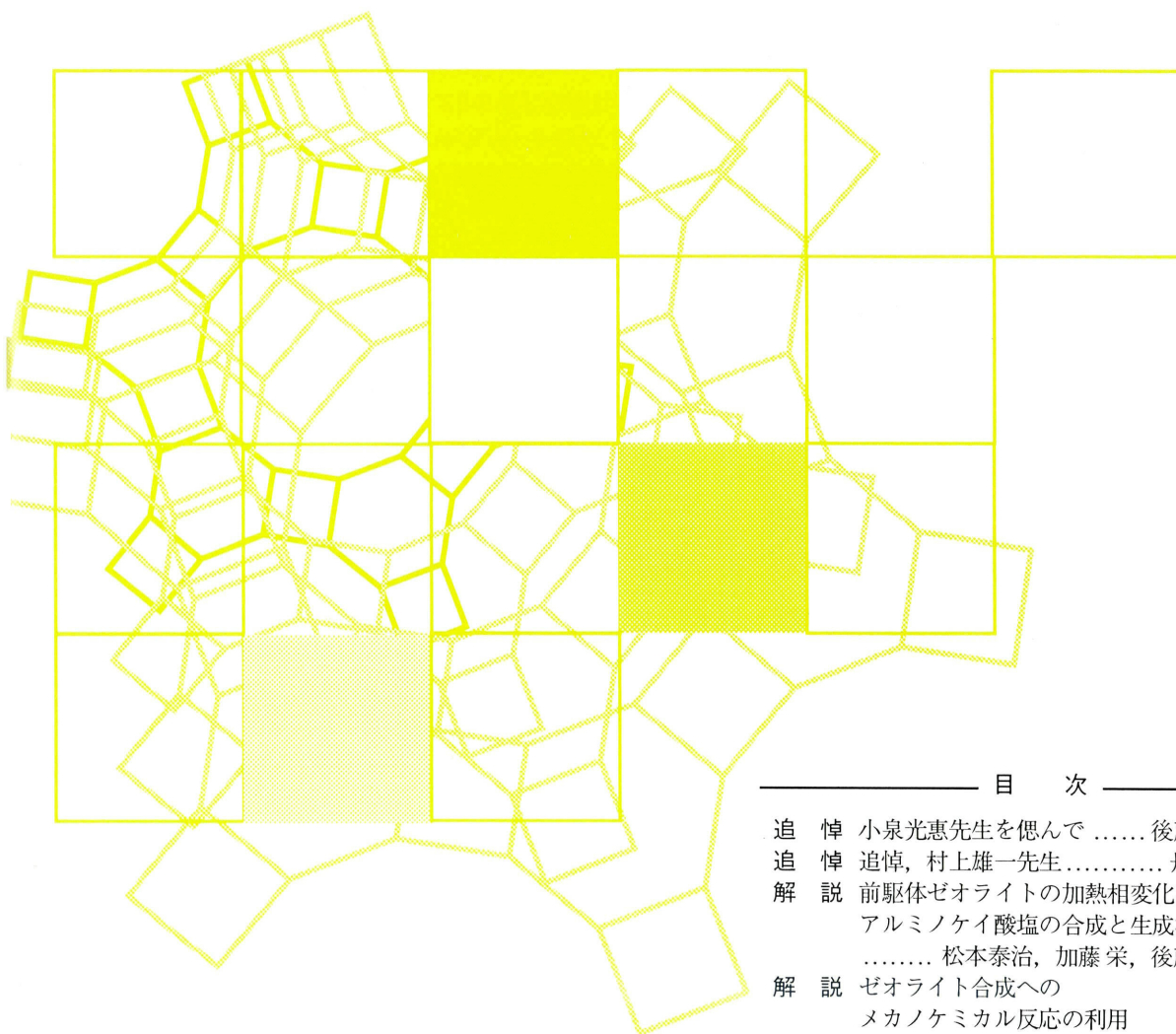


Vol.24  
No.2  
2007

# ゼオライト

## ZEORAITO (Zeolite)

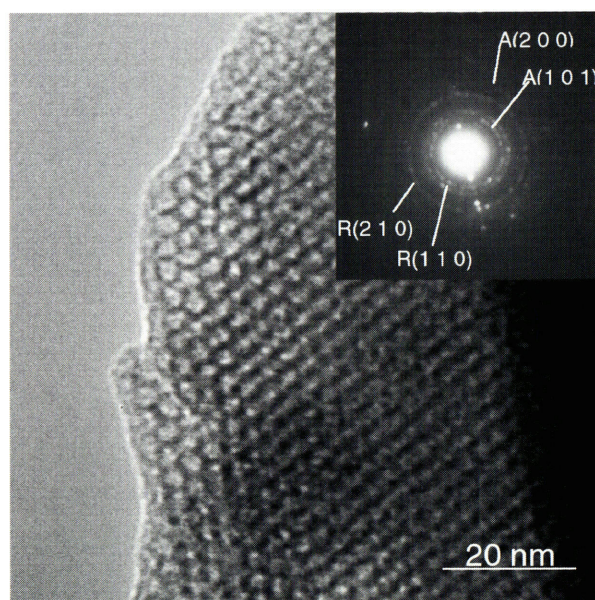


### 目 次

追 悼	小泉光恵先生を偲んで .....	後藤義昭 ...	33
追 悼	追悼, 村上雄一先生 .....	丹羽 幹 ...	34
解 説	前駆体ゼオライトの加熱相変化による アルミノケイ酸塩の合成と生成機構 ..... 松本泰治, 加藤 栄, 後藤義昭 ...		35
解 説	ゼオライト合成への メカノケミカル反応の利用 ..... 山本勝俊 ...		43
解 説	メソポーラスチタニアの細孔および 結晶構造に及ぼす界面活性剤 分子構造の影響 ..... 酒井秀樹, 柴田裕史, 酒井俊郎, 阿部正彦 ...		51
解 説	銀イオン交換ゼオライトによる 常温吸着脱硫 ..... 里川重夫, 清水研一, 薩摩 篤 ...		60

ゼオライト学会  
Japan Association of Zeolite

お知らせ (67) 法人会員名簿 (71)



「カチオン界面活性剤を鋳型として調製される結晶性メソポーラスチタニアの  
透過型電子顕微鏡写真と電子線回折パターン」  
(写真提供：酒井秀樹（東京理科大学）)

(説明はp.55)

## 追 悼

## 小泉光恵先生を偲んで

ゼライト研究会初代会長を務められました小泉光恵先生(83歳)が、平成19年3月11日ご逝去されました。先生は大学を退職されましても大学の行事に出席をしていただき、常に元氣なお姿を拝見しておりましたので、突然の悲報に我々龍谷大学の先生方は驚愕しました。

小泉先生は昭和20年京都帝国大学理学部地質学鉱物学科をご卒業、昭和25年京都大学大学院退学の後、大阪大学講師(教養部)に就任されました。助教授を経て昭和37年教授になりました。昭和41年には大阪大学産業科学研究所の合成無機材料部門を担当し、産業科学研究所所長を歴任した後、昭和62年定年退官されました。この年に龍谷大学教授となり、次の年の平成元年4月理工学部を創設されました。小泉先生が中心となり、学部を創ると同時に大学内部に種々の制度や施設を精力的に組み立てられました。平成8年3月に定年退職となりましたが、大学は先生に、先生が創られたものの一つであるREC(Ryukoku Extension Center)の顧問として留まることをお願いし、平成15年まで我々をはじめ、スタッフへのご指導をいただきました。

先生は、無機材料の合成を主として多岐にわたる分野において、幅広く研究を進められてこられました。特に高压下の合成研究による新物質の探索に従事し、中でもHIP技術のセラミックス分野での応用研究に力を注ぎました。先生の幅広い研究はゼオライト学会、日本セラミックス協会、米国セラミックス学会、粉体粉末冶金協会、日本粘土学会、日本鉱物学会など多数の学協会に所属し、さらに副会長や会長また顧問などを引き受けられ学会の発展に寄与されました。これらの学協会では日本セラミックス協会学術賞(1968)をはじめ十数件の受賞をいたしました。また文部省、科学技術庁などの専門委員やプロジェクトリーダーを勤められ学協会以外での科学技術政策やその実施に尽力されました。これらの業績に対し、紫綬褒章(1990)および勳二等旭日重光賞(1995)を受賞されました。

小泉先生とゼオライトの関わり合いは先生が研究を開始したときではないかと思います(ゼオライト, 15, 6-8 (1998))。先生が大阪大学の先生になられて日本鉱物学会刊行の“Mineralogical Journal”創刊号のトップに掲載された論文がゼオライトに関する最初のものです。その後、留学されたのが、世界的に有名であったR.Royの所でした。その時の研究成果が“Zeolite studies. I Synthesis and stability of the

calcium zeolites.” M. Koizumi and R. Roy, *J. Geol.*, 68, 41-53 (1960)で、先生がゼオライト研究に非常に深く携わった時のものであると思います。この論文は私などのようにゼオライト合成を志したものにとってバイブルのような存在でした。その後、先生は日本鉱物学会や日本粘土学会で積極的に発表されるとともに国際ゼオライト会議に参加しました。その活躍を通して、1989年に第7回国際会議を東京に招致することを画策されました。

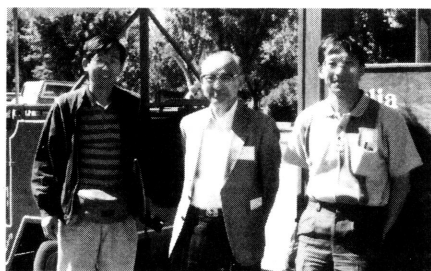
その開催支援のための体制づくりとしてゼオライト研究会を設置し、初代会長に就任しました。東京での国際会議は富永、飯島、小野、八島らの先生方との取り組みにより、史上最高の参加者600名を迎えて成功裏に終えました。私は開催の前年までウスター工科大学のL. B. Sand教授の所に留学していました。帰国後すぐにこの開催準備のお手伝いをいたしました。この仕事の中で、開催の成功は小泉先生のご尽力の賜であると深く感じました。

小泉先生にお誘いいただいて龍谷大学に来ましてからは身近に接することが出来るようになりましたが、先生からは“物作り”の大切さを教えていただきました。物作りの研究は必要性が高く、価値のあるものであると常日頃言われていました。

お酒の好きな先生には酒を酌み交わしながら楽しくお話をさせていただきました。それが仕事が終わったら毎日のように夜遅くまで過ごします。しかし、次の日は朝早くから来られて仕事を始める精力的な先生でした。そのような先生でしたので、今ここにいらっしゃらないことが信じられなく、今晚は何処に飲みに行こうかとお誘いに来そうな想いさえします。

今はただ謹んで哀悼の意を表するばかりです。

(龍谷大学理工学部物質化学科 後藤義昭)



第4回天然ゼオライト国際会議(Boise, U.S.A.)に出席  
中央が小泉先生

## 追悼

## 追悼，村上雄一先生



1992・93年ゼオライト研究会会長，名古屋大学名誉教授，村上雄一先生が3月28日に逝去された。享年75歳。あとわずかで，76歳の誕生日を迎えられるところであった。

村上先生がゼオライトを使って最初に実験をされたのは，フルブライト留学生としてアメリカに留学し，PrincetonのTurkevich教授の研究室において，ガスクロに直結した反応器にYゼオライトをいれ，触媒反応を行なったときだと聞いている（ゼオライト，9[1]，1（1992））。いうまでもなく，この反応方法（パルス反応）もゼオライトもほとんど誰も知らない頃のことだった。つまり，実験方法・触媒ともに，きわめて先端的なものだったことになる。その後日本に戻られてから最初にパルス反応の研究をされ，ほどなくゼオライト触媒についての研究をされたことはよく知られているとおりである。

村上先生は，自他共に認める命名の名人であった。パルス反応というのがもっとも有名なものであり，中間セルというガスクロにおける無機ガスの分析方法も先生のアイデアから生まれたものである。シリカの化学蒸着，CVDも先生の卓見によって，この名前に決定されたものである。これらの名前はその後良く世間に受け入れられ，普通に使われる言葉となった。後年，触媒設計という概念を標榜されたが，これもいわば命名に近いものだった。

村上研究室の出した論文を見ていただくとわかるが，そこに流れる重要なキーワードは「触媒活性の定量性」である。弟子のいうことではないと叱られるかもしれないが，私は，触媒設計よりこの触媒活性の定量性を前面に押し出したほうが村上先生のお仕事がわかりやすいような気がしている。NARP，BAT，それにアンモニアのTPDと，村上研究室は活性サイトの定量的測定にむけて次々と新しい手法を発表してきた。われわれは定量の先に触媒活性の理解があると思ってやってきたが，これが村上研流というものだった。

シリカの化学蒸着を研究するにあたっては，大変に強い興味をもたれ，いろいろなところでこの仕事を売り込んでいただいた。私どもは，いくつもの解説記事を書かせていただいたが，そのなかでゼオライト誌（ゼオライト，2[4]，17，（1985））にでているものには思い出がある。これは，私の書き方が面白くないというので，村上先生が大幅に書きかえられ，ほとんど先生の著作となってしまったのである。不肖の弟子である私は，なす術もなくうけたまわったが，そのなかで細孔入口径を制御する技術を，「レディーメードの洋服しかなかったところへ，身体にぴったり合わせるオーダーメードの服が登場したようなものである」と紹介されているが，これはいかにも村上先生らしい表現である。

メタノール転化反応をZSM-5でないゼオライトで実現しようというのが村上先生のオリジナリティーで，そのための戦略としてモルデナイトの酸強度を弱めるという「触媒設計指針」をたてられた。これは触媒劣化の要因であるコーキングが強い酸点上でおこるので，これを除き長寿命な触媒としようとするものであった。その研究目的の一環として，さまざまなことを研究し，発表してきた。現実にもルデナイトを脱アルミしたり，さらにBaをイオン交換したりすることによって，かなり長い寿命をもつモルデナイトが得られるようになった。このような触媒の寿命を改良する研究は，村上先生が長い間標榜されてきたもので，これもそのうちの一つだった。残念ながらこの仕事は工業化されるにはいたらなかったが，酸性質の広範な理解をするきっかけを作っていたいただいた。この仕事は，私の中でまだ終わっていない。

最近2，3年は体調がおもわしくなく，陛下と同じ病気だと言っておられた。残念なことに，病には勝てなかった。ここに，心より哀悼の意を表します。

（鳥取大学 丹羽 幹）



## 《 解 説 》

前駆体ゼオライトの加熱相変化による  
アルミノケイ酸塩の合成と生成機構

松本泰治\*, 加藤 栄\*, 後藤義昭\*\*

\* 栃木県産業技術センター, \*\* 龍谷大学理工学部物質化学科

ゼオライトを前駆体とするアルミノケイ酸塩の合成における加熱相変化過程は、「再組織型転移」, 「変位型転移」, 「二次構造単位 (SBU) 継承型転移」3種類のパターンに分類された。その中で, 「SBU 継承型転移」は, ゼオライトのSBUの一部が破壊することなく, 加熱生成する非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩に継承される反応であり, ガラス結晶化法やゾル-ゲル法など, 他のアルミノケイ酸塩の前駆体には現れない相変化過程である。そのため, この「SBU 継承型転移」ではゼオライトと類似構造をもつアルミノケイ酸塩が低温で得られる特徴がある。著者らは, この「SBU 継承型転移」をBa交換ゼオライトA及びSr交換ゼオライトAからのセルシアン生成過程において見いだした。今後, 「SBU 継承型転移」を利用したアルミノケイ酸塩の構造デザインが可能となることが期待される。

## 1. はじめに

アルミノケイ酸塩ゼオライトは, およそ300℃までの加熱によって, ゼオライトの主構造であるフレームワークを変えずに可逆的に脱吸水可能な, “沸石水”を有することが, その特徴の一つであり, この性質から, ゼオライトの“吸着機能”, “分子ふるい機能”が発現する。ゼオライトをさらに高温で加熱すると, フレームワークが分解し非晶質となり, 組成によっては, ガラス転移点付近の加熱でこの非晶質物質から非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩へと相変化する。これまで, ゼオライトの熱的特性についての報告は数多くあるが, 吸着, 触媒への応用の観点から, そのほとんどはゼオライト構造の熱的安定性, すなわち何度までゼオライト構造が保ち得るかに興味が続いてきた。そのため高温で生成する非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩については, 古典的な酸化物の状態図から容易に推測が付く

こともあり, ほとんど注目されてこなかった。

一方で, アルミノケイ酸塩はセラミックス材料として重要な化合物の一つであり, たとえば, 低熱膨張性セラミックスであるコーディエライト, スポジューメンが耐熱材料等に利用されている。これらのアルミノケイ酸塩は, これまで主に「固相反応法」「ガラス結晶化法」「ゾル-ゲル法」によって合成されてきたが, 1980年代後半にSubramanianら<sup>1</sup>が, 初めてゼオライトの加熱相変化を利用したアルミノケイ酸塩セラミックスの作製を行い, 前駆体としてのゼオライトの優位性を示した後, 多くの研究者によって数多くのアルミノケイ酸塩がゼオライトを前駆体として合成されている。

ここでは, ゼオライトを前駆体とするアルミノケイ酸塩の生成について, その加熱相変化過程を「再組織型転移」, 「変位型転移」, 「二次構造単位 (SBU) 継承型転移」の3種類に分類し, なかでも著者らが見いだした「SBU 継承型転移」についてその詳細を紹介する。

受理日: 2007年4月6日

〒321-3224 栃木県宇都宮市刈沼町 367-1

栃木県産業技術センター

e-mail: matsumotot04@pref.tochigi.jp

## 2. ゼオライトの加熱相変化

## 2.1 アルミノケイ酸塩前駆体としての優位性

ゼオライトのアルミノケイ酸塩の前駆体としての

優位性は、Dei'Agliらが、「原子レベルの均一性」，「組成調整の容易性」，「低コスト原料」の三つを上げている<sup>2)</sup>。「原子レベルの均一性」は、ゼオライトフレームワークの原子配列にLoewenstein則<sup>3)</sup>が成り立つことから、Al-O-Al結合が存在しないことによる。そのため、加熱相変化において、酸化物の1成分系あるいは2成分系の物質が生成せず、均一なアルミノケイ酸塩が生成するという特徴がある。「組成調整の容易性」は、ゼオライトの陽イオンが交換性であるため、1種類のゼオライトから多種類のアルミノケイ酸塩が得られる点にある。たとえば、ゼオライトAの陽イオン交換体から得られるアルミノケイ酸塩として、Na型からカーネギイト (carnegieite) とネフェリン (nepheline)<sup>4)</sup>，K型からカルシライト (kalsilit)<sup>5)</sup>，Ca型からアノーサイト (anorthite)<sup>6)</sup>，Sr型からSr-セルシアン (Sr-celsian)<sup>7,8)</sup>，Ba型からセルシアン (celsian)<sup>9-12)</sup>，Ag型からAg-カーネギイト (Ag-carnegieite)<sup>13)</sup>，NH<sub>4</sub>型からムライト (mullite)<sup>14)</sup>，Mg型からコーディエライト (cordierite)<sup>15)</sup>，Li型からユークリプタイト (eucryptite)<sup>16)</sup>，Zn型から石英固溶体 (quartz solid solution)<sup>17)</sup>が合成されている。また、ゼオライトのSi/Al組成比が1~∞と多様であることも組成調整が容易な点である。「低コスト原料」については、次の点でガラス結晶化法やゾルーゲル法より原料コストが低い。アルミノケイ酸塩組成のガラス作製には、一般的に1000℃以上の加熱が必要であるのに対し、ゼオライトは100℃付近で合成され、また、陽イオン交換反応も100℃以下で、かつ簡単な操作により可能であることから、極めて低エネルギーで調製可能な点で低コストである。また、ゾルーゲル法では、原料である金属アルコキシドが高価であるが、ゼオライト原料は水ガラス等の極めて安価な原料から合成できる。

## 2.2 ゼオライトの加熱相変化過程の分類

これまで報告されているゼオライトの加熱相変化の過程を、著者らは三つのパターンに分類した。一つは前述した、最も一般的な、脱水→非晶質→非ゼオライト構造に変化するパターンである。このパターンを、非晶質状態を通りゼオライト構造中の結合を切断し、他の構造へ変化することから、「再組織型転移」と呼ぶ。二つ目は、非晶質化を通ることな

く構造が転移するパターンであり、石英の $\alpha$ - $\beta$ 相転移に類似していることから、「変位型転移」と呼ぶ。このパターンをとるゼオライトとしては、Li-ABWが知られている<sup>18)</sup>。Li-ABWは含水状態における8員環が最も開いた構造から、加熱脱水により8員環がつぶれてゆがんだ構造のAnhydrous-ABWへと不可逆的に転移する。さらに高温でも非晶質化することなく、TO<sub>4</sub> (T=Si, Al)四面体の回転のみによって、クリストバライト構造の $\gamma$ -ユークリプタイトへ転移し、さらに石英型の $\beta$ -ユークリプタイトへと構造変化し、その加熱相変化過程において非晶質状態が現れることがない。

