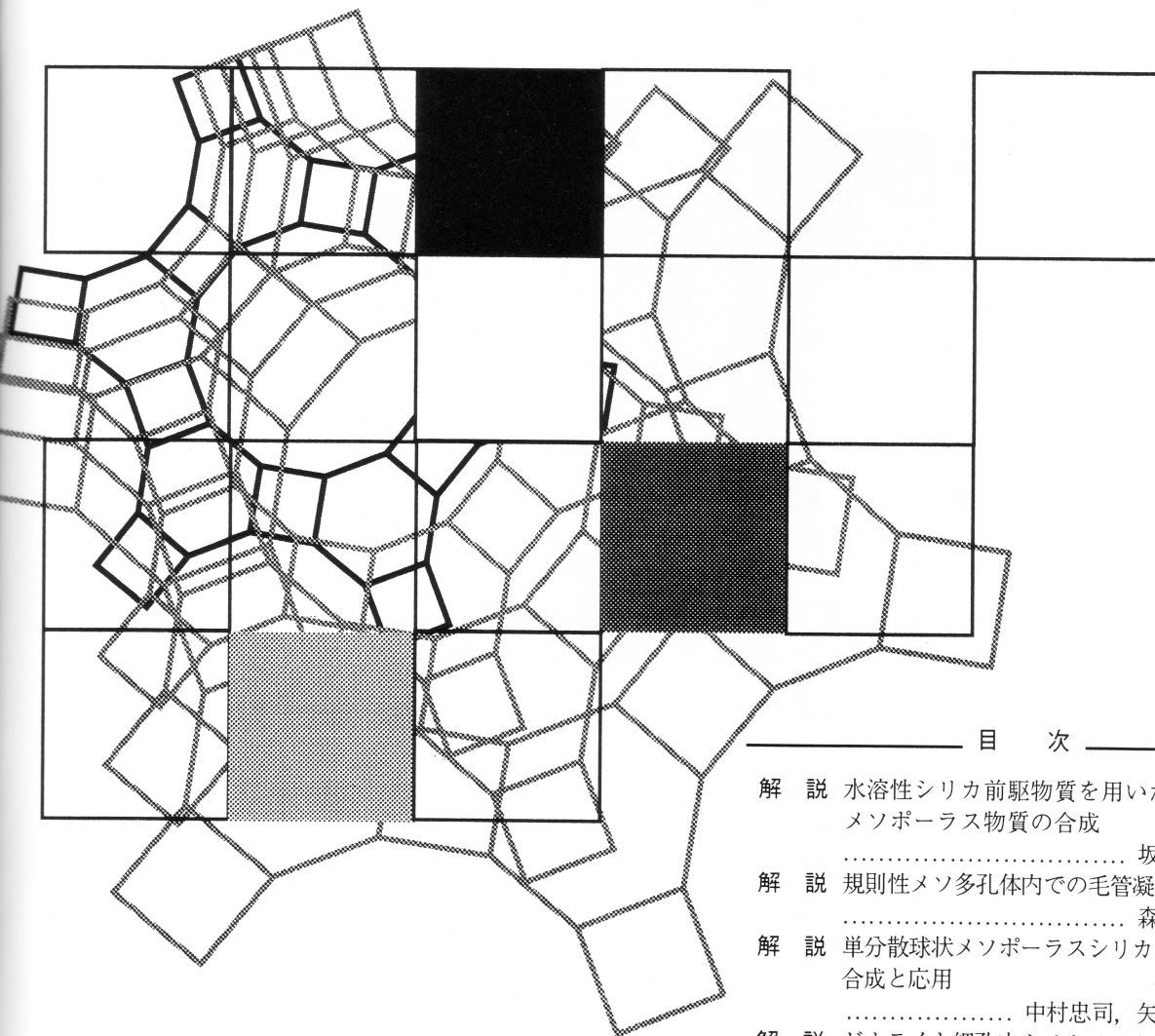


Vol.25
No.2
2008

ゼオライト

ZEORAITO (Zeolite)

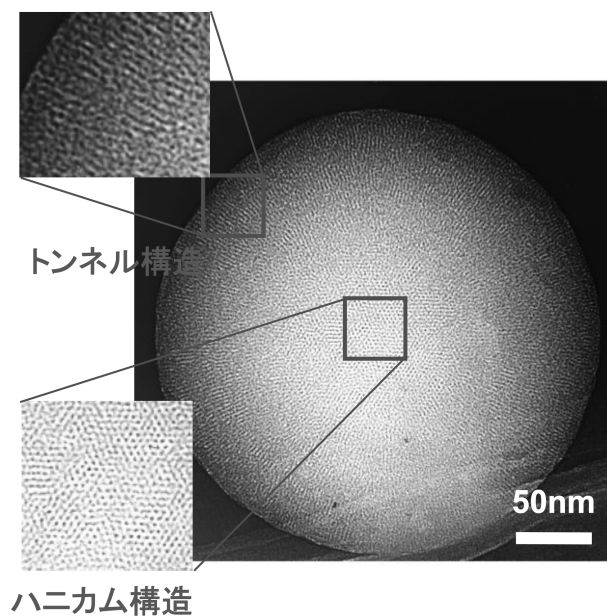


目 次

- 解 説 水溶性シリカ前駆物質を用いた
メソポーラス物質の合成
..... 坂本一民 ... 45
- 解 説 規則性メソ多孔体内での毛管凝縮
..... 森重國光 ... 51
- 解 説 単分散球状メソポーラスシリカの
合成と応用
..... 中村忠司, 矢野一久 ... 59
- 解 説 ゼオライト細孔内ナノクラスターの
調製, 構造, 触媒特性
.... 岡本康昭, 角野健史, 久保田岳志 ... 67
- 解 説 ゼオライトへのヨウ化銀クラスターの
高密度安定化とその配列・電子状態
..... 小平哲也 ... 75
- ゼオゼオ ゼオライトという不思議な物質との
40年にわたる付き合い
..... 堤和男 ... 83

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

お知らせ (86) 図書紹介 (90)
法人会員名簿 (91)



単分散球状メソポーラスシリカの透過型電子顕微鏡写真
ヘキサゴナル構造のメソ細孔が放射状に配列しており，中心部分にハニカム構造，
周辺部分にトンネル構造が観察される。

(提供：株式会社豊田中央研究所 会社紹介リーフレット)

《 解 説 》

水溶性シリカ前駆物質を用いたメソポーラス物質の合成

坂本一民

東京理科大学 理工学部工業化学科 客員教授

メソポーラス物質の構造制御は主に試行錯誤的実験の繰り返しで条件設定が行われており、生成したメソポーラス物質の構造解析から鑄型となる界面活性剤の自己組織体構造との関連付けがなされていた。本稿は水溶性シリカ前駆物質 (THEOS) を用いることによる、可溶化剤および加水分解触媒を必要とせず、ソフト系である界面活性剤自己組織体と同等の構造のメソポーラスシリカの合成法およびその構造解析結果について紹介した。ポリオキシエチレンコレステロールエーテルの生成する各種自己組織体の構造を解析し、THEOS の採用によってソフト系自己組織化構造が乱れることなくメソポーラスシリカに転写できることを確認した。また、本法の応用としてソフト系の自己組織体構造に対応する構造のメソポーラスシリカの設計と合成が期待され、従来試行錯誤的であったメソポーラスシリカ構造の生成機構解明および構造設計に有用であると考えられる。さらに可溶化剤や加水分解触媒なしで合成できることは、環境負荷の少ないプロセスの実現を示唆するもので実用的にも意義のあることと考えられる。

1. はじめに

多孔体 (ポーラス素材) はその径によって 2 nm 以下をマイクロポーラス物質、2 ~ 50 nm をメソポーラス物質、50 nm 以上のものをマクロポーラス物質に分類される。本稿でとりあげるメソポーラス物質は界面活性剤の自己組織体構造を転写する事によって生成する 2 ~ 50 nm の均一な細孔径を持つ無機物質である。このような物質の報告は 1971 年の特許が初出と推定されるが出願者にはその認識はなかった¹⁾。従って、構造とそれに由来する機能を認知した界面活性剤の自己組織体構造由来のメソポーラス構造体に関する最初の報告は早稲田大学の柳沢、黒田らによるものである²⁾。黒田らはカネマイトとアルキルトリメチルアンモニウム塩からなる層間化合物が X 線回折による約 3 nm ほどの長周期規則構造とあわせて Si-NMR によってシリカが層間で 3 次元的に結合した構造を持つ事を認め、この複合体を焼成し界面活性剤を除去しても構造が保

持される事ことから、メソポーラス構造の生成を確認しこの物質を KSW-1 (Kenemite Sheet at Waseda) と命名した。この発見は界面活性剤の自己組織化と層状シリカの自己縮合性を巧みに活用してメソポーラス構造を構築したもので、その後稲垣らによる反応条件の改良でより均一で規則的なヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカの構築に発展し、これを FSM (Folded Sheet Mesoporous material) と命名した³⁾。

ほぼ時を同じくして Mobil の Kresge らのグループにより現在主流となっている界面活性剤とアルコキシシランを用いるメソポーラスシリカ (MCM: Mobil Composition of Matter) の生成法が特許出願された^{4,5)}。いずれの場合も偶然から幸運を得たセレンディピティーの好例といえ、ゼオライトを代表とするマイクロポーラス材料の研究開発が成熟し、より大きなサイズの分子を対象とした吸着および触媒用のメソポーラスな均一細孔径の材料開発が求められていた時代背景も大きく影響しているものと想定される。

このような界面活性剤の自己組織構造を鑄型とするメソポーラス物質の研究は、触媒や無機分野を中心にその後目覚ましく発展し種々のメソ構造体を提供してきたが、それらは試行錯誤的な経験の下に作成されたものでその生成機構については出来上がったメソ体の構

受理日: 2007 年 7 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 客員教授

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

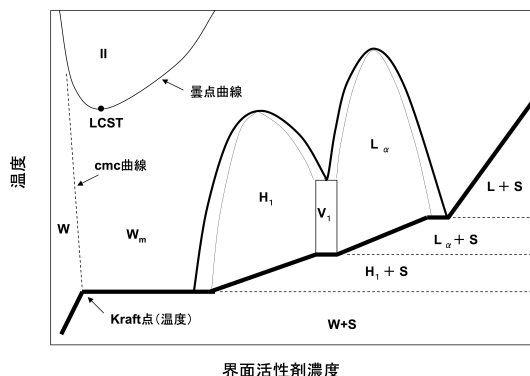


図1 界面活性剤・水2成分系の模式的相平衡図

W: 単分散溶液, W_m: ミセル溶液, H₁: ヘキサゴナル相, V₁: 連続キュービック相, L_α: ラメラ相, S: 水和固体相, II: 2相共存領域, LCST: 臨界溶解点

造解析からの議論が主であった。したがって、一般に狙った界面活性剤の自己組織体構造をシリカ縮合構造に転写することは困難であった。そこで筆者らは、ソフトマターである界面活性剤水溶液の相図の理解と活用からメソポーラス材料の構造設計と制御について検討を進める目的で、水溶性シリカ前駆体を導入したメソポーラスシリカの生成を試みている。本稿はその手掛かりとなる最近の検討結果について紹介する。

2. テンプレート法の原理

界面活性剤は水溶液中で濃度に応じて図1に示するような自己組織体を形成する。界面活性剤の典型的2成分系相図においては界面活性剤の濃度上昇により、低濃度の単分散溶液(W)から臨界ミセル濃度でのミセル溶液(W_m)生成を経てヘキサゴナル(H₁)、連続キュービック(V₁)ついでラメラ(L_α)液晶相が現れ、それぞれ温度上昇により徐々に融解して2相領域を経て液相であるミセル溶液に変わるが、液晶の頂点では2相が現れず単一物質のように決まった温度で液相に転移する。

自己組織体の規則構造は系が存在する空間に占める自己組織体と分子分散溶液の割合および自己組織体を構成する両親媒性物質の分子構造によって決まり、与えられた条件の中で面積が最小になる幾何学的構造をとる。ここに、臨界充填パラメーター(CPP)が界面活性剤の分子構造と自己組織体の集合構造に関連づける最も有用な指針となる。CPPはミセルおよび液晶などの自己組織体中での疎水基の占有容積V_L、自己

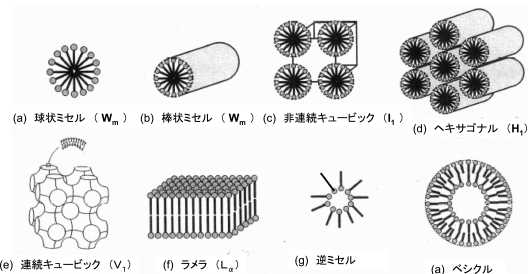


図2 水溶液中で形成される界面活性剤分子集合体の模式図⁷⁾

組織体中の疎水基の長さ l 、および疎水基と親水基との界面における有効断面積 a_s から式(1)で求められる⁶⁾。

$$CPP = V_L / (la_s) \quad (1)$$

CPPは自己組織体の曲率をあらわすパラメーターであり、 $CPP > 1$ は水側に凸、 $CPP < 1$ は凹であることを示す。ミセル溶液(W_m)では通常まず球状ミセル(CPPは0~1/3)が形成される。その後、界面活性剤濃度の増加に応じてCPPが低下し(1/3~1/2)棒状やひも状に成長し、この会合数増大とミセル構造変化はおもに粘度増加として認められる。さらに界面活性剤濃度が増加するとバルク水相の減少により自己組織体であるミセルが分散した状態から、自己組織体が水相を取り込んだりオトロピック液晶を生成する。この際CPPの変化に応じて典型的には図2のように非連続キュービック(I₁)、ヘキサゴナル(H₁)、連続キュービック(V₁)、ラメラ(L_α)を経て、親水基が内部を向く逆構造の連続キュービック(V₂)、ヘキサゴナル(H₂)、非連続キュービック(H₂)と変化する⁷⁾。

これら自己組織体の水溶液中でアルコキシシラン構造を持つTetra(hydroxyethyl or hydroxymethyl) orthosilicate [TEOS; Si(OCH₂CH₃)₄, またはTMOS; Si(OCH₃)₄]などのシリカモノマーが加水分解されてケイ酸となった後に縮合する事によって構造の転写が起こる。すなわち、無機モノマーが有機構造体の表面で縮合して無機高分子化すると考えられている。反応のメカニズムとして、存在する液晶構造をそのまま転写する機構や、シリカモノマーの縮合にあわせて自己組織化が起こりつつ転写が起こるとする考えも提唱されている⁸⁾。(図3)しかしながら前駆体であるTEOSやTMOSは水に不溶のため界面活性剤水溶液に添加しても一部は可溶化ないし乳化されるが過剰のモノマ

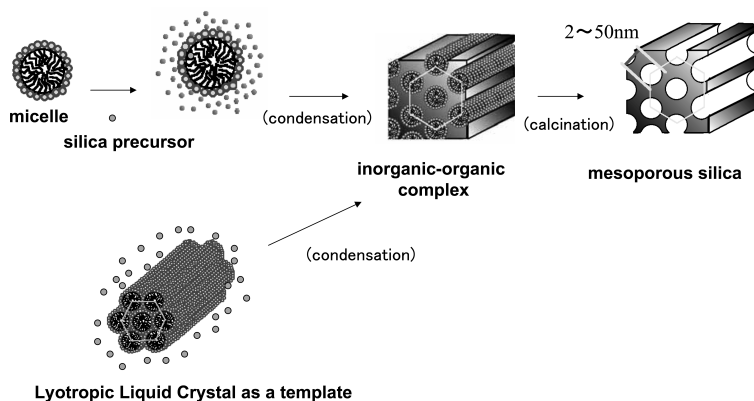


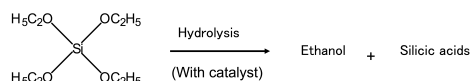
図3 界面活性剤水溶液からのメソポーラスシリカの生成模式図

一は油層として分離してしまう。このため反応系の均一化と反応促進のためにエタノールなど水と相互溶解性のある極性溶媒を可溶化剤として用いる。さらに、実際にテンプレート法に用いられる系は加水分解触媒としての酸、アルカリ、各種電解質などを含む複雑混合系であり、自己組織体を形成しない臨界ミセル濃度 (cmc) 以下の低濃度の界面活性剤水溶液 (W) からのメソポーラスシリカ生成もしばしば行われている。しかもシリカモノマーの縮合により系の組成が変化し、特に疎水性であるアルコキシシランでは、加水分解によって親水性シリカが生成する一方、界面活性剤の自己組織体構造を壊す傾向のあるエタノールやメタノールを副生する等、極めて複雑で動的な状態変化であるため反応の実態は不明の点が多い。

3. 水溶性シリカ前駆物質

そこで我々は水溶性で、中性条件下でも無触媒で加水分解されるアルコキシシランである Tetra(hydroxyethyl)orthosilicate {以下THEOSと略す; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ } を前駆体とする界面活性剤自己組織体構造を転写したメソポーラスシリカの調製を試みた。THEOSはTEOSとエチレングリコールのエステル交換反応で簡単に合成でき、Hoffmannらによって初めてゾルゲル法によるシリカの生成に用いられた物質で、上記のような特性から均一ゾル水溶液中で速やかにシリカモノマーとエチレングリコールに加水分解される⁹⁾ (図4)。図5に示すようにTHEOSは固有のIR吸収帯 (964 cm^{-1}) によって、その加水分解生成物と区別ができる。THEOS 50%水溶液は室温6分程で容易に加水分解しケイ酸水溶

Tetraethylorthosilicate (TEOS): Insoluble in water



Tetra(hydroxyethyl)orthosilicate (THEOS): Water soluble

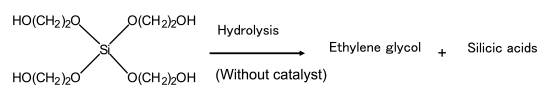


図4 シリカ前駆体の加水分解

液となり (図6)、その後縮合によるゲル化が進行する。この反応で副生するエチレングリコールはエタノールやメタノールと異なり図1の界面活性剤水溶液の相図への影響が少ないので、目的とする既知の自己組織化構造に対応するメソポーラスシリカの生成が期待される。

そこで、水との2成分系において図1から期待される種々の界面活性剤自己組織体構造を持つ界面活性剤としてコレステロール骨格を疎水基とする非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレン (EO_{10}) コレステリルエーテル (ChEO_{10}) を選びこれを鋳型とするメソポーラスシリカの構造を検討した。図7に水/ ChEO_{10} 系の相図を示した。水/ ChEO_{10} 5%ミセル水溶液にTHEOSを加えると無触媒でrectangular構造をテンプレートにしたシリカが得られた。一方、TEOSを用いた系ではTEOSは油層として上層に分離するため加水分解が進行せず、規則構造を持つメソポーラスシリカはできなかった。水/ ChEO_{10} /THEOS (95/5/5 wt) で生成したメソポーラスシリカは図8のSEMお

