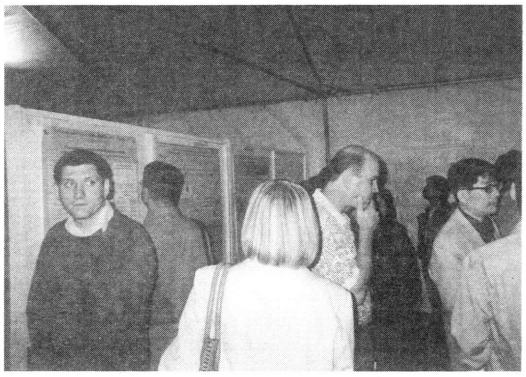
2004年5月23日（日）から28日（金）まで，アメリカ合衆国のアリゾナ州セドナで第8回国際吸着会議（International Conference on Fundamentals of Adsorption 8, FOA8）が開催されました。セドナは州都フェニックスから真北に車で1時間半のところにあり，一帯はグランドキャニオンへ向かう途上にあるアメリカでも有名な観光地です。今回の会議は36ヶ国から340名あまりが参集した大きなもので，日本からは59名が参加しました。

FOAは1983年に始まった会議で，今回の開催に至るまで，日本でも1992年と2001年に京都と長崎それぞれで開催されています。会議の趣旨は，吸着に関する研究をしている理学，工学の各分野および企業の参加者が互いに交流を深めながら，吸着の基礎から応用まで幅広く発表・議論するというものです。この趣旨に沿って，会期中は参加者全員が会場になっているホテルに宿泊し，三食あてがい扶持でまさに“同じ釜の飯を食いながら”行われています。講演内容は吸着関連であるため本会会員のなかにはなじみの薄い方も多いかと思いますが，吸着と多孔体は切り離せないキーワードであり，ゼオライト，AlPO，メソ多孔性シリカなどの本会の守備範囲である物質系を対象とした研究がFOAでは当然，多数発表されています。

今回の会議は3つのKeynote lectures，9つのPlenary Session，21のParallel Sessionと2つのPoster Sessionがありました。内容は多岐にわたり，それぞれのセッションの内容についてはとても書ききれませんが，会議のおおよその内容を想像していただくためにPlenary Sessionのタイトルだけ列挙す



講演風景



ポスター会場

ると，以下のとおりです。Thermodynamics, Molecular Simulations, Kinetics, Adsorption Experiments, Adsorption Processes, Characterization, Industrial Perspectives, New Frontiers and Application, Biological Applications。また，会議の詳細は以下のホームページに詳しく出ていますのでご参考ください。

http://academic.csuohio.edu/foa8/index.htm

このホームページにはプログラム，参加者，講演題目，予稿集，エクスカーションの写真集など全ての情報が載っています。

今回の会議で印象に残ったのは，毛管凝縮やヒステリシスなどの吸着現象を実験的に測定し，このときの吸着機構や細孔内での吸着質分子の構造を分子シミュレーションで考察するという，実験－シミュレーション併用タイプの研究が前回の会議よりもさらに増えたことです。また，参加者について見てみますと，中国からの参加者が多くなってきたように感じました。この会議はもともと化学工学分野が優勢でしたが，回を重ねるごとに基礎科学の発表件数も多くなり，前回のFOA7から始まったIndustrial Perspectives Sessionでの企業の発表を加えて，今回の会議は吸着関連の全分野を広くカバーする大変充実した学会になったという印象を持ちました。3年後のFOA9はイタリアで開催されます。皆さんも参加されてはいかがでしょうか？

表紙裏写真の説明

新規ゼオライトCDS-1のTEM像およびSEM像

写真提供：池田拓史（産総研），近江靖則（北陸先端大）

近年主流のゼオライト合成は水熱合成法によるものが一般的であるが，SDAの役割などが不明確であるため，結晶化過程を完全に制御し骨格構造を分子工学的に設計することは非常に困難である。そこで，我々は層状珪酸塩からの新規ゼオライト合成について積み木細工的な構造設計の適応を試みている。新規層状珪酸塩Pentasil Layered Silicate-1（PLS-1）をナノパーツとして用い，脱水重縮合によりFER型ゼオライトの骨格トポロジーに類似した，国内では2番目となる新しいゼオライトCDS-1（Cylindrical Double Saw-edged zeolite）の合成および構造解析に成功した。このCDS-1は，厚さ約0.2 μmの平板状の形状であり，Arガス吸着より310 m^2/gの比表面積（BET法），0.6 ml/gの全細孔容積（SF法），4.83 Åの平均細孔径（NLDFT法）を有している。また，[001]方向に4.5 Å×3.3 Åおよび，[010]方向に4.7 Å×3.1 Åの8員環からなる細孔が形成され，2次元チャネル型のゼオライトである。