最後のパターンとして、著者らはゼオライトがガラスやゾルーゲル誘導体と異なり結晶性物質であるという特徴に注目した。非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩も二次構造単位 (SBU) を基本構造としていることから、ゼオライトのSBUを非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩の前駆体としてとらえる概念を導入した。前述のようにゼオライトをアルミノケイ酸塩の出発物質として用いる、広義の意味での前駆体とする研究は数多くある。しかしながら、狭義の意味の前駆体、すなわち“生成物と構造上密接な関係をもち途中に多くの過程を経ずに直接生成物を生ずるようなもの”としてゼオライトを捉えた概念はこれまで報告されていない。つまり、ゼオライトのSBUの一部が破壊することなく、非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩へ継承されるパターンであり、かつ、その結晶化温度はガラス転移点より、はるかに低い場合がある。この転移を「二次構造単位 (SBU) 継承型転移」と呼ぶ。著者らは、この「SBU継承型転移」をBa交換ゼオライトA (Ba-A)とSr交換ゼオライトA (Sr-A)からのセルシアン (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)及びSr-セルシアン (SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)の生成過程において見いだしたので、以下に詳しく紹介する。

## 3. ゼオライトAからのセルシアンへのSBU継承型転移

### 3.1 前駆体ゼオライト構造の影響<sup>8,9)</sup>

セルシアン組成 (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)を持ち、構造の異なるBa交換ゼオライトA (LTA型) (Ba-A)とBa交換リンデFゼオライト (EDI型) (Ba-F)の加熱相変化は、同じBaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>組成でありながら全く異な

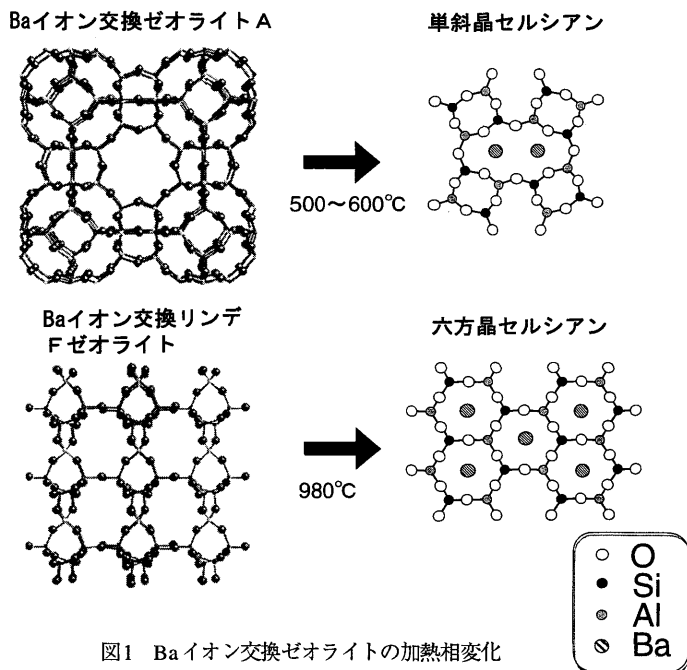


図1 Ba イオン交換ゼオライトの加熱相変化

る。Ba-A は、300℃付近で非晶質化した後、500～600℃において単斜晶セルシアン (monocelsian) を生成する。一方、Ba-F は300℃の加熱によってリンデFのゼオライト構造が破壊し非晶質化した後、980℃以上の加熱において六方晶セルシアン (hexacelsian) が生成するが、それまでの加熱温度間において単斜晶セルシアンは生成しない。このように同じ化学組成でありながら、前駆体のゼオライト構造が異なるとセルシアンの生成過程に違いがあり、特に、Ba-A からは単斜晶セルシアンが極めて低温で生成した。Ba-A から単斜晶セルシアンが生成する理由は、ゼオライトAの構造と単斜晶セルシアンの構造の類似性から生じると説明できる。図1に示すように、単斜晶セルシアンは $\text{TO}_4$ の4員環が結合し8員環を形成した3次元的構造であるが、ゼオライトAにも同様に4員環によって形成される8員環が存在し3次元的に結合している。これに対して、リンデFゼオライトには、8員環は存在するが複合4員環によって形成されている。ゼオライトAでは、単斜晶セルシアンが生成する500℃付近における非晶質状態に、これらのSBUが残存し単斜晶セルシアンの核生成を容易にしていると考えられる。

$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  組成のアルミノケイ酸塩は、セルシアンと同構造の単斜晶セルシアンと六方晶セルシアン

が存在することから、SrゼオライトA (Sr-A) の加熱相変化も、Ba-A と同様に単斜晶セルシアンが生成すると予想された。しかしながら、その結果は500～600℃において六方晶セルシアンが生成した。Sr-A から500～600℃という低温において六方晶セルシアンが生成する理由は、Ba-A からのセルシアン生成と同様に、やはりゼオライトAの構造と六方晶セルシアンの構造類似性で説明される。すなわち、六方晶セルシアンは $\text{TO}_4$ の6員環が結合し形成されたシートからなる層状構造であるが、ゼオライトAにも6員環が連結した構造が存在している。Sr-Aの500℃付近における非晶質状態には、6員環のSBUが残存し、その核生成を容易にしていると考えられる。

固相反応法、ガラス結晶化法、ゾルゲル法などにおける、セルシアンあるいはSr-セルシアンの生成には1000℃以上の加熱が必要であり、生成相はいずれも六方晶セルシアンであった。Ba-A 及び Sr-A では500～600℃という非常に低い温度で単斜晶セルシアン及び六方晶セルシアンが結晶化する。このような低温においては、原子拡散による再組織化が起きることは考えにくく、ゼオライトのSBUを基本として、 $\text{TO}_4$ の四面体回転のような、わずかな原子移動によって結晶化していると推察される。したが

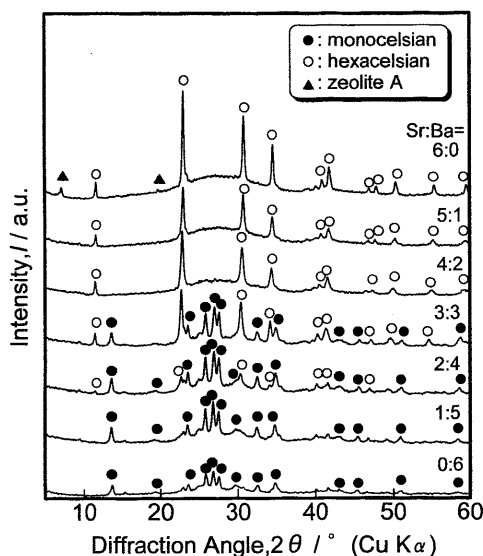


図2 (Sr, Ba) イオン交換ゼオライトの加熱試料のX線回折図。加熱温度：600℃，加熱時間：1 h

って、この加熱相変化は、ゼオライトのSBUが壊れることなくセルシアンに継承される「SBU継承型転移」であると、著者らは提唱している。

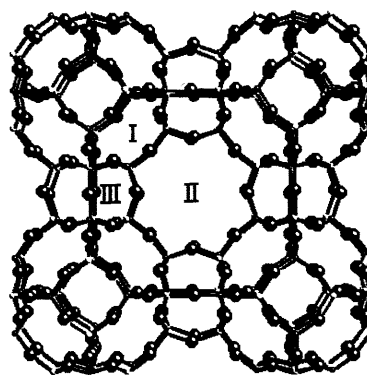
なお、Sr交換リンデFゼオライト (Sr-F) からは、1000℃以上で六方晶セルシアンが生成した。Ba-FとSr-Fの加熱相変化は、同じ組成のガラスやゾルゲル誘導体と同様であり、「再組織型転移」である。

「SBU継承型転移」は、「再組織型転移」と同様に、非晶質化後に非ゼオライト構造へと転移するが、「再組織型転移」がランダムネットワーク構造の非晶質からの結晶化であるのに対し、ゼオライト構造中の原子配列の一部、つまりSBUが保持されることから、「再組織型転移」と「変位型転移」の中間に位置する転移型と捉えることができる。

### 3.2 セルシアン結晶化における陽イオンの役割<sup>19)</sup>

前駆体ゼオライトAの加熱相変化によるセルシアンの生成過程において、Ba-Aからは単斜晶セルシアン、Sr-Aからは六方晶セルシアンと異なる多形が生成する理由はなぜであろうか？この点を明らかにすることを目的として、SrとBaの両方を含むゼオライトAからセルシアンの生成過程を検討した。

異なるSr:Ba比を有するゼオライトAの600℃加熱生成物のX線回折図を図2に示す。Sr:Ba = 6:0～



ゼオライト A :  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

図3 ゼオライトAの陽イオンサイト

表1 ゼオライトにおける格子と陽イオンの相互エネルギー

Cation	Site I	Site II
$\text{Sr}^{2+}$	23.86	22.81
$\text{Ba}^{2+}$	22.30	22.52

(eV)

4:2では、六方晶セルシアンのみが、Sr:Ba = 3:3～2:4では、六方晶セルシアンと単斜晶セルシアンの両方が、Sr:Ba = 1:5～0:6では、単斜晶セルシアンのみが生成した。この結果は、Sr:Ba = 3:3を境として、Srリッチな組成の場合は六方晶セルシアンが、Baリッチな組成の場合は単斜晶セルシアンが優先的に生成することを示している。

また、Sr:Ba比の変化によって連続的に単斜晶セルシアンと六方晶セルシアンの生成量が変化しないことは、SrとBaのイオン半径のみが生成相を決定するものではないことを示唆している。

そこで、著者らは $\text{Sr}^{2+}$ と $\text{Ba}^{2+}$ が占有するゼオライトA構造中のイオンサイトに注目した。Na<sup>+</sup>型ゼオライトAのイオン交換サイトは図3に示すように3種類あり、単位格子中の12個のNa<sup>+</sup>が6員環上のサイトIに8個、8員環上のサイトIIに3個、4員環上のサイトIIIに1個存在している。イオン交換法によって導入された2価の陽イオンである $\text{Sr}^{2+}$ と $\text{Ba}^{2+}$ は単位格子中に6個存在し、各々のイオンにサイト選択性がある。その選択性はサイトを形成する格子と陽イオンとの間の相互エネルギーが大きいほど高いと考えられ、 $\text{Sr}^{2+}$ と $\text{Ba}^{2+}$ の場合のそれらの相互エネルギーは表1に示すように計算されている<sup>20)</sup>。表1

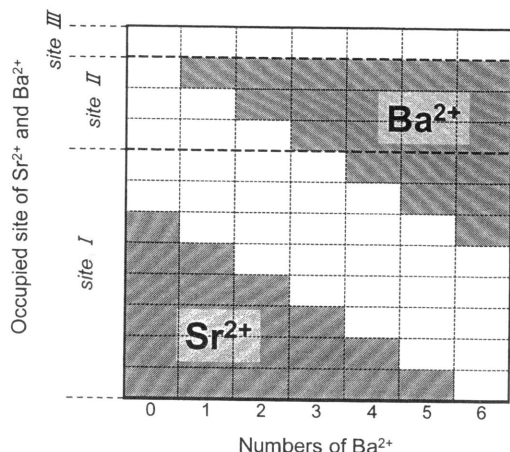


図4 ゼオライト単位格子中における $\text{Sr}^{2+}$ と $\text{Ba}^{2+}$ によるイオンサイト占有

から $\text{Sr}^{2+}$ はサイトI, すなわち6員環上,  $\text{Ba}^{2+}$ はサイトII, すなわち8員環上を選択的に占有することが分かる。なお, サイトIIIはもっとも不安定なサイトであるため2価のイオンは存在しない。このことから,  $\text{Sr}:\text{Ba}$ 比の異なるゼオライトAにおける $\text{Sr}^{2+}$ と $\text{Ba}^{2+}$ の占有サイトは図4のようになると考えられる。このことは, 単斜晶セルシアンはサイトIIのすべてが $\text{Ba}^{2+}$ に占有されている場合に生成し, 一方, 六方晶セルシアンはサイトIの半分以上, すなわち単位格子当たり3個以上が $\text{Sr}^{2+}$ に占有されていると結晶化が容易であることを示している。図1から分かるように六方晶セルシアンは6員環内に $\text{Sr}^{2+}$ あるいは $\text{Ba}^{2+}$ が存在しており, 一方, 単斜晶セルシアンは8員環内にそれらが存在している。したがって,  $\text{Sr-A}$ では $\text{Sr}^{2+}$ が6員環に存在することで, さらに六方晶セルシアンとの構造類似性が高くなり, 一方,  $\text{Ba-A}$ では $\text{Ba}^{2+}$ の8員環内への存在が単斜晶セルシアンとの類似性を増大させている。さらに,  $\text{Sr}^{2+}$ と6員環,  $\text{Ba}^{2+}$ と8員環の酸素間に相互作用があるため, これらのイオンはそれぞれの員環の安定化に寄与し, 500℃付近における非晶質構造中で, これらの員環の存在する確率を高めていることも考えられる。このような交換された陽イオンの役割によって,  $\text{Sr-A}$ からは六方晶セルシアンが,  $\text{Ba-A}$ からは単斜晶セルシアンが結晶化したものと推察される。

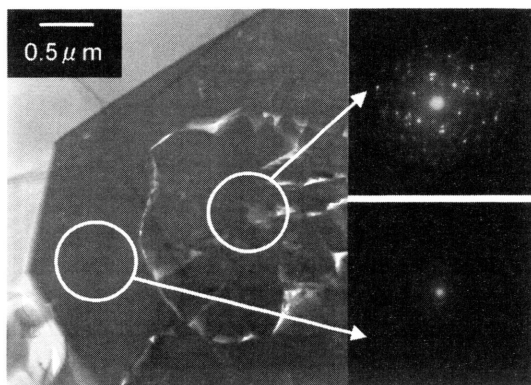


図5 加熱Baイオン交換ゼオライトAのTEM像と制限視野回折図。加熱温度: 600℃, 加熱時間: 1 h

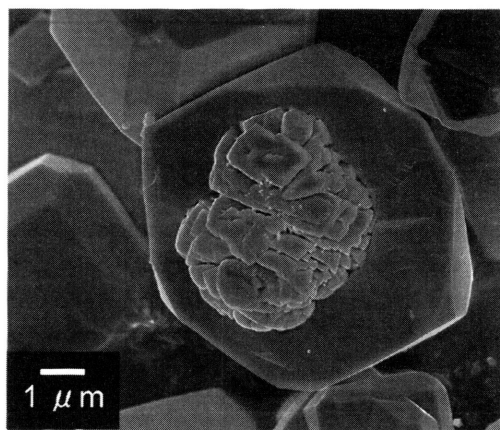


図6 加熱Baイオン交換ゼオライトAのSEM。加熱温度: 600℃, 加熱時間: 1 h

### 3.3 ゼオライトA結晶粒子内でのセルシアンの結晶化機構<sup>21,22)</sup>

$\text{Ba-A}$ の600℃加熱試料の粒子から, その中心部付近を, 集束イオンビーム(FIB)を用い加工した薄片試料のTEM像と制限視野回折図を図5に示す。単斜晶セルシアンは粒子内部のみに生成しており, 粒子の表面付近は非晶質であることが見いだされた。

FE-SEM観察結果を図6に示す。加熱試料はゼオライトAの構造は分解しているが, その結晶形態である立方体の形態を保っている。また, 粒子が割れ, 内部が観察可能な粒子のSEM像から, 粒子内部のみが結晶化し, 表面付近はガラス状であることが分かった。この結果は, 粒子の外側部分が非晶質であるというTEM観察及び電子線回折の結果と一致している。



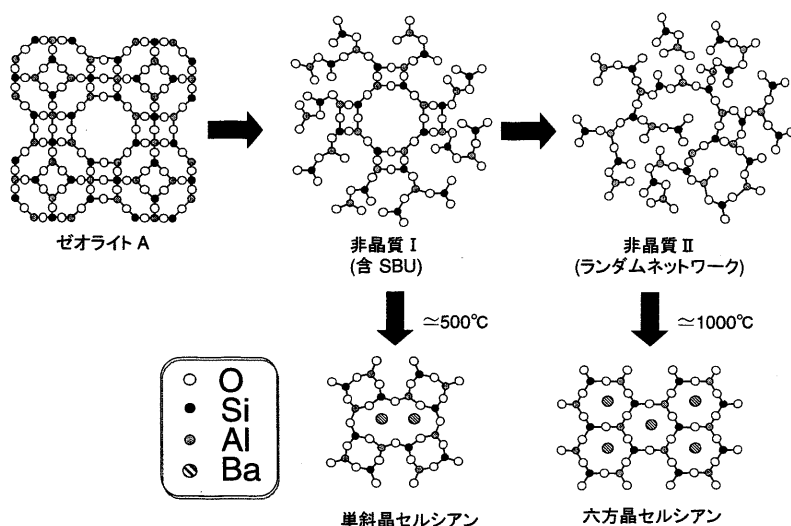


図7 Ba イオン交換ゼオライトからセルシアンへの加熱相変化過程

なぜ、粒子内部にのみ単斜晶セルシアンが生成するのであろうか？ゼオライトAの分解過程とセルシアンの生成過程のモデルを図7に示す。まず、ゼオライトAの結晶は長距離秩序が破壊し非晶質状態となる。しかしながら、この非晶質状態においてはゼオライト構造のSBUが残存している。ここではこの非晶質状態を、以下「非晶質I」と表す。さらに構造分解が進むと、この短距離秩序も分解し、完全にランダムな原子配列の非晶質物質となる。この非晶質状態を、以下、「非晶質II」と表す。500～600℃において単斜晶セルシアンが結晶化する条件としては、4員環の重合によって形成される8員環が残存している「非晶質I」が存在する必要がある。また、「非晶質II」からは1000℃付近において六方晶セルシアンが「再組織型転移」によって結晶化する。

ゼオライト結晶の格子エネルギーは、結晶表面ほど小さいため、結晶表面ほど構造が不安定である。したがって、ゼオライトAの結晶粒子1個の構造分解過程を考えると、結晶の表面に近いほど分解し易く、すなわち、「非晶質II」の状態に成り易いと言える。言い換えれば、内部ほど分解し難く「非晶質I」の状態を保ち易いと考えられる。したがって、ゼオライト粒子の表面付近では単斜晶セルシアンが生成せず、粒子内部のみで生成すると考えられる。

もし、ゼオライトAの結晶性が同じであれば、そ

の結晶の構造安定性は表面からの距離に依存し、結晶表面は著しく構造安定性が低く、結晶内部になるにしたがい安定性は急激に増加し、表面からの距離がある値以上では一定となると考えられる。このことは結晶の大きさによって、セルシアンの生成過程に及ぼす影響が顕著に現れると考えられる。つまり、単斜晶セルシアンの結晶化温度の500～600℃において、前駆体ゼオライトAの結晶粒径が大きいほど構造安定性が高い部分が多くなるため、「非晶質I」の存在量が多く単斜晶セルシアンがより多く生成するはずである。そこで、結晶粒径の異なるBa交換ゼオライトAを600℃で加熱したところ、図8に示すようにゼオライトAの結晶粒径が大きいほど単斜晶セルシアンの生成量が多くなり、図8に示す最も結晶粒径が小さなゼオライトAからは単斜晶セルシアンは生成しなかった。

同様に、Sr-Aからの六方晶セルシアンの生成においても、ゼオライトAの粒子内部のみが結晶化し、表面付近は非晶質であり、また、ゼオライトAの結晶粒径が大きいほど六方晶セルシアンの生成量が多くなった。