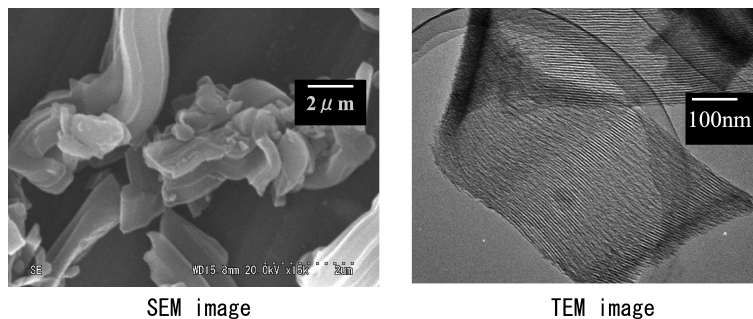


図8 水/ChEO₁₀/THEOS (95/5/5 wt) で生成したメソポーラスシリカのSEMおよびTEM像

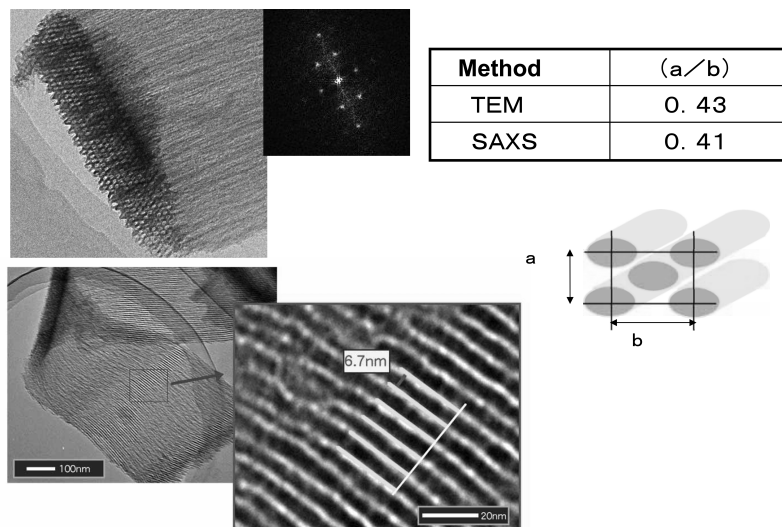


図9 水/ChEO₁₀/THEOS (95/5/5 wt) メソポーラスシリカの構造解析結果の比較 (TEMおよびSAXSの比較によるRectangular構造の確認)

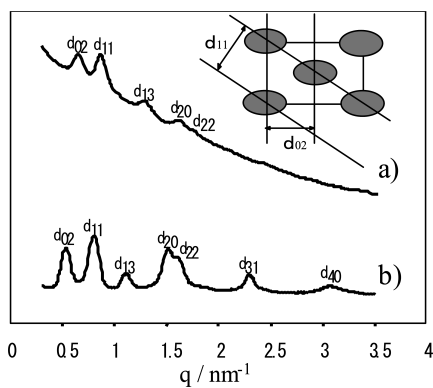


図10 SAXS パターンの比較。(a) 水/ChEO₁₀/THEOS (95/5/5 wt) メソポーラスシリカ, (b) 水/ChEO₁₀液晶

界面活性剤水溶液の構造に影響をおよぼす可溶化剤や触媒を用いることなく、ソフト系の自己組織体構造に対応するメソポーラスシリカを生成することから、従来試行錯誤的であったメソポーラスシリカの生成機構解明および構造設計に有用であると考えられる。さらに可溶化剤や触媒なしで合成できることは、環境負荷の少ないプロセスの実現を示唆するもので実用的にも意義のあることと言えよう。

謝 辞

先に辰巳教授、車教授、寺崎教授らと共同で合成と構造解析に成功した光学活性なアミノ酸系界面活性剤を鋳型としたCSDA法によるキラルなメソポーラスシリカについて報告した。本研究は、その成因であ

るソフト系自己組織体構造の微細解析に苦慮していた当時、たまたまHoffmann教授に紹介された水溶性シリカ前駆体のゾル／ゲル転移と溶媒抽出で得たアエロジルに触発されて、ソフトとハードを直接関連付ける可能性への挑戦として着手したものである。研究は資生堂リサーチセンターの高橋 俊氏、渡辺 啓氏、永禮 由布子氏および横浜国立大学の荒巻賢治准教授、一海 康成氏、Dr. Carlos Rodriguez-Abreu氏と共同で推進した。本稿の内容は以上の方々に負うものでありここに心より深謝申し上げます。

文 献

- 1) V. Chiola, J. E. Ritsko, and C. D. Vanderpol, US Patent No. 3556725 (1971).
- 2) T. Shimizu, T. Yanagisawa, K. Kuroda, and C. Kato, Abstract No.IXII D42(I-761), *Ann. Meeting of the Chemical Society Japan* (1988); K. Kuroda, T. Yanagisawa, T. Shimizu, and C. Kato, *Abstract of 9th Int. Clay Conf. Strasbourg*, 222 (1989); T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990); K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **148**, 73 (2004).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993); S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Okada, and K. Kuroda, Japanese Patent No.H4-238810 (1991); S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Okada, and K. Kuroda, US Patent No.5508081 (1996); S. Inagaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **109**, 73 (2004).
- 4) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, and J. C. Vartuli, US Patent No.5098684 (1992); C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, and J. C. Vartuli, US Patent No.510264(1992); C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 5) C. T. Kresge, J. C. Vartuli, W. J. Roth, and M. E. Leonowicz, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **148**, 53 (2004).
- 6) J. N. Israelachvili and D. J. Mitchell, *J. Chem. Soc., FaradayTrans.*, **172**, 1525 (1976); J. N. Israelachvili and D. J. Mitchell, *Biochem. Biophys. Acta*, **470**, 185 (1977).
- 7) 井上 亨, 「界面と界面活性剤－基礎から応用まで」, 日本油化学会編, 94 (2005).
- 8) O. Terasaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **148**, preface v (2004); F. Schüth, *ibid*, **148**, 1 (2004).
- 9) K. Sattler and H. Hoffmann, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **112**, 40 (1999).

Synthesis of Mesoporous Material with Water Soluble Precursor

Kazutami Sakamoto, Ph.D.

Adjunct Professor, Dept. of Pure and Applied Chemistry,
Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

Structurally controlled mesoporous silica has been mainly synthesized by trial-and-error experiments, and the relationship between a self assembly of surfactant and the structure was considered based on the synthesis results. In this review, we introduce utilization of ingredients such as water-soluble silica precursor, tetrahydroxyethyl orthosilicate (THEOS), and the synthesis procedure of mesoporous silica. Characterization of mesoporous silica, which is structurally identical to the surfactant self-assembly, was also mentioned. We have confirmed that lyotropic liquid crystal (LLC) of nonionic surfactant bearing cholesterol moiety (ChEO₁₀) was copied to the mesoporous silica.

This novel silica precursor (THEOS) in conjunction with ChEO₁₀ is expected as a soft matter self-assembly applicable to designing and synthesising of mesoporous silica. The application of the system also provides a way to investigate the formation mechanism and structural control of mesoporous silica. Furthermore this synthesis process is environmentally friendly one since it requires neither solubilizer nor hydrolysis catalyst in the process.

Keywords: mesoporous silica, water soluble silica monomer, characterization of mesopore, imprinting of soft self-assembly

《 解 説 》

規則性メソ多孔体内での毛管凝縮

森重國光

岡山理科大学理学部化学科

シリンダー状、連結球状および連結シリンダー状細孔を有する規則性メソ多孔体内での気体の毛管凝縮メカニズムに関する最近の実験的進展状況を、著者たちの研究を中心に解説する。形状の明確な細孔内の毛管凝縮に基づく吸着ヒステリシスを広い温度領域にわたって測定することにより、吸着ヒステリシスの性質を明らかにすることができた。これらの結果に基づいて、気体吸着法から細孔径分布を求める際の注意点を述べる。

1. はじめに

気体の物理吸着等温線を測定する目的は、二つに大別することができる。第一に、目的とする吸着剤－気体の組み合わせにおける吸着剤の吸着能力や吸着状態などの情報を得ることである。第二に、吸着等温線から表面積や細孔径分布など吸着剤の評価を行うことが挙げられる。気体の物理吸着等温線はBDDTの分類によりI～V型の5種類に分類される。この分類に、グラファイトの基底面のような均一な表面をもつ吸着剤に対して見られる階段状の吸着等温線を加え、VI型とすることが一般的である²⁾。これらの吸着等温線を解析することにより、微粒子の表面や多孔性材料の細孔構造に関していろいろな情報を得ることができる。メソ孔（細孔径：2～50 nm）を有する微粒子ではIVまたはV型の等温線を与え、気体の毛管凝縮による顕著なヒステリシス（吸着ヒステリシス）を生じる場合が多い。吸着ヒステリシスとは、圧力を増しながら測定した吸着等温線が、圧力を低下させながら測定した吸着等温線より、特定の圧力領域で高圧側にずれる現象を指す。吸着ヒステリシスの機構を解明することは、界面科学分野における長年の課題であり、また吸着等温線測定からより正確な細孔径分布を得る上でも重要である。ところが、通常使われる多孔体は非

常に複雑な細孔構造を有するため、細孔の形状や大きさと吸着ヒステリシスとの明確な関係を構築することができない。

この十数年ほどの間に、界面活性剤を利用した規則性メソ多孔体の合成が盛んに行われるようになった。この多孔体は細孔構造に規則性を有しており、しかも細孔の形状をシリンダー状、連結シリンダー状、連結球状と変化させ、大きさも細かく制御できる。したがって、気体の毛管凝縮を研究するためのモデル吸着剤として最適な材料である。本解説では、規則性メソ多孔体の合成研究の進展に合わせて進めてきた、われわれの研究室における気体の毛管凝縮に関する一連の研究を紹介する。特に、吸着ヒステリシスの機構についてどこまで分かっているか、また、吸着等温線から細孔構造がどこまで分かるかに重点をおいて紹介する。

2. 実験

規則性メソ多孔体シリカは各種文献に基づき合成した。吸着等温線の温度依存性は、自作の半自動低温高圧吸着装置により測定した。

3. 結果と考察

3.1 シリンダー状細孔

MCM-41³⁾およびSBA-15⁴⁾はシリンダー状細孔が2次元六方配列した細孔構造を有する。界面活性剤の種類や合成条件を変化させることで、細孔直径を2～10 nmの範囲で制御できる。理論およびシミュレーションにより最も盛んに研究されている細孔形状のひとつである。

受理日：2008年3月5日

〒700-0005 岡山市理大町1-1

岡山理科大学理学部化学科

e-mail: morishi@chem.ous.ac.jp

3.1.1 毛管凝縮は必ずヒステリシスを伴うのか？

液体窒素温度 (77 K) において多孔体の窒素吸着等温線を測定すると、細孔径が減少するとともに、毛管凝縮による吸着ステップの位置が低圧力側に移動する。そして、細孔径の比較的小さな試料で吸着ヒステリシスが消失する。メソ孔内での気体の毛管凝縮は必ずヒステリシスを伴うと考えられてきたので、一時この現象は問題になった。現在では、以下に示すように、細孔径とヒステリシス現象との関係が確立されており、現象論的には解決されている。図1は、窒素のバルク相の3重点 (63 K) から臨界温度 (126 K) の間の非常に広い温度領域で測定した、細孔直径4.4 nmのMCM-41の吸着等温線を示す⁵⁾。吸着等温線は約2 K間隔で測定したが、見やすくするため、図1ではその半分以上を省いてある。図1に示すように、低温側で明瞭なヒステリシスが現れ、吸着温度の上昇とともにヒステリシスが狭くなり、やがて79 Kで消失した。この温度をヒステリシス臨界温度 (T_{ch}) と呼ぶ。さらに、温度が上昇すると、吸着ステップの高さが小さくなり、最終的におよそ104 Kでステップの傾きが緩やかになっていった。毛管凝縮は、細孔内の吸着相の密度が希薄な状態 (気体) から凝縮状態 (液体) への相転移 (1次相転移) であるから、明らかに高温側で気液相転移が消失していることがわかる。細孔内においては臨界温度が低下するという理論的予想がなされており⁶⁾、細孔径4.4 nmのMCM-41の場合、細孔内の臨界温度 (細孔臨界温度, T_{cp}) はおよそ104 Kと推定できる。 T_{cp} 以上の温度においては、気体の毛管凝縮は起きず、細孔内への吸着は圧力の増大とともに順次進行するようになる (細孔充填機構)。すなわち、吸着温度 (T) の上昇とともに、ヒステリシスを伴う毛管凝縮 ($T < T_{ch}$)、ヒステリシスを伴わない毛管凝縮 ($T_{ch} < T < T_{cp}$)、そして細孔充填 ($T_{cp} < T$) による吸着が、順次細孔内で起きるようになる。細孔径の異なる他の試料についても同様な測定を行うことにより、吸着機構の細孔サイズ・温度依存性を解明できた^{5,7,8)}。液体窒素の沸点 (77 K) での測定を想定すると、細孔直径がおよそ2 nm以下のマイクロ孔に対しては、細孔充填機構で吸着が進行し、吸着ステップがゆるやかである。細孔直径が2~4 nmのメソ孔では、ヒステリシスを伴わない毛管凝縮が起こり、細孔直径4 nm以上のメソ孔内でヒステリシスを伴う毛管凝縮が生じる。一定の吸着温度で次第に細孔径を小さくし

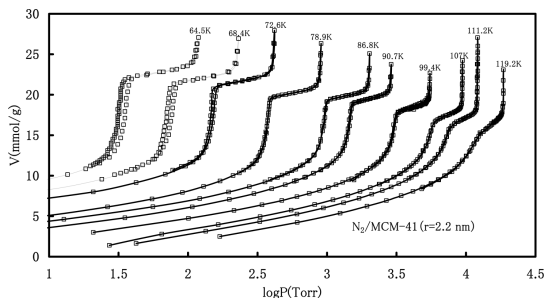


図1 MCM-41上の窒素吸着等温線

ていった時に、吸着ヒステリシスが現れなくなる限界の細孔径をヒステリシス臨界直径と呼ぶことがある。吸着温度の上昇は吸着ヒステリシスの消失を引き起こすので、細孔径の減少と同じ効果を吸着ヒステリシスに与える。つまり、吸着温度の上昇に伴い、ヒステリシス臨界直径は増大する。シリンダー状細孔内におけるヒステリシス臨界直径やヒステリシス臨界温度を説明しようとする試みが数多くなされているが、まだ十分に満足できるものはない⁹⁻¹¹⁾。

3.1.2 細孔径分布の解析に使うのは吸着あるいは脱離枝のいずれがよいか？

77 Kで測定した窒素吸着等温線を用いて多孔体の細孔径分布を見積もることがよく行われる。そのとき、毛管凝縮による吸着枝を用いるか、毛管蒸発による脱離枝を用いるかが問題になる。

毛管凝縮圧は細孔内の気液メニスカスの曲率と関連して、次のケルビン式によって説明されることが多い。

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{V_m \gamma}{RT} \frac{1}{r_m}$$

ここで、 V_m と γ は、それぞれ吸着質の液体状態のモル体積と表面張力、 r_m は液面の平均曲率半径を示す。 R は気体定数である。この式は、液体の示す飽和蒸気圧が液面の平均曲率 $1/r_m$ に依存すると考えて提出されたものである。半径 r の毛細管中に液体があり、その液体が管壁を完全に濡らす時、液面は半球状のメニスカスを形成する (図2)。この場合、メニスカスの平均曲率は $1/r$ となる。一方、毛細管壁上に円筒状に多分子層吸着膜が形成される時、そのメニスカスの平均曲率は $1/(2r)$ となる。シリンダー状細孔内での毛管凝縮は細孔壁上の多分子層吸着膜のシリンダー状メニスカ

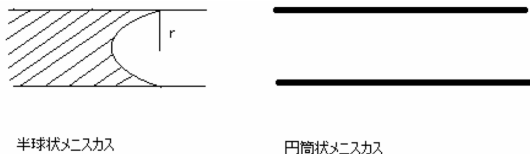


図2 Cohan によって考えられたシリンドー状細孔内の2種類の液面メニスカス

スを経由して生じ、一方毛管蒸発は細孔両端に形成される半球状メニスカスから生じる。つまり、毛管凝縮と毛管蒸発の過程でメニスカスの平均曲率が異なるため、対応する蒸気圧も異なり、吸着ヒステリシスが生じる。この考えを最初に提唱したのはCohan¹²⁾であり、最新の理論およびシミュレーションにおいても基本的にこの考えが採用されている。細孔両端の半球状メニスカスは平衡状態において形成されるため、毛管蒸発は細孔内の気液相転移が示す平衡圧力（平衡相転移圧）で起こる。一方、毛管凝縮は準安定な多分子層吸着膜から起こるため、その圧力は平衡相転移圧より高くなると予想される。

ところが、実際に測定を行ったところ、そのようにならなかった。図3は、いろいろな細孔径のシリンドー状細孔を有するMCM-41とSBA-15に対して、窒素の毛管凝縮圧と蒸発圧の温度依存性を調べた結果である¹³⁾。この図の縦軸の $T \ln(P/P_0)$ は、毛管凝縮および毛管蒸発が生じるときの相対圧 (P/P_0) を、温度単位で表した化学ポテンシャルの形に変換したものである。この値に気体定数をかければ、通常のエネルギー単位で表した化学ポテンシャルになる。平坦な表面をもつ通常の液体の化学ポテンシャルを基準にして測定した値であるので、細孔内の液体が細孔外の液体の状態に近づく、 $T \ln(P/P_0)$ は0に近づく。 T_{ch} 以上で測定された等温線はヒステリシスが存在せず可逆的であるので、その凝縮圧は平衡状態の量である。ヒステリシスが現れる温度領域での気液平衡圧力は、より高温側で測定した可逆的な吸着等温線が示す平衡圧力の温度変化を、低温のヒステリシス温度領域に外挿することによって得られるはずである。細孔径の比較的小さな2種類の試料 ($R=2.2$ nm, 3.0 nm) の場合、より高温側で測定された細孔内の気液平衡圧の温度変化は、ヒステリシス領域における毛管凝縮圧の温度変化とはほぼ一致しており、その一方で、ヒステリシス領域の毛管蒸発圧の温度変化とは一致しなかった。したがって、

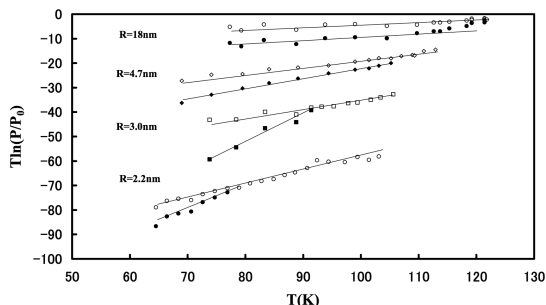


図3 細孔直径 (R) が異なるシリンドー状細孔内における窒素の毛管凝縮圧 (白抜き記号) と毛管蒸発圧 (塗りつぶし記号) の温度依存性

この結果は上述のCohanの考えと合わない。我々の実験データは、脱離側での平衡相転移圧からのずれが吸着側に比べて大きいことを示す。著者は、規則性メソ多孔体シリカのシリンドー状細孔が実際には完全なシリンドー状ではなく、細孔軸に沿って細孔径が変化するため、このような結果が得られたものと考えている。細孔の狭くなった場所は、インクボトル型細孔で見られるものと同じ効果を毛管凝縮現象に与える。後ほど連結球状細孔のところで述べるように、毛管蒸発圧は細孔の狭くなった部分に大きく影響される。したがって、吸着等温線から細孔径を求める際は、毛管凝縮による吸着側の圧力から、平衡凝縮圧—細孔径の関係曲線を使って細孔径を求めるのが無難である。

3.1.3 細孔径分布曲線はどこまで信頼できるのか？

77 Kでの窒素の吸着等温線から細孔径分布曲線を求める際は、細孔形状をシリンドー状と仮定して、それに対して報告されている細孔径と毛管凝縮・蒸発圧との関係を使って解析を行うのが普通である。理論的に得られた数多くの関係曲線が報告されているが、規則性メソ多孔体が開発されるまでは、その正確さを実験的に評価する手段がなかった。メソ孔の大きさを気体吸着法とは独立して正確に決めることができなかったからである。しかし、規則性メソ多孔体の開発によって、理論の妥当性を実験で検証できるようになった。