お知らせ

第2回 21COE「実践的ナノ化学」国際シンポジウム

主　催：早稲田大学21世紀COE実践的ナノ化学教育研究拠点
協　賛：ゼオライト学会ほか
会　期：2004年12月21日（火），22日（水）
会　場：早稲田大学国際会議場（〒169-0051新宿区西早稲田1-20-14，西早稲田キャンパス）
内　容：「実践的ナノ化学」の共通テーマのもとに，生理活性物質，機能性材料，生命・電子デバイスなどの分野における国内外の著名な研究者の特別講演，ならびに本21世紀ＣＯＥ拠点の研究成果発表を兼ねた国際シンポジウム
プログラム：
「21COE実践的ナノ化学教育研究拠点」竜田邦明（早稲田大学）
「合成有機化学：個人的な回顧と展望」中井 武（新潟大学）
「Dendrimers-Nanomaterials for Display」Paul L. Burn（Univ. of Oxford）
「ラジカルポリマー：新しい電池，磁石としての展開」西出宏之（早稲田大学）
「Nano-structured Fluorescent Molecules with Conformation-Gated Enhanced Emission」Soo Young Park（Seoul National Univ.）
「持続的社会のための化学の責任」御園生 誠（工学院大学）
「無機－有機ハイブリッド材料のナノスケールデザイン」黒田一幸（早稲田大学）
「Self-organized Poly(organo-polysilsesquioxanes) by Sol-Gel and Solvent-free Process」Bruno Boury（Univ. of Montpellier II）
「有機典型元素機能化学」玉尾皓平（京都大学）
「ナノ分子と計算化学」永瀬 茂（分子研）
「ソフトナノマテリアル」茅 幸二（理研）
「ポスター発表」
参加費：無料
参加申込方法：氏名，勤務先，住所，連絡先（電話番号，FAX，E-mail）を下記までご連絡下さい。
連絡先：21COE実践的ナノ化学事務局（担当：五艘）
〒169-0072 新宿区大久保3-14-9
早稲田大学理工学部66号館603号室
TEL/FAX. 03-5286-2817
E-mail: 21COE-PracChemOffice@list.waseda.jp
URL: http://www.waseda.jp/prj-prac-chem/index.html

日本表面科学会＆表面技術協会 両関西支部合同研究会「電極表面の科学とナノテクノロジー」

主　催：日本表面科学会＆表面技術協会両関西支部
協　賛：ゼオライト学会ほか
日　時：2005年1月20日（木）13:00～17:30
会　場：神戸大学瀧川記念学術交流会館（TEL.078-803-5583）アクセスの詳細は下記のURLを御参照下さい。
http://www.kobe-u.ac.jp/info/access/ index.htm
趣　旨：電極表面処理に関わる固液界面現象やナノ構造界面の創製を目指した最新の研究開発動向に関わるご講演を頂きます
内　容：
「ナノ構造界面の創製」箕浦秀樹（岐阜大学）
「表面電子状態の計算機シミュレーション」広瀬喜久治（大阪大学）
「電子デバイスを支える材料・表面技術」木山精一（三洋電機）
「固液界面近傍の物性と構造」出来成人（神戸大学）
「固液界面における自己組織化構造形成」中西周次（大阪大学）
「化合物半導体の電気化学析出」粟倉泰弘（京都大学）
参加費：無料
定　員：100名程度

申込方法：オンライン申込
http://www.sssj.org/Kansai/goudou050120.html
申込締切：2005年1月14日（金）
問合先：〒700-0005 岡山市理大町1-1
岡山理科大学理学部応用物理学科，米田 稔
TEL/FAX. 086-256-9402
E-mail: yoneta@dap.ous.ac.jp