#### 4. おわりに

本稿で紹介したゼオライトの「二次構造単位(SBU)継承型転移」は、ゼオライトが結晶性前駆

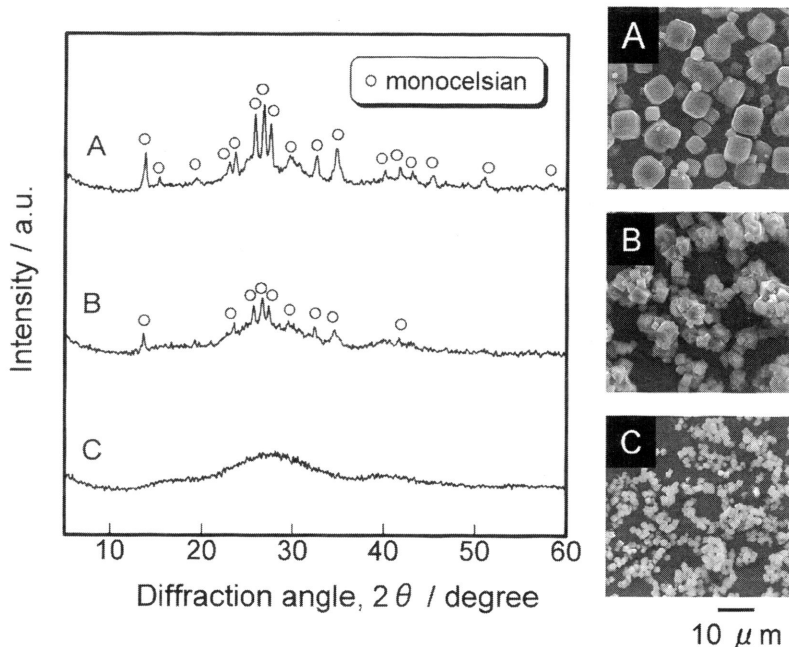


図8 粒径の異なる加熱Baイオン交換ゼオライトのSEM像とX線回折図。加熱温度：600℃，加熱時間：1 h

体ゆえに生じる加熱相変化である。現段階では、現象を見いだしたばかりであり、その結晶化機構には、「長距離秩序が破壊した非晶質には、どのようなSBUがどの程度残存しているか?」「SBUからのアルミノケイ酸塩結晶の構築メカニズムは?」「加熱相変化過程における陽イオンの挙動は?」など不明な点が多く、今後、解明が必要である。

セラミックス材料としてのアルミノケイ酸塩の合成分野においては、その構造デザインは困難であり、組成、温度、時間、雰囲気、圧力等の合成条件を組み合わせることで、望みの構造が得られる条件を探しているのが現状である。特に、本稿で紹介した単斜晶セルシアンは熱膨張特性において六方晶セルシアンより優れているが、合成においては六方晶セルシアンが容易に生成し、鉱化剤や種結晶なしには得られない。著者らは、Ba-Aを前駆体とすることで、500～600℃で結晶化した単斜晶セルシアンの種結晶効果により、1500℃の加熱によって単斜晶セルシアンの単相合成に成功している<sup>9)</sup>。このように「SBU継承型転移」は望みの構造のアルミノケイ酸塩と類似の構造を有するゼオライトを選択することで、その合成が可能となることから、アルミノケイ酸塩の構造をデザインすることができる可能性を秘

めている。特に、ゼオライトは現在でも新たなフレームワーク構造が次々と発見、報告されているように、様々なSBUの組み合わせからなる構造を得られる可能性がある。今後、ゼオライトの構造デザインが可能となることは十分期待でき、その結果、「SBU継承型転移」を利用した非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩の構造デザインも可能となることを期待している。

## 文 献

- 1) M. A. Subramanian, D. R. Corbin, and R. D. Farlee, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 1525 (1986); M. A. Subramanian, D. R. Corbin, and U. Chowdhry, *Adv. Ceram.*, **26**, 239 (1989); D. R. Corbin, J. B. Parise, U. Chowdhry, and M. A. Subramanian, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **233**, 213 (1991).
- 2) G. Dell'Agli, C. Ferone, M. C. Mascolo, and M. Pansini, *Solid State Ionics*, **127**, 309 (2000).
- 3) W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **39**, 92 (1954).
- 4) T. Ohgushi, K. Ishimaru, and S. Komarneni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 321 (2001); V. Dondur, S. Markovic, D. Arandjelovic, R. Dimitrijevic, and S. Macura, *J. Therm. Anal. Calorimetry*, **72**, 373 (2003); C. Kosanovic, B. Subotic, and A. Ristic, *Mater. Chem. Phys.*, **86**, 293 (2004).

- 5) C. Kosanovic, B. Subotic, I. Smit, A. Cizmek, M. Stubicar, and A. Tonejc, *J. Mater. Sci.*, **32**, 73 (1997).
- 6) R. Dimitrijevic, V. Dondur, and A. Kremenovic, *ZEOLITES*, **16**, 294 (1996).
- 7) J. B. Parise, D. R. Corbin, and M. A. Subramanian, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 303 (1988); R. Dimitrijevic, A. Kremenovic, V. Dondur, M. Tomasevic-Canovic, and M. Mitrovic, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3931 (1997).
- 8) T. Matsumoto and Y. Goto, submitted for publication in *J. Solid State Chem.*
- 9) T. Matsumoto and Y. Goto, *J. Ceram. Soc. Japan*, **110**, 163 (2002).
- 10) A. Kremenovic, P. Norby, R. Dimitrijevic, and V. Dondur, *J. Solid State Ionics*, **101-103**, 611 (1997).
- 11) C. Ferone, G. Dell'Agli, M. C. Mascolo, and M. Pansini, *Chem. Mater.*, **14**, 797 (2002).
- 12) G. Dell'Agli, C. Ferone, M. C. Mascolo, and M. Pnsini, *J. Solid State Ionics*, **127**, 309 (2000).
- 13) V. Dondur, N. Petranovic, and R. Dimitrijevic, *Mater. Sci. Forum*, **214**, 91-98 (1996).
- 14) T. Matsumoto, Y. Goto, and K. Urabe, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 93 (1995).
- 15) B. Rudinger and R. X. Fischer, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **98**, 283 (1995).
- 16) V. Dondur, N. Petranovic, A. Gutze, and R. Dimitrijevic, *Thermo. Acta*, **135**, 365-370 (1988).
- 17) T. Matsumoto, Y. Hiraki, and Y. Goto, *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 637 (2001).
- 18) P. Norby, *ZEOLITES*, **10**, 193 (1990).
- 19) 松本泰治, 細井 栄, 後藤義昭, 第22回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p.32 (2006).
- 20) K. Ogawa, M. Nitta, and K. Aomura, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1655 (1978).
- 21) T. Matsumoto and Y. Goto, submitted for publication in *Chemistry of Materials*.
- 22) 松本泰治, 加藤 栄, 後藤義昭, 日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム講演予稿集, p.318 (2005).

## Synthesis and Formation Process of Aluminosilicate Compounds by using the Thermal Transformation of Zeolites as a Precursor

Taiji Matsumoto\*, Sakae Kato\*, and Yoshiaki Goto\*\*

\*Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture, \*\*Department of Materials Chemistry,  
Faculty of Science and Technology, Ryukoku University

The thermal transformation process of zeolites has been classified into three groups which are "reconstructive transformation", "displacive transformation", and "secondaly building unit (SBU) inheritive transformation". In "SBU inheritive transformation", aluminosilicate compounds inherited the SBUs from zeolites as a precursor. No "SBU inheritive transformation" takes place in the synthesis of aluminosilicate compounds by the use of glass crystallization method and sol-gel method. Consequently, it is possible to obtain the desired structure of aluminosilicate compounds from zeolites with the same SBU as these compounds at lower temperature through "SBU inheriteive transformation" process. We found out the "SBU inheritive transformation" in the formation processes of celsian from Ba-ion exchanged zeolite A and Sr-ion exchanged zeolite A. In future, the structural design of aluminosilicate compounds may be anticipated by using "SBU inheritive transformation" of zeolites.

Keywords: thermal transformation, zeolite A, celsian, precursor

## 《 解 説 》

## ゼオライト合成へのメカノケミカル反応の利用

山本勝俊

東北大学多元物質科学研究所

メカノケミカル反応を応用した、新しいチタノシリケート型ゼオライト合成手法を紹介する。このメカノケミカル法では、シリカやチタニアのようなバルク物質を出発物質として用い、それらのメカノケミカル反応により得られたシリカ-チタニア複合粉を前駆体とし、水熱合成してチタノシリケートを得る。最終的に得られるチタノシリケートの物理的、化学的性質は、メカノケミカル反応のパラメータに大きく影響されるが、適切な条件下で合成した生成物は、既存の手法により得られたものと同等の物性を示す。この合成手法は、チタノシリケートを安価に、簡単な操作で、再現性良く得ることができ、また他の構造、組成を持つゼオライトの合成にも応用可能である。

## 1. はじめに

最初のチタノシリケート型ゼオライトであるTS-1の特許以来、すでに20年以上が経過した。この間、数多くの優れた研究により、TS-1の物理化学的、触媒化学的性質が明らかにされ<sup>2,3)</sup>、他の構造を持つチタノシリケートへと展開され<sup>4-7)</sup>、さらには $\epsilon$ -カプロラクタムやプロピレンオキシドの合成触媒として工業化されるに至った。このような大きな発展があったためか、今日ではTS-1は比較的簡単に合成できる触媒だという認識があるようだが、少なくともその出現当初、TS-1の合成は決して容易なものではなかった。それは、Ti源として用いられているチタンアルコキサイドが非常に速く加水分解、脱水縮合し、ゼオライト骨格外のチタニアとして析出してしまふからである。

このような骨格外チタン種を析出させないためには、結晶化前の時点で、チタンの単核種をできるだけ均一にシリカ中に分散させた前駆体を合成することが重要であるという考えのもと、様々な策がこれまでにとられてきた。例えばRatnasamyらのグルー

プは、Si源をある程度加水分解、脱水縮合させた後、2-プロパノールで希釈したTi源を加えることにより、Si源とTi源の縮合速度の差を埋めようとしている<sup>8)</sup>。また、不安定なチタンアルコキサイドに過酸化水素を加えることによりペロオキサイドとし、安定化させてからTi源として用いている例もある<sup>9)</sup>。良質なTS-1を得るための試みはこれら以外にも様々なされているが、それについては他書<sup>10)</sup>を参照していただきたい。このような工夫によりTS-1の合成方法は改良され、再現性が向上してきているのは確かであるが、未だにアルコキサイドという高価な出発物質が用いられ、煩雑な操作、精密なコントロールにより水性ゲル前駆体を調製しなければいけないのが現状である。

筆者らは、簡単な操作で、再現性良くチタノシリケートを合成することを目指し、メカノケミカル反応という、これまでゼオライト合成には全く無縁であったプロセスをゼオライト合成に導入し、新しい合成手法を開発した<sup>11-13)</sup>。本稿では、このメカノケミカル法について紹介し、この手法により得られる生成物の物性や特徴などについて述べる。

## 2. メカノケミカル反応

まず、多くのゼオライト研究者にとって耳慣れない言葉だと思われる「メカノケミカル反応」について簡単に説明しよう。そもそもメカノケミカル反応

受理日：2007年4月25日

〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1

東北大学多元物質科学研究所

e-mail: katz@tagen.tohoku.ac.jp

とは、力学的エネルギーを化学エネルギーへと変換する反応一般を意味する言葉である。しかし現在では、機械的な力を加えることにより進行する固相反応を指す場合が多く、またそのほとんどの場合で遊星ボールミルのような大きなエネルギーを与える粉碎装置が用いられている。このようにメカノケミカル反応は、ある種限定された概念で用いられることが多い言葉なのだが、有害物質の分解から複合物質の合成まで、様々な分野で広く用いられている反応である。また、熱反応に比べ低温で進行すること、通常の熱反応では進行しない反応も進行する場合があることなど、興味深い点も多い。なお、筋収縮のような生理現象や、それに倣ったアクチュエータ用高分子材料の分野でも「メカノケミカル」、あるいは「メカノケミカル反応」という言葉が古くから用いられている<sup>14)</sup>。しかしこの場合は、水素イオン濃度の変化により体積膨張、収縮が引き起こされるといような、化学エネルギーが力学的エネルギーへと変換される反応を指しており（その意味ではケモメカニカル反応と呼ぶべきなのかもしれないが）、本稿で言うメカノケミカル反応とは全く異なる概念である。

さて、そのメカノケミカル反応についての近年の興味深い研究例をいくつか紹介しよう。McCormickらはこのメカノケミカル反応をセリア、ジルコニアなど様々な酸化物ナノ粒子の合成に用いている<sup>15-17)</sup>。この合成法は巧妙にデザインされており、例えばセリア粒子の合成の場合、塩化セリウムと水酸化ナトリウムをボールミルを用いてメカノケミカル反応させ、水酸化セリウムと塩化ナトリウムの混合物として生成物を得る。このとき水酸化セリウムはナノ粒子として塩化ナトリウムマトリックス中に分散、混合されている。そのため、この生成物を焼成した後、塩化ナトリウムを水により溶解、除去すると、セリア粒子は焼結せず、直径数ナノメートルのナノ粒子として得られる。

また、佐藤らはメカノケミカル反応を可視光応答性光触媒の合成に適用している<sup>18)</sup>。ここでは、チタニアをヘキサメチレンテトラミンとメカノケミカル反応させることにより、チタニア骨格中の酸素原子を一部窒素原子と置き換え、部分窒化チタニアを合成することに成功している。得られた部分窒化チタニアは可視光領域に吸収を持ち、可視光照射下で高

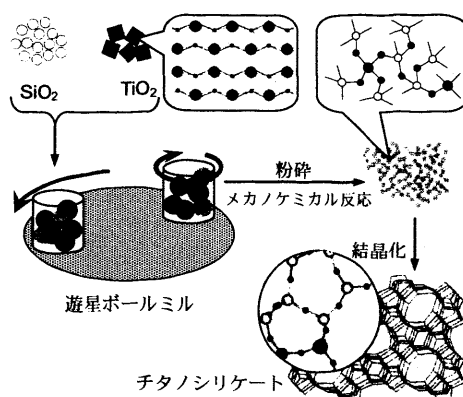


図1 メカノケミカル法によるチタノシリケート合成スキーム

い光触媒活性を示すことが明らかにされている。

このようにメカノケミカル反応は、これまで不得意分野だと思われていたナノ粒子の合成に利用されたり、高機能性材料の合成に応用されたりと、その適用分野を拡げつつある。次節からはこのメカノケミカル反応の新しい利用法として、チタノシリケート合成へと応用した例について述べる。

### 3. メカノケミカル法によるTS-1合成

メカノケミカル反応を利用したTS-1合成法では、原料としてシリカ、及びチタニア粉末を用い、それらを遊星ボールミルにより粉碎、混合することにより前駆体を調製する。なお、メカノケミカル反応はあくまでも前駆体を得るための手段であり、TS-1はこの前駆体に構造指向剤を加え、水熱処理することにより得られる（図1）。

図2は、アナターゼ型チタニアとヒュームドシリカ Aerosil200V からメカノケミカル法により合成した物質のXRDパターンである。これらの出発物質を窒化ケイ素製容器中、700 rpm で36時間粉碎したところ、チタニアの回折ピークは見られなくなった。一方で新たに27.1°、33.7°、36.1°に小さなピークが現れているが、これは粉碎容器の素材である窒化ケイ素（ $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）に帰属され、粉碎中に容器やボールが破壊され、不純物として混入したものだと考えられる。

この複合粉のUV-vis スペクトル（図3）を見ると、吸収位置が低波長側にシフトしており、Ti原子の配



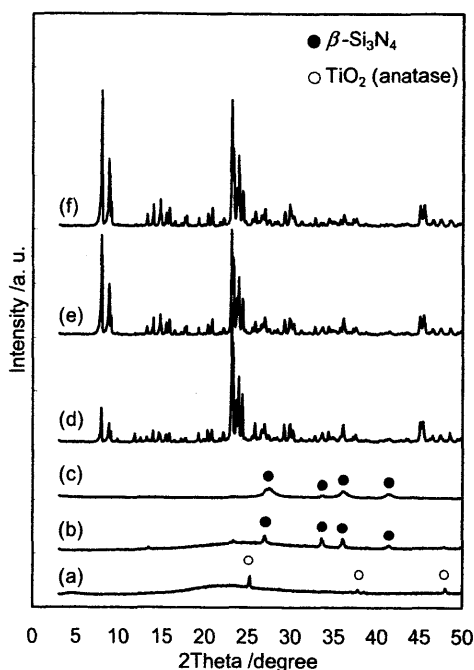


図2 メカノケミカル法により得られた生成物のXRDパターン。(a) ヒュームドシリカとチタニア粉末の混合物、(b) (a)を遊星ボールミルで700 rpm, 36 h処理したもの、(c) チタニア粉末のみを遊星ボールミルで処理したもの、(d) (b)に構造指向剤を加え、水熱処理したもの、(e) (d)を焼成したもの、(f) 既存法で合成したTS-1

位構造が6配位から4配位へと変化したことがわかる。このような吸収位置のシフトは、チタニアを単独で粉砕した場合には見られないことから、粉砕過程でチタニアとシリカの間でメカノケミカル反応が起こり、Ti原子の配位構造が変化したのだと考えられる。なお、チタニアのみを粉砕した場合に見られる長波長側の吸収は、不純物として混入した窒化ケイ素とのメカノケミカル反応によりチタニアの一部が窒化され、可視光領域の吸収が発現<sup>19)</sup>したのだと思われる。

このようにして得られたシリカーチタニア複合粉に、水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液を構造指向剤として加え、170℃で3日間、攪拌条件下で水熱処理したところ、生成物はMFI型ゼオライトに特有の回折パターンを示した。水熱合成後もTiの配位状態が4配位のままであることがそのUV-visスペクトルからわかる。また、この生成物を焼成した

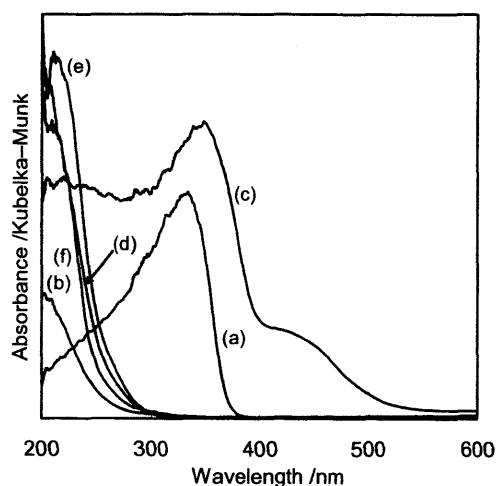


図3 メカノケミカル法により得られた生成物のUV-visスペクトル。(a) ヒュームドシリカとチタニア粉末の混合物、(b) (a)を遊星ボールミルで700 rpm, 36 h処理したもの、(c) チタニア粉末のみを遊星ボールミルで処理したもの、(d) (b)に構造指向剤を加え、水熱処理したもの、(e) (d)を焼成したもの、(f) 既存法で合成したTS-1

後もXRDパターン、UV-visスペクトルは実質的に変化せず、構造の破壊や配位状態の変化は見られなかった。

#### 4. Tiの骨格への導入

ここで問題になるのは、「Ti原子は本当にゼオライト骨格中に導入されているのか?」という点である。そもそも初めてTS-1の合成が報告された際にも、ゼオライト骨格中にTi原子が存在することについては、なかなか全体的なコンセンサスが得られなかったと聞く。あまつさえメカノケミカル法の場合、もともとTiは安定なチタニアとして存在していた訳であり、それが孤立したTi種としてシリケート骨格内に導入されたということは、容易には受け入れ難いことであろう。ここでは、メカノケミカル法で合成したTS-1が、既存の手法で合成されたTS-1と同様の物理的、化学的性質を持つことを示し、それを通じてメカノケミカル法によりTi原子がゼオライト骨格中に導入されることを立証したい。

図4は、メカノケミカル法、及び既存法で合成したTS-1のXRDパターンを、Tiを含まないsilicalite-1のそれと比較したものである。TS-1の回折ピーク

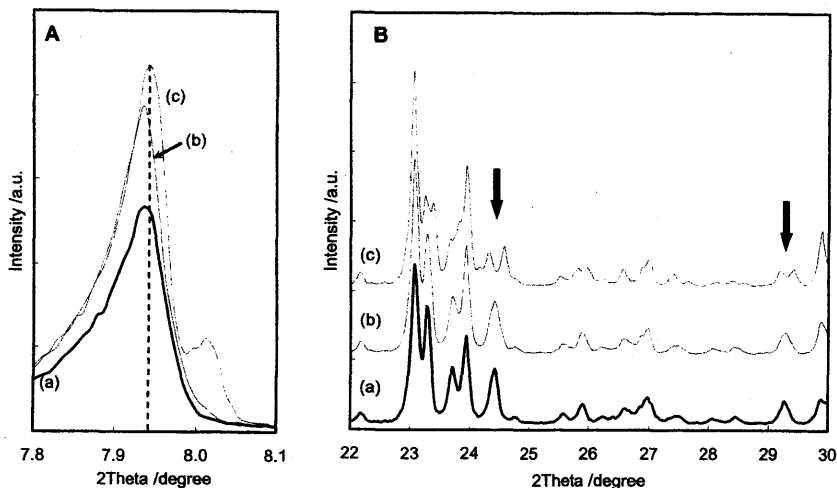


図4 メカノケミカル法と既存法により得られたTS-1とsilicalite-1のXRDパターンの比較。(a) メカノケミカル法で合成したTS-1, (b) 既存法で合成したTS-1, (c) silicalite-1