規則性メソ多孔体の粉末X線回折パターンは、細孔構造の規則性を反映して、数本の回折ピークを示す。Krukらは回折ピーク位置の情報を利用して、MCM-41シリカのシリンドー状細孔の大きさを求め、細孔径—凝縮圧の関係式を得た¹⁴⁾。我々はさらに、回折ピーク強度の情報も取り入れて、MCM-41より大き

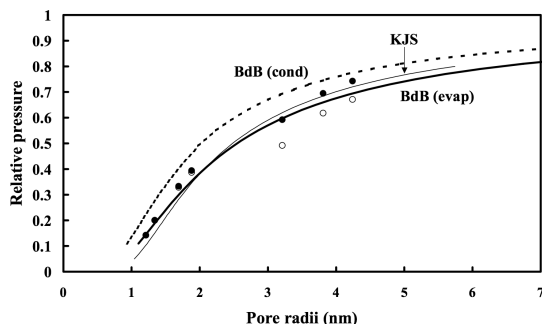


図4 X線回折により決められた細孔径と77 Kにおける窒素の毛管凝縮圧 (●) および毛管蒸発圧 (○) の関係とKJSの半経験的關係式、BdBの理論的關係曲線との比較

な細孔径のSBA-15も含めた規則性シリカの細孔径を決定して、関係曲線を得ることができた¹⁵⁾。SBA-15の場合、細孔壁にマイクロ孔が存在するため、Krukらの方法によっては細孔径を決めることができない。図4は、実験的に決められた細孔径と毛管凝縮・蒸発圧の関係をKrukらの半経験的な関係式 (KJS)¹⁴⁾およびBroekhoffとde Boerの理論的な関係式 (BdB)^{16,17)}と比較したものである。BdB (cond) は吸着に際して準安定な多分子層吸着膜が不安定になる圧力に、BdB (evap) は平衡相転移圧に対応する。BdBの理論では、Cohanモデルに従い、毛管蒸発が平衡状態で生じると考えているためである。理論曲線が正しければ、実験的に決められた可逆的な毛管凝縮圧と細孔径の関係 (○と●が一致するプロット) はBdB (evap) 曲線上に乗り、ヒステリシス領域では、毛管凝縮圧はBdB (evap) とBdB (cond) 曲線の間に位置するはずである。そして、毛管蒸発圧はBdB (evap) 曲線より低い圧力側になる。図4より、BdBの理論的關係はかなり良く実験データと一致することが分かる。これに反して、細孔径分布解析によく使われるBarrett-Joyner-Halenda¹⁸⁾やCranton-Inkley¹⁹⁾およびDollimore-Heal²⁰⁾の關係曲線は規則性メソ多孔体で求めたものに合わず、細孔径は実際よりも小さく評価されていることが分かった。ただし、通常の多孔体の細孔形状は必ずしもシリンドラ状ではないので、細孔径の値がもつ意味は曖昧である。KJSの關係式は毛管凝縮のみを取り扱っている。我々の発表直後に、JaroniecとSolovyovが同じ手法によって、細孔径-毛管凝縮圧曲線を報告してい

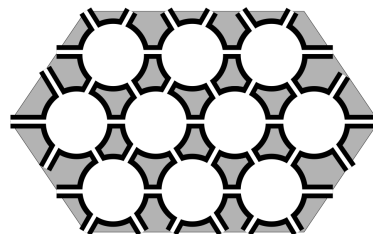


図5 ケージ状細孔のモデル

る²¹⁾。

3.2 連結球状細孔

SBA-16⁴⁾、KIT-5²²⁾、SBA-12²³⁾、SBA-1²⁴⁾などのケージ状細孔を有する規則性メソ多孔体は、ほぼ球状の空洞が狭いネック部を通して3次的に連結した規則性細孔構造をとる (図5)。この構造は、吸着ヒステリシスを説明するために古くから用いられているインクボトル型細孔に相当する。毛管凝縮は内部の大きな空洞で生じ、一方、大きな空洞内に毛管凝縮した液体の蒸発は、途中の狭い通路 (ネック部) 内の液体が蒸発するまで起きない (図6)。これは細孔閉塞効果と呼ばれ、さまざまな大きさのネック部が粒子内でランダムに分布している場合、この毛管蒸発現象はボンド過程のパーコレーション (浸透) の問題として取り扱うことができる。大きな球状空洞内の液体は、圧力を少し下げただけで準安定な状態になり、蒸発しようとする。しかし、その液体と外部の気体をつなぐネック部の液体が蒸発しないため、空洞内の液体も塞がれた状態で蒸発できない。ネック部の液体が圧力のさらなる低下によって脱離すると、閉じ込められていた空洞内の液体も同時に蒸発する。このような蒸発現象が、外部の気体と接する表面近くの細孔から次第に内部の細孔へと伝播していく。この様子は、蒸発の進行に伴って、外部の気体が多孔体の表面から次第に内部の細孔内へと浸透していく過程ととらえることができる。多孔性ガラスなどの不規則性のメソ多孔体内からの毛管蒸発をパーコレーションによって説明しようとする数多くの研究がこれまでに報告されている^{25,26)}。

3.2.1 キャビテーションによる脱離とは？

最近、単一のインクボトル型細孔内での毛管凝縮・蒸発過程をシミュレーションによって調べた研究が出されるようになった^{27,28)}。それによると、毛管蒸発が細孔閉塞効果ではなく、キャビテーションによっ

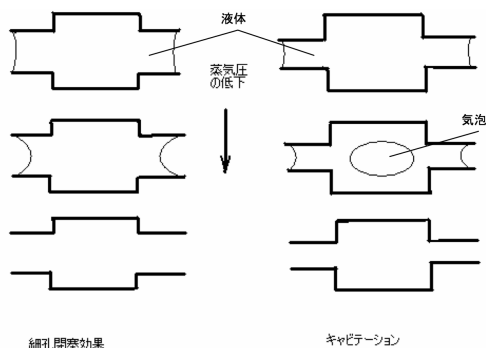


図6 インクボトル型細孔内の液体の蒸発に際して生じる2種類の脱離機構の概念図

て進行する場合があることが分かってきた。図6は、インクボトル型細孔内で起きるとされる2種類の毛管蒸発機構を説明するための概念図である。ネック部の大きさがある臨界値以下になると、内部の大きな空洞内の液体は、ネック部の液体が残っている状態で脱離する。つまり、脱離側で圧力が低下すると、ケルビン式に従ってネック部を塞ぐ液体の液面の平均曲率が急速に増大して、細孔内の液体に引張り力（負圧）が働くようになる。引張り力の大きさは容易に数百気圧にも達する。その結果、空洞内の液体が機械的に崩壊する。すなわち、大きな空洞内の液体は均質核生成による沸騰を起すようになるが、ネック部の液体は細孔壁の強い引力の働きで沸騰しない。空洞内で気化した気体分子は拡散によりネック部に移動して、ネック部から蒸発する分子の補給をする。これが、キャビテーションと呼ばれる蒸発現象である。液体窒素温度下で細孔内に凝縮した窒素がキャビテーションにより蒸発するためには、ネック部の大きさが約4 nm以下であることが必要だとされている。

SBA-16は、直径9.2 nmの球状細孔が直径2.3 nmの狭い通路を通して、体心立方配列した細孔構造を有することが電子顕微鏡の詳細な観察から示されている²⁹⁾。ネック部の大きさから、球状細孔内の液体窒素はキャビテーションを経由して蒸発することが期待できる。図7は、SBA-16に対する窒素の吸着等温線を示す³⁰⁾。低温側で非常に大きなヒステリシスが観察された。このヒステリシスの形はIUPACの分類³¹⁾のH2型であり、シリンダー状細孔に対して見られるH1型とは吸着枝の形が異なる。温度上昇に伴って、ヒステリシスは急速に縮小して、最終的に消失した。

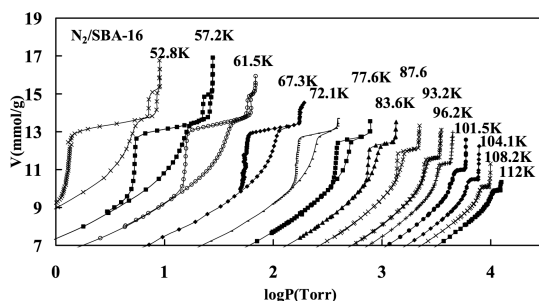


図7 SBA-16上の窒素吸着等温線

酸素、アルゴン、二酸化炭素に対しても同様な吸着ヒステリシスが観察された³²⁾。これら各気体の毛管凝縮・蒸発圧を相対圧 (P/P_0) で表し、温度を換算温度に変換してプロットすると、毛管凝縮圧と毛管蒸発圧の温度依存性は、ともに気体の種類によらず、ほぼ一本の曲線になった。毛管蒸発がキャビテーションにより起こり、毛管凝縮が逆の過程で起きるとして、現象論的モデルにしたがって準安定な状態から安定状態へのエネルギー障壁を系のグランドポテンシャル変化によって求め、そのエネルギー障壁と核生成速度を結びつける均質核生成理論によって毛管凝縮圧と毛管蒸発圧を計算した。その結果、実測値が理論値によってよく再現できることが分かった。したがって、吸着ヒステリシスが生じる原因は、凝縮した液体内部での蒸気のナノ気泡の形成（毛管蒸発）および消滅（毛管凝縮）に対してエネルギー障壁が存在することにあると結論できる。ヒステリシスが消失する温度、すなわちヒステリシス臨界温度 (T_{ch}) において、球状細孔内で気体と液体間の相転移はまだ生じている。準安定状態と安定状態間のエネルギー障壁が熱エネルギーと比べて小さくなったため、毛管凝縮が可逆的になったに過ぎない。したがって、ヒステリシス臨界温度は細孔臨界温度 (T_{cp}) と直接には関係しないことが明らかである。

キャビテーションによる場合、液体窒素温度での窒素の脱離は相対圧0.4の付近で生じる。したがって、このようなヒステリシスが観察された場合、粒子内部の細孔は狭い通路（およそ直径4 nm以下）を通して粒子表面につながっていることが推定できる。 $(P/P_0)=0.4$ で急激に吸着量が減少する脱離枝を使って細孔径分布曲線を求めると、内部の空洞部の大きさを得ることはできない。また、キャビテーションはネッ

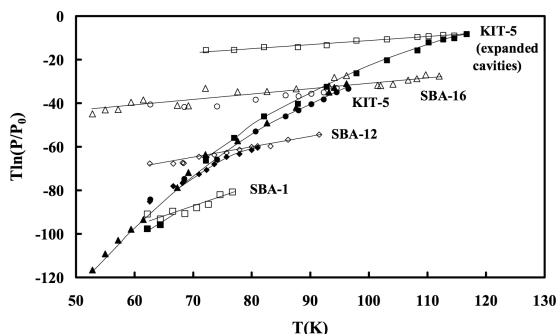


図8 連結球状細孔内における窒素の毛管凝縮圧（白抜き記号）および毛管蒸発圧（塗りつぶし記号）の温度依存性

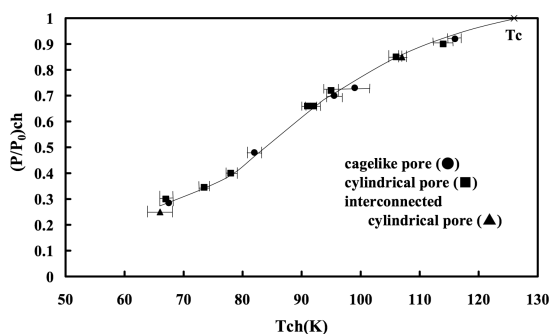


図9 連結球状細孔内での窒素のヒステリシス臨界点とシリンドラ状および連結シリンドラ状細孔内でのヒステリシス臨界点との比較

ク部が4 nm 以下であれば生じるので、ネック部の細孔径分布についての正確な情報も与えない。

3.2.2 キャビテーションは他の形状の細孔内でも生じるのか？

図8は、窒素の毛管凝縮・蒸発圧の温度依存性をいろいろなケージ状多孔体についてまとめたものである³³⁾。球状空洞の大きさは、SBA-1 < SBA-12 < KIT-5 \cong SBA-16 < KIT-5 (expanded cavities) の順に大きくなる。一定温度で比較すると、空洞部が大きい多孔体ほど、毛管蒸発はわずかに高い圧力で起きた。キャビテーションは液体の性質により決まり、細孔壁の影響をあまり受けないものと考えられるが、この結果は、細孔壁と窒素分子間の引力が影響していることを示唆する。キャビテーションに基づく毛管蒸発圧の温度依存性は、シリンドラ状細孔（図3参照）に対するものと比較すると、著しく大きい。一方、毛管凝縮圧の温度依存性はシリンドラ状細孔に対するものと同じであった。これは、毛管凝縮が細孔形状に関係なく、細孔壁上の多分子吸着膜から生じるためであると思われる。

脱離（毛管蒸発）に際してキャビテーションが生じる場合、ヒステリシス臨界温度（ T_{ch} ）は準安定状態と安定状態間のエネルギー障壁の大きさに依存する。ヒステリシス臨界点は、ヒステリシス臨界温度とその時の毛管凝縮圧力によって定義される。連結球状細孔に対するヒステリシス臨界温度と毛管凝縮圧の関係をシリンドラ状および連結シリンドラ状細孔の場合と比較した結果、細孔形状に関係なく、それらの点は温度-圧力図の中で一本の曲線上に乗ることが分かった（図9）³³⁾。このことは、ヒステリシス臨界点が共通の

起源を有することを示唆する。すなわち、ヒステリシス臨界温度近傍においては、シリンドラ状および連結シリンドラ状細孔内からの毛管蒸発は、連結球状細孔と同様にキャビテーションを経由して生じると考えられる。キャビテーションは、細孔の狭くなったところで内部の液体が閉じ込められることによって生じるから、完全な形状のシリンドラ状細孔内からの毛管蒸発がキャビテーションを経由して生じることはありえない。このため、MCM-41やSBA-15でキャビテーションを経由して毛管蒸発が進行するということは、シリンドラ状細孔を有すると考えられているMCM-41やSBA-15の細孔が必ずしも理想的なシリンドラ状ではないことを示すものと考えられる。

液体窒素温度下で測定した窒素吸着等温線に対して、吸着ヒステリシスの低圧側閉鎖点は決して相対圧で0.4以下にならないことが長年にわたり知られていながら、その原因については未解明であった²⁾。図9で示される窒素のヒステリシス臨界温度と毛管凝縮圧の関係曲線は、キャビテーションによる毛管蒸発と逆過程の毛管凝縮が、ヒステリシスを伴わない可逆的な吸着等温線を与える温度と圧力の境界を表しており、その圧力はちょうど吸着ヒステリシスの低圧側閉鎖点の圧力と一致した。すなわち、ヒステリシスの低圧側閉鎖点の圧力が、それ以下で可逆的なキャビテーションの起きる境界の圧力と一致する。このことは、長年にわたり未解明であった、吸着ヒステリシスの低圧側閉鎖点の相対圧が0.4以下にならないという現象が、メソ孔に凝縮した液体中のキャビテーションの発生によるものであることを示している。

3.2.3 細孔閉塞効果は実際に起きるのか？

単一モデル細孔内の毛管凝縮・蒸発過程のシミュレーションから、ネック部の大きさや温度の変化により、インクボトル型細孔内からの毛管蒸発がキャビテーションから細孔閉塞効果に変化する可能性があることが示されている²⁸⁾。そこで、実際の多孔体において、毛管蒸発機構の変化が温度変化により起きるのかを調べた。窒素の吸着測定は、球状細孔が面心立方配列した連結球状細孔構造を有するKIT-5シリカを使って行った。合成時に有機膨潤剤としてベンゼンを添加することによって球状空洞部を拡大させ、さらに120℃での水熱処理時間を伸ばすことによってネック部の大きさを拡張した。図10は、水熱処理を一週間行なって得た試料に対する窒素の吸着等温線の温度変化を示す³⁴⁾。低温側では、脱離が非常にゆっくりと起きている。吸着温度が上昇するとともに、脱離枝がシャープになった。明らかに、脱離の機構が変化していることを示している。高温側で脱離が急激に起きようになる時の毛管蒸発圧は、キャビテーションが観察された時の毛管蒸発圧と一致し、また温度依存性も同じであった。したがって、この試料からの毛管蒸発は、高温側でキャビテーションにより進行することが分かる。低温側での毛管蒸発圧の温度依存性は、シリンダー状細孔に対して観察されたものに似ていた。吸着温度の低下により毛管蒸発の機構がキャビテーションから細孔閉塞効果に変化しているものと思われる。ネック部の凝縮液体が示す毛管蒸発圧の温度依存性は、空洞部の液体のキャビテーション圧と比べてかなり小さいため、温度変化による蒸発機構の転換が生じる。その転換温度は、ネック部が小さくなれば低下して、液体窒素温度以下になる。すなわち、液体窒素の沸点で測定した窒素吸着等温線中に、 $P/P_0 = 0.4$ 付近でキャビテーションの発生による急激な脱離が見られるようになる。

3.3 連結シリンダー状細孔

MCM-48およびKIT-6シリカの細孔壁は極小曲面に沿って広がっており、一つの粒子中には、二つの互いに独立した鏡映対称にある3次元的に連結した細孔が存在する³⁵⁾。細孔軸に垂直な断面は、楕円形で、その平均直径とはほぼ同じ間隔で細孔は互いに連結している。このため、吸着分子が細孔壁から受ける引力は、細孔軸に沿って周期的に変動する。単一シリンダー状

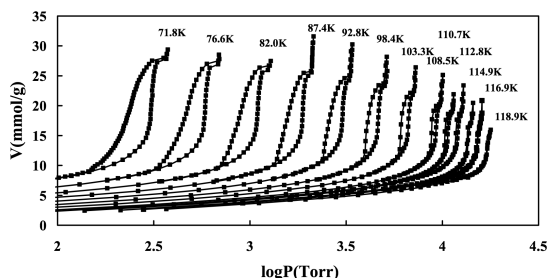


図10 120℃で7日間の水熱処理により合成したKIT-5上での窒素の吸着等温線

や連結球状細孔の場合、毛管凝縮を引き起こす細孔の大きさを明確に定義することができる。一方、連結シリンダー状細孔の場合、毛管凝縮を引き起こす細孔の大きさとしてどの部分を考えればよいか、またその大きさをどのように表現すればよいのか、不明である。また、連結球状細孔と異なり、連結シリンダー状細孔においては細孔内のある一箇所で起きた凝縮は同じ微粒子内の他の細孔へと瞬時に伝播することができる。したがって、単一のシリンダー状細孔と連結シリンダー状細孔との間で吸着等温線やその温度依存性に違いが生じると期待されたが、実際は吸着ヒステリシスの温度依存性にはっきりとした違いが見られなかった³⁶⁾。吸着等温線から粒子内ではほぼ同じ大きさの細孔が互いに連結しているかどうかを判定することは不可能であることが分かる。

4. まとめ

規則性メソ多孔体をモデル吸着剤として利用することにより、気体の毛管凝縮現象の解明を飛躍的に進展させることができた。さらに、研究を発展させることにより、気体吸着法による細孔径分布解析の有用性を一層高めることができるとと思われる。

文 献

- 1) S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- 2) S. J. G. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd Ed., Academic Press (1982).
- 3) J. S. Beck *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 4) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
- 5) K. Morishige and M. Ito, *J. Chem. Phys.*, **117**, 8036 (2002).