第13回国際粘土学会

主　催：日本粘土学会
協　賛：ゼオライト学会ほか
会　期：2005年8月21日（日）～27日（土）
会　場：早稲田大学・西早稲田キャンパス
2005年8月21日～27日にかけて，東京・早稲田大学・西早稲田キャンパスにおいて第13回国際粘土学会が開催されます。この学会では，粘土および粘土鉱物に関連する研究すべてを歓迎いたします。奮ってご参加ください。
主な日程：
2005年2月末：アブストラクト締切
2005年8月21日～27日：会議開催（東京・早稲田大学）
問合先：第13回国際粘土会議Secretary General
〒288-0044 銚子市潮見町3番地
千葉科学大学危機管理学部環境安全システム学科，坂本尚史
TEL. 0479-30-4645，FAX. 0479-30-4750
E-mail: icc13conf@cis.ac.jp

5th World Congress on Oxidation Catalysis

Innovations in Oxidation Catalysis
Leading to a Sustainable Society
September 25-30, 2005
Sapporo Convention Center, Japan

Key Dates

March 1, 2005	Deadline for receipt of extended abstracts
April 30, 2005	Notification of acceptance
May 31, 2005	Deadline for early registration
July 15, 2005	Final notice (by e-mail) and program (on website)
September 25, 2005	Welcome reception

Plenary Lectures

◎ Prof. Hans-Joachim Freund (Fritz-Haber-Institut, Germany) "Models for Oxidation Catalysts: an Atomic View"
◎ Prof. Noritaka Mizuno (University of Tokyo, Japan) "Molecular Design of Selective Oxidation Catalyst with Polyoxometalate"
◎ Prof. Lawrence Que, Jr. (University of Minnesota, USA) "Bio-inspired Hydrocarbon Oxidations by Nonheme Iron Catalysts"
◎ Prof. Dr. Gert-Jan Gruter (Avantium Technologies BV, the Netherlands) "High Throughput Methodologies for R&D on Oxidation Catalysis for Batch and Fixed Bed Processes"
◎ Prof. Pierre A. Jacobs (Katholieke Universiteit Leuven, Belgium) "New Catalytic Oxidation Chemistry"

Secretariat

Prof. Wataru Ueda
Catalysis Research Center , Hokkaido University
West 10, North 21, Kita-ku, Sapporo 001-0021, Japan
TEL. +81-11-706-9164, FAX. +81-11-706-9163
E-mail: 5wcoc@cat.hokudai.ac.jp
http://www.e-convention.org/5wcoc/

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成16年11月現在，五十音順)

1. 旭化成ケミカルズ(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. ズードケミー触媒（株）技術研究所
14. 住友化学工業(株)
15. 千代田化工建設(株)
16. 帝人ファイバー（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・インスティチュート
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

縁あって10数年振りにゼオライトに関わるようになり（とは言っても，10数年前は隣の人がゼオライトの研究をやっていたのを眺めていた程度ですが），今年から編集委員を仰せつかっています。

最近のゼオライト関連の研究発表を見ていると，この10余年の間に“ゼオライト”として扱われている物質にも新しいものが数多く登場し，応用範囲も広がって，ずいぶん大きな発展を遂げたものだと感じています。この進歩には，ゼオライト研究者の努力と共に，分析・評価をはじめとする周辺分野の発展が大きく寄与していると思います。

我々研究者としては，広い視野に立って，他分野における最新の知恵や知識も上手に取り入れていくことが，今後ますます重要になってくるでしょう。自分の専門分野にとらわれることなく，何にでも興味を持てるように努力を続けていきたいものです。

今から10年後のゼオライト学会では，どんな研究発表がなされているのでしょうか？秋の夜長，こんなことを考えながら夢を膨らませています。

(H. I.)

ゼオライト（Zeolite News Letters）編集委員

委員長	**Editor-in-Chief**
水上富士夫（産総研）	Fujio Mizukami (*AIST, Sendai*)
幹　事	**Managing Editor**
里川重夫（東京ガス）	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*)
荻原成騎（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（華東師範大）	Peng Wu (*East China Normal University, Shanghai*)
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.4　平成16年12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://wwwsoc.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

本誌に掲載された記事の無断転載を禁ず