の位置は、silicalite-1のそれより低角度側にシフトすることが知られている。これは、Si原子の位置に原子半径のより大きなTi原子が同型置換したために、ユニットセルが大きくなることに起因している。低角度領域のパターンを見ると、メカノケミカル法で合成したTS-1は、既存法で合成したものと同様、silicalite-1より低角度側にピークを持ち（図4A）、Tiの骨格への導入が示唆された。また高角度領域では、TS-1とsilicalite-1のピーク形状の違いが見える（図4B 矢印部分）。この変化は、Tiの骨格内への導入により結晶系がmonoclinicからorthorhombicへと変化するためであると説明されている。ここでもメカノケミカル法、及び既存法で合成したTS-1の両方でピーク形状の変化が見られ、やはりTiが骨格内に導入されていることを支持している。なお、シリカとチタニア粉末を混合し、粉碎せずそのまま水熱合成したところ、生成物にはこのようなピーク位置のずれやピーク形状の変化は見られない。

IRスペクトルの $960\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られるピークも、ゼオライト骨格内へのTiの導入を示す証拠としてよく用いられる。メカノケミカル法、既存法で合成したTS-1のIRスペクトル（図5）を見ると、両者とも $960\text{ cm}^{-1}$ にピークがみられ、ここからも骨格内Tiの存在が示された。

これらの物質の、過酸化水素による1-ヘキセンのエポキシ化反応における触媒活性を表1に示す。同

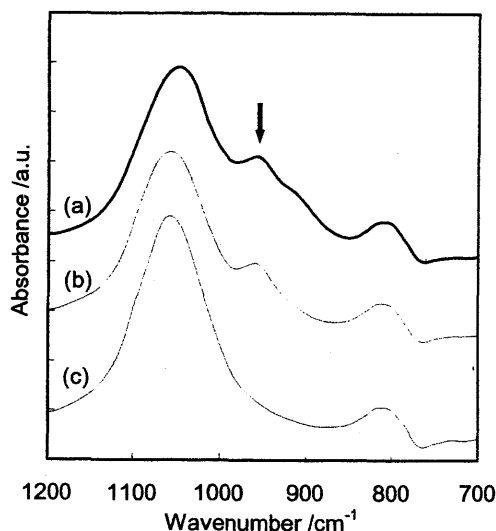


図5 メカノケミカル法と既存法により得られたTS-1とsilicalite-1のIRスペクトルの比較。(a) メカノケミカル法で合成したTS-1, (b) 既存法で合成したTS-1, (c) silicalite-1

程度のTi含有量を持つもので比較すると、メカノケミカル法で合成したTS-1が示す転化率、選択率は、既存法で合成したものとほとんど同じであり、同程度の触媒活性を持つことがわかる。骨格外の6配位Ti種はこの反応に対し触媒活性を示さないことから、メカノケミカル法によりTi原子は骨格内に導入され、

表1 メカノケミカル法で得られた生成物の触媒活性

	Si/Ti	転化率 <sup>a</sup> /mol%	TON <sup>b</sup>	選択率 /mol%		
				epoxide	diol	others <sup>c</sup>
シリカとチタニアの混合物	24	0	0	—	—	—
シリカ-チタニア複合粉	65	0	0	—	—	—
シリル化したシリカ-チタニア複合粉	50	0.06	0.4	100	0	0
TS-1 (メカノケミカル法)	84	9.8	31	94.0	2.3	3.7
TS-1 (既存法)	85	9.8	31	97.2	2.8	0.0

1-ヘキセン 10 mmol, 過酸化水素 3 mmol, 触媒 50 mg, アセトニトリル 5 ml, 60 °C, 3 h.

<sup>a</sup> 生成物ベース, <sup>b</sup> mol-(epoxide + diol)/mol-Ti, <sup>c</sup> 分解生成物

触媒活性点として働いていることが示唆される。なお、水熱合成前の複合粉においてもTiは4配位で存在しているが、これは全く触媒活性を示さない。これは表面積の小ささと表面疎水性の低さによるものであると考えられる。実際、この複合粉の表面シラノール基をトリメチルシリル化し、疎水性を向上させると、若干の触媒活性を示すことがわかっていく。

以上のように、メカノケミカル法により合成したTS-1は既存の手法により得たTS-1と同様の物理的、化学的性質を持つことがわかり、この手法によりTS-1が合成できることが確かめられた。しかし、このTS-1の物性はメカノケミカル反応の条件により大きく影響をうける。次節では、このようなパラメータが物性に与える影響について解説する。

## 5. メカノケミカル反応のパラメータとチタノシリケートの物性

### 5.1 粉砕メディアの素材

遊星ボールミルが質量Wの粉体に与えるエネルギー $E_w$ は、以下のように表される<sup>20)</sup>。

$$E_w = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2W} \mu v_{r,j}^2$$

ここで、 $\mu$ は衝突する粉砕メディア（容器、及びボール）の換算質量、 $v_r$ は衝突するメディアの相対速度、 $n$ は衝突回数である。この式から、あるいは直感的にもわかるように、単位量の粉体に対して単位時間に与えられるエネルギーは、メディアの質量が大きいほど増加する。つまり、同じ大きさの容器、ボールであれば、密度の大きな素材を用いる方がより大きなエネルギーを与えることができ、高い粉砕効率が得られることになる。

表2 ボールミル素材の物性

	密度 / g cm <sup>-3</sup>	モース硬度
メノウ	~2.6	7
窒化珪素	3.1 ~ 3.2 <sup>a</sup>	9
アルミナ	3.6 ~ 3.9 <sup>a</sup>	9
ジルコニア	5.5 ~ 6.0 <sup>a</sup>	8.5
ステンレススチール	7.7 ~ 7.8	—

<sup>a</sup> 典型的な成型密度

ボールミル用の粉砕メディアとしてよく用いられる素材の密度を表2に示す。粉砕効率だけを考えれば、ステンレスのような密度の大きな素材を用いる方がよいはずである。実際、有害物質の無害化のような反応に対してはステンレスメディアがよく用いられる。しかし、メカノケミカル反応を物質合成に用いる場合には他に考慮すべき問題がある。それが生成物への粉砕メディアの混入である。

上記3.でもふれたが、メカノケミカル反応後は生成物にメディアの素材が不純物として混入する。硬度の高いメディアを使えばこの混入をある程度減少させることができるが、完全に防ぐことは不可能である。ステンレスやアルミナは大きな密度を持つため、高い粉砕効率が得られるであろう。しかし、チタノシリケートに酸点が存在するとその触媒活性は大きく低下することが知られており、FeやAlが混入する可能性のあるこれらの粉砕容器をこの系で用いるわけにはいかない。一方、メノウの主成分は出発物質のひとつと同じSiO<sub>2</sub>であり、チタノシリケートの触媒活性に与える影響は他のメディアに比べ小さいであろう。しかしメノウはモース硬度が低く、密度も比較的小さいため粉砕効率の面で多くを期待

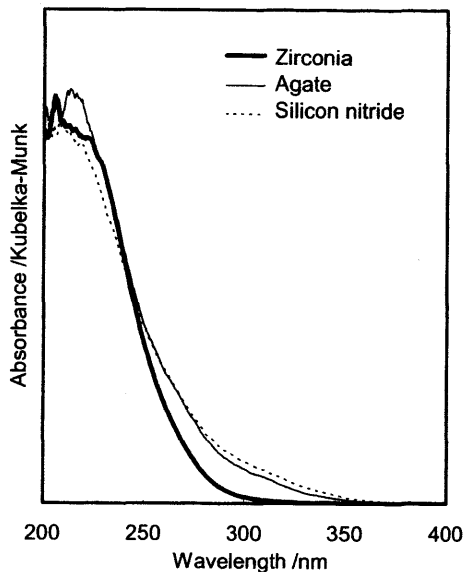
できない。実際、いくつかの粉碎メディアを用い、同じ粉碎条件で調製したシリカーチタニア複合粉のUV-vis スペクトル (図6) を見ると、密度の小さいメディアを用いた場合には6配位Ti種が残存しており、粉碎が十分でないことが容易に見て取れるであろう。上記3.で窒化ケイ素製メディアを使用しているのは、混入しても生成物の触媒活性に悪影響を与えず、できるだけ密度の大きな素材としての選択で

ある。

## 5.2 回転速度

上式でエネルギーの大きさを左右するもうひとつの変数は、メディアの相対速度であった。メディアの相対速度は、用いるボールの直径、個数や容器の内径など多くのパラメータの影響を受け、簡単に決まるものではないが、同じ粉碎メディアを用いる限りミルの回転速度が増加するほど粉体に与えられるエネルギーは大きくなるといってよいであろう。図7はミルの回転速度を変化させて得られたシリカーチタニア複合粉のXRDパターンとUV-vis スペクトルである。粉碎メディアとしてはジルコニアを用いている。XRDパターンからわかるように、回転速度が800 rpmではジルコニアに帰属されるピークが大きく見られ、衝突のエネルギーが大きすぎてメディアが生成物に著しく混入していることが示唆される。一方、回転速度が200 rpmの場合は、UV-vis スペクトルには主に6配位Ti種が見られ、チタニアとシリカが十分に混合されていないと考えられる。このように、粉碎が不十分である場合はもちろん、過剰である場合にもチタノシリケート前駆体として望ましい物質は得られず、適切な回転条件の選択が重要であることがわかる。

図6 異なる粉碎メディアを用いて調製したシリカーチタニア複合粉のUV-vis スペクトル



## 5.3 その他のパラメータ

上記の他にも、出発物質の粒子径や混合比、粉碎

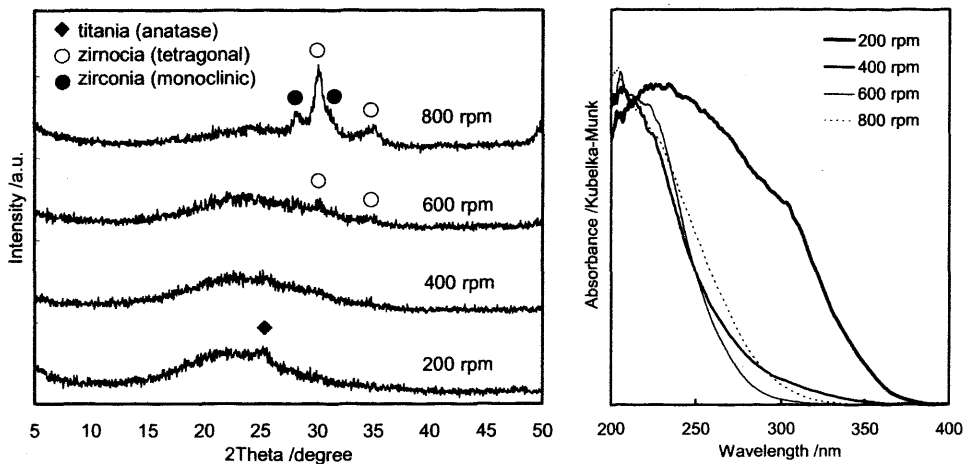


図7 遊星ボールミルの回転速度を変化させて得られた生成物のXRDパターンとUV-vis スペクトル

環境なども重要な要素である。3.ではサブミクロンオーダーの粒子径を持つチタニア粉末を用いているが、より径の小さなチタニアを代わりに用いると、より短い時間で様に混合された複合粉が得られることがわかっている。また、原材料の $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比が小さい場合、つまりチタニアが多く含まれている原料から様に混合された混合粉を得るには長い粉碎時間が必要であり、10程度の $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比を持つ原材料からは原子レベルで混合した生成物は結局得られなかった。

一般に、少量の分散媒を加えて粉碎するウェットミリングでは、より小さな径を持つ粒子が得られるとされている。しかし、メカノケミカル反応を進行させるためには、分散媒を用いないドライミリングの方が良い結果が得られた。ウェットミリングの場合は、粉碎により露出したシリカやチタニアの表面が分散媒により安定化されてしまい、その反応の進行が阻害されるためだと考えられる。

## 6. 今後の展望

最後に、このメカノケミカル法の今後の展開に少しふれておきたい。今回紹介したメカノケミカル法の最大の特徴のひとつは、簡単な操作で、再現性良く複合前駆体物質が得られるということである。これは、この手法を用いることにより、様々な構造のチタノシリケート、様々な遷移金属元素を含んだメタロシリケートを再現性良く合成することが期待できるということを意味している。これまで様々なメタロシリケートが合成されてきたが、その物性に関する研究はTS-1に対するほどは行われていない。その原因のひとつは、恐らくそれらの物質が必ずしも再現性よく得られていないためであろう。このメカノケミカル法により、そのような物質を安定して得ることができれば、あるいはこれまでの手法では合成できなかったメタロシリケートが得られれば、触媒などの応用研究も盛んに行われ、大きなブレイクスルーへとつながると期待される。

## 謝 辞

本稿で紹介した研究結果は、東北大学 村松淳司教授、Salomón Eduardo Borjas García博士の協力のもと得られたものである。また、東北大学 齋藤文良教授、加納純也講師には、メカノケミカル反応に

関する多くのことを教えていただいた。この場を借りて感謝の意を表したい。

図2, 3, 4, 5は文献13から、図6, 7は文献12から、それぞれ許可を得た上で転載した。

## 文 献

- 1) M. Taramasso, G. Perego, and B. Notari, *U.S. Patent*, 4,410,501 (1983).
- 2) B. Notari, in *Advances in Catalysis* ed. D. D. Eley, W. O. Haag, B. C. Gates, Vol. 41, Academic Press, San Diego, p.253 (1996).
- 3) P. Ratnasamy, D. Srinivas, and H. Knözinger, in *Advances in Catalysis* ed. B. C. Gates, H. Knözinger, Vol.48, Elsevier, Amsterdam, p.1 (2004).
- 4) M. A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, and J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589 (1992).
- 5) A. Corma, M. T. Navarro, and J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147 (1994).
- 6) K. A. Koyano and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 145 (1996).
- 7) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima, *Chem. Lett.*, 774 (2000).
- 8) A. Thangaraj, R. Kumar, S. P. Mirajkar, and P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **130**[1], 1 (1991).
- 9) A. J. H. P. van der Pol, A. J. Verduyn, and J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal. A*, **92**[2], 113 (1992).
- 10) 辰巳 敬, 触媒, **37**[8], 598 (1995).
- 11) K. Yamamoto, S. E. Borjas Garcia, F. Saito, and A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **35**[6], 570 (2006).
- 12) S. E. Borjas Garcia, K. Yamamoto, F. Saito, and A. Muramatsu, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **50**[1], 53 (2007).
- 13) K. Yamamoto, S. E. Borjas Garcia, and A. Muramatsu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101**, 90 (2007).
- 14) W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky, and H. Eisenberg, *Nature*, **165**, 514 (1950).
- 15) T. Tsuzuki and P. G. McCormick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1453 (2001).
- 16) A. C. Dodd, T. Tsuzuki, and P. G. McCormick, *Mater. Sci. Eng.*, **A301**, 54 (2001).
- 17) P. G. McCormick, T. Tsuzuki, J. S. Robinson, and J. Ding, *Adv. Mater.*, **13**, 1008 (2001).
- 18) Y. Shu, Q. Zhang, F. Saito, and T. Sato, *Chem. Lett.*, **32**[4], 358 (2003).
- 19) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- 20) J. Kano, H. Mio, and F. Saito, *AIChE Journal*, **46**[8], 1694 (2000).



## Mechanochemical Process for Zeolite Synthesis

Katsutoshi Yamamoto

Institute of Multidisciplinary Research on Advance Materials, Tohoku University

A newly developed synthesis method for titanosilicate materials is introduced, in which mechanochemical reaction is applied to zeolite synthesis. In this new synthesis method, bulk silica and titania are used as source materials and allowed to react mechanochemically to give an amorphous silica-titania material as a precursor for titanosilicates. The physicochemical and catalytic properties of the TS-1 material obtained by the mechanochemical method are comparable to those of a conventionally synthesized TS-1, although they are dependent on the mechanochemical reaction conditions. By using this method, titanosilicate materials can be obtained inexpensively, easily, and reproducibly. Furthermore, the method can be applied to the synthesis of other structures of titanosilicates and other metallosilicates.

Keywords: Mechanochemical reaction, titania, titanosilicate, TS-1

## 《 解 説 》

メソポーラスチタニアの細孔および結晶構造に及ぼす  
界面活性剤分子構造の影響酒井秀樹<sup>\*,\*\*</sup>, 柴田裕史<sup>\*\*\*</sup>, 酒井俊郎<sup>\*\*</sup>, 阿部正彦<sup>\*,\*\*</sup><sup>\*</sup>東京理科大学理工学部工業化学科, <sup>\*\*</sup>東京理科大学総合研究機構界面科学研究部門,<sup>\*\*\*</sup>東京理科大学基礎工学部材料工学科

界面活性剤が形成する分子集合体を鋳型として調製されるメソポーラスチタニアの細孔および結晶構造の制御について、界面活性剤の分子構造や会合形態が及ぼす影響に着目して検討した。特に、① カチオン／アニオン界面活性剤混合系において形成される種々の形態・サイズの分子集合体を利用した細孔構造・細孔径の制御、② 4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤が形成する分子集合体を利用したメソポーラスチタニア壁膜の結晶化、③ 4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤由来の窒素原子のドーピングによる可視光応答型メソポーラスチタニア光触媒の調製 について詳述した。界面活性剤が形成するナノスケールの分子集合体界面では、カチオン、アニオンなどの電荷が高密度に配列されているため、その表面を「自己組織化された触媒」として利用することにより、通常の溶媒中では得られない構造や機能を有するナノ材料を創製できることが示唆された。

## 1. はじめに

界面活性剤などの両親媒性分子が形成する分子集合体を鋳型または“structure directing agent”として利用することにより調製されるメソポーラス材料は、規則的な細孔構造、均一な細孔径、高い比表面積等の特徴を有しているため、Kuroda<sup>1)</sup>, Mobilグループ<sup>2)</sup>らによるメソポーラスシリカの開発以来、触媒、分離技術、ナノデバイスなどの非常に広範な分野において注目を集めている。また、シリカ以外の金属酸化物を壁膜とするメソポーラス材料の調製に関しても、数多くの報告<sup>3-12)</sup>がある。近年では特に、単に金属酸化物を壁膜とするメソポーラス材料を調製するだけでなく、壁膜に高い機能性（触媒点の付与、結晶性の付与）を持たせた高機能性メソ

ポーラス材料<sup>13,14)</sup>の調製も盛んに試みられている。

一方、チタニア（酸化チタン、 $\text{TiO}_2$ ）<sup>15,16)</sup>は環境汚染物質の光分解<sup>17-19)</sup>、色素増感太陽電池の電極材料<sup>20-22)</sup>等に応用が可能な光触媒材料として注目を集めている。酸化チタンの光触媒能にはその比表面積が影響を及ぼすため、ナノサイズの細孔を有するメソポーラスチタニアは有望な材料だと言える。また、色素増感電池の電極材料としての応用においては、細孔のサイズを色素分子の導入に最適なサイズに調整したり、また細孔の配列を制御することにより、そのエネルギー変換効率の向上が期待される。そこで、これまでにメソポーラスチタニアならびにチタニア／界面活性剤複合粒子の調製に関して数多くの報告がなされている<sup>23-30)</sup>。しかし、それらの報告は主に、規則的な配列を有する細孔の付与、および得られた細孔構造の評価を中心に行われている感があり、チタニア壁膜の物性（結晶性、結晶子サイズ、他物質のドーピング等）に注目した例は少ない。そこで我々は、「メソポーラスチタニア（またはチタニア／界面活性剤複合粒子）の細孔構造さらには壁膜

受理日：2007年5月2日

〒278-8510 千葉県野田市山崎2641

東京理科大学理工学部工業化学科

e-mail: hisakai@rs.noda.tus.ac.jp

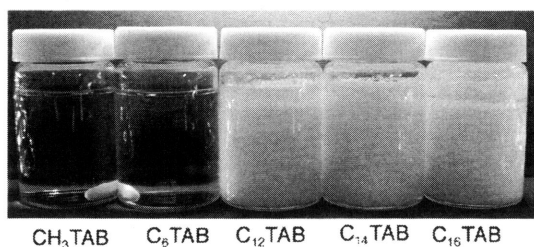


図1 Photographs of the aqueous solutions just after mixing  $C_n$ TAB ( $n = 1, 6, 12, 14, 16$ ) and titania precursors at room temperature.