- 6) R. Evans, U. M. B. Marconi, and P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2376 (1986).
- 7) K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, and D. Kinukawa, *Langmuir*, **13**, 3494 (1997).
- 8) K. Morishige and M. Shikimi, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7821 (1998).
- 9) C. G. Sonwane and S. K. Bhatia, *Langmuir*, **15**, 5347 (1999).
- 10) A. Vishnyakov and A. V. Neimark, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9755 (2003).
- 11) E. A. Ustinov and D. D. Do, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11653 (2005).
- 12) L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 433 (1938).
- 13) K. Morishige and Y. Nakamura, *Langmuir*, **20**, 4503 (2004).
- 14) M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, *Langmuir*, **13**, 6267 (1997).
- 15) K. Morishige and M. Tateishi, *Langmuir*, **22**, 4165 (2006).
- 16) J. C. P. Broekhoff and J. H. de Boer, *J. Catal.*, **9**, 15 (1967).
- 17) J. C. P. Broekhoff and J. H. de Boer, *J. Catal.*, **10**, 377 (1968).
- 18) E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- 19) R. W. Cranton and F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, **9**, 143 (1957).
- 20) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).
- 21) M. Jaroniec and L. A. Solovyov, *Langmuir*, **22**, 6757 (2006).
- 22) F. Kleitz, D. Liu, G. M. Anilkumar, I.-S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14296 (2003).
- 23) Y. Sakamoto, I. Diaz, O. Terasaki, D. Zhao, J. Pérez-Pariente, J. M. Kim, and G. D. Stucky, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3118 (2002).
- 24) M.-C. Chao, H.-P. Lin, D.-S. Wang, and C.-Y. Mou, *Chem. Lett.*, **33**, 374 (2004).
- 25) G. C. Wall and R. J. C. Brown, *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 141 (1981).
- 26) G. Mason, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **390**, 47 (1983).
- 27) L. Sarkisov, and P. A. Monson, *Langmuir*, **17**, 7600 (2001).
- 28) P. I. Ravikowitch and A. V. Neimark, *Langmuir*, **18**, 9830 (2002).
- 29) Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, M. J. Shin, and R. Ryoo, *Nature (London)*, **408**, 449 (2000).
- 30) K. Morishige, N. Tateishi, and S. Fukuma, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5177 (2003).
- 31) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- 32) K. Morishige and N. Tateishi, *J. Chem. Phys.*, **119**, 2301 (2003).
- 33) K. Morishige and M. Ishino, *Langmuir*, **23**, 11021 (2007).
- 34) K. Morishige, M. Tateishi, F. Hirose, and K. Aramaki, *Langmuir*, **22**, 9220 (2006).
- 35) M. W. Anderson, *Zeolites*, **19**, 220 (1997).
- 36) K. Morishige and N. Tarui, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 280 (2007).

Capillary Condensation in Ordered Mesoporous Materials

Kunimitsu Morishige

Department of Chemistry, Okayama University of Science

We review some recent progress in experimental studies of the adsorption hysteresis of simple molecules in ordered mesoporous silicas. We show that the nature of the adsorption hysteresis due to capillary condensation can be examined with less ambiguity by measuring the hysteresis loop for the ordered mesoporous silicas with three types of pore geometries (cylindrical, interconnected cylindrical, and interconnected spherical) over a wide temperature range. The hysteresis occurs mainly in desorption rather than adsorption, irrespective of the pore geometries.

Keywords: adsorption hysteresis, ordered mesoporous materials, capillary condensation

《 解 説 》

単分散球状メソポーラスシリカの合成と応用

中村忠司, 矢野一久

株式会社豊田中央研究所

単分散球状メソポーラスシリカ (MMSS) は、非常に均一な粒子径を有し、規則的なメソ細孔が放射状に配列しているというユニークな特徴を有する材料である。MMSS は、反応初期に小さな粒子が析出した後、それらが、均一に成長することにより生成する。この生成機構を利用して、粒子の内部と外殻で細孔の化学特性が異なるコアシェル型 MMSS の合成に成功した。MMSS はナノサイズの細孔を有していることから、種々のナノ粒子を細孔内に導入することができる。我々は、フェロセンカルバルデヒドを酸化鉄前駆体として用いることにより、一回の操作で 19 wt% もの酸化鉄ナノ粒子を選択的に細孔内に導入できることを見出した。また、MMSS の高い単分散性を利用して、酸化鉄/MMSS コンポジット粒子からなるコロイド結晶の作製にも成功している。さらに、MMSS は、その粒子径、細孔径、細孔配列の均一性からメソポーラスシリカ触媒の基礎研究用材料としても有用であり、メソ細孔がどの程度利用されているかの指標である有効係数を初めて算出することができた。

1. 緒言

界面活性剤の超分子構造を鋳型としたメソポーラスシリカの合成が報告されて以来^{1,2)}、その合成、構造評価、応用に関して広範な研究が行われている。メソポーラスシリカの応用に際しては、用途に応じてそのマクロな形態を最適化することが重要となる。このような観点から、メソポーラスシリカの形態制御が試みられ、これまでに、球状粒子³⁻⁵⁾、ロッド状粒子⁶⁾、ファイバー^{7,8)}、薄膜^{9,10)}、モノリス¹¹⁾等、様々な形態を有するメソポーラスシリカが合成されている。

我々は、サブミクロンオーダーで粒子径の均一な単分散球状メソポーラスシリカを合成することに成功している¹²⁻¹⁴⁾。均一球状という形態は、モデル化が容易な理想系であることから、メソ細孔内での触媒反応や拡散現象を解析するための基礎研究用材料として学術的価値が高い。応用面においても、高い流

動性やパッキング効率を有していることから、化粧品¹⁵⁾やクロマトグラフィー^{16,17)}等への応用が期待される。加えて、均一球状粒子を3次元的に規則配列させることにより、光をブラッグの条件に従って回折するコロイド結晶の作製が可能となることから、光学デバイスへの応用も期待される。単分散球状のメソポーラスシリカの合成は、Unger らの報告¹⁶⁾を端緒として、これまで数多く報告されているが、高い単分散性と細孔の規則性を両立した例はなかった。我々は、合成条件を詳細に検討することによりこの課題を克服し、高い単分散性と規則的なヘキサゴナル細孔を併せ持つ単分散球状メソポーラスシリカ (以降 MMSS と略す) の合成条件を見出すに至った。さらに、単分散性を維持したまま粒子径や細孔径を制御する技術^{18,19)}や、細孔に有機官能基を導入する技術^{20,21)}も確立している。また、基礎的な合成研究と平行して、MMSS を用いた新規な単分散球状粒子の合成^{22,23)}、MMSS からなる3次元規則配列体 (オパール型コロイド結晶) の作製^{24,25)}など、単分散球状という特徴を活かした種々の応用研究も進めている。

本稿では、MMSS の合成と応用に関して我々がこれまでに行ってきた研究の中から、いくつかのトピ

受理日：2008 年 3 月 24 日

〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町

株式会社豊田中央研究所

e-mail: k-yano@mosk.tytlabs.co.jp

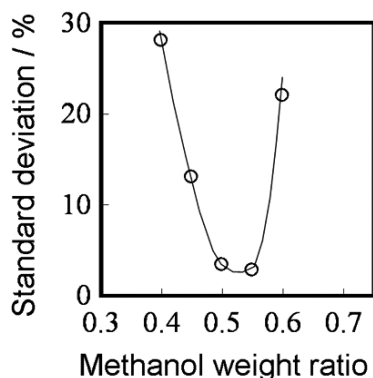


図1 The effect of methanol weight ratio on the standard deviation of average particle diameters.

ックスを紹介する。

2. MMSSの合成

非多孔質の単分散球状シリカは、水／アルコール混合溶媒中で、塩基触媒を用いてシリカ源であるテトラアルコキシシランを縮合させることにより合成される。この系に、メソ細孔の鑄型となるアルキルアミン、又は、4級アンモニウム塩をテンプレートとして添加したmodified Stöber法により、球状メソポーラスシリカの合成が試みられている^{3-5,16)}。我々は、アルコールとしてメタノール、シリカ源としてテトラメトキシシラン (TMOS) を用いることにより、4級アンモニウム塩をテンプレートとした系で、単分散性が非常に高い球状メソポーラスシリカが合成できることを見出した。単分散性は、溶媒の組成、テンプレートの種類、反応剤濃度等に大きく依存し、例えば、テンプレートとしてヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドを用いた場合、図1に示すように、溶媒中のメタノール重量比が0.5及び0.55の場合にのみ、単分散球状粒子を得ることができる。これらの粒子の粉末X線回折測定を行った結果、ヘキサゴナル細孔の規則性に基づく三つの回折ピークが観察され (d_{100} , d_{110} , d_{200})、細孔の規則性が高いことが分かった^{13,14)}。

3. 内部構造及び反応機構

MMSSは、規則性の高いヘキサゴナル細孔を有する球状粒子である。しかしながら、一般的に考えて、ヘキサゴナル細孔から球状粒子を構築することは無

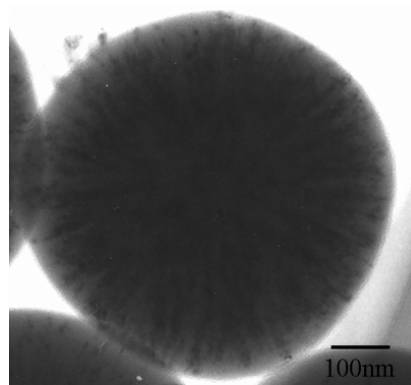


図2 Transmission electron micrograph of platinum-incorporated MMSS. The dark spots represent the platinum (From Ref.14, K. Yano, et al, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1579 (2004), with permission from Royal Society of Chemistry).

理である。そこで、球状粒子内で細孔がどのように配列しているかを調べる目的で、細孔内に少量の白金を導入してTEM観察を行った結果を図2に示す。図中の黒い部分が白金であるが、白金の分散状態から、細孔が球の中心から外側に向かって放射状に配列していることが分かる。球状粒子中に細孔が放射状に配列するためには、中心部から外側に向かって細孔壁が徐々に厚くなる、又は、細孔の数が増加することが必要である。粉末X線回折測定の結果から、繰り返し周期が一定であることが分かっており、細孔壁の厚みは一定であると考えられる。したがって、枝分かれにより新しく細孔が導入され、細孔の数が増えていくものと推測される。

このような特殊な内部構造を有する粒子が、どのように生成するのかを調べる目的で、合成途中の溶液をサンプリングしてTEM観察を行った (図3)。合成開始後、しばらくの間粒子は全く観察されなかったが、一定時間 (144秒) 後に、突然小さな粒子が析出し、時間の経過とともに均一に大きくなる様子が観察された。したがって、初期の粒子析出以降は、シリカ前駆体であるTMOSが溶液中に存在している粒子表面とのみ反応することにより粒子が均一に成長し、単分散粒子が生成するものと推測される。粒子析出開始時には、ほとんどのTMOSが溶液中に残存しているにもかかわらず、新たな核生成が起こらないのは驚きである²⁶⁾。

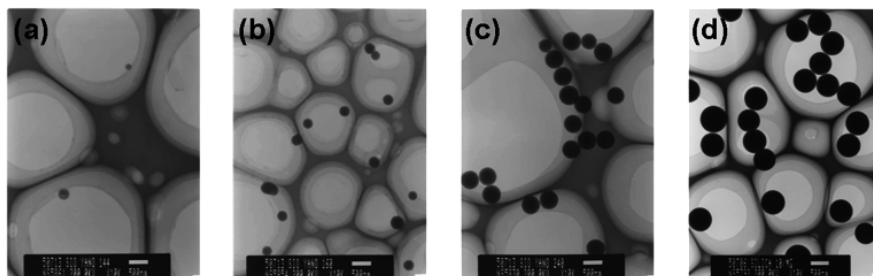


図3 Transmission electron micrograph (TEM) images of samples obtained at different times, (a) 144, (c) 240, (e) 240, and (g) 600 sec after the commencement of the experiment. The scale bar represents 500 nm (From Ref.26, T. Nakamura, et al, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1093 (2007), with permission from the American Chemical Society).

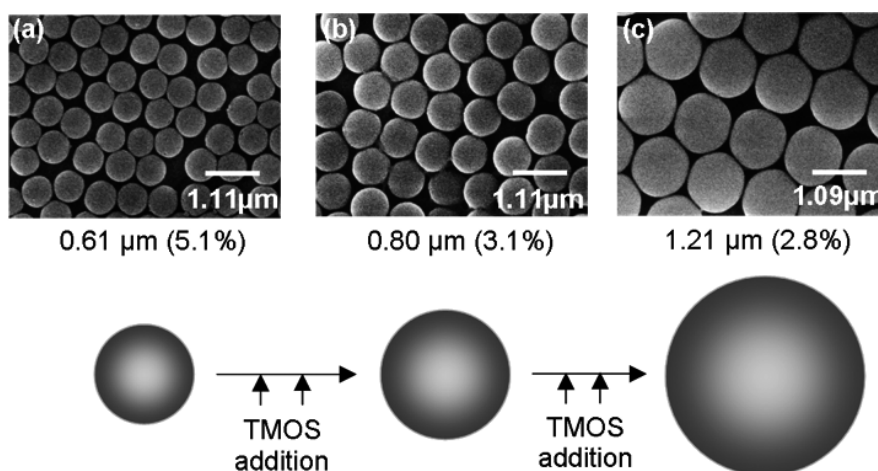


図4 SEM images of expanded particles obtained by the different number of TMOS addition times: (a) 0, (b) 2 and (c) 4, and schematic illustration of the particle growth. Standard deviations are in parentheses (From Ref.26, T. Nakamura, et al, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1093 (2007), with permission from the American Chemical Society).

4. コアシェル型粒子の合成

前項の結果から、反応終了後、TMOSを追添加することにより、MMSSの粒子径が増大することが予想された。そこで、反応終了後、4回に分けてTMOSを追添加し、実際に粒子径の変化を調べた結果を図4に示す。TMOS追添加により、明らかにMMSSの粒子径が増大しているのが分かる。そこで、追添加するシリカ前駆体をTMOSから、TMOSとメルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTMS) の混合物に変えて合成を試みた。この場合、図5に示すように、粒子の内部が親水性、外殻が疎水性の細孔を有するコアシェル型MMSSが合成されることが予想される。図6に合成したMMSSに塩化白金酸

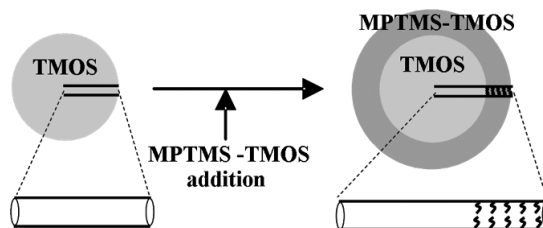


図5 Schematic illustration of the formation of core/shell MMSS (From Ref.26, T. Nakamura, et al, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1093 (2007), with permission from the American Chemical Society).

水溶液を導入後還元した粒子のTEM写真を示す。黒く見えている部分が白金粒子であるが、白金が親

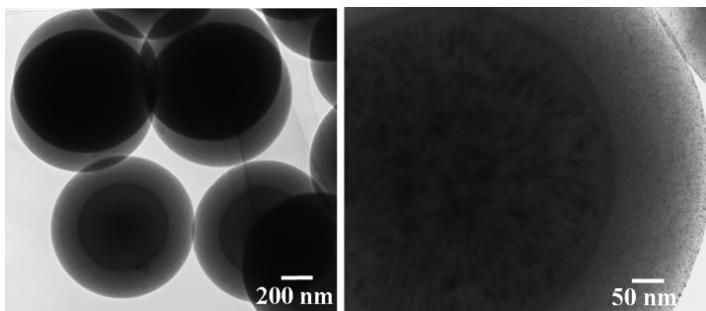


図6 TEM images of the platinum incorporated silica-core/mercaptopropyl modified silica-shell MMSS (From Ref.26, T. Nakamura, et al, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1093 (2007), with permission from the American Chemical Society).

水性のコア部分に集中しているのが分かる。したがって、異なる組成のシリカ源を追添加することにより、粒子の内部と外殻で、細孔の化学的特性が異なるコアシェル型MMSSが合成できることが明らかになった²⁶⁾。

5. 単分散球状磁性コンポジット

数ナノから数ミクロンにわたるサイズ領域において、機能性の単分散球状粒子を合成する検討が、幅広く行われている。中でもサブミクロンオーダーの単分散球状粒子からは、自己集積的に光の波長オーダーの周期を有する構造体を作製可能であり、光学デバイスへの応用が期待される。これまで、磁性や光機能を有するサブミクロンオーダーの単分散球状粒子は、ゾルゲル法や均一沈殿法を用いて直接的に^{27,28)}、あるいは球状のシリカやポリスチレンをLayer-by-layer法等で修飾することにより間接的に^{29,30)}合成されてきた。しかしながら、単分散性、機能性、表面平滑性のすべてに優れた単分散粒子を合成することは困難であり、それらを同時に満たす粒子を合成可能な汎用性の高い合成法が望まれている。

MMSSは、粒子体積の50%以上がメソ細孔である。このメソ細孔内に磁性ナノ粒子や光機能性ナノ粒子を固定することができれば、それらナノ粒子の機能を有する単分散球状粒子を得ることができる。この手法では、MMSSの高い単分散性と表面平滑性をそのまま活かすことができ、さらに非多孔性のStöber粒子³¹⁾を表面修飾する手法に比べてより大量の機能材料を導入できるというメリットがある。従って、極めて汎用性の高い機能性単分散球状粒子の合成法となる可能性がある。我々は、このコンセプト

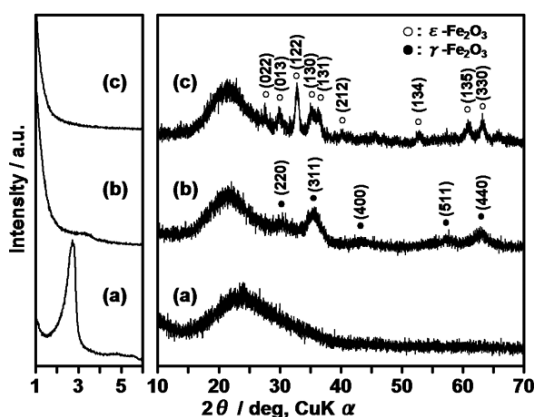


図7 Small and wide-angle XRD patterns for monodispersed iron oxide/silica nanocomposite spheres calcined at 1173 K (a), 1273 K (b), and 1373 K (c) (From Ref.22, T. Nakamura, et al, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2417 (2006), with permission from Royal Society of Chemistry).

トに基づき検討を行い、MMSS内部に大量の磁性酸化鉄を包含する単分散球状磁性コンポジット粒子の合成に成功した。MMSSのメソ細孔に鉄源を大量に、かつ選択的に導入する新規手法の開発がキーポイントとなった。即ち、熱重合性のフルフリルアルコールを溶媒とし、フルフリルアルコールへの溶解度が極めて高いフェロセンカルバルデヒドを鉄源に用いた。フェロセンカルバルデヒド／フルフリルアルコール溶液をMMSSの細孔容量と等量だけ加えることでメソ細孔への選択導入を可能とし、一旦重合させてから高温で熱処理することにより、鉄源がMMSS外表面へ拡散して析出することを防いだ。

この手法を用いて合成した粒子のX線回折パター

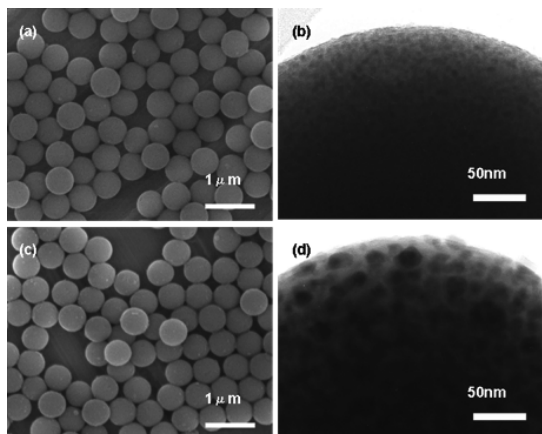


図8 SEM (a, c) and TEM (b, d) images of monodispersed iron oxide/silica nanocomposite spheres calcined at 1273 K (a, b) and 1373 K (c, d) (From Ref.22, T. Nakamura, et al, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2417 (2006), with permission from Royal Society of Chemistry).