を構成するチタニアの物性に、structure directing agentとして用いられる界面活性剤の分子構造がどのような影響を及ぼすか?」という点に力点を置いた研究を行っている。本項では、我々が最近検討を行った、① カチオン／アニオン界面活性剤混合系を用いたチタニア／界面活性剤複合体の構造制御、② 4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤を用いた結晶性メソポーラスチタニア壁膜の直接合成、③ 4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤を用いた可視光応答性メソポーラスチタニア光触媒の調製、の3点について概説させて頂く。

## 2. カチオン界面活性剤と水溶性前駆体を利用したチタニア／界面活性剤複合体の調製

通常、メソポーラスシリカやチタニア調製の前駆体としては金属アルコキシドなどの油溶性の分子を用いることが多いが、我々は水溶性の酸化硫酸チタン ( $TiOSO_4 \cdot x H_2SO_4 \cdot x H_2O$ ) を前駆体としてメソポーラスチタニアを調製している。 $TiOSO_4$ は強酸性下では水に溶解するが、pHが増大すると常温でも加水分解・重縮合反応が進行する。図1は3 Mの $TiOSO_4$ 硫酸酸性水溶液（完全溶解）に、種々のアルキル鎖長の4級アンモニウム塩（アルキルトリメチルアンモニウムブロミド ( $C_n$ -TAB)）を60 mMになるよう室温で添加した際の溶液の外観を示している。 $C_1$ -TABおよび $C_6$ -TABは界面活性を持たない水溶性分子であるが、写真から分かるように、調製直後には沈殿は形成しない（ただし、長時間放置すると沈殿が形成する）。一方、アルキル鎖長16で、典型的なカチオン界面活性剤としてミセルなどの自己組織化構造を形成するセチルトリメチルアン

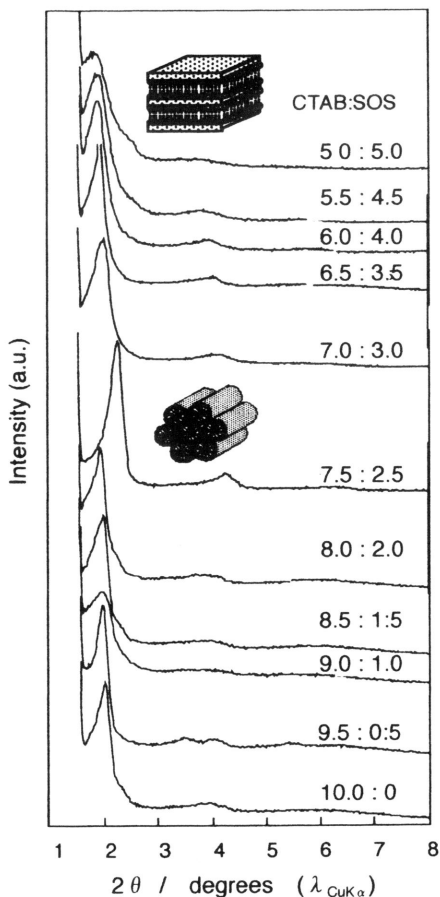


図2 Low-angle XRD patterns of the titania particles formed from aqueous mixtures of  $C_{16}$ TAB and SOS with various compositions at room temperature.

モニウムブロミド ( $C_{16}$ TAB) を添加すると、直ちに沈殿が形成する。このことから、界面活性剤が形成する自己組織化され、4級アンモニウムカチオンが高密度に配列された界面においては、強酸性水溶液中でもチタニア形成反応が促進されることが分かる。これは、界面に配列された4級アンモニウムカチオンに対イオンを介して前駆体が吸着・濃縮され、界面においてチタニア粒子の形成が促進されるためと考えられる。 $C_{16}$ TABを用い、上記組成で反応時間を24 hとして調製されたチタニア／界面活性剤複合粒子のXRD測定結果を図2に示す（もっとも下の曲線）。低角領域の回折ピークの形状から、得られる複合粒子の壁膜は、界面活性剤が形成するヘキサゴナル液晶を鋳型として形成されていることが分か

る。また、チタニア壁間の距離は3.8 nmと計算され、これは透過型電子顕微鏡による観察結果と一致した。一方で、この条件で得られるチタニア壁はアモルファスであり、かつ構造中に界面活性剤が残存しているため、光触媒材料などへの応用に際しては、界面活性剤の除去ならびにチタニアの結晶化が必要になる。そこで、界面活性剤の除去が可能な400℃以上の温度で焼成処理を行ったところ、メソサイズの細孔は残存しているものの、チタニアの結晶化とともに細孔配列の規則性が失われてしまうことが分かった。なお、結晶壁を有するメソポーラスチタニアの調製については4節で詳述する。

### 3. カチオン／アニオン界面活性剤混合系を用いたチタニア／界面活性剤複合体の構造制御

機能の異なる界面活性剤を混合することにより、個々の異なる性質を同時に発現したり、より優れた溶液物性を示すなど、単一系では認められない物理化学的性質を示すことが知られている。正電荷を持つカチオン／負電荷を持つアニオン界面活性剤混合水溶液も例外ではなく、各々の単独水溶液よりも著しく低い分子集合体形成濃度 (cac) を有し、かつ

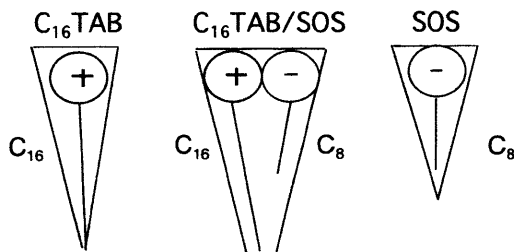


図3 Schematic illustration of pseudo double tailed surfactant formed in aqueous mixtures of cationic and anionic surfactants.

最低到達表面張力値も小さくなる<sup>31-35)</sup>。また、それぞれ単独溶液の場合には球状ミセルしか形成しない界面活性剤であっても、両者を混合するだけで、その混合比に依存して棒状ミセル、液晶、ベシクルなどの様々な会合形態を示す場合がある。カチオン／アニオン界面活性剤混合系で観測されるこのような特異的な物性は、親水基間に静電的引力が作用し、擬似的な二鎖型界面活性剤のような構造を取ることに起因している (図3)。そこで我々は、カチオン／アニオン界面活性剤混合系で形成する分子集合体を鋳型としてメソポーラスシリカならびにチタニア粒子 (界面活性剤との複合体) を調製し、界面活性剤の組成比を変化させることにより、細孔径・細孔構造の精密制御を試みた<sup>36)</sup>。

カチオン界面活性剤として既出のC<sub>16</sub>TAB, アニオン界面活性剤としてソディウムオクチルサルフェイト (SOS) を用いた。種々の組成の60 mM混合界面活性剤水溶液に、チタニア前駆体として酸化硫酸チタン (TiOSO<sub>4</sub>) を加え、24 h 攪拌することによりチタニア／界面活性剤複合粒子を得た。

種々の組成で調製した複合粒子の低角領域でのXRDチャートを図2に示す。CTAB:SOS = 10:0 ~ 8.0:2.0ではヘキサゴナル構造に起因する回折ピーク、CTAB:SOS = 7.5:2.5 ~ 5:5ではラメラ構造に起因する回折ピークがそれぞれ2θ = 2.0 ~ 2.5° 近傍に観測された。また、アニオンリッチなCTAB:SOS = 5:5 ~ 0:10の組成では粒子の生成は確認できなかった。また、ヘキサゴナル構造、ラメラ構造を有する粒子の2θの値は、いずれもSOSの割合が増加するほど低角側にシフトし、細孔間距離は拡大した。表1には、TiOSO<sub>4</sub>添加前の界面活性剤分子集合体の形態と得られるメソポーラスチタニアの形態の相関をまとめた。カチオン界面活性剤 (C<sub>16</sub>TAB) に対してアニオン界面活性剤 (SOS) を少量添加すると、両者が擬似二

表1 Relationship between phase behavior of C<sub>16</sub>TAB/SOS system and pore structure of mesoporous titania.

CTAB : SOS (モル比)	10 : 0		7.5 : 2.5		5 : 5		0 : 10
界面活性剤溶液相状態	ミセル	棒状ミセル	ラメラ	ラメラ	ベシクル	ミセル	
細孔間距離	拡大		拡大	沈殿未形成			
細孔構造	ヘキサゴナル		ラメラ				

鎖型の界面活性剤を形成するため、これと余剰の  $C_{16}TAB$  が混合した分子集合体を形成する。擬似二鎖型界面活性剤は、親水基に対する疎水基の体積が相対的に大きい（臨界充填パラメーター<sup>37)</sup>が大きい）ため、より曲率の小さな、換言するとサイズの大きな集合体を形成しやすい。したがって、 $C_{16}TAB$  に対する SOS の混合割合の増加と共に、分子集合体を鋳型として調製されるチタニア／界面活性剤複合粒子においても、ヘキサゴナル構造の間隔が増大し、さらに SOS 添加量が増大すると平板構造を有するラメラ構造に構造転移するものと考えられる。表1から分かるように、界面活性剤が形成する分子集合体の形態と、得られる複合粒子のナノ形態は異なっているが、これは、界面活性剤の親水基であるアンモニウムイオンと、チタニア前駆体である  $TiOSO_4$  の静電的相互作用により、界面活性剤の集合形態が変化するためと考えられ、この観点からも、界面活性剤の分子集合体は、チタニアの“鋳型”というよりは、むしろ“structure directing agent”として作用していると言える。以上のように、カチオン／アニオン界面活性剤混合系を利用することにより、ヘキサゴナル構造ならびにラメラ構造を有するチタニア／界面活性剤複合粒子の規則構造をオングストロームオーダーで細密制御できることが分かった。

#### 4. 結晶性壁膜を有するメソポーラスチタニアの調製およびその形成機構

##### 4.1 結晶性の壁膜を有するメソポーラス材料

メソポーラス材料の壁膜は通常アモルファスであり、触媒などの用途に応用展開するためには壁膜を結晶化する必要がある。しかし、結晶化のために焼成処理を行うと、規則的な細孔構造が失われてしまうといった問題がある。そこで、これまでに壁膜に結晶構造を付与するために様々な試みが行われている。Inagaki ら<sup>38,39)</sup>は、メソポーラスシリカ形成時の前駆体として、有機-無機ハイブリッド分子を用い、有機基同士の相互作用を利用することで壁膜内部において分子が規則的に配列したメソポーラスオルガノシリカの調製を行っている。また、Domen ら<sup>40,41)</sup>は、アモルファスのメソポーラス材料を出発原料とし、蒸着等の方法でカーボンを経細孔内部を補強した後に焼成することにより、結晶性のメソポー

ラス酸化物が調製できることを報告している。また、Ozin ら<sup>42,43)</sup>は、鋳型としてプルロニック系のトリブロックコポリマーを用いて、壁膜が比較的厚いアモルファスメソポーラスチタニアを調製することにより、熱処理によりアナターゼ結晶に転移させ、界面活性剤を除去しても規則的細孔構造が保持されることを見出している。

前述したように、チタニアの光触媒活性を決定する因子には、比表面積と結晶性があげられる。したがって、メソポーラスチタニア粒子の壁膜を結晶化することができれば、両因子を満たす有用な材料になると考えられる。そこで本研究では、カチオン界面活性剤が形成するリオトロピック液晶を「自己組織化触媒」として利用することにより、焼成処理を経ずにアナターゼ壁膜を有するメソポーラスチタニアを直接合成することを試みた。

##### 4.2 アナターゼ壁膜を有するメソポーラスチタニアの直接合成<sup>44)</sup>

鋳型となる界面活性剤および壁膜となるチタニア前駆体には、前節と同様に  $C_{16}TAB$  および  $TiOSO_4$  をそれぞれ用いた。60 mM  $C_{16}TAB$  水溶液と 3 M  $TiOSO_4$  水溶液を室温下で混合し、その後、温度を 333 K に上昇させて種々の時間攪拌を行い、チタニア／界面活性剤複合粒子を得た。さらに、この粒子を 723 K で 2 時間焼成を行うことにより、鋳型として用いた  $C_{16}TAB$  を除去し、チタニア粒子を得た。

まず、得られたチタニア／界面活性剤複合粒子の細孔構造特性および結晶構造を評価するために XRD 測定を行った。333 K に温度を固定し、種々の反応時間で得られた粒子の XRD パターンを図4に示す。12 時間反応を行った粒子は、低角領域においてヘキサゴナル構造に起因するピークを観測することができたが、広角領域ではチタニアの結晶構造に起因するピークを観測することはできなかった。一方、24、48 時間の反応では、壁膜はアナターゼ結晶へと転移し、この時低角領域におけるヘキサゴナル構造の細孔に起因するピークも保持されていた。さらに、72 時間以上になると壁膜はアナターゼとルチルの混合物へと変化するが、ルチル結晶が析出することにより、ヘキサゴナル構造の細孔に起因するピークは消失していた。以上の結果により、333℃で 24～48 時間の反応により調製した試料では、低角 XRD パターン

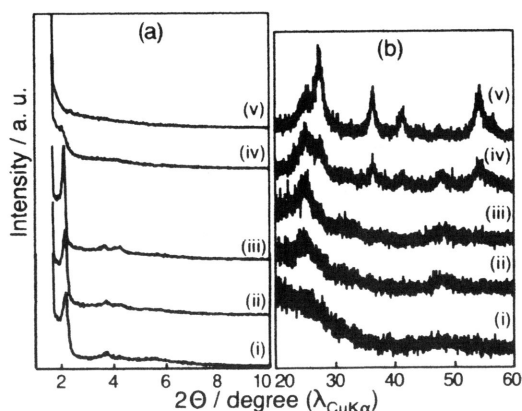


図4 Effect of reaction time on the mesopore structure and crystallinity of titania prepared at 333 K. Reaction time : (i) 12, (ii) 24, (iii) 48, (iv) 72, (v) 120 h.

においてヘキサゴナル構造に起因するピークを、広角XRDパターンにおいてアナターゼ構造に起因するピークをそれぞれ観測することができたことから、得られたチタニア粒子は、結晶構造を有する壁膜と規則的な細孔構造を併せ持っていると推測される。

通常、アモルファスの壁膜を有するメソポーラスチタニアを焼成して鑄型である界面活性剤を除去すると、壁膜の結晶化に伴い規則的な細孔構造が失われてしまう。しかし、本研究で得られたチタニア粒子は、723 Kで2時間焼成処理を行った後も、規則性の低下は確認されるものの、ヘキサゴナル構造に起因する回折ピークを観測することができた。これは、焼成前から壁膜がアナターゼ微結晶により構成されているために、熱処理に伴う粒子の構造変化（凝集・合一）が抑制されたためと考えられる。そこで、焼成後のチタニア粒子のTEM観察を行った。得られたTEMイメージおよび電子線回折（ED）パターンを図5に示す。TEMイメージより、得られたチタニア粒子は焼成を行っても規則的なハニカム構造を保持していることが分かった。また、EDパターンにおいては、チタニアのアナターゼ構造（および一部ルチル構造）に起因するDebye環が観察された。さらに、このメソポーラスチタニア粒子は窒素吸脱着等温線から高い比表面積（262 m<sup>2</sup>/g）を有していることが分かった。この等温線から得られた細孔径分布においても3 nm近傍にシャープなピークが観測され、XRDおよびTEM観察結果とともにメソ

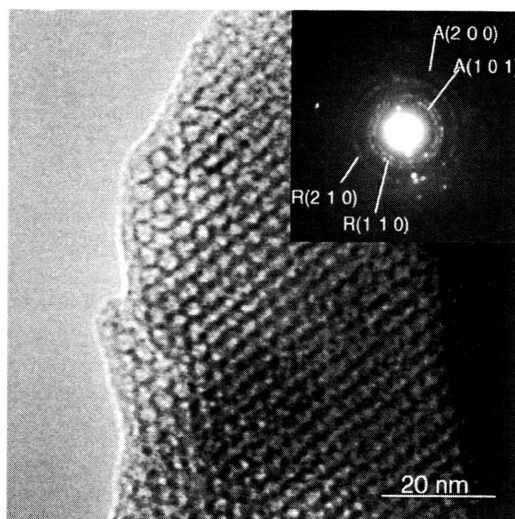


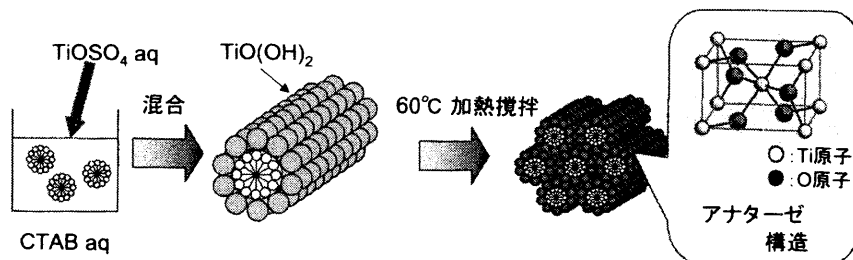
図5 TEM image and ED pattern of titania particles prepared by stirring at 333 K for 24 hours followed by calcination at 723 K for 2 hours. A and R represent ED pattern of anatase- and rutile-type titania, respectively.

孔の存在を支持する結果となった。以上の結果から、得られた粒子は、アナターゼ構造の結晶性壁膜を有するメソポーラスチタニアであると考えられる。

#### 4.3 結晶性メソポーラスチタニアの形成機構<sup>45)</sup>

前節で記載した、アナターゼ構造の壁膜を有するメソポーラスチタニアの形成に及ぼす因子について検討すると共に、結晶性壁膜の形成プロセスについて考察する。まず、チタニア形成の前駆体について検討したところ、水溶性チタニア前駆体のうち、既に記載した酸化硫酸チタン（TiOSO<sub>4</sub>）および硫酸チタン（TiSO<sub>4</sub>）では、調製温度を60℃とすることにより結晶性メソポーラスチタニアの調製が可能であった。一方、前駆体として四塩化チタン（TiCl<sub>4</sub>）を用いた場合には、室温で調製した場合は粒子形成が認められず、一方333 Kでの反応では、白色粒子の形成は見られたものの、規則的細孔構造は形成せず、またこの粒子はルチル型の結晶構造をとっていることが分かった。333 Kにおいて規則的細孔構造が得られなかったのは、ルチル型の結晶成長が過度に進行したために、細孔構造が維持できなかったためと考えられる。

以上をもとに、アナターゼ壁膜を有するメソポー



スキーム1 Formation mechanism of mesoporous titania particles having anatase crystalline wall.

ラスチタニアの形成プロセスはスキーム1のようにまとめられる。 $\text{TiOSO}_4$ は加水分解・重縮合反応により酸化チタン・ $n$ 水和物 ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) を形成することが知られている。 $\text{TiOSO}_4$ を $\text{C}_{16}\text{TAB}$ 水溶液と混合することで白色沈殿を生成していること、および図1で示したように自己組織体を形成しない $\text{C}_1\text{TAB}$ 、 $\text{C}_6\text{TAB}$ などでは沈殿の形成速度が著しく遅いことから、 $\text{C}_{16}\text{TAB}$ が形成する自己組織体の界面は、 $\text{TiOSO}_4$ から酸化チタン・ $n$ 水和物への反応を位置選択的に進行させる作用を持つと考えられる。さらに、常温では酸化チタン・ $n$ 水和物までしか反応は進行しないのに対して、温度上昇とともに界面活性剤親水基である4級アンモニウム塩の触媒作用により、酸化チタンは微細なアナターゼ微結晶として分子集合体界面に析出するようになる。そのため、アナターゼ壁膜を有するメソポーラスチタニアが形成するものと考えられる。ただし、温度を上昇しすぎると、微結晶のサイズが大きくなりすぎたり、またルチル結晶が形成するために規則的細孔構造が崩壊してしまうものと考えられる。すなわち、結晶性メソポーラス材料の調製は、分子集合体表面でのみ微細なアナターゼ微結晶を形成できるような反応条件を選定することにより実現されることが分かった。

これまでの考察から、結晶性メソポーラスチタニアの調製には、分子集合体表面で4級アンモニウムイオンを高密度で配向させることが重要であると考えられる。二つの1親水基1疎水基界面活性剤がスパーサーで連結されたジェミニ型界面活性剤では、親水基間距離を任意に制御できる。そこで、現在ジェミニ型カチオン界面活性剤を用いた結晶性メソポーラスチタニアの調製を行っており、結晶性壁膜の調製を室温でも達成することに成功している<sup>46)</sup>。

## 5. 可視光応答型メソポーラスチタニアの調製<sup>47)</sup>

チタニアは、環境汚染物質の分解等に応用される光触媒材料である。しかし、紫外光照射下でのみ光触媒活性をを発現するため、生活空間において十分なエネルギーが供給される状況を建設することは非常に困難である。このような背景の中、近年、可視光応答性を付与する試みが盛んに行われている。現在までに、窒素や硫黄原子をチタニア結晶中にドーピングすることで、チタニアが可視光照射下においても光触媒活性をを発現することが見出されている<sup>48-51)</sup>。

一方、冒頭でも述べたがメソポーラス材料は、規則的な細孔構造および高い比表面積といった有用な特徴を有するのみでなく、鑄型となる界面活性剤および壁膜となる無機酸化物の前駆体に種々の化合物を用いることが可能なことも特徴となっている。メソポーラスチタニアを調製する際に、窒素および硫黄原子を有する化合物を用いれば、可視光応答型メソポーラスチタニアの調製が可能になると推測される。そこで本項では、可視光応答型メソポーラスチタニアの調製について検討を行った。

鑄型となる界面活性剤に窒素原子を有する $\text{C}_{16}\text{TAB}$ を、チタニアの前駆体に硫黄原子を有する $\text{TiOSO}_4$ をこれまでと同様に用いた。60 mM  $\text{C}_{16}\text{TAB}$ 水溶液に400 mM  $\text{TiOSO}_4$ 水溶液を加え、前節の333 Kとは異なり室温で24時間攪拌を行うことでチタニア- $\text{C}_{16}\text{TAB}$ 複合粒子を得た。その後、 $\text{C}_{16}\text{TAB}$ を除去するために種々の温度で6時間焼成処理を行い、チタニア粒子を得た。

まず、焼成前の複合粒子の構造特性について、X線回折(XRD)測定を行ったところ、低角領域においてヘキサゴナル構造に帰属されるピークが観測された。Braggの式を用いて算出した面間距離は約



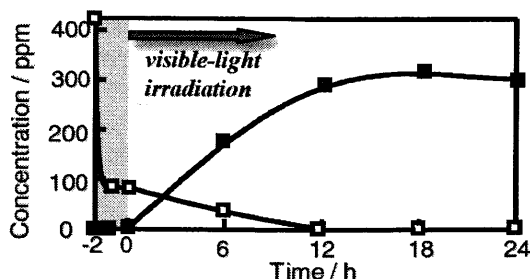


図6 Changes with time in the concentration of 2-propanol and acetone under visible-light irradiation upon mesoporous titania particles. The open and closed squares represent the concentration of 2-propanol and acetone, respectively.

4.2 nmであった。一方、広角領域ではピークが観測されなかったことから、壁膜はアモルファスであると考えられる。次に、723 Kで焼成処理を行った粒子についてもXRD測定を行ったところ、ヘキサゴナル構造に帰属されるピークを観測することはできなかったが、チタニアのアナターゼ構造に帰属されるピークが観測された。これらの結果から、壁膜であるチタニアの結晶化により、細孔構造の規則性が失われていると考えられる。しかし、この粒子の窒素吸脱着測定を行ったところ、円筒状の細孔の存在を示すヒステリシスを示しており、等温線から求めた細孔径分布では、4.5 nm近傍に細孔の存在を示すピークが観測された。この細孔径は、焼成前粒子についてXRDパターンからBraggの式を用いて算出した細孔径とほぼ一致していることから、焼成後の粒子はヘキサゴナル構造などの規則的な細孔構造は保持していないものの、メソ孔を有していることが分かった。

723 Kで焼成したサンプルは、黄色を呈しており、可視光領域に吸収を有していたことから、得られたメソポーラスチタニア粒子の可視光照射下における光触媒活性性能について検討を行った。反応基質には気相の2-プロパノールを用いた。その結果を図6に示す。暗所下において既に2-プロパノール濃度が減少しているが、これは、メソポーラスチタニアへの吸着による濃度減少と考えられ、その高い比表面積に起因するものと推測される。その後、440 nm以上の波長の可視光を照射したところ、2-プロパノール濃度の減少およびアセトンの生成を確認することができた。以上の結果より、本研究で得られたチタ

ニア粒子は、可視光照射下においても光触媒活性性能を発現するメソポーラスチタニア粒子であることが分かった。

最後に、得られたメソポーラスチタニア粒子の可視光光触媒活性に及ぼす因子について検討を行った。現在までに、チタニア結晶中に窒素、硫黄、炭素原子をドーピングすることにより、可視光に対する光触媒活性が付与されることが報告されている<sup>48-53)</sup>。本研究においては、壁膜であるチタニアの前駆体に硫黄原子が、鋳型となる界面活性剤(C<sub>16</sub>TAB)に炭素および窒素原子が含まれている。そこで、得られたメソポーラスチタニア粒子と、界面活性剤無添加で調製したチタニア粒子(チタニア前駆体には同じTiOSO<sub>4</sub>を使用)についてX線光電子分光(XPS)測定を行い、各不純物原子のチタニア中へのドーピングについて検討した。その結果、いずれのチタニア粒子においても硫黄原子の存在が確認され、さらにC<sub>16</sub>TAB添加系では窒素原子の存在が確認された。C<sub>16</sub>TAB無添加系では光触媒活性は発現しなかったことから、C<sub>16</sub>TAB由来の窒素原子がチタニア中へドーピングされることにより、可視光照射下における光触媒活性が発現していることが明らかになった。

## 6. おわりに

メソポーラスチタニアの細孔および結晶構造の制御について、特に界面活性剤の分子構造や会合形態が及ぼす影響に着目して記述してきた。その結果、① 界面活性剤の混合による細孔構造・細孔径の制御、② 4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤が形成する分子集合体親水基近傍の特異的環境を利用したメソポーラスチタニア壁膜の結晶化、③ 界面活性剤由来の窒素原子のドーピングによる可視光応答型メソポーラスチタニア光触媒の調製、などの成果が得られた。特に、界面活性剤が形成するナノスケールの分子集合体界面では、カチオン、アニオンなどの電荷が高密度に配列されているため、その表面を「自己組織化された触媒」として利用することにより、通常の溶媒中では得られない構造や機能を有するナノ材料を創製できることから、今後の関連分野の発展を期待したい。また、我々は宇宙航空研究開発機構(JAXA)の応用利用拠点のひとつとして、ナノ骨格を有するチタニアを微小重力下で調製し、新たな機能材料(ナノスケルトン材料)を創製する

ことを目的としたプロジェクトに着手しており、その詳細についても機会があれば紹介したい。

## 謝 辞

吸着測定に関してサポートいただいた大久保貴広先生（現 岡山大学），ならびに実際に実験を遂行してくれた学生諸氏に感謝の意を表します。また，本研究の遂行にあたり，文部科学省科学研究費特定領域研究（471）「光機能界面」の援助を受けました。ここに謝意を表します。

## 文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Goltner, *Nature*, **378**, 366 (1995).
- 4) S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, and S. Mann, *Nature*, **385**, 420 (1997).
- 5) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
- 6) M. Ogawa and T. Kikuchi, *Adv. Mater.*, **14**, 1077 (1998).
- 7) Y. Zhang, A. Weidenkaff, and A. Reller, *Mater. Lett.*, **54**, 375 (2002).
- 8) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Toth, 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).
- 9) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 10) A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, *Science*, **261**, 1299 (1993).
- 11) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
- 12) A. B. Stephen, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
- 13) N. Shimura and M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1154 (2005).
- 14) K. Miyazawa and S. Inagaki, *Chem. Commun.*, 2121 (2000).
- 15) A. Fujishima, K. Honda, and S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **72**, 108 (1969).
- 16) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 17) K. Murabayashi, K. Itoh, Y. Ohya, and K. Kamata, *Denki Kagaku*, **57**, 1221 (1991).
- 18) A. L. Pruden and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **82**, 404 (1983).
- 19) R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3328 (1987).
- 20) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- 21) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. H-Baker, E. Muller, P. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- 22) A. Zaban, S. G. Chen, S. Chappel, and B. A. Gregg, *Chem. Commun.*, 2231 (2000).
- 23) V. F. Stone and R. J. Davis, *Chem. Mater.*, **10**, 1468 (1998).
- 24) M. D. Perez, E. Ota, S. A. Bilmes, G. J. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, and C. Sanchez, *Langmuir*, **20**, 6879 (2004).
- 25) V. Idakiev, T. Tabakova, Z. Y. Yuan, and B. L. Su, *Appl. Catal. A*, **270**, 135 (2004).
- 26) D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2014 (1995).
- 27) G. J. Soler-Illia, A. Louis, and C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **14**, 750 (2002).
- 28) Y. Q. Wang, X. H. Tang, L. X. Yin, W. P. Huang, Y. R. Hachohen, and A. Gedanken, *Adv. Mater.*, **12**, 1183 (2000).
- 29) P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **11**, 2813 (1999).
- 30) P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998).
- 31) E. F. Marques, O. Regev, A. Miguel, and B. Lindman, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8353 (1999).
- 32) K. L. Herrington, E. W. Kaler, D. D. Miller, and J. A. N. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **92**, 13792 (1988).
- 33) M. T. Yacilla, K. L. Herrington, L. L. Brasher, E. W. Kaler, and J. A. N. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5874 (1996).
- 34) E. W. Kaler, K. L. Herrington, A. K. Murthy, and J. A. N. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6698 (1992).
- 35) L. L. Brasher, K. L. Herrington, and E. W. Kaler, *Langmuir*, **11**, 4256 (1995).
- 36) T. Ohkubo, T. Ogura, H. Sakai, and M. Abe, *J. Coll. Interface. Sci.*, in press.
- 37) J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, London (1985).
- 38) M. P. Kapoor, S. Inagaki, S. Ikeda, K. Kakiuchi, M. Suda, and T. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8174 (2005).
- 39) M. P. Kapoor, Q. Yang, and S. Inagaki, *Chem. Mater.*,

- 16, 1209 (2004).
- 40) T. Katou, B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **115**, 2484 (2003).
- 41) S. Haseloh, S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, S. Petrov, N. Chopra, and G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, 1460 (2004).
- 42) S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, and G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 335 (2004).
- 43) S. Y. Choi, M. Mamak, S. Speakman, N. Chopra, and G. A. Ozin, *Small*, **1**, 226 (2005).
- 44) H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai, and M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16396 (2005).
- 45) H. Shibata, H. Mihara, T. Mukai, T. Ogura, H. Kohno, T. Ohkubo, H. Sakai, and M. Abe, *Chem. Mater.*, **18**, 2256 (2006).
- 46) 三原 尚, 柴田裕史, 大久保貴広, 酒井秀樹, 阿部正彦, 第59回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, p.158, (2006).
- 47) H. Shibata, T. Mukai, T. Akita, T. Ohkubo, H. Sakai, and M. Abe, *Chem. Lett.*, **34**, 1696 (2005).
- 48) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- 49) T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, and S. Sugihara, *Appl. Catal. B*, **42**, 403 (2003).
- 50) T. Sano, N. Negishi, K. Koike, K. Takeuchi, and S. Matsuzawa, *J. Mater. Chem.*, **14**, 380 (2004).
- 51) S. Yang and L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1803 (2004).
- 52) T. Ohkubo, T. Akita, H. Shibata, S. Niwa, K. Nishiyama, H. Sakai, and M. Abe, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **52**, 489 (2005).
- 53) T. Ohno, T. Mitsui, and M. Matsumura, *Chem. Lett.*, **32**, 364 (2003).

## Effect of Molecular Structure of Surfactants on the Pore and Crystal Structures of Mesoporous Titania

Hideki Sakai<sup>\*,\*\*</sup>, Hirobumi Shibata<sup>\*\*\*</sup>, Toshio Sakai<sup>\*\*</sup>, and Masahiko Abe<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science,

<sup>\*\*</sup>Institute of Colloid and Interface Science, Tokyo University of Science,

<sup>\*\*\*</sup>Faculty of Industrial Science and Technology, Tokyo University of Science

Control of pore- and crystalline structure of mesoporous titania, which is prepared using surfactant molecular assemblies as structure directing agents, is described focusing on the effect of molecular structure and aggregation state of the surfactant. Following three recent topics are mainly introduced; ① Control of pore structure and size of mesoporous titania using molecular assemblies formed at aqueous mixtures of cationic and anionic surfactants as the structure directing agent, ② Preparation of mesoporous titania bearing crystalline wall using molecular assemblies formed by a quarternary ammonium type cationic surfactant as a "self-organized catalyst". ③ Preparation of mesoporous titania photocatalyst responsive to visible light irradiation. It is suggested that highly unique and functional nanoporous titania can be prepared using the interface of molecular assemblies as the "self-organized catalyst".

Keywords: Photocatalyst, Titanium dioxide (titania), Mesoporous materials, Supramolecular template

## 《 解 説 》

## 銀イオン交換ゼオライトによる常温吸着脱硫

里川重夫\*, 清水研一\*\*, 薩摩 篤\*\*

\* 成蹊大学理工学部物質生命理工学科, \*\* 名古屋大学大学院工学研究科

燃料ガス中に微量含まれる硫黄化合物, ジメチルスルフィド (DMS) 及び *t*-ブチルメルカプタン (TBM), を常温で吸着除去できる脱硫剤を開発する目的で各種金属イオン交換ゼオライトの硫黄吸着性能の評価を行った。燃料ガス中に不純物の水分が含まれている場合, 銀イオン交換 Y 型ゼオライトの硫黄吸着容量が最も大きく, 銀含有量の増加と共に硫黄吸着容量も増加した。また, リーク硫黄濃度は 0.1 ppm 以下と低かった。硫黄化合物の吸着が進むにつれて白色から茶色へと色相変化が観察された。DMS は分子状態で吸着されていると推測されたが, TBM は吸着後に分解反応が進行し, 最終的には硫化銀様クラスターを形成して発色しているものと結論した。

## 1. はじめに

地球温暖化, 石油資源の枯渇など人類を取り巻く環境は大変厳しくなっており, 持続可能な社会の構築に向けて, 省エネルギー技術や自然エネルギー利用技術などが盛んに研究されている。燃料電池は水素を燃料として効率よく発電できることから, 省エネルギー機器として次世代の自動車用, 家庭用, 携帯端末用電源として注目されている。しかし, 燃料の水素は天然資源には僅かしか存在しないため, 持続可能な社会を目指す場合に水素は太陽光, 風力, 地熱といった自然エネルギーから製造することが望ましい。しかし, 現時点で自然エネルギーから十分な量の水素を確保することは難しく, 省エネルギー機器として燃料電池を利用する上で, 当面は化石燃料から水素を効率的に製造する技術が必要である。

都市ガスや LP ガスを燃料に用いた家庭用燃料電池コージェネレーションシステムは, 小型でありながら電気と熱を効率的に得られる家庭用省エネルギー機器として注目されている<sup>1)</sup>。このシステムの特徴は都市ガスや LP ガスといった既存の燃料インフラを利用できるところにある。家庭用燃料電池コ

ージェネレーションシステムにおけるプロセスフローを図1に示す。燃料ガスは, 脱硫, 水蒸気改質, CO シフト, CO 選択酸化反応から構成される水素製造プロセスを経て水素に変換され燃料電池に供給される<sup>2)</sup>。都市ガスには人間が容易に漏洩検知出来るように硫黄系の臭気成分 (付臭剤) が微量添加されている。硫黄成分は水蒸気改質触媒を被毒し活性を低下させてしまうため, 硫黄成分を効率よく除去する脱硫プロセスは必要不可欠である<sup>3)</sup>。筆者らはこれまでに常温で効率的に都市ガス中の硫黄化合物を吸着除去できる脱硫剤の開発に成功した<sup>4,5)</sup>。ここでは筆者らが実施してきた脱硫剤の材料探索や反応機構に関する研究を中心に解説する。

## 2. 脱硫プロセス

都市ガスの主な原料である天然ガスの脱硫技術としては水素化脱硫法が知られている。この方法は天然ガスに水素を加え, 水素化脱硫触媒 (Co-Mo 触媒等) を用いて約 300℃ 程度の条件で有機硫黄化合物を硫化水素に変換させ, 引き続き生成した硫化水素を酸化亜鉛と反応させ硫化亜鉛として固定化除去する方法である<sup>2)</sup>。この方法は石油精製等の大型プラントから中規模の 100 kW 級の燃料電池システムまで幅広い分野で適用されている技術であるが, 1 kW 級の家庭用燃料電池システムの場合には, システムの小型化や頻繁な起動停止が要求されるため水素化脱硫方式では装置が複雑になり適用は困難と考えら

受理日: 2007年5月2日

〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1

成蹊大学理工学部

e-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

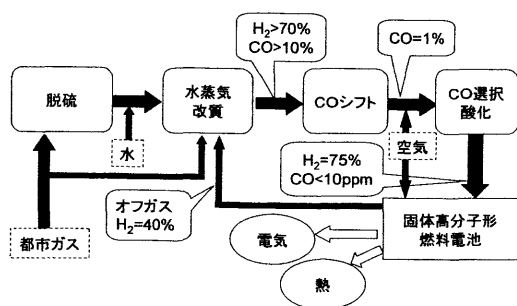


図1 都市ガスを用いた燃料電池システムの燃料プロセスフロー

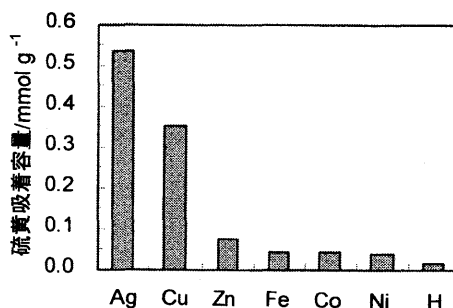


図2 H-ベータ型ゼオライトに各金属を導入したサンプルの硫黄吸着容量<sup>5)</sup>

れた。そこで、常温で原料ガスを流通させるだけで硫黄を除去できる常温吸着脱硫方式が望まれていた。

ゼオライトは様々なガスの分離精製に用いられており、天然ガスの脱硫にはNa-X型ゼオライトやCa-A型ゼオライトなどが用いられている<sup>6)</sup>。Lercherら<sup>7)</sup>、Iglesiaら<sup>8)</sup>のグループは燃料中のチオフエン吸着を目的としてZSM-5を用いた研究を報告している。金属イオン交換ゼオライトを用いた例としてはマンガ、亜鉛、カドミウムなどをイオン交換したY型ゼオライトによる低濃度硫黄成分の吸着脱硫や<sup>9)</sup>、最近ではYangらによる銀や銅をイオン交換したゼオライトを用いたベンゼン/チオフエン分離などの一連の報告がある<sup>10)</sup>。一方、吸着脱硫は燃料精製以外にも悪臭除去を目的にしたものがあり、笠岡らは銀イオンや銅イオン交換Y型ゼオライトが大気中のジメチルスルフィドの吸着に有効であることを報告している<sup>11)</sup>。

日本の大都市圏の都市ガスに用いられる付臭剤硫黄化合物はジメチルスルフィド (DMS) と*i*-ブチルメルカプタン (TBM; IUPACの命名法ではチオール類であるがここでは慣用名のメルカプタンを用いる) の混合物である。TBMは比較的吸着されやすい化合物であるが、DMSは吸着されにくい化合物であり両者を同時に吸着除去することは難しいと考えられていた。都市ガス付臭剤の除去を目的とした常温吸着脱硫の研究例としては二酸化マンガ、活性炭を用いた例が報告されている<sup>12)</sup>。また、Wakitaらは著者らと同じ目的で市販のNa型及びH型ゼオライトを用いたDMS及びTBMの吸着に関する結果を報告している<sup>13)</sup>。しかし、いずれも共存成分 (水分、重質分、オレフィン等) の影響を受けるなど、

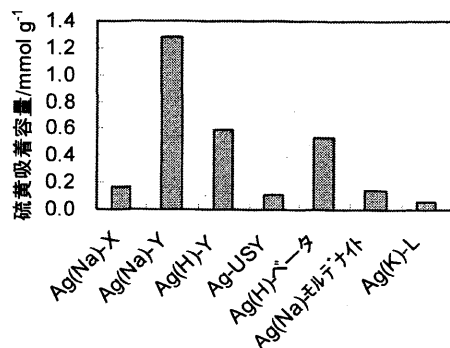
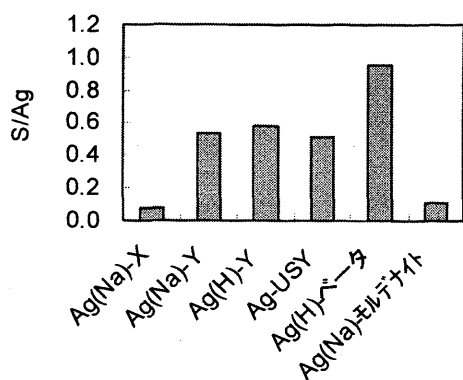
実用上十分な性能は得られていない。そこで筆者らは家庭用機器の場合にもっとも懸念される水分の影響を受けにくい脱硫剤の開発を目指した。

### 3. 新脱硫剤の探索

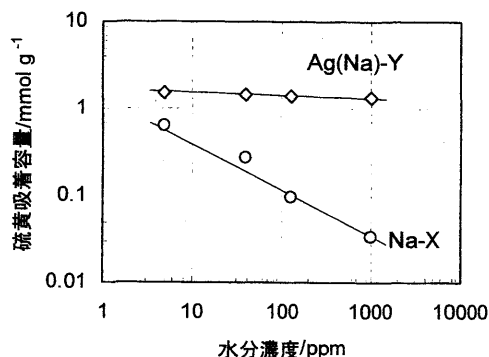
吸着除去の対象となる硫黄化合物はDMSとTBMであり、いずれもゼオライト細孔に進入できるサイズである。一般にNa型ゼオライトは親水性が強く、ガス中に水分が存在すると吸着性能は大幅に低下する。そこで、本研究ではナトリウムイオンを他の金属イオンに交換し、燃料中に水分が共存した場合でも吸着性能が落ちない脱硫剤の開発を目指した。