ンを図7に、SEMおよびTEM像を図8にそれぞれ示す。尚、得られた粒子中の酸化鉄量は19 wt%であった。熱処理温度が773 Kでは酸化鉄は結晶化していないが、熱処理温度を上げると酸化鉄が結晶化し、その結晶相が γ 相から ϵ 相へ変化する(図7)。ここで、安定相である α 相が観測されないことは非常に興味深い。酸化鉄は、ナノ粒子として生成する場合、 γ 相が優先的に生成すること³²⁾、また、通常の条件下では、 γ 相は500℃以上に加熱すると α 相へ不可逆的に変態することが知られている。しかし、近年、粒成長を抑制する条件下で加熱した場合、 γ 相が高温まで安定化されること³³⁾、 γ 相と α 相の間に中間相として ϵ 相が現れることが分かってきた^{34,35)}。本手法では、メソ細孔による著しい粒成長抑制効果により、 γ 相 \rightarrow ϵ 相 \rightarrow α 相の転移が高温側へ大きくシフトし、中間相の ϵ 相が高温まで安定化されたものと考えられる。 α 相が全く観測されなかったことは、酸化鉄が球状粒子内部でのみ成長していることを示している。一方、低角のX線回折パターンを見ると、高温での酸化鉄の結晶化・粒成長に伴い、メソ細孔が崩壊していることが分かる。図8のSEMおよびTEM像は、X線回折パターンの変化と良い対応を示している。酸化鉄が結晶化する温度においても単分散球状という形態は維持されており、球状粒子以外に析出物は全く観測されない。また、酸化鉄ナノ粒子

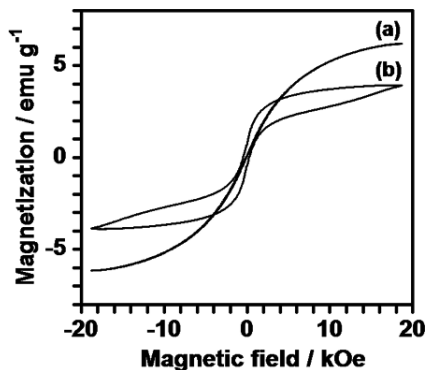


図9 Field dependent magnetization curves for monodispersed iron oxide/silica nanocomposite spheres calcined at 1273 K (a) and 1373 K (b) (From Ref.22, T. Nakamura, et al, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2417 (2006), with permission from Royal Society of Chemistry).

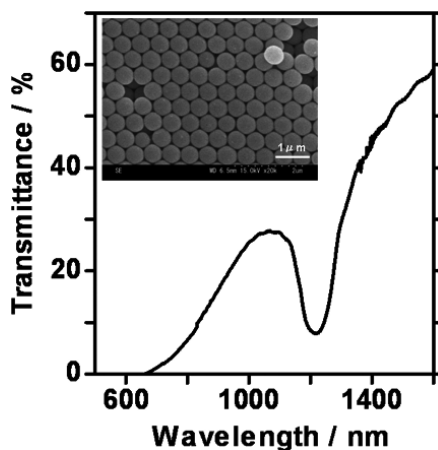


図10 SEM image and transmission spectrum of a close-packed array of the iron oxide/silica nanocomposite spheres calcined at 1173 K (From Ref.22, T. Nakamura, et al, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2417 (2006), with permission from Royal Society of Chemistry).

は粒子内部に高分散しており、熱処理温度が高くなるとナノ細孔を壊して粒成長している。

これら磁性コンポジット粒子の室温での磁化曲線を図9に示す。1273 Kで熱処理して得た γ -酸化鉄/シリカコンポジットは、残留磁化および保持力がゼロとなる超常磁性挙動を示した。これは、粒子内に数nmサイズの γ -酸化鉄ナノ粒子が分散していると

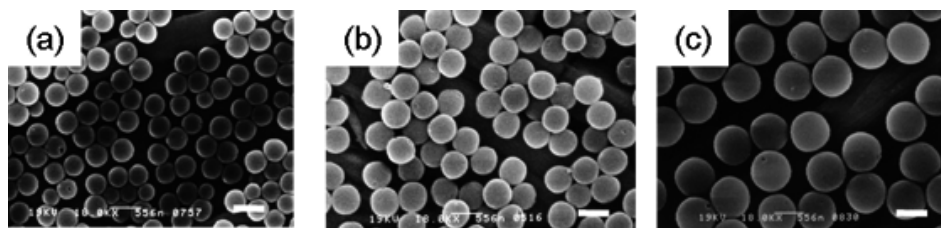


図11 Scanning electron micrographs of SO_3H -modified MMSS with different particle sizes: (a) 390 nm, (b) 500 nm, and (c) 720 nm. Scale bar represents 0.56 mm (From Ref.37, T. Suzuki, et al, *Microporous Mesoporous Mater.*, **111**, 350 (2008), with permission from Elsevier).

いうX線回折, TEMの結果と一致している。一方1373 Kで熱処理して得た ϵ -酸化鉄/シリカコンポジットは, 強磁性的なヒステリシスを示したが, 磁場がゼロ近傍で急激に磁化が低下した。これは, ϵ -酸化鉄/シリカコンポジット中に, 強磁性成分だけでなく粒成長が不十分な超常磁性成分が混在していることに起因しているものと考えられる。

続いて, γ -酸化鉄/シリカコンポジット粒子の分散液から作製したオパール型コロイド結晶のSEM写真と透過スペクトルを図10に示す。磁性コンポジットからもコロイド結晶を作製できること, 得られたコロイド結晶が明瞭なストップバンドを示すことが分かる。磁性粒子からなるコロイド結晶は, 磁性フォトリソグラフィ³⁶⁾への応用が期待できる。

6. 触媒としての利用

メソポーラスシリカは, 比表面積が大きく, 均一なナノサイズの細孔を有しているという特徴を有しており, 触媒・触媒担体への応用が広く検討されている。メソポーラスシリカの大きさはサブミクロンオーダーである場合が一般的であり, メソ細孔は非常に高いアスペクト比を有すると考えられる。したがって, 全てのメソ細孔が触媒反応に関与しているとは考えにくく, 実際に全メソ細孔のどの程度が利用されているのかは非常に興味深い。その割合を明らかにするためには, 粒子径だけが異なる材料を用いて触媒反応速度を調べ, 有効係数を算出する必要がある。

MMSSは, 均一な粒子径, 細孔径を有し, 細孔が全て放射状に配列しているという特徴を有する材料である。したがって, 同一細孔径で, 粒子径の異なるMMSSの触媒性能を比較することにより, 正確に

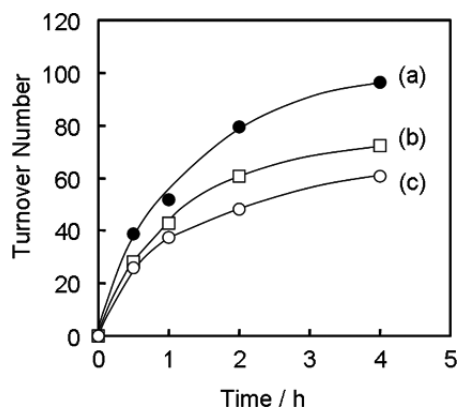


図12 Changes in the activity of SO_3H -modified MMSS with different particle sizes in condensation reaction of 2-methylfuran and acetone: (a) 390 nm, (b) 500 nm, and (c) 720 nm (From Ref.37, T. Suzuki, et al, *Microporous Mesoporous Mater.*, **111**, 350 (2008), with permission from Elsevier).

有効係数を求めることができる。

そこで, 細孔径が同じで, 粒子径の異なる3種類のMMSSを合成し, 粒子径が触媒反応に及ぼす影響を調べた。共縮合法により活性点となるスルホン酸基をMMSS中に導入し, 2-メチルフラン (MF) とアセトンから2,2-ビス (5-メチルフリル) プロパン (DMP) が生成する反応を評価した。調製したMMSS触媒のSEM写真を図11に示す。合成条件を変えることにより, 粒子径390 nm, 500 nm, 720 nmの3種類のMMSSを合成した。BJH法から求めた細孔径は, 全て約1.9 nmであった。図12に反応の経時変化を示す。粒子径が小さい方が, 触媒活性が高くなっており, 粒子径が390 nmと720 nmでは, ターンオーバー数が約1.5倍異なっている。続いて,

初速度比と粒子径比から有効係数を算出したところ0.55であった。したがって、本反応においては、メソ細孔の全てが反応に利用されている訳ではないことが明らかになった³⁷⁾。この有効係数を高くするためには、より粒子径の小さなMMSSを触媒として用いる必要があると考えられる。

7. おわりに

単分散球状メソポーラスシリカ (MMSS) の合成と応用に関するいくつかのトピックスについて、簡単に紹介した。MMSSは、単分散性が非常に高いことが特徴であり、コロイド結晶の作製が可能である。他のメソポーラスシリカと同様に種々のナノ粒子を容易にメソ細孔内に導入できることから、機能性ナノ粒子を導入したコロイド結晶としての応用が期待される。また、粒子径、細孔径が均一で、細孔が全て放射状に配列しているという特徴を有していることから、メソポーラスシリカ触媒反応の基礎研究材料としても好適である。今回、細孔径が同じで粒子径の異なるMMSSを用いて触媒反応を行うことにより、メソポーラスシリカ触媒の有効係数を初めて算出することができた。現在、単分散球状という特徴を生かした、種々の応用研究について検討中である。

文 献

- 1) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 2) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 3) G. Büchel, M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, *Supramol. Sci.*, **5**, 253 (1998).
- 4) M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **27**, 207 (1999).
- 5) K. Schumacher, M. Grün, and K. K. Unger, *Microporous Mesoporous Mater.*, **27**, 201 (1999).
- 6) S. Shio, A. Kimura, M. Yamaguchi, K. Yoshida, and K. Kuroda, *Chem. Commun.*, 2461 (1998).
- 7) N. A. Melosh, P. Davidson, P. Feng, D. J. Pine, and B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1240 (2001).
- 8) J. F. Wang, C. K. Tsung, W. B. Hong, Y. Y. Wu, J. Tang, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **16**, 5169 (2004).
- 9) M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994).
- 10) M. Ogawa, *Chem. Commun.*, 1149 (1996).
- 11) N. A. Melosh, P. Lipic, F. S. Bates, F. Wudl, G. D. Stucky, G. H. Fredrickson, and B. F. Chmelka, *Macromolecules*, **32**, 4332 (1999).
- 12) K. Yano, N. Suzuki, Y. Akimoto, and Y. Fukushima, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **75**, 1977 (2002).
- 13) K. Yano and Y. Fukushima, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2577 (2003).
- 14) K. Yano and Y. Fukushima, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1579 (2004).
- 15) M. H. Lee, S. G. Oh, S. K. Moon, and S. Y. Bae, *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 83 (2001).
- 16) K. K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Büchel, S. Lüdtkke, T. Adam, K. Schumacher, and S. Renker, *J. Chromatogr. A*, **892**, 47 (2000).
- 17) C. Boissière, M. Kümmel, M. Persin, A. Labot, and E. Prouzet, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 129 (2001).
- 18) Y. Yamada and K. Yano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **93**, 190 (2006).
- 19) M. Mizutani, Y. Yamada, and K. Yano, *Chem. Commun.*, 1172 (2007).
- 20) T. Nakamura, Y. Yamada, and K. Yano, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3726 (2007).
- 21) T. M. Suzuki, M. Yamamoto, K. Fukumoto, Y. Akimoto, and K. Yano, *J. Catal.*, **251**, 249 (2007).
- 22) T. Nakamura, Y. Yamada, and K. Yano, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2417 (2006).
- 23) T. Nakamura, Y. Yamada, and K. Yano, *Chem. Lett.*, **35**, 1436 (2006).
- 24) Y. Yamada, T. Nakamura, M. Ishii, and K. Yano, *Langmuir*, **22**, 2444 (2006).
- 25) Y. Yamada, T. Nakamura, and K. Yano, *Langmuir*, **24**, 2779 (2008).
- 26) T. Nakamura, M. Mizutani, H. Nozaki, N. Suzuki, and K. Yano, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1093 (2007).
- 27) S. H. Im, T. Herricks, Y. T. Lee, and Y. N. Xia, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 19 (2005).
- 28) Y. A. Barnakov, M. H. Yu, and Z. Rosenzweig, *Langmuir*, **21**, 7524 (2005).
- 29) F. Caruso, A. S. Susa, M. Giersig, and H. Mohwald, *Adv. Mater.*, **11**, 950 (1999).
- 30) V. Salgueirino-Maceira, F. Caruso, and L. M. Liz-Marzan, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10990 (2003).
- 31) W. Stöber and A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
- 32) P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. R. Palkar, and R. Vijayaraghavan, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 2229 (1988).
- 33) C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, and C. Sangregorio, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7721 (1999).

- 34) R. Zboril, M. Mashlan, K. Barcova, and M. Vujtek, *Hyperfine Interact.*, **139**, 597 (2002).
35) J. Jin, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, *Adv. Mater.*, **16**, 48 (2004).
36) M. Inoue, H. Uchida, K. Nishimura, and P. B. Lim, *J. Mater. Chem.*, **16**, 678 (2006).
37) T. M. Suzuki, T. Nakamura, E. Sudo, Y. Akimoto, and K. Yano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **111**, 350 (2008).
-

Synthesis and Applications of Monodispersed Mesoporous Silica Spheres

Tadashi Nakamura and Kazuhisa Yano
Toyota Central R&D Labs., Inc.

Monodispersed mesoporous silica spheres (MMSS) are very unique, which have highly uniform particle diameter and radially aligned ordered mesopores. In the synthesis, small particles emerged suddenly and they grew homogeneously to their final size. By taking advantage of this formation mechanism, hydrophilic-core/hydrophobic-shell MMSS could be successfully obtained upon the further addition of different types of silica source. MMSS have pores whose sizes are in nanometer range and various types of nanoparticles are assumed to be incorporated. We have found that more than 19 wt% of iron oxide nanoparticles could be incorporated in mesopores in only one operation by using ferrocenecarbaldehyde as an iron oxide source. In addition, a colloidal crystal could be fabricated from the iron oxide/MMSS composite. MMSS are expected to be useful as a model catalyst in mesoporous catalyst research because they have uniform particles size, pore diameter, and mesopore arrangement. The effectiveness factor of MMSS in an acid-catalyzed reaction was obtained for the first time.

Keywords: Mesoporous silica, Monodispersed, Spheres, Colloidal crystal, Catalysis

《 解 説 》

ゼオライト細孔内ナノクラスターの調製, 構造, 触媒特性

岡本康昭, 角野健史, 久保田岳志

島根大学総合理工学部物質科学科

ゼオライト細孔内に構築されたナノクラスターのサイズ, 構造, 物理的機能, 触媒機能を制御するためには, それらの前駆体, 中間体, 調製されたクラスターとゼオライト間の相互作用すなわちホスト-ゲスト相互作用をそれぞれについて明らかにする必要がある。本解説では, ゼオライト細孔内モリブデン, コバルト, モリブデン-コバルト二元系硫化物クラスター, モリブデン酸化物クラスターを中心として, その構造, 触媒作用に及ぼすゼオライト組成の影響, 構造-触媒特性の関係についてまとめた。ゼオライト細孔内の金属硫化物クラスターのもつ特異な構造変化についても述べた。ゼオライトの組成, カチオン, 細孔構造を選ぶことにより, 触媒活性種を含め種々のナノクラスターの機能を制御できる可能性がある。

1. 緒言

高活性, 高選択性, 長寿命触媒の調製は, 触媒化学の重要な課題である。そのためには, 触媒活性サイトの構造と触媒特性の関係に関する知見が不可欠であり, 均質な, 構造既知の高分散ナノクラスターの調製は, 一つの方向である。結晶構造に由来する, 均質な分子サイズの細孔をもつゼオライトは, このようなナノクラスター調製のための担体あるいは容器として有望である¹⁻⁵⁾。また, 同様な考えの下に, バルクの物質には見られない新規な電子的, 磁氣的, 光学的性質を示す量子ドット, 量子細線の合成容器(配列空間)としてもゼオライトは有望視されている。それらナノクラスターのサイズ, 構造, 物理的機能, 触媒機能を制御するためには, それらの前駆体, 中間体, 調製されたクラスターとゼオライト間の相互作用すなわちホスト-ゲスト相互作用をそれぞれについて明らかにする必要がある。ホスト-ゲスト相互作用の重要性を示す好例として, FAU構造のゼオライト細孔に取り込まれるSeの量が, Al/Si

比の増加とともに増大し, Seクラスターの構造も環状 Se_8 , Se_n 単鎖, Se_n 二重鎖構造へと変化するというNozueら⁶⁾の報告を挙げることができる。さらに, 野末らは, ゼオライト細孔に取り込まれたアルカリ金属による強磁性の発現に関する興味深い一連の研究を行っている。それらに関しては, 野末ら³⁾による解説を参照されたい。

本解説では, 主として, $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)を前駆体とするゼオライト細孔内金属硫化物, 酸化物, 窒化物ナノクラスターの調製, 構造, 触媒特性について, 我々の研究グループの結果を中心にまとめ^{5,7,8)}, ホスト-ゲスト相互作用の重要性について述べたい。

2. $\text{M}(\text{CO})_6$ の分解とホスト-ゲスト相互作用

アルカリ金属イオン交換Y型ゼオライト細孔には, スーパーケージ(SC)当たり2分子の $\text{Mo}(\text{CO})_6$ が吸着できる。細孔内に吸着した $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 分子の熱分解挙動は, ゼオライトのAl/Si比, カチオンに強く依存する。 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の真空中での熱分解は二段階で起こり, 低温(T_L)側で $\text{Mo}(\text{CO})_6$ は $\text{Mo}(\text{CO})_3$ に分解し, 高温(T_H)側では $\text{Mo}(\text{CO})_3$ がMo金属へと分解する^{9,10)}。分解温度 T_L および T_H は, 図1に示すように, Al/Si比の異なるカチオン交換Y型, X型ゼオライトを含め, ゼオライト格子酸素のO 1s XPS結

受理日: 2008年2月22日

〒690-8504 松江市西川津町1060

島根大学総合理工学部物質科学科

e-mail: yokamoto@riko.shimane-u.ac.jp

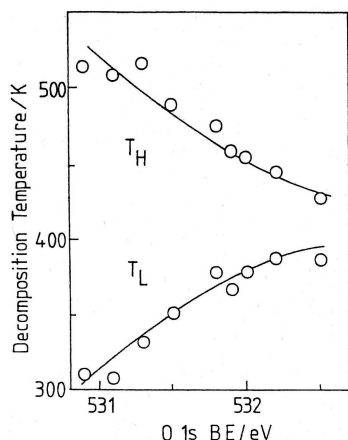


図1 Decomposition temperatures, T_L and T_H , of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ encaged in cation exchanged Y and X type zeolites as a function of the O 1s XPS binding energy of the host zeolite.