吸着試験は固定層流通式反応装置を用い、室温下 (25℃) で一般の都市ガス (メタンが主成分で1.8 ppmのDMSと1.2 ppmのTBMを含む) を流通させ吸着破過曲線を測定した。サンプル下流側の出口ガスに含まれる硫黄化合物濃度は、FPD検出器を備えたガスクロマトグラフを用いて測定した。硫黄吸着容量は出口ガス中の硫黄濃度が0.1 ppmになるまでに吸着した硫黄量を積算する方法を用いた。原料に用いた都市ガスは露点温度が-60℃以下であったので、図2～4の実験は水分濃度380 ppm (露点温度約-30℃) に調整して行った。

各種金属イオンをH-ベータ型ゼオライトに導入したサンプルを調製し、硫黄吸着容量を測定した結果を図2に示す。銀を導入した場合の結果が最も良く、次が銅で、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケルなどもH-ベータ型ゼオライトよりは若干効果があることがわかった (図2)<sup>5)</sup>。そこで銀に着目して市販の各種ゼオライトにイオン交換処理により銀イオンを導入し、その硫黄吸着容量の測定を行った (図3)<sup>5)</sup>。Na-Y

図3 銀イオンを導入したゼオライトの硫黄吸着容量<sup>5)</sup>図4 各サンプルの銀含有量と硫黄吸着容量の比 (S/Ag)<sup>5)</sup>

型ゼオライトに銀イオンを導入したサンプルが最も優れた性能を示した。Na-Y型ゼオライトと同じFAU構造を有するNa-X型ゼオライトをベースに調製したサンプルの吸着容量はかなり小さかったので、脱硫剤としての性能はゼオライトの骨格構造だけではなく、化学組成やそれに伴うイオン交換サイトの分布、導入された銀イオンの状態等が影響していることが示唆された。各ゼオライトはそれぞれ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なるため、導入可能な銀量は異なる。そこで、銀含有量に対する硫黄吸着容量の関係 (S/Ag モル比) を図4に示す<sup>5)</sup>。銀量に対する硫黄吸着容量の最も大きいのはH-ベータ型ゼオライトであり、次に大きいのがY型ゼオライト (Na-Y, H-Y, USYともほぼ同じ) であった。市販ゼオライトの中ではベータ型ゼオライトよりY型ゼオライトの方が交換性カチオン量が多く、より多くの銀イオンの導入が可能である。そこで、吸着容量の大きいNa-Y型ゼオライトをベース材料に用いて以下の検討を行った。

図5 市販ゼオライト (Na-X型) とAg(Na)-Y型ゼオライトの硫黄吸着容量とガス中の水分濃度との関係<sup>5)</sup>

#### 4. Ag(Na)-Y型ゼオライトの脱硫性能

##### 4.1 都市ガスの脱硫

市販のNa-X型ゼオライトとAg(Na)-Y型ゼオライト (Na-Y型ゼオライトに銀イオン交換したサンプル) を用いて脱硫試験を行った時の硫黄吸着容量の水分濃度依存性を図5に示す<sup>5)</sup>。ガス中の水分濃度が低い場合はNa-X型ゼオライトの硫黄吸着容量は大きかったが、水分濃度の上昇と共に減少した。一方、Ag(Na)-Y型ゼオライトの場合はどの条件でも硫黄吸着容量は大きく、水分濃度の影響はあまりなかった。このようにAg(Na)-Y型ゼオライトは水分共存下でも硫黄吸着性能が高く、実用性の高い材料であることが確認できた。銀含有量と硫黄吸着容量との関係を水分濃度1000 ppmの条件 (露点温度約-20℃) で測定した結果を図6に示す<sup>14)</sup>。銀含有量が増加するに従い硫黄吸着容量が増加することから銀含有量が硫黄吸着性能に大きく関与していることが確認できた。

試料調製後のAg(Na)-Y型ゼオライトは白色のサンプルであるが、吸着実験を行うと硫黄化合物の吸着した部分から徐々に着色し、白色→黄色→オレンジ色→茶色へと変化していった。ほぼ全体が着色した段階で出口ガスから微量のリーク硫黄が検出されたことから、この現象は吸着剤の寿命を視覚的に判定できる点で有用な性質であることがわかった。

##### 4.2 DMS, TBMの吸着

銀含有量の異なるAg(Na)-Y型ゼオライトサンプルについて、DMS 10 ppm またはTBM 10 ppm (共に1000 ppmの水分を含む窒素希釈のガス) を用い

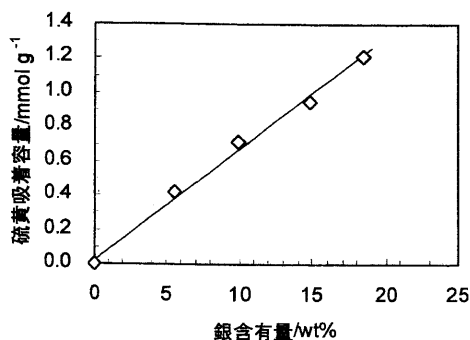


図6 Ag(Na)-Y型ゼオライトの銀含有量と硫黄吸着容量の関係<sup>14)</sup>

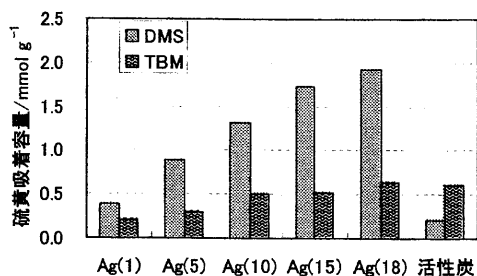


図7 DMS, TBM単独吸着におけるAg(Na)-Y型ゼオライト中の銀含有量と硫黄吸着容量の関係<sup>14)</sup>: ( )内は銀含有量 (wt%) を示す

て、各硫黄成分単独で吸着させる実験を行った。各成分に対する銀含有量と硫黄吸着容量の関係を図7に、銀含有量に対する硫黄吸着容量 ( $S/Ag$  モル比) の関係を図8に示す<sup>14)</sup>。DMSの場合は銀含有量の増加とともに硫黄吸着容量は増加した。銀含有量の低い場合は  $S/Ag$  比は高く、銀含有量が多くなっても  $S/Ag$  比は1.0以上であった (図8)。DMSの場合は吸着試験後もサンプル色は白色のままであった。DMS吸着サンプルの昇温脱離試験を行ったところ、DMSは分解せずにそのままの形で脱離してくることが観察され、DMSは分子状で吸着していると推察された<sup>11)</sup>。これは赤外分光法を用いた解析からも支持されている<sup>15)</sup>。

一方、TBMの場合はAg含有量の増加による硫黄吸着容量の増加は僅かであり、銀量の多いサンプルでは  $S/Ag$  比が0.5以下まで低下した (図8)。TBMの場合は吸着が進むにつれて白色→黄色→オレンジ色→茶色へと色相変化が観察された。従って、都市ガスでの硫黄吸着試験の際に見られた色相変化は

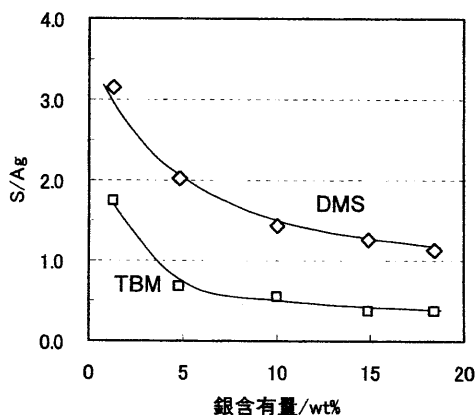


図8 DMS, TBM単独吸着におけるAg(Na)-Y型ゼオライト中の銀含有量とその硫黄吸着容量との比 ( $S/Ag$ ) の関係<sup>14)</sup>

TBMの吸着に起因していると推定された。TBM吸着サンプルの昇温脱離試験を行ったところ、TBM分子状での脱離も見られたが、質量数から推測すると  $H_2S$  ( $m/e=34$ ) や  $C_4H_9$  ( $m/e=57$ ) の発生に起因すると思われるピークも現れた。従って、TBMはゼオライト中の銀イオンに吸着しているだけでなく、何らかの化学反応を起こしていることが示唆された<sup>14)</sup>。

一般にDMSとTBMを比較すると、その性質からTBMは吸着し易く、DMSは吸着し難いと考えられる。上記と同様の実験を市販の都市ガス脱硫用活性炭 (NCC, 日本エンバイロケミカルズ社製) で行うと硫黄吸着容量は  $DMS \ll TBM$  であり、DMSの吸着容量の方が大幅に小さいことがわかる (図7)。Ag(Na)-Y型ゼオライトは難吸着性のDMSを強く吸着し、最終的に  $S/Ag > 1$  で吸着することができるので、ここまでは理想的な脱硫剤といえる。しかし、共存するTBMに対しては反応性が高すぎるため吸着だけでなく分解反応まで進み、最終的には硫化銀 ( $Ag_2S$ ) 様の生成物を形成していると推定された (詳細は後述)。従って、最終的には  $S/Ag < 0.5$  に低下し、TBMの吸着容量はDMSの吸着容量の半分以下となった。実際に使用されている都市ガスではDMSとTBMを3:2 (モル比) で混合しており、図5のような高い吸着性能を示し実用上の問題はない。

#### 4.3 再生処理

脱硫試験後の硫黄を吸着したサンプルの再生処理

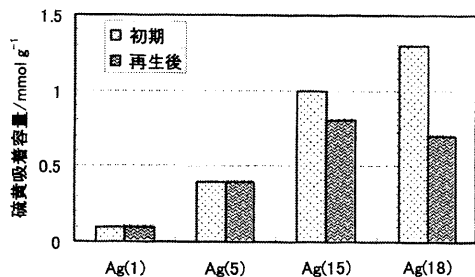


図9 Ag(Na)-Y型ゼオライトの初期及び再生処理後の硫黄吸着容量<sup>14)</sup>: ( ) 内は銀含有量 (wt%) を示す

方法の検討を行った。一度破過するまで吸着試験を行ったサンプルを空气中 500℃で加熱処理を行い、再び同じ条件で吸着試験を行い硫黄吸着容量の測定を行った。銀含有量の異なるサンプルを用いて再生処理試験を行った結果を図9に示す<sup>14)</sup>。銀含有量の少ない場合 (1 wt%, 5 wt%) は1回目と2回目の吸着容量に変化はなかったが、銀含有量の多い (18 wt%) サンプルの場合は吸着容量が半分程度まで低下した。銀含有量の多い (18 wt%) サンプルの場合、再生処理済サンプルのXRDパターンから硫酸銀の生成が確認されており、加熱処理により硫黄を完全に除去できなかったものと推定された。

## 5. 銀イオンとTBMの反応

Ag(Na)-Y型ゼオライト上での銀イオンとTBMとの反応機構を調べるため *in-situ* IR法によりサンプル表面に生成する吸着種に関する検討を行った<sup>16)</sup>。Ag(Na)-Y型ゼオライト、Na-Y型ゼオライト、シリカにTBM (500 ppm) を吸着させたときの *in-situ* IRスペクトルを図10に示す。Na-Y型ゼオライトとシリカの場合はTBMのS-H結合に起因する吸収ピークが2570 cm<sup>-1</sup>付近に観察され、TBMはほぼそのままの形で吸着されていることがわかる。一方、Ag(Na)-Y型ゼオライトの場合は硫化水素 (H<sub>2</sub>S) 吸着種のS-H結合に起因する吸収ピークが1310 cm<sup>-1</sup>及び2500 cm<sup>-1</sup>付近に観察され、さらにC=C結合に由来する吸収ピークが1640 cm<sup>-1</sup>付近に観測されたことから、TBMはAg(Na)-Y型ゼオライトに吸着された後に硫化水素とイソブテンに分解され吸着されていることが示唆された (図12a)<sup>16)</sup>。

Ag(Na)-Y型ゼオライトに高濃度のTBMを数分間吸着させた後、He気流中で表面吸着種に起因するピ

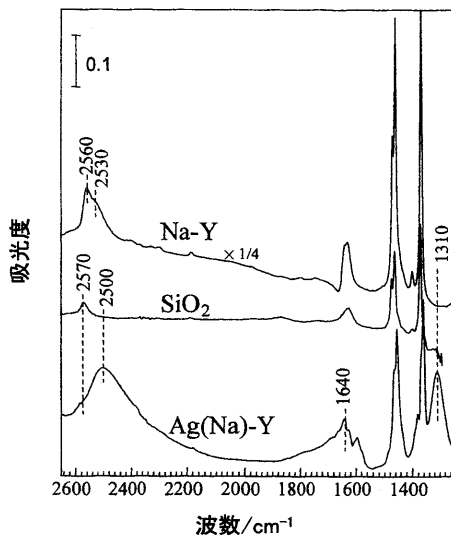


図10 *in-situ* IR法によるTBM吸着状態の違い<sup>16)</sup>

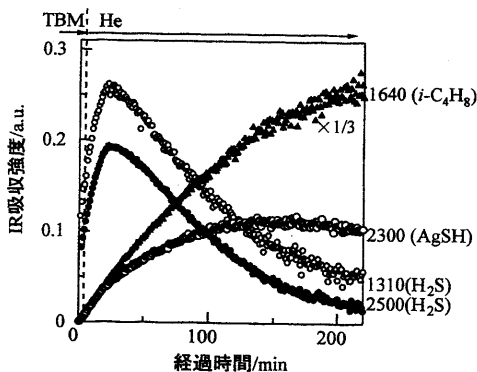
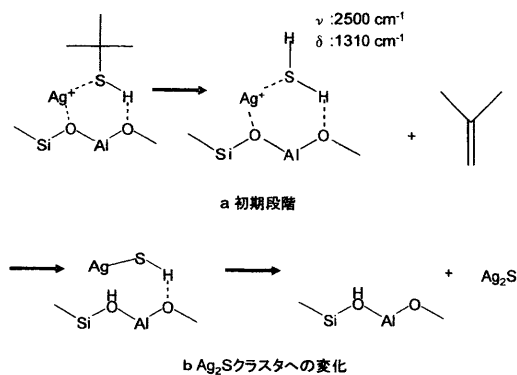
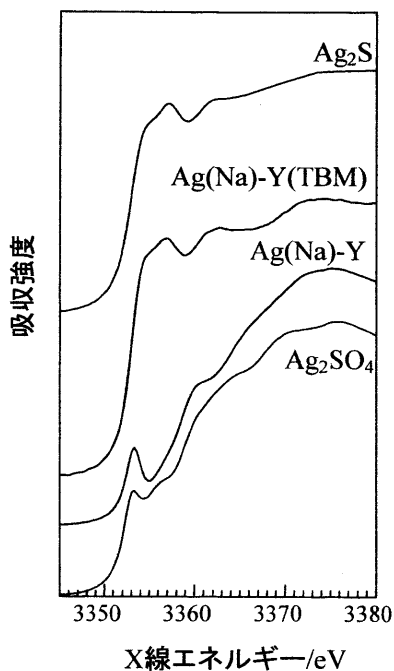


図11 Ag(Na)-Y上の吸着種に起因するIR吸収強度の変化<sup>16)</sup>

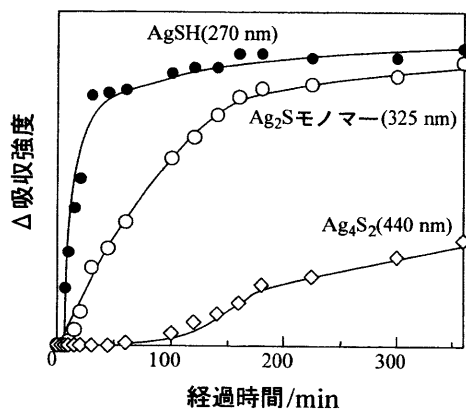
ークの強度の変化を計測したところ、図11に示すように時間の経過とともに増大や減少するピークのあることが確認された。先ず初期に生成した硫化水素吸着種に起因する吸収ピーク (1310 cm<sup>-1</sup>及び2500 cm<sup>-1</sup>付近) は次第に強度が低下し、それと入れ替わるようにAgSHのS-H結合に起因するとみられる吸収ピークが2300 cm<sup>-1</sup>付近に現れてきた。従って、TBMの分解により生成した硫化水素吸着種は、銀イオンと反応してAgSHを生成しているものと考えた。硫化水素吸着種がAgSHに変化していくとともにイソブテンに起因すると思われるC=C結合に由来する吸収ピークの強度が増すことから、イソブテンの吸着状態はAgSHの生成と共に変化し



図12 銀イオンとTBMの反応機構の推定<sup>16)</sup>図13 Ag L<sub>III</sub>-edge XANES スペクトル<sup>16)</sup>

ていると思われる<sup>16)</sup>。イソブテンの吸着状態の変化に関してはさらに詳細な研究が必要と思われる。

吸着実験後のサンプルを取り出しX線吸収端分析(Ag L<sub>III</sub>-edge XANES)により銀の局所構造の分析を行った結果を図13に示す。ゼオライト中の銀の状態は試験前の状態(孤立銀イオン)から大きく変化し、硫化銀とはほぼ同様な形態を示すことがわかった。従って、生成したAgSHは図12bに示すように時間の経過とともに硫化銀クラスターに変化している

図14 TBM (500 ppm) 流通下のAg(Na)-YのUV-vis吸収強度の変化<sup>16)</sup>

ものと推定された。TBM流通下での*in-situ* UV-vis測定を行ったところ(図14)、流通後速やかにAgSH種に帰属される吸収(270 nm)が現れ、6分後に硫化銀モノマー(325 nm)の吸収が現れた。その後、50分の誘導期を経てAg<sub>4</sub>S<sub>2</sub>(440 nm)の吸収が徐々に増加した。銀イオン交換ゼオライトは硫化水素との反応においても室温で硫化銀クラスターを生成し、そのクラスターサイズの増加に伴い吸収波長が長波長側にシフトするという報告がある<sup>17)</sup>。従って、銀イオン交換ゼオライトはTBMとの反応において最終的には硫化銀モノマー及びそのクラスターを生成し、そのサイズや量よりのサンプルの色が変化したものといえる<sup>16)</sup>。

## 6. まとめ

銀イオン交換ゼオライトは家庭用燃料電池コージェネレーションシステム向けに簡易に脱硫可能な材料であることがわかった。都市ガスに含まれる硫黄成分(DMS, TBM)を露点-20℃程度の条件下でも常温で効率よく吸着除去できる性能を有し、さらに硫黄の吸着が進むにつれて着色する性質を有していることから視覚的に寿命を判断することができる材料であることがわかった。このような研究開発の成果が家庭用燃料電池システムの導入を促進し、さらには再生可能な社会の実現に向けた技術として少しでも社会に貢献できればと期待している。

## 謝 辞

本解説は筆者の1人が東京ガス株式会社に在籍時に実施した研究成果を中心にまとめたものであり、関係者に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 小池俊一, 水素エネルギーシステム, **30**, 2 (2005); 中島 浩, 澤田雄治, 越智雅人, 水素エネルギーシステム, **30**, 6 (2005).
- 2) R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruttiger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, and O. Ilinich, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 1 (2003).
- 3) J. R. Rostrup-Nielsen, in J. N. Anderson, M. Boudan eds., "Catalysis Science and Technology", Springer-Verlag, Berlin, Vol.5, p.95 (1984).
- 4) 藤本広志, 小林裕司, 里川重夫, 燃料電池, **1**, 42 (2001).
- 5) S. Satokawa, Y. Kobayashi, and H. Fujiki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 399 (2003).
- 6) 竹林忠夫, "ゼオライトの科学と応用", 富永博夫編, 講談社, p.166 (1987).
- 7) C. L. Garcia and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10729 (1991); C. L. Garcia and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2230 (1992); C. L. Garcia and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2669 (1992).
- 8) S. Y. Yu, J. Garcia-Martinez, W. Li, G. D. Meitzner, and E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1241 (2002); A. Chica, K. Storchmaier, and E. Iglesia, *Langmuir*, **20**, 10982 (2004).
- 9) M. Bülow and A. Miche, in M.D. Levan ed., "Fundamentals of adsorption", Kluwer Academic Publishers, Boston, p.131 (1996).
- 10) A. Takahashi, F. H. Yang, and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 2487 (2002); A. J. Hernández-Maldonado and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 123 (2003).
- 11) 笠岡成光, 笠岡英司, 船原 満, 浅野邦芳, 日本化学会誌, **12**, 1945 (1981).
- 12) H. Futami and Y. Hashizume, "Proc. 1989 International Gas Research Conference", p.1592 (1990).
- 13) H. Wakita, Y. Tachibana, and M. Hosaka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **46**, 237 (2001).
- 14) S. Satokawa, Y. Kobayashi, and H. Fujiki, *Appl. Catal. B*, **56**, 51 (2005).
- 15) 高橋洋平, Lee Byongjin, 寺村謙太郎, 久保田純, 野村淳子, 堂免一成, 第98回触媒討論会A予稿集, 3J16 (2006).
- 16) K. Shimizu, N. Kobayashi, A. Satsuma, T. Kojima, and S. Satokawa, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22570 (2006).
- 17) D. Brühwiler, C. Leiggener, S. Glaus, and G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3770 (2002).