合エネルギー E_b によって整理されることが分かった。ゼオライトの O 1s E_b は格子酸素の電子密度（塩基性）のよい尺度となることを報告した^{11,12}。図1の関係は、分解中間体である $\text{Mo}(\text{CO})_3$ にゼオライト格子酸素 O_Z が配位し、 $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{O}_Z)_3$ が形成され、その安定性、反応性が格子酸素の電子密度（配位力）によって支配されるためと結論した¹⁰。Mo- O_Z 結合の存在は、EXAFS を用いて確認され、ゲストである $\text{Mo}(\text{CO})_3$ 種の Mo 3d XPS スペクトルの E_b は、格子酸素の O 1s E_b の減少とともに低下し、 $\text{Mo}(\text{CO})_3$ の電子状態も格子酸素の影響を受けることが分かった¹³。このことは、 $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{O}_Z)_3$ の IR スペクトル形状および ν_{CO} の O 1s E_b 依存性によっても支持される¹³。ゼオライト細孔内 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 分子の熱分解挙動も $\text{Mo}(\text{CO})_6$ と同様である¹⁰。

ゼオライト細孔内 $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{O}_Z)_3$ は、ジエン例えばブタジエンの cis-2-ブテンへの選択的水素化反応に対して高活性を示す¹⁴。その活性は、ゼオライトの格子酸素の塩基性の上昇（O 1s E_b の低下）につれて低下する。 O_Z - $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 結合が強くなりブタジエンの配位が抑えられるためと推定される。cis-2-ブテンへの選択性はカチオンのサイズにより大きな影響を受けることが分かった。ゼオライト細孔内への閉じ込め効果によると推定される^{14,15}。

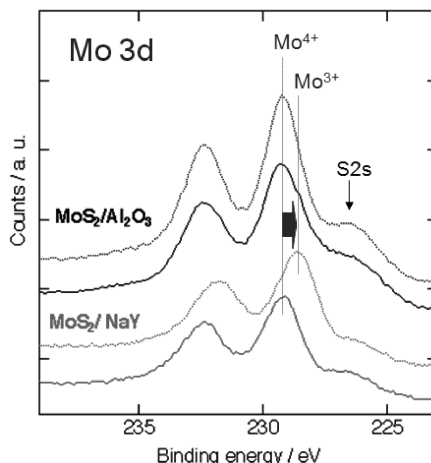


図2 Mo 3d XPS spectra for MoS_2/NaY and $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Solid lines: after sulfidation at 673 K and dotted lines: after an H_2 treatment at 673 K for 30 min.

3. 硫化物クラスター

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ を 673 K、 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流中で硫化処理を行うことによりゼオライト細孔内に安定な Mo 硫化物クラスター (MoS_2/NaY) を合成できる^{5,7,8,16,17}。図2に示す MoS_2/NaY の XPS スペクトルから $\text{Mo}(\text{CO})_6$ は、完全に硫化され、 $\text{S}/\text{Mo} = 2.0$ の Mo^{4+} の硫化物クラスターが生成していることが分かった¹⁸。Mo 硫化物クラスターの構造は、図3に示す Mo K-吸収端 EXAFS の解析より、 Mo_2S_4 の組成をもつ二量体であることが明らかとなった^{17,18}。XRD、細孔容積、HRTEM などの結果から、クラスターがゼオライト細孔内に生成していると結論した。図3の EXAFS から推定されるように Mo 硫化物クラスターの構造は、ゼオライト組成に依存する。EXAFS の解析から得られた Mo-Mo 原子間距離とその配位数を、ホストゼオライトの Al/Si 比（格子酸素の電子密度の尺度）に対して図4に示した¹⁸。Al/Si 比が 0.25 以上でのみ Mo_2S_4 二量体が生成し、その Mo-Mo 原子間距離は、Al/Si 比が上昇するに従い増大することが明らかとなった¹⁸。このことは、ゼオライトの格子酸素とクラスター間に強い相互作用が存在することを示唆しているが、EXAFS の解析から Mo- O_Z 結合の存在が推定されることと一致する。しかし、Al/Si 比が 0.25 以下では、二量体はもはや生成せず、数原子の Mo からなる MoS_2 構造をもつクラスターが生じる。このように Mo 硫化物クラスターの構造、

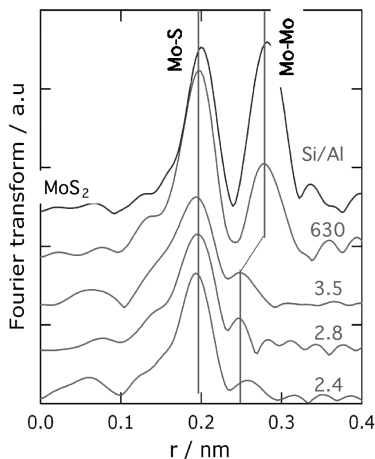


図3 Fourier transforms of k^3 -weighted Mo K-edge EXAFS oscillations for MoS_2/NaY with various Si/Al ratios.

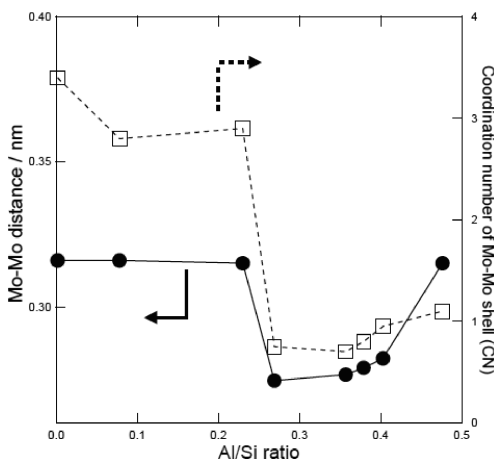


図4 Atomic distance and coordination number (CN) of the Mo-Mo shell for MoS_2/NaY as a function of the Al/Si ratio of the host zeolite.

サイズは、ゼオライトの組成によって制御可能であることを示している。

Mo_2S_4 二量体の生成は、スーパーケージ当たり2分子の $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 分子が取り込まれるからではない。2分子に満たない場合でも Mo_2S_4 クラスターが生成し、水素化脱硫 (HDS) 活性も Mo 量に比例した¹⁷⁾。NaY ゼオライト細孔内での Mo_2S_4 クラスターの安定性によるものであり、ゼオライト格子酸素が適切な配位力をもつ固体配位子、しかもクラスターへの配位に適した曲率をもつことによると考えられる。同

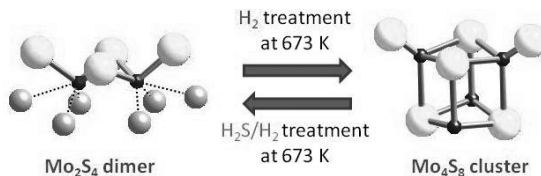


図5 Structure of Mo_2S_4 dinuclear clusters and a reversible structural transformation between Mo_2S_4 and Mo_4S_6 nanoclusters. Large pale gray balls: sulfur, small dark balls: molybdenum, small gray balls: lattice oxygen.

様な現象は、後述するように、 Mo_2O_6 二量体クラスターの安定化にも観察される。

ゼオライト細孔内 Mo_2S_4 二量体は、水素処理に対して特徴ある挙動を示すことが分かった¹⁸⁾。図2の XPS スペクトルに示すように、673 K での水素処理により、 Mo^{4+} 種は Mo^{3+} 種に還元され、S/Mo = 1.5 に減少した。この量論的還元に伴う構造変化を EXAFS で検討した。図5に示すように Mo_2S_4 クラスターから Mo_4S_6 クラスターに水素処理によって変化し、しかも、 Mo_4S_6 クラスターは $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 処理によって再度 Mo_2S_4 二量体に可逆的に変化することを見出した¹⁸⁾。しかし、623 K では Mo-S 配位数が多少減少するだけで、図5に示す大きな構造変化は見られず、二量体構造が保たれることが分かった。一方、 Al_2O_3 担持 Mo 硫化物や USY (Al/Si ~ 0) 細孔内に構築された MoS_2 構造のクラスターでは、673 K での水素処理によっても Mo^{4+} の Mo^{3+} への量論的還元は見られず、この量論的還元および構造変化は Mo_2S_4 のような非常に小さなクラスターに特徴的であることが分かった¹⁸⁾。

Al/Si 比の異なるゼオライト細孔内に合成された Mo_2S_4 クラスターのチオフェンの水素化脱硫反応活性を測定し、Mo 量当たりの活性 (TOF) の Mo-Mo 原子間距離依存性を図6に示した¹⁸⁾。TOF は、Mo-Mo 原子間距離が短くなるにつれ急激に増大することが明らかとなった。Hensen と van Veen¹⁶⁾ も硫化温度の異なるゼオライト細孔内 Mo 硫化物クラスターについて同様な傾向を報告している。反応活性を示すためには、Mo-S 結合が切れ配位不飽和サイト (cus) ができる必要があると推定されるが、Mo-Mo 原子間距離が短くなるに従い Mo-Mo 相互作用の寄与が大きくなり、cus サイトを含むクラスターの不

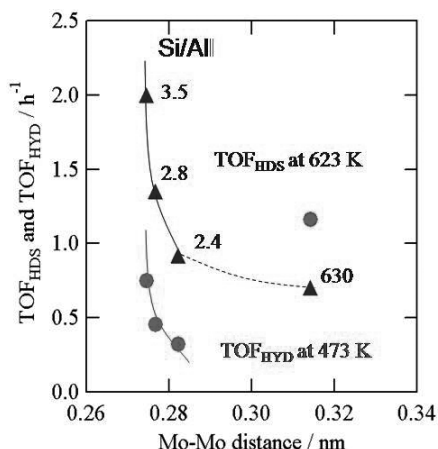


図6 Turnover frequencies (TOF) of the HDS of thiophene and hydrogenation of butadiene on MoS_2/NaY as a function of the Mo-Mo atomic distance of Mo_2S_4 clusters. The Si/Al ratios of the host zeolite are shown for clarity.

安定化を押さえることができるためと考えられる。図6に示すようにブタジエンの水素化反応に対しても同様な関係が得られた。

Mo_2S_4 二量体での水素化脱硫反応機構を推定するため、チオフェンの代わりにセレンオフェンを用いて水素化脱セレン反応 (HDSe) を行い、Seの挙動をEXAFSにより追跡した¹⁹⁾。HDSe反応により、Se-Mo結合が見られ、その配位数の反応時間依存性を図7に示した。比較のため $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ についても検討した。 MoS_2/NaY では、HDSe反応の進行に伴いSe-Mo配位数は、1から2へと変化した。一方、 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ では、2から3へと変化した。このことは、両触媒系でMo硫化物クラスターの構造が異なることを明確に示している。図7の結果は、図5の Mo_2S_4 二量体構造と矛盾しない。二量体構造に基づき図8の反応機構が推定され、最初にターミナルの硫黄が H_2S として除去されるところから反応が始まることを示唆している。この推定は、図6の構造-活性関係とも矛盾しない。 MoS_2 構造をもつクラスターの場合には、Seはまず MoS_2 エッジのMo-S-Mo架橋硫黄位置を占め、 MoS_2 バルクへ拡散していくと推定される。

ゼオライト細孔内 $\text{W}(\text{CO})_6$ から調製したW硫化物もNaY細孔内では、Wの担持量によらず二量体であることが分かった²⁰⁾。しかし、格子酸素の電子密

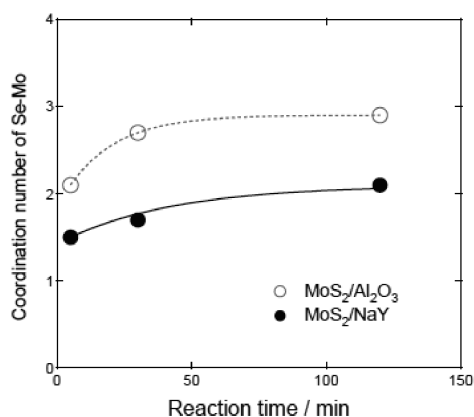


図7 Coordination number of the Se-Mo shell in the Fourier transforms of the Se K-edge EXAFS for MoS_2/NaY and $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ as a function of the reaction time of the hydrode-selenium reaction (HDSe) of selenophene at 523 K.

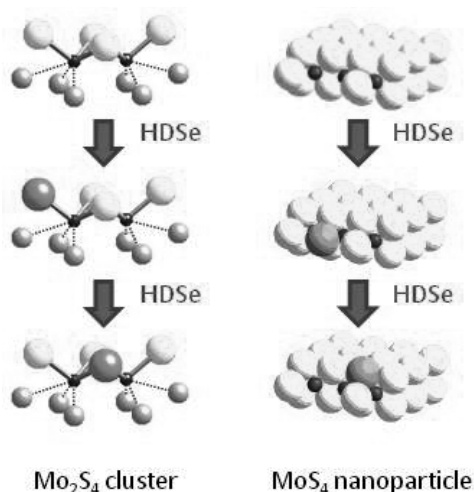


図8 Location in the Mo sulfide catalysts of the Se atoms incorporated during the HDSe reaction of selenophene as a function of reaction time. Large pale gray balls: sulfur, large gray balls: selenium, and small dark balls: molybdenum, and medium pale gray balls: zeolite lattice oxygen.

度が非常に高い（塩基性が非常に強い）NaXゼオライトでは、W担持量の少ない領域（ $<0.3 \text{ W/SC}$ ）で単量体が生成し、脱硫活性を全く示さない²⁰⁾。以上のことは、 $\text{Mo}(\text{W})$ 硫化物クラスターの構造、触媒特性が、Al/Si比に強く依存し、金属硫化物クラス

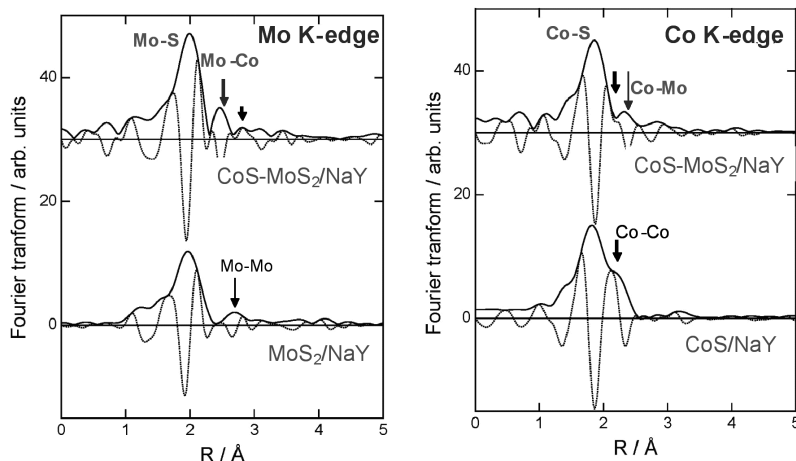
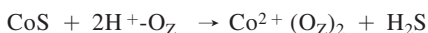


図9 Fourier transforms of Mo K-edge and Co K-edge EXAFS oscillations for MoS_2/NaY , CoS/NaY , and $\text{CoS-MoS}_2/\text{NaY}$.

ターゼオライト間のホストゲスト相互作用が重要であることを示している。

ゼオライト細孔内Co硫化物は、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を用いて調製できる^{21,22)}。ゼオライトに吸着した $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流中で処理することによりCo硫化物クラスターの合成を行った。NaYゼオライトでは、Co硫化物二量体が生成し、Co原子間に反強磁性的相互作用があることが、磁化率の測定より明らかとなった²²⁾。しかし、プロトン型のUSYゼオライトの場合、硫化後の処理により構造が大きく変化した。硫化直後は高分散硫化物クラスターが生成するが、排気温度の上昇に伴い



の反応により、イオン交換型の Co^{2+} イオンと H_2S に分解する²²⁾。同様な金属硫化物クラスターの分解は、イオン交換法でNaYゼオライトに調製したCdやCo硫化物クラスターでも報告されている^{23,24)}。 $\text{CoS}/\text{NaY}(\text{Al}/\text{Si} > 0.3)$ のチオフェンHDS反応では、TOFはホストゼオライトのAl/Si比の増加とともに低下した²¹⁾。しかし、脱アルミ化されたUSYゼオライト(Naでイオン交換、 $\text{Al}/\text{Si} < 0.3$)細孔内Co硫化物クラスターでは、不連続にTOFが大きくなることが分かった。これは、EXAFSの結果から原子状に高分散したCo硫化物の生成あるいは微量の残存酸点との複合効果によるものと推定している。

水素化脱硫触媒は、CoとMo二元系硫化物からなっており、Co-Mo硫化物間に強い複合効果が発現す

ることが知られている⁸⁾。ゼオライト細孔内にCo-Mo複合硫化物クラスターの合成を試みた²⁵⁻²⁷⁾。 $\text{MoS}_2/\text{NaY} (2\text{Mo}/\text{SC})$ に $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を吸着後、再硫化処理を行ない $\text{CoS-MoS}_2/\text{NaY}$ 触媒を調製した。導入Co量の増加に伴いチオフェンHDS活性は増大し、 $\text{Co}/\text{Mo} = 1$ で最大活性が得られ、さらにCoを添加すると活性の減少が見られた。一方、ブタジエン水素化活性とHDS活性の比およびブタジエン水素化反応の生成物選択性は、 $\text{Co}/\text{Mo} = 1$ で CoS/NaY 触媒での値と同一となり、同数のCo, Mo原子の存在にもかかわらず、HDSおよび水素化活性サイトはCo硫化物であることを示している。これと符合して、NO分子は、CoとMoが等量存在するにもかかわらずCoにのみ吸着することが分かった²⁷⁾。また、 $\text{CoS-MoS}_2/\text{NaY}$ のCo 2p XPS結合エネルギーは、 CoS/NaY に比較し0.8 eV大きく、Co, Mo両硫化物間での化学結合の形成を示唆している²⁸⁾。これらの事実は、 Mo_2S_4 クラスターとCo硫化物間で複合硫化物が生成したことを示している。複合硫化物クラスターの組成は、XRFとXPSから求めた^{27,28)}。スーパーケージ内に Mo_2S_4 クラスターが存在していたことを考慮し、 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスターの生成を結論した。HRTEMの観察結果から、 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスターはゼオライト細孔内に構築されていることが分かった²⁸⁾。図9に示すMo K-およびCo K-吸収端EXAFSの解析に基づき、 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスターは図10のthiocubane型構造をもつと結論した²⁸⁾。 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスターは、Coカルボニルあるいは硫

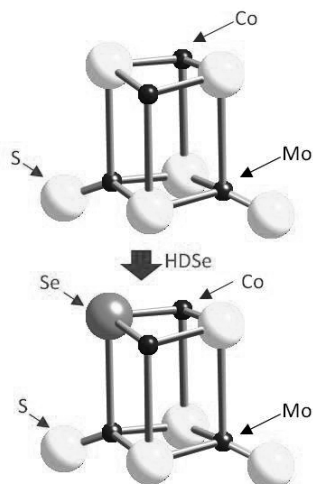


図10 Proposed structure of $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ nanoclusters and the location of a Se atom incorporated during the hydrode-selenium reaction (HDSe) of selenophene.

化物と Mo_2S_4 クラスターとの反応で生成し、ゼオライトの組成には依存しない。Tatsumi ら^{29,30)}は、 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ および $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ を用いたイオン交換法により、ゼオライト細孔内に Mo および Ni-Mo 硫化物クラスターを合成し、それらが高い脱硫活性を示すことを報告している。 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスターのもつ触媒あるいは NO 吸着特性は、担持 Co-MoS₂ 水素化脱硫触媒の特性と類似点も多く、水素化脱硫触媒のモデルとなろう。図10に示すように、セレンオフェンの HDSe 反応の EXAFS 解析から、Se は Co サイトに隣接する架橋硫黄位置に取り込まれることが示唆された。

ゼオライトの細孔内に構築された $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスターは、673 K でも熱的に安定である。しかし、Curtis³¹⁾は、 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ 骨格をもつ thiocubane 型クラスターは Al_2O_3 に担持すると容易に分解することを報告している。アルミナでは、強い塩基性の水酸基、 $\text{O}^{2-}-\text{Al}^{3+}$ 欠陥サイトが表面に存在し、クラスターと容易に反応するためと推定される。適度な配位力と幾何学構造をもつ固体配位子としての格子酸素の壁からなるゼオライト細孔は、このような金属硫化物クラスターを安定化させる適切な配位環境にあることを示している。

硫化物とともに窒化物も脱硫触媒として注目されている³²⁾。 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ を NH_3 で処理することに

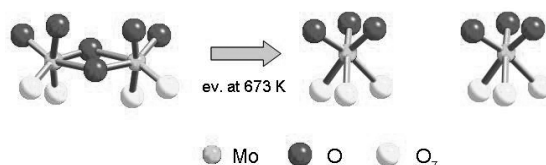


図11 Structure of Mo oxide nanoclusters in $(\text{MoO}_3)_2/\text{NaY}$ and a structural transformation during evacuation at 673 K.