## Adsorptive Removal of Organic Sulfur Compounds in City Gas at Ambient Temperature using Silver Ion-Exchanged Zeolites

Shigeo Satokawa\*, Ken-ichi Shimizu\*\*, and Atsushi Satsuma\*\*

\*Department Materials and Life Science, Faculty of Science and Technology, Seikei University,

\*\* Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University

Adsorptive removal of dimethylsulfide (DMS) and *t*-butylmercaptan (TBM) in city gas was carried out efficiently by using silver ion-exchanged Y zeolites (Ag(Na)-Y) in the presence of water vapor at room temperature and normal pressure. The sulfur adsorption capacity of Ag(Na)-Y increased with an increase in silver contents in the Ag(Na)-Y. The sulfur adsorption capacity of Ag(Na)-Y for DMS was much higher than that for TBM. The clear color change of Ag(Na)-Y from white to dark brown was observed during the adsorption run. The formation of silver sulfide (Ag<sub>2</sub>S) clusters in Ag(Na)-Y by the reaction between Ag ions and TBM would be responsible for the low sulfur capacity and the color change.

Keywords: adsorption, desulfurization, dimethylsulfide, silver, *t*-butylmercaptan, zeolite

## お知らせ

## 第15回ゼオライト夏の学校

本年度、15回目となるゼオライト夏の学校を下記のとおり企画致しました。今回も講義はゼオライト系材料に関して基礎から応用まで初学者にわかりやすくお話していただく予定です。ポスター発表も企画致しましたので、多数のご参加をお待ちしております。<http://res.tagen.tohoku.ac.jp/~katz/school/>

主 催：ゼオライト学会

協 賛：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、日本吸着学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本膜学会、有機合成化学協会、ゼオライト工業会（順不同）

会 期：2007年9月6日（木）午後～9月8日（土）午前

会 場：東北大学川渡共同セミナーセンター（〒989-6711 宮城県大崎市鳴子温泉字原75, TEL. 0229-84-7309）

<http://www.bureau.tohoku.ac.jp/gakuseishien/>

交 通：陸羽東線川渡温泉駅下車（東北新幹線の場合古川駅乗り換え）、タクシーで5分（古川駅からの往復の送迎バスを用意します。詳細は追って通知します）

講 義（敬称略）：

<ゼオライト・多孔体の基礎>固体酸性質の測定（鳥取大）片田直伸／固体NMRによる多孔質材料のキャラクタリゼーション（産総研）林 繁信／単分散球状メソポーラスシリカの合成と応用（豊田中研）矢野一久

<最近のトピックス>ゼオライトナノクリスタルの合成と液相拡散およびその応用（北大）多湖輝興／実用化を目指したゼオライトの合成と応用（成蹊大）里川重夫／FIB-TEM, FTIR-ATR, GIXRD及びX線吸収分析によるA型ゼオライト膜の微細構造と水／エタノール分離機構の評価法（物産ナノテク）京谷智裕

ポスター発表：20件程度

定 員：50名

参加費：一般 40,000円、学生 20,000円（テキスト・宿泊・食事代を含む）当日会場にて徴収いたします。

申込締切：2007年7月31日（火）

参加申込方法：以下の情報を明記の上、zeo-natsu15@m.aist.go.jpまでメールにてお申し込み下さい。① 氏名、② 性別、③ 年齢、④ 所属と住所（学生の場合、研究室名と学年）、⑤ TEL、⑥ メールアドレス、⑦ ポスター発表の有無、⑧ 送迎バス利用の有無

第15回ゼオライト夏の学校世話人：

池田卓史（産総研・東北センター）TEL. 022-237-3016, E-mail: takuji-ikeda@aist.go.jp

山本勝俊（東北大・多元研）TEL. 022-217-5165, E-mail: katz@tagen.tohoku.ac.jp

## 第23回ゼオライト研究発表会

2007年度の「第23回ゼオライト研究発表会」は、秋田市で開催いたします。ゼオライト、メソ多孔体、およびそれらの類縁体に関する幅広い研究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、奮ってご参加ください。

主 催：ゼオライト学会

共催等：日本化学会、触媒学会、日本吸着学会、日本粘土学会、日本地質学会、石油学会、化学工学会、日本イオン交換学会、日本ゾルーゲル学会、日本セラミックス協会、日本エネルギー学会、日本膜学会、有機合成化学協会、グリーンプロセスインキュベーションコンソーシアム、国立大学法人秋田大学、日本素材物性学会、NPO法人秋田土壤浄化コンソーシアム（順不同、予定）

会 期：

研究発表会：11月7日（水）～11月8日（木）

理事会：11月6日（火）

総会、懇親会：11月7日（水）

ゼオライト産地・加工工場視察研究会：11月9日（金）（予定）

会 場：秋田キャッスルホテル（〒010-0001 秋田市中通1-3-5, TEL. 018-834-1141）

<http://www.castle-hotel.co.jp/>

テーマ：ゼオライト，メソ多孔体，およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

#### 講演の種類：

- ① 特別講演（討論を含めて60分）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）
- ③ 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみとします。PCは各自ご用意下さい。対応が難しい場合には，申し込み時に御相談ください。

講演申込：7月2日（月）よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームを用いてお申し込みください。記入事項は次のとおりです。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，一般研究発表の区別），⑤ 研究分野（プログラム編成の参考にするため，次の分野から一つを選んでください：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，所属，氏名，TEL，FAX，メールアドレス）

申込をされた方には申込完了通知をメールでお送りします。完了通知の到着をもって受付完了といたします。通知が未着の場合には，問い合わせ先までご連絡ください。尚今回から，予稿の内容をアーカイブ化した上で会員に対して公開することを検討しています。

\* Web 申込が利用できない場合には，7月20日までに問い合わせ先までご連絡ください。

講演申込締切：2007年8月1日（水）

申込URL <http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/>

予稿原稿締切：2007年10月1日（月）

予稿送付先：zeolite@ac3.as.akita-u.ac.jp

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 10,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）

懇親会：11月7日（水）講演終了後，同館内にて。

参加費 5,000円（学生 3,000円）の予定。

見学会費：交通費，食事代等実費分（4,000円程度）

は参加者負担。

問合せ：中田真一

E-mail: zeolite@ac3.as.akita-u.ac.jp

FAX. 018-837-0404, TEL. 018-889-2437

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1 秋田大学工学資源学部附属環境資源学研究センター

\* 今回は研究発表会前に発行の「ゼオライト」誌 Vol.24, No.3 には発表プログラムを掲載しない予定です。プログラムおよび最新情報はゼオライト学会ホームページ <http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/> に掲載します。

## 第20回イオン交換セミナー

テーマ：イオン交換関連先端技術の紹介

主 催：日本イオン交換学会

共 催：産業技術総合研究所

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2007年7月6日（金）10:30～16:45

会 場：産業技術総合研究所・臨海副都心センター  
（〒135-0064 東京都江東区青海2-41-6）

懇親会：17:00～（会費・3,000円）

参加申込締切：2007年6月29日（金）

参加申込方法：Web (<http://www.jaie.gr.jp>) より必要事項をご記入の上送信下さい。Web を利用されない場合はE-mail またはFAX。

参加費（予約）：会員・協賛学協会会員 5,000円，非会員 8,000円，学生 無料（予約外 10,000円。学生は予約外も無料）

申込先：第20回イオン交換セミナー係

〒194-8543 町田市東玉川学園 3-3165 昭和薬科大学薬品分析化学研究室，TEL&FAX. 042-721-1553，E-mail: zemi\_20@jaie.gr.jp

## 触媒道場開催のお知らせ

主 催：触媒学会

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2007年8月6日（月）～8日（水）

会 場：岡山県倉敷市有城1265，公共の宿 山陽ハイッ (JR 倉敷駅まで送迎予定)

<http://www.kurashiki.or.jp/sanyo/>

プログラム：

A. 基礎講義／B. トピックス講演／C. 事業所見学／D. リクルーティングセッション／E. 若手ポスターセッション

参加費：(6/30 申込分まで) 触媒学会・協賛学会会員 45,000円，学生 25,000円，非会員 55,000円／(7/1 以後の申込) 触媒学会・協賛学会会員 50,000円，学生 30,000円，非会員 60,000円

上記金額は，宿泊・朝夕食費を含んでいます。

募 集：リクルーティングセッションでPRをされる企業，若手ポスターセッションでの研究発表を募集します。また，講演予稿集の広告(A4 半頁 20,000円，1頁 40,000円)も募集します。いずれも，下記webからお申し込みください。

問合先：〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101，鳥取大学工学部物質工学科 片田直伸，TEL&FAX. 0857-31-5684，E-mail [katada@chem.tottori-u.ac.jp](mailto:katada@chem.tottori-u.ac.jp)

URL：<http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~dojo/>

お申込みください。なお，発表者の内1名は本学会会員であることが必要です。Webページが使えない場合は，下記あてお問い合わせ下さい。

申込締切：2007年6月19日(火) 必着

参加登録料：会員(共催学会員を含む) 3,000円，学生会員 1,000円，非会員 5,000円

講演要旨集代：3,000円

講演要旨締切：2007年7月20日(金) 必着

懇親会：9月12日(水) 18:30～ 札幌アスペンホテル(札幌市北区北8条西4丁目5番地)

会費：一般 6,000円，学生 3,000円

見学会：9月14日(金) 目的地・豊羽鉱山および洞爺湖周辺(予定)，会費・未定

問合，講演・懇親会申込先，講演要旨送付先：

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目，北海道大学大学院工学研究科 環境循環システム専攻 地圏循環工学講座内

第51回粘土科学討論会実行委員会 米田哲朗

TEL & FAX. 011-706-6305

E-mail: [ami@eng.hokudai.ac.jp](mailto:ami@eng.hokudai.ac.jp)

## 第51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：2007年9月12日(水)～14日(金)

会 場：北海道大学学術交流会館，〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目，TEL. 011-706-2141 (会館事務室)

日 程：12日(水) 口頭発表・特別講演・シンポジウム・懇親会／13日(木) 口頭発表・ポスター展示・ポスター討論・口頭発表／14日(金) 見学会

講 演：

A. 一般講演(口頭発表，ポスター発表)／B. 特別講演 渡辺義公氏(北大院・工，北大21世紀COEプログラム拠点リーダー)(予定)／C. シンポジウム

一般講演の申込方法：日本粘土学会ホームページ(<http://www.soc.nii.ac.jp/cssj2/index.html>)から

## IZMM 2007

### 4<sup>th</sup> International Zeolite Membrane Meeting July 22-25, 2007, Zaragoza, Spain

IZMM is a triannual international conference focused on the synthesis and applications of zeolite and related materials membranes and films. Preceding IZMM conferences have taken place in Gifu (Japan, 1998), Purmerend (Netherlands, 2001) and Breckenridge (Colorado, 2004). All these meetings were a stimulating and exciting forum for scientists from academia and industry to present and share their ideas in the zeolite membrane field.

#### Plenary Lectures

1. "Synthesis of new zeolite structures: Synthesis methods and potential applications for catalysis and gas separation" A. Corma
  2. "Broadening the platform for practical large scale membrane processes" W. J. Koros
  3. "Growth of oriented nanoscale pore systems" T. Bein
- URL: <http://www.che.utoledo.edu/izmm4/home.htm>

## 15th International Zeolite Conference

August 12-17, 2007

Organized by

International Zeolite Association

Chinese Zeolite Association

### Plenary Lectures

1. "Overview of zeolite synthesis strategies" S. T. Wilson
2. "Designed open-structure heterogeneous catalysts for the synthesis of fine chemicals and pharmaceuticals" J. M. Thomas and R. Raja
3. "Tuning functionality and morphology of periodic mesoporous materials" T. Bein
4. "Recent progress in the development of zeolitic catalysts for the petroleum refining and petrochemical manufacturing industries" T. F. Degnan, Jr
5. "Metal-organic frameworks: the young child of the porous solids family" G. Férey

### Keynote Lectures

1. "Advanced applications of zeolite thin films: beyond separation and catalysis" Y. S. Yan
2. "NMR of physisorbed  $^{129}\text{Xe}$  used as a probe to investigate porous solids" J. Fraissard
3. "Ordered mesoporous polymers and polymer-silica nanocomposite" R. L. Liu, Y. Meng, D. Gu, B. Tu and D. Y. Zhao
4. "Gas permeation and diffusion in small and intermediate pore zeolite membranes" Y. S. Lin and M. Kanezashi
5. "Ti-MWW and related materials as efficient oxidation catalysts" T. Tatsumi, P. Wu and W. B. Fan
6. "UV Raman spectroscopic studies on transition metal-containing microporous and mesoporous materials: active sites and synthesis mechanism" C. Li
7. "New advances in zeolite structure analysis" C. Baerlocher and L. B. McCusker
8. "Recent progress in industrial zeolites for petrochemical applications" J. Gan, T. Wang, Z. J. Liu and W. F. Tan
9. "Periodic nets and tilings: possibilities for analysis and design of porous materials" V. A. Blatov, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe and D. M. Proserpio
10. "Recent advances in natural zeolite applications

based on external surface interaction with cations and molecules" C. Colella

11. "What has become of the silicalite nanoslab? - Recent insights into key steps of template-directed silicalite-1 formation" C. E. A. Kirschhock, A. Aerts and J. A. Martens
12. "Chemistry and application of porous coordination polymers" S. Shimomura, S. Horike and S. Kitagawa

URL: <http://www.15izc.org.cn/invitation.htm>

## Federation of European Zeolite Associations

### 4<sup>th</sup> INTERNATIONAL FEZA

### CONFERENCE

September 2-6, 2008

"Zeolites and Related Materials:  
Trends, Targets and Challenges"

organized by

the French Zeolite Group and

"Université Pierre et Marie Curie" Paris

under the auspices of the FEZA

### Scope of the conference

The conference will be devoted to recent results of basic and applied research on zeolites, microporous and mesoporous molecular sieves, pillared clays, sol-gel chemistry and related materials.

The major topics of the 4th International FEZA Conference will include: Synthesis, Characterization, Modification, Catalysis, Adsorption, Separation & Diffusion, Membranes and Films, Theory and Modelling, Natural Zeolites, Metal Organic Framework (M.O.F.), Sol-gel materials.

### Deadlines

- |             |  |
|-------------|--|
| 2007 Sep 30 | Submission of 2 page abstracts             |
| 2007 Nov 30 | Notification of acceptance, third circular |
| 2008 Jan 31 | Submission of camera-ready manuscript      |
| 2008 Mar 31 | Submission of revised manuscript           |
| 2008 Apr 30 | Early-bird registration                    |
| 2008 May 31 | Feza School registration                   |

URL: <http://www.congres.upmc.fr/feza2008/index.htm>

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成19年5月現在, 五十音順)

- |                          |                     |
|--------------------------|---------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ (株)          | 21. 東燃化学(株)         |
| 2. 出光興産 (株)              | 22. 東レ (株)          |
| 3. 宇部興産 (株)              | 23. (株) 豊田中央研究所     |
| 4. エア・ウォーター(株)           | 24. 日揮 (株)          |
| 5. エヌ・イー ケムキャット(株)       | 25. 日揮ユニバーサル(株) 研究所 |
| 6. 花王 (株) 素材開発研究所        | 26. 日本ガイシ (株)       |
| 7. コスモ石油 (株) 中央研究所       | 27. 日本化学工業(株)       |
| 8. JFE 技研 (株)            | 28. 日本ケッチェン(株)      |
| 9. (株) ジャパンエナジー 精製技術センター | 29. 日本ビルダー (株)      |
| 10. 昭和電工(株) 研究開発センター     | 30. 日本ベル(株)         |
| 11. 触媒化成工業(株)            | 31. 日本モービルカタリスト(株)  |
| 12. 新東北化学工業 (株)          | 32. (株) 物産ナノテク研究所   |
| 13. 新日本石油(株)             | 33. 水澤化学工業(株)       |
| 14. ズードケミー触媒 (株)         | 34. 三井化学(株)         |
| 15. 住友化学 (株)             | 35. 三菱化学(株)         |
| 16. 大陽日酸 (株)             | 36. 三菱レイヨン(株)       |
| 17. 千代田化工建設(株)           | 37. ユアサアイオニクス (株)   |
| 18. 帝人ファイバー (株)          | 38. ユニオン昭和(株)       |
| 19. 東京ガス(株)              | 39. ライオン(株)         |
| 20. 東ソー(株)               |                     |

## 編集後記

本学会名である、ゼオライトという物質名から会員の皆様方は、何を連想なさるでしょう。分子ふるい、吸着剤、触媒とその素晴らしい機能に思いをはせる読者、骨格構造が頭の上でくると回転し複雑な空隙構造がデザインできないかと悩んでいる読者、人数は少ないと思いますが天然の斜方晶沸石やモルデナイトを思い浮かべる読者もいるかもしれません。私の場合は、東北地方のゼオライト鉱山とその処理工場を見学し、宿で引率教員（当時は教官）にしこたま怒られたのを思い出します。あまり学術的な連想ではありませんが、天然ゼオライトを思い浮かべたとの範疇に分類してください。本誌の読者にとっては、ゼオライトという物質が極めて広範囲の分野で活躍し、特に環境問題に直面している人類にとってその将来性が大きく期待されているキーマテリアルであることは周知の事実ではありますが、一般の社会では、身の回りで日常使っていてもゼオライトは知らないというところが本当のところではないでしょうか。

読者の皆様はご存知のことかもしれませんが、昨年の入試問題（化学）にA型ゼオライトを扱ったものがあることに気がつきました。合成方法の記述があり、骨格構造も添付されています。さらに設問では、粉石けん中での役割に関して問われていました。入試問題に取り上げられるということは、化学を学んだ高校生がゼオライトを知っているのは当然であるという認識が社会に根付いているのでしょうか。経緯は如何あれ、ゼオライトが注目されることは喜ばしいことです。入試対策のために、本会に問い合わせが殺到するとのうれしい悲鳴は期待できませんが、今後ゼオライトという物質名がネット検索される機会は確実に増大し、同時にゼオライトを専門に扱う本誌の影響力が少なからず大きくなったことに関しては疑いありません。そして、本誌の編集委員の一人として、極めて広範な研究分野に関連する専門家の多様性に対応できる魅力ある雑誌の発刊は勿論のこと、ゼオライトを正しく社会に発信しなくてはならない責務の重さを改めて認識しております。

(K. S.)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

## 委員長

馬場俊秀（東工大）

## Editor-in-Chief

Toshihide Baba (*Tokyo Institute of Technology, Yokohama*)

## 幹事

西 宏二（防衛大）

## Managing Editor

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

伊藤宏行（エヌ・イー ケムキャット）

Hiroyuki Itoh (*N. E. CHEMCAT Corp., Numazu*)

牛尾 賢（触媒化成工業）

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

近江靖則（広島大）

Yasunori Oumi (*Hiroshima University, Higashihiroshima*)

岡本真琴（九州国際大）

Makoto Okamoto (*Kyushu International University, Kitakyushu*)

岡本昌樹（東工大）

Masaki Okamoto (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

小倉 賢（東大生産研）

Masaru Ogura (*The University of Tokyo, Tokyo*)

清住嘉道（産総研）

Yoshimichi Kiyozumi (*AIST, Sendai*)

里川重夫（成蹊大）

Shigeo Satokawa (*Seikei University, Musashino*)

杉田啓介（住友化学）

Keisuke Sugita (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Niihama*)

杉山和正（東北大）

Kazumasa Sugiyama (*Tohoku University, Sendai*)

辻 勝行（昭和電工）

Katsuyuki Tsuji (*Showa Denko K. K., Tokyo*)

中野雅雄（東ソー）

Masao Nakano (*TOSOH Corp., Tokyo*)

松本明彦（豊橋技科大）

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

吉川正人（東レ）

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

涌井顕一（出光興産）

Kenichi Wakui (*Idemitsu Kosan Co., Ltd., Ichihara*)



## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol.24, No.2      平成19年6月10日発行

発 行    ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

Tel. 03-5821-7120    Fax. 03-5821-7439

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡はFax またはe-mailにてお願いいたします。)

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

印 刷    有限会社 オフィス・ソフィエル