より、Mo 窒化物クラスターの合成ができることが分かった³³⁾。 NH_3 での処理中に取り込まれる N の量および EXAFS による解析の結果、Mo 二原子からなる Mo_2N クラスターの生成を結論した³³⁾。また、この構造は、XRD を用いた構造解析からも支持され、クラスターはスーパーケージの4面体ベルトに存在することが示唆された。チオフェンの水素化脱硫反応に用いると、一原子の硫黄を取り込んだクラスターとなり、安定な脱硫活性を示すことが量論関係と、EXAFS の結果から明らかとなった。

4. モリブデン酸化物クラスター

ゼオライト細孔内 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を 350 ~ 370 K の穏やかな条件下で酸素酸化することにより Mo 酸化物クラスターを調製できることが明らかとなった³⁴⁾。 NaY では、Mo の担持量が 2Mo/SC 以下の領域では担持量に関係なく、図11に示す歪んだ八面体構造をもつ酸化物二量体が生成することを EXAFS の結果より結論した $(\text{MoO}_3)_2/\text{NaY}$ 。これらの Mo 酸化物クラスターがゼオライト細孔内に取り込まれていることは、XRD および HRTEM により確認した。Mo 酸化物二量体クラスターの特異的生成は、スーパーケージ当たり 2 分子の $\text{Mo}(\text{CO})_6$ が存在するためではなく、二量体構造がゼオライト細孔内で安定であるためと考えられる。エタノールの酸化的脱水素反応に対する活性が、2Mo/SC 以下で Mo 担持量と比例関係にあることが分かった。このことは、Mo 量に関係なく二量体構造のクラスターが生成することと一致する。この安定化には、ゼオライト格子酸素のクラスターへの適度な配位が重要である。しかし、 $(\text{MoO}_3)_2/\text{NaY}$ を 673 K で酸素処理、あるいは加熱排気すると二量体は単核種に変化する (図11)。この構造変化に伴いエタノールの酸化脱水素反応に対する Mo 当たりの活性は低下した。

一方、完全に脱アルミしたUSY型ゼオライト (Al/Si ~ 0) では、数個のMo原子からなるMoO₃クラスターが生成した³⁴⁾。脱アルミにより、Mo(CO)₃とゼオライト格子間の相互作用が弱くなり、Mo(CO)₃(O₂)₃の細孔内での運動性も高いためと推定される。MoO₃/USY (Al/Si ~ 0) はエタノールの酸化反応に対し、(MoO₃)₂/NaYの十数倍高い活性を示した。

Mo塩を用いる含浸法では、主としてゼオライトと強く結合した四面体構造のMo酸化物種が生成し、さらにゼオライト構造の一部破壊を伴う^{35,36)}。Mo(CO)₆を用いる調製法はゼオライト構造の破壊を伴わないだけでなく、ゼオライトのAl/Si比、処理条件を変えることにより、Mo酸化物クラスターの構造を制御できる利点がある。

(MoO₃)₂/NaYをH₂S/H₂で処理すると、Mo(CO)₆/NaYを直接硫化処理したときと同様、ゼオライト細孔内Mo₂S₄クラスターが生成した³⁴⁾。硫化処理中Moの移動などを伴わず、(MoO₃)₂ダイマー構造が保たれていると推定される。

5. おわりに

ゼオライト細孔内に構築されたナノクラスターは、触媒のみならず高機能材料としても期待されている。ナノクラスターのサイズ、構造制御にはゼオライトとの相互作用の制御が重要である。ゼオライトの組成、カチオン、細孔構造を選ぶことにより、触媒活性種を含め種々のナノ構造体を構築できる可能性がある。さらに、メソ多孔体の最近の進展は、その可能性を大きく広げつつある。ゼオライトおよびメソ多孔体材料の科学・工学の更なる展開を期待したい。

文 献

- 寺崎 治, 固体物理, **27**, 601 (1992).
- G. D. Stucky and J. E. MacDougall, *Science*, **247**, 669 (1990).
- 野末泰夫, 固体物理, **26**, 367 (1991).
- 岡本康昭, まてりあ, **40**, 661 (2001).
- T. Kadono, T. Kubota, and Y. Okamoto, in "Frontiers in Catalysis Research", Nova Sci. Publ., p.23 (2006).
- Y. Nozue, T. Kodaira, O. Terasaki, K. Yamazaki, T. Goto, D. Watanabe, and J. M. Thomas, *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 5209 (1990).
- Y. Okamoto and T. Kubota, *Catal. Surveys Jpn.*, **5**, 3 (2001).
- Y. Okamoto, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, 343 (2003).
- A. Maezawa, H. Kane, Y. Okamoto, and T. Imanaka, *Chem. Lett.*, 241 (1988).
- Y. Okamoto and T. Kubota, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **48**, 301 (2001).
- Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, and T. Imanaka, *J. Catal.*, **112**, 427 (1988).
- Y. Okamoto, *Crit. Rev. Surf. Chem.*, **5**, 249 (1996).
- Y. Okamoto, T. Imanaka, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3700 (1991).
- Y. Okamoto, H. Onimatsu, M. Hori, Y. Inui, and T. Imanaka, *Catal. Lett.*, **12**, 239 (1992).
- 岡本康昭, 鬼松博幸, 乾 由起子, 今中利信, 触媒, **33**, 153 (1991).
- E. J. M. Hensen and J. A. R. van Veen, *Catal. Today*, **86**, 87 (2003).
- Y. Okamoto, H. Katsuyama, K. Yoshida, Y. Nakai, M. Matsuo, Y. Sakamoto, J. Yu, and O. Terasaki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 4647 (1996).
- T. Kadono, H. Chatani, T. Kubota, and Y. Okamoto, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **101**, 191 (2007).
- T. Kubota, N. Hosomi, Y. Hamasaki, and Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 813 (2003).
- 茶谷宏紀, 角野健史, 久保田岳志, 岡本康昭, 第36回石油・石油化学討論会 (2006).
- T. Kubota, H. Okamoto, and Y. Okamoto, *Catal. Lett.*, **67**, 171 (2000).
- T. Kadono, T. Kubota, I. Hiromitsu, and Y. Okamoto, *Appl. Catal. A*, **312**, 125 (2006).
- N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. Stucky, C. E. Cox, K. Moller, and T. Bein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**, 530 (1989).
- M. J. V. Vissenberg, M. J. de Bont, E. M. van Oers, J. W. de Haan, E. Boellaad, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and R. M. van Santen, *Catal. Lett.*, **47**, 155 (1997).
- Y. Okamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **100**, 77 (1995).
- Y. Okamoto and H. Katsuyama, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 503 (1996).
- Y. Okamoto and H. Katsuyama, *AIChE J.*, **43**, 2809 (1997).
- Y. Okamoto, H. Okamoto, T. Kubota, H. Kobayashi, and O. Terasaki, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7160 (1999).
- T. Tatsumi, M. Taniguchi, S. Yasuda, Y. Ishii, T. Murata, and H. Hidai, *Appl. Catal. A*, **139**, L5 (1996).
- M. Taniguchi, D. Imamura, H. Ishige, Y. Ishii, T. Murata, M. Hidai, and T. Tatsumi, *J. Catal.*, **187**, 139 (1999).

- 31) M. Curtis, *Appl. Organometal. Chem.*, **6**, 429 (1992).
32) B. Diaz, S. J. Sawhill, D. H. Bale, R. Main, D. C. Phillips, S. Korlann, R. Self, and M. E. Bussell, *Catal. Today*, **86**, 191 (2003).
33) T. Kadono, T. Kubota, and Y. Okamoto, *Catal. Today*, **87**, 107 (2003).
34) Y. Okamoto, N. Oshima, Y. Kobayashi, O. Terasaki, T. Kodaira, and T. Kubota, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2852 (2002).
35) Y. Okamoto, *Catal. Today*, **39**, 45 (1997).
36) Y. Okamoto and H. Katsuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1834 (1996).
-

Preparation, Structure, and Catalytic Properties of Intrazeolite Nanoclusters

Yasuaki Okamoto, Takeshi Kadono, and Takeshi Kubota
Department of Material Science, Shimane University

Zeolites offer finely tunable environment for the preparation of nanoclusters with well defined structure, that is, the nuclearity, structure, and catalytic properties of the intrazeolite nanoclusters can be controlled simply by modifying the pore structure, composition, and cation of the host zeolite. Thus the nanoclusters encaged in zeolites are expected to provide structure-activity correlations, which are of great importance in catalyst design, as well as novel catalytic systems including bifunctional catalysis. In the present review, we focus on metal sulfide nanoclusters encapsulated in zeolite pores from the view points of the preparation, structure, and catalytic properties. We stress here the importance of the host-guest interactions of precursors, intermediates, and product nanoclusters with the host zeolite. Hexacarbonyl molybdenum $\text{Mo}(\text{CO})_6$ was accommodated in the supercage of faujasite zeolite, followed by sulfidation. The thermal stability and reactivity of intermediate Mo subcarbonyl species, the precursors to Mo sulfide nanoclusters, are elucidated by the interaction strength with zeolite framework oxygen, the electron density of which is strongly modified by the Al/Si ratio and counter cation. The resultant structure of Mo sulfide nanoclusters thus depends on the composition of the host zeolite; Mo dinuclear sulfide clusters with a composition of Mo_2S_4 are formed when the Al/Si ratio is larger than 0.25, while MoS_2 nanoclusters are produced when the ratio is lower than 0.25. The Mo-Mo atomic distance of Mo_2S_4 is increased as the Al content increases. It has been found that the intrinsic activity of Mo_2S_4 is increased with decreasing Mo-Mo atomic distance. The dynamic structural transformations between Mo_2S_4 and Mo_4S_6 nanoclusters in H_2 - $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ treatments are described. $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ nanoclusters with a thiocubane structure are successfully prepared by introducing $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ to $\text{Mo}_2\text{S}_4/\text{NaY}$, followed by second sulfidation. It is noteworthy that the significantly high thermal stability of Mo_2S_4 and $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ nanoclusters is due to moderate interactions with the framework oxygen as solid ligands.

Keywords: Zeolite, Nanoclusters, Molybdenum, Metal sulfides, Metal oxides,
Host-guest interactions

《 解 説 》

ゼオライトへのヨウ化銀クラスターの高密度安定化と
その配列・電子状態

小平哲也

産業技術総合研究所 コンパクト化学プロセス研究センター

ゼオライトが有する周期的かつ均一なナノ細孔は、サイズのそろったナノ粒子・クラスターの高密度配列化に好適である。クラスターのサイズや配列がゼオライト骨格構造に強く依存することは容易に推察できるが、ヨウ化銀 (AgI) クラスターではゼオライト骨格の隙間に存在するアルカリ陽イオンもクラスターの配列や吸着状態に影響することが分かった。例えばNa型LTA中では大小2種類のAgIクラスターが交互に配列する。アルカリ陽イオンのサイズ、イオン化エネルギーがその種類により異なることが寄与していると考えられる。AgIクラスターの安定化手法とその配列・電子状態について解説する。

1. 背景：ゼオライトの新規な利用法の開拓

人類はより快適な生活を求め、木や石といった原始的材料から次第に複雑、精密な物質・材料を扱うようになってきた。それらの新規物質・材料の創製に、特異な性質を持つ希少元素の需要が増している。ところがその産出地の偏在による供給の政治的・経済的影響は必至であり、また資源の枯渇もいずれ生じる。故に安価かつ容易に入手できる代替材料の必要性が急速に求められるようになった。

ゼオライトやメソポーラスシリカ等の多孔質物質は、Si、Oを始めとする身近な元素からなり、上記背景を鑑みれば応用上非常に魅力的な物質群である。ガス吸着・分離、イオン交換、触媒等の既知利用法の他、近年では半導体集積回路におけるリーク電流低減のための低誘電率絶縁層 (low- k 材料) として、多孔性に由来する低原子密度、低重量密度という特徴を持つゼオライトにも関心が持たれている¹⁾。こ

のように多孔質物質の持つ構造的・化学的特徴を利用した新規な利用法²⁾が徐々に報告されている。

一方、ゼオライトが有するナノ空間にゲスト物質の半導体・金属・有機分子を導入すると、ゲスト物質がナノ物質として高密度かつ周期的に配列する。新しい物質創製手段として1990年前後から関心が持たれ、多様な種類のゲスト物質がゼオライト細孔に安定化され、ゲスト物質が元の固体状態では示さない特異な電子的特性を示す例³⁻⁵⁾も報告されている。ハロゲン化銀 (AgX) 結晶は表1に示すように光反応性を始め、ハロゲンの種類に依存する多様な特性を示す。故に光記録材料やイオン伝導材料⁶⁾の観点からAgXクラスターの高密度化技術に我々は関心を持ち、またクラスター化によりAgXの光学特性がどのように固体結晶相と異なるのかにも興味を持った。そこでAgX中で最も融点が高いものの、次に述べる安定化手法において重要である蒸気圧は逆に最も高いAgIのクラスター化にまず着手した。ハロゲンおよび金属元素種をそれぞれ換えたAgBrとCuIクラスター⁷⁻⁹⁾の安定化と元素置換効果も研究したが、ここではクラスターの配列および電子状態に関して最も知見が得られ、かつそれらの制御法が明らかとなったAgIクラスターのみ解説する。

受理日：2008年4月4日

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5
産業技術総合研究所 コンパクト化学プロセス研究
センター

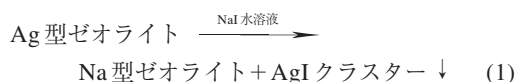
e-mail: kodaira-t@aist.go.jp

表1 ハロゲン化銀結晶における種々の構造的、物性的特徴

	AgF	AgCl	AgBr	AgI
結晶構造	NaCl型構造	NaCl型構造	NaCl型構造	体心立方構造(α 相) ($146^\circ\text{C} < T$) ウルツ鉱構造(β 相) ($137 < T < 146^\circ\text{C}$) 閃亜鉛鉱構造(γ 相) ($T < 137^\circ\text{C}$)
Ag-X結合	イオン性			共有性
融点 ($^\circ\text{C}$)	435	455	432	555
最低光励起状態	間接遷移	間接遷移	間接遷移	直接遷移 (β, γ 相)
光反応性	有	有	有	有
イオン導電性	—	有 (高温)	有 (RT)	超イオン導電体 ⁶⁾ ($146^\circ\text{C} < T$)
光伝導性	—	有	有	—

2. AgI クラスターの高密度安定化手法

ゼオライト細孔内へのAgI クラスターの安定化方法として、化学反応を利用する例¹⁰⁾が既に知られていた。具体的には、



という、Ag 型ゼオライトをNaI 水溶液に含浸させ水に不溶のAgI をゼオライト細孔内にクラスタとして閉じ込める手法である。しかし後述するようにAgI がクラスタとして細孔内に存在することを直接示す光吸収スペクトルおよびX線粉末回折 (XRD) データは示されておらず、AgI クラスターの物性に関する本質的議論と材料研究のために、新たなクラスタ安定化手法を提案^{11,12)}するに至った。

AgI 結晶の融点は表1に示すように555 $^\circ\text{C}$ であるが、それより低温であっても昇華性がある。また気相状態ではAgI 分子として安定に存在する。よってゼオライトの真空加熱脱気の後、脱水ゼオライトとAgI 結晶をガラスアンプルに真空封入したものを加熱することにより、化学量論的にAg とI 原子の組成比が1:1 のままAgI は細孔内に吸着され、細孔内のAgI 密度はアンプルに封入するAgI 結晶とゼオライトの重量比により制御できる^{7,13)}。この手法ではAgI 吸着後、試料を大気に曝すとAgI がゼオライト結晶外表面に析出するため、全ての測定を真空もしくはHe ガス雰囲気下で行う必要がある。本手法の他、クラスタ安定化法としてイオン交換法によりソーダライト (SOD) に Ag_4X^3+ クラスタを各ケージに導入した例もある¹⁴⁾。

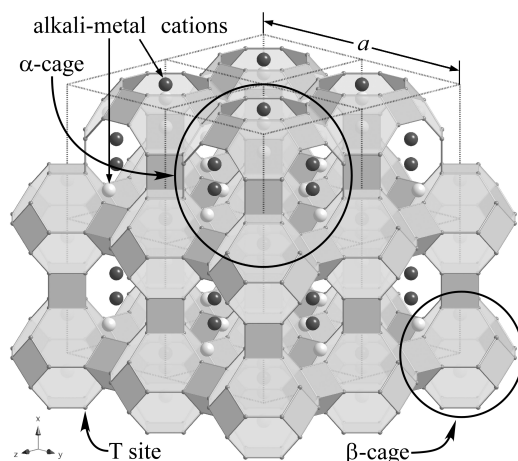


図1 ゼオライトLTAの骨格模式図。上部に示す4個の α ケージは8員環を共有してつながっている。格子定数は $a \sim 2.46 \text{ nm}$ である

3. 細孔内へのAgI クラスターの安定化の評価

3.1 光吸収スペクトル

ここでは親水性ゼオライトの代表であるSi/Al = 1 のNa型LTAゼオライト (以下Na-LTA(1) と略記) を用いた結果を示す。周知のようにLTAは図1のように内径1.1 nmと0.7 nmの α 及び β ケージがCsCl型構造で配列したゼオライトである。図2(A)は α ケージ [または β ケージ] あたりの吸着AgI 分子数を(a): 0.2から飽和吸着量の(e): 4.0まで増した場合の光吸収スペクトルである¹³⁾。吸収スペクトルは拡散反射率を吸光度に比例する物理量に変換して得られる。

図2(A)のスペクトルでは吸着AgI 分子数が増すと5.6, 4.2, 3.5 eVに●, ▲, ■で記した吸収ピークが順次出現する。吸着量増加に対してこれらのピークエ

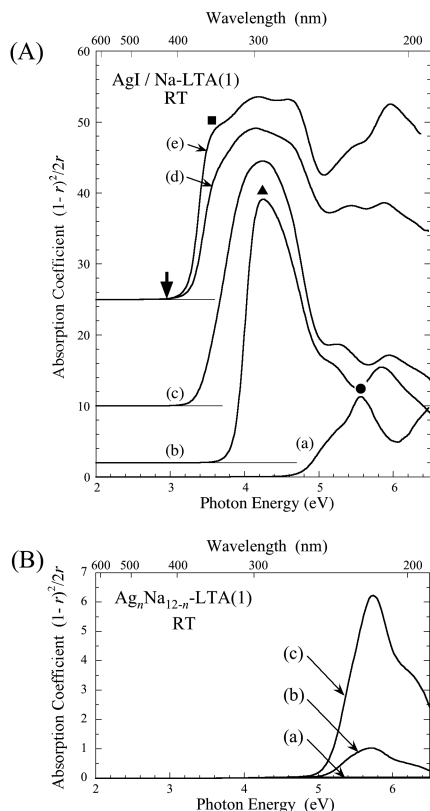


図2 (A) 室温におけるAgI内包Na-LTA(1)の可視～紫外吸収スペクトル。AgI導入量は (a): 0.2, (b): 1.0, (c): 2.0, (d): 3.0, (e): 4.0 分子/ α ケージである。「↓」はAgI結晶における光吸収端の位置を示す。(B) 銀イオン交換したNa-LTA(1)。イオン交換量は仕込み値で α ケージあたり (a): $n = 0$, (b): 0.3, (c): 1.0 である

エネルギーが単調的に減少する振る舞いは、半導体ナノ粒子の光励起状態の量子閉じ込め理論¹⁵⁾により定性的に説明ができる。即ち半導体ナノ粒子のサイズが大きくなるほど、その光吸収エネルギーは低エネルギーシフトし、結晶相の光吸収端に漸近的に近づく。実際、Tang らによるゼオライトLTA中の1～5分子からなるPbI₂やHgI₂クラスターの光励起状態に関する量子閉じ込めの研究では、クラスターのサイズに依存した光吸収がケージあたりの吸着分子数に依存してみごとに系統的に出現している¹⁶⁾。故に吸着量の増加はより大きなAgIクラスターの形成に働くことが容易に推察できる。またスペクトル(e)に見られる■印のピークはAgI結晶の吸収端よりも高エネルギー側に位置し、飽和量のAgIを導入しても

バルク的なAgIが形成されないことが分かる。しかし光スペクトルからはゼオライトのケージ内にAgIが存在する直接の証拠とはならず、次節のXRDスペクトルにより初めて断定できる。ちなみに過去の論文¹⁰⁾ではAgI結晶の光吸収端と同じ位置に吸収ピークが観測される。この場合、ナノ粒子とは呼べない程のサイズのAgIが形成され、恐らくAgIはゼオライト結晶外表面に存在する。

ところでスペクトル(a)に見られる●印の吸収はAgI吸着量を更に減らしても、そのピーク強度は吸着量に比例する。AgIクラスターの最小構成単位であるAgI分子による光吸収と推察できるが、気相状態のAgI分子の光吸収位置は3.9 eV¹⁷⁾である。図2(B)に示す部分的に銀イオン(Ag⁺)交換したNa-LTA(1)の光吸収はゼオライト中のAgI分子のそれとほぼ同じエネルギー位置に観測される。故に細孔内のAgI分子はゼオライトとの吸着相互作用によりAg⁺的になっていると推察される。その詳細と相互作用制御方法に関して5.にて解説する。

3.2. XRDによる構造評価

ゼオライトの細孔内に何らかの物質が存在する場合、そのXRDパターンには脱水ゼオライトのそれと比較して、1) 格子定数の変化に伴う回折ピーク位置の移動、2) 電子密度変化に由来するパターン内での回折線積分強度の相対的变化、3) 空間群の変化による回折線の分裂・新規回折線の出現、等が必ず生じる。

脱水Na-LTA(1)及びAgI内包Na-LTA(1)のCu-K $\alpha_{1,2}$ 線を用いた室温でのXRDパターン¹³⁾を図3に示す。各パターンの縦軸は200反射の強度が一致するように規格化してある。AgI導入量が増すに伴い220反射が200反射と比べ相対的に弱くなり、一方222反射はその強度を極端に増し、その他の高角の反射も強度を増している。このように高角の反射が強度を増すのは、定性的には細孔内にX線回折の担い手である電子を多数持つ、即ち原子番号が大きいAgIが存在していることを表している。これは脱水や焼成により細孔が空になったゼオライトでは、高角の回折ピークが弱くなるのと逆の現象である。AgI吸着量が増したパターン(d), (e)ではNa-LTA(1)の空間群Fm $\bar{3}$ c ($a \sim 2.46$ nm)では禁制の111, 211と指数付けできる反射も出現する。これらの結果か

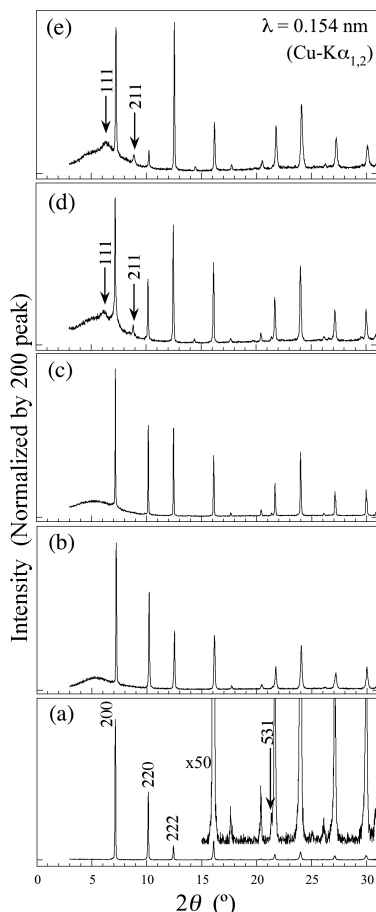


図3 室温におけるAgI内包Na-LTA(1)のXRD (Cu-K $\alpha_{1,2}$)パターン。AgIの吸着量は (a): 脱水のみ, (b)-(e): 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 分子/ α ケージである

らAgIは「細孔内」に安定化されていることが断定される。ただしAg, I原子ともCu-K $\alpha_{1,2}$ 線 ($\lambda = 0.154$ nm)の吸収が強く、高濃度でAgIを含む場合の構造の詳細(空間群, 格子定数)を議論するには高いS/N比のXRDデータが必要となる。

4. LTA中のAgIクラスターの配列とアルカリイオンの相関

高S/N比のXRDデータ収集に先立ち、AgIが細孔内に存在する傍証としてイオン交換したゼオライトFAU (Si/Al = 1.3)にAgIを吸着させた場合に吸収スペクトル形状とピーク位置にアルカリ陽イオン種依存性が存在することを我々は見いだしていた¹¹⁾。故に通常のNa-LTA(1)では禁制である111, 211反射

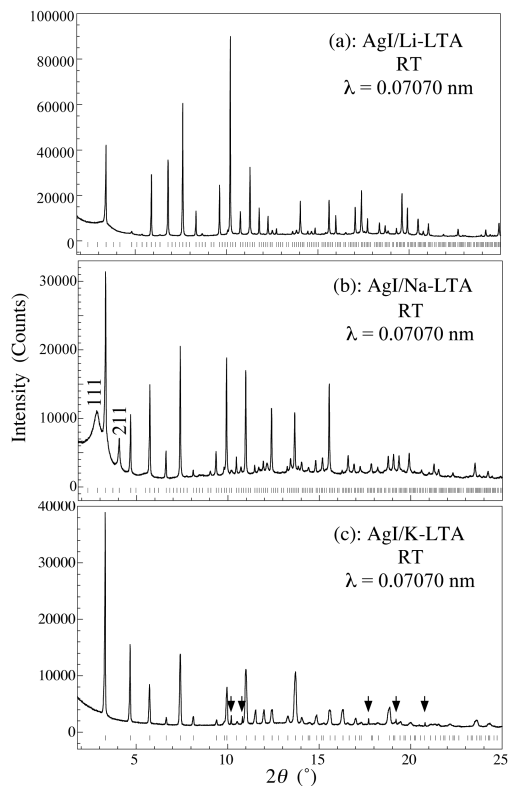


図4 (a): AgI / Li-LTA(1), (b): AgI/Na-LTA(1), (c): AgI/K-LTA(1)の放射光XRDパターン。AgIの吸着量は全て4.0分子/ α ケージ。「1」は仮定した空間群で出現可能な回折線の位置を表す。「↓」で示す反射ピークはAgI結晶によるもの

の出現とこれらの陽イオン種との相関を知る目的で、Li型、Na型、K型の3種のLTA(1)に α ケージあたり等しく4.0個のAgI分子を導入した試料の放射光XRDデータの収集¹⁸⁾を行った。

図4がその結果である。(b)のAgI内包Na-LTA(1)では、111, 211反射の他、高角側でも脱水Na-LTA(1)のXRDデータには見られない多数の新たな反射が出現する。これらの反射における消滅則は $h00$ 反射に対する $h = 2m + 1$ のみであった。これを満たす最も高い対称性の空間群は $P2_13$ であり、精密化した格子定数を基に出現可能な回折線の 2θ 位置を縦棒で図中に示した。一方、Li-, K-LTA(1)を用いた場合では、共に明瞭な111反射の出現は見られないものの、高角の反射も含めて消滅則から空間群を決定すると、それぞれ $P2_13$ 及び $Fm\bar{3}c$ (または

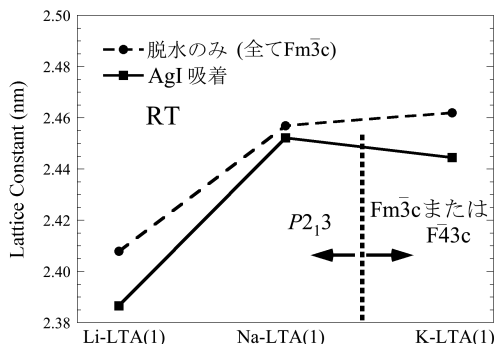


図5 AgI内包Li-, Na-, K-LTA(1)の格子定数。脱水LTA(1)の値は文献値¹⁸⁾

$\overline{F}43c$)であった。(AgI クラスター内包K-LTA(1)では消滅だけでは空間群が一意に決まらない。)それぞれの試料の格子定数の値は図5に示した。脱水LTAでは Li^+ , Na^+ , K^+ の順でイオンサイズが大きくなるに従い格子定数も増すが、AgIを内包する場合には空間群の変化のみならず、K-LTA(1)ではNa-LTA(1)よりも格子定数が小さくなる。

AgI クラスターの構造を知るには、回折パターンのリートベルト解析を行うのが理想である。しかし現時点では結晶構造が解けていないため、AgI内包LTA(1)に対して決定された空間群を基にAgI クラスターの配列状態について対称操作のみを考慮に入れて定性的に解釈する。 $P2_13$ の空間群では隣接 α ケージは非等価な関係になり、異なる局所構造もしくはサイズを有するAgI クラスターが交互に配列することになる。 α ケージ中央に異なるサイズのAgI クラスターを配置すると図6のようになる。AgI 導入量は4.0分子/ α ケージであるため、この2種類のクラスターは $(\text{AgI})_x$ と $(\text{AgI})_{8-x}$ ($x = 1, 2, 3$)となる。この場合、これら大小2種類のAgI クラスターからそれぞれ形成される層が(111)面と平行に交互に並んでいる。このようなクラスターのサイズの違いによる電子密度の極端な周期的変調があれば、図4(b)の111反射の強い積分強度は説明可能である。ただしその半値幅が広いことは、この規則配列は長距離には及んでいないと言える。

AgI クラスターのサイズは当然ながら光吸収スペクトルにも反映される。AgI クラスター内包K-LTA(1)の空間群 $\overline{Fm}3c$ (または $\overline{F}43c$)では隣接 α ケージは等価であり、同一サイズのAgI クラスター

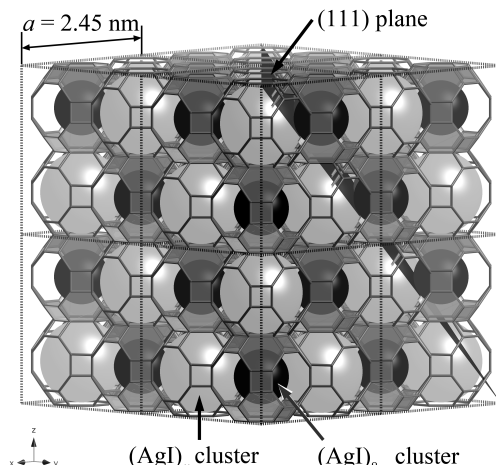


図6 $P2_13$ 空間群における $2 \times 2 \times 2$ 個の単位胞中のLTA 骨格と非等価な2種類の α ケージ (透明と半透明)。それぞれの α ケージは $(\text{AgI})_x$, $(\text{AgI})_{8-x}$ クラスターを内包している

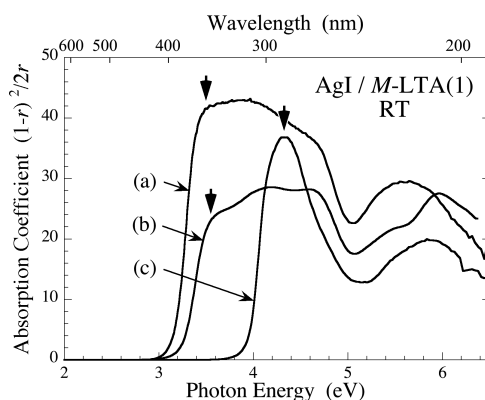


図7 (a)-(c): Li-, Na-, K- LTA(1) 中のAgI クラスターの光吸収スペクトル

が各 α ケージに存在することになる。AgI 導入量を考慮すればそれらは $(\text{AgI})_4$ となり、図7の4.3 eVに見られる明瞭な吸収ピークはこのクラスターに帰属される。一方、Li-LTA(1)とNa-LTA(1)中のAgI クラスターではK-LTA(1)中の $(\text{AgI})_4$ の光吸収よりも低エネルギーの矢印で示す同じ位置に吸収ピークが存在するため、 $(\text{AgI})_4$ よりも大きくかつサイズの等しいクラスターの存在を意味する。XRDと光吸収スペクトルを基にクラスターの配列を模式化したのが図8である。陽イオンサイズによるケージ内の有効

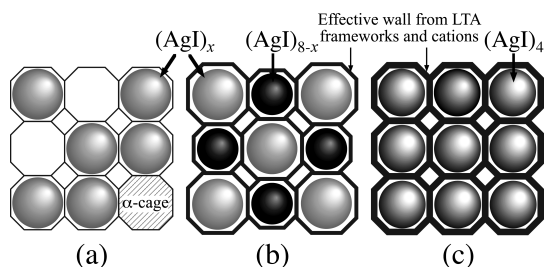


図8 (a)-(c): Li-, Na-, K-LTA(1) 中のAgI クラスターの分布の模式図

体積がその種類に依存して変化し、配列の違いを生じていると推察される。AgI内包Li-LTA(1)のXRDパターンには111反射が見られないため、 $(\text{AgI})_x$ クラスターの配列には秩序性が殆どないと推測される。大小2種類のクラスターの交互配列はNa-LTA(1)中の PbI_2 クラスターにおいても観測される¹⁹⁾が、配列を陽イオン種により制御したのは本研究が最初の例である。

5. AgIの吸着状態とアルカリ陽イオンとの相関

3.1で触れたように、AgI分子とアサインした光吸収は気相AgI分子の光励起エネルギーと比べかなり高エネルギー側に位置し、LTA中のAg⁺イオンによる光吸収エネルギーと一致する。一見するとゼオライトに吸着したAgI分子はAg⁺イオンのような電子状態になっていると判断できるが、吸着AgとI原子はイオン化し解離しているのであろうか？真空中の孤立Ag⁺イオンや水溶液中の自由Ag⁺イオンでは近紫外領域にAg⁺による光吸収は存在しない。真空中の孤立Ag⁺イオンでは真空紫外領域 ($\lambda < 190 \text{ nm}$) に最低光励起状態が観測される。これはゼオライト内のAg⁺イオンの電子状態は孤立Ag⁺イオン系の場合と若干異なることを意味する。交換性陽イオン (M^+) をNa⁺からK⁺, Cs⁺に交換したSi/Al = 1.3のFAU型ゼオライト [以下M-FAU(1.3)と略記.] にAgIを0.3分子/ α cage吸着させると、図9のように重い陽イオンを有するFAU中のAgI分子ほど「↓」で示した最低光励起エネルギーは低エネルギー側にシフトし、気相中のAgI分子の最低光励起エネルギーに近づく²⁰⁾。陽イオン種の違いが吸着AgI分子の電子状態に影響を与え、AgとI原子間の化学結合にもそれが反映されたと推察される。その詳細な

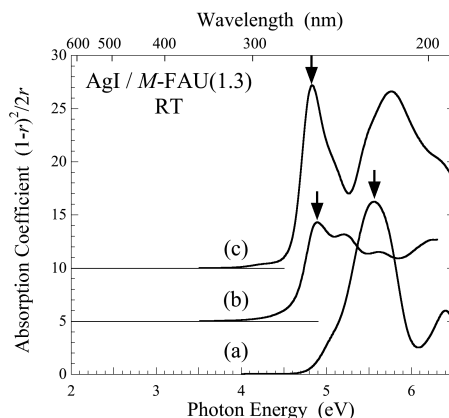


図9 (a)-(c): AgI分子内包Na-, K-, Cs-FAU(1.3)の光吸収スペクトル。AgI導入量は0.3分子/スーパーケージ

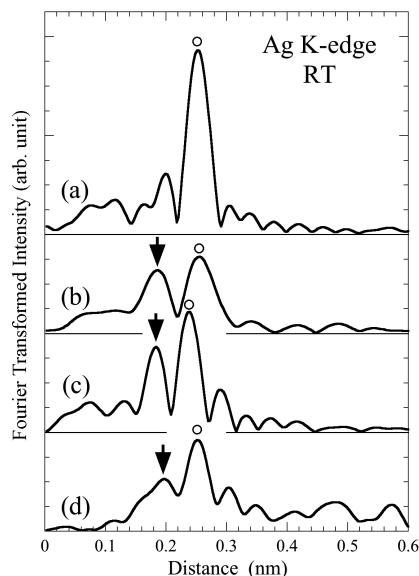


図10 AgK吸収端EXAFSのフーリエ変換により得た散乱動径分布関数。(a): AgI結晶、(b)-(d): Na-, K-, Cs-FAU(1.3)中のAgI分子。○: I原子、↓: ゼオライト骨格のO原子による散乱

議論には、特定元素周辺の局所構造の情報を与える広域X線吸収微細構造 (EXAFS) が強力な武器となる。

図9の試料に対するAgK吸収端及びIK吸収端EXAFSのフーリエ変換動径分布関数を得た²⁰⁾。AgK吸収端測定の結果のみを図10に示す。陽イオン種を変えても○印で記したAgI結合の距離0.25 nmは

(a)のAgI結晶のそれと殆ど同じである。AgI結晶における実際のAgI原子間距離は0.28 nmであるのでEXAFSの単純なFourier変換では位相情報欠如により ± 0.03 nm程度の誤差を含むが、陽イオン交換を行っても殆ど結合距離が不変という結果は意外であった。(気相AgI分子におけるAg-I原子間距離は $0.254 \text{ nm}^{17)}$ である。) Na-FAU(1.3)中のAgI分子の光吸収はAg⁺にイオン交換したゼオライト(図2(B))とはほぼ同じエネルギー位置であるため、もし完全なるイオン性のAg⁺-I⁻であれば、両イオン種のイオン半径を考慮すれば結合距離は0.34 nmとなるはずである。EXAFSでは電子基底状態における局所構造を測定しているのに対して、光スペクトルでは電子励起状態の情報も含まれる。故に陽イオン置換効果は主に光励起状態に影響している。更に図10(b)-(d)の動径分布関数の0.2 nm付近に「↓」で示した構造が現れている。Ag型MFIゼオライトのAgK吸収端EXAFS測定では、MFI骨格酸素原子に由来する散乱が同じく0.2 nmに観測される。故にゼオライト中に導入されたAgI分子のAg原子はAl原子近傍のO原子に強く引きつけられ吸着していると言える。また、Ag⁺イオンと骨格O原子間の相互作用のために本来禁制である $(4d)^{10} \rightarrow (4d)^9 5s$ の遷移にO原子の電子軌道が主に励起状態で混成した結果、Ag型ゼオライトにおける5.6 eVの光吸収(図2(B))として観測されたと考えられる。これと同じ効果が細孔に吸着したAgI分子にも働いているのであろう。ただしそれは陽イオン種に依存し、イオン化エネルギーの大きなNa⁺を用いた場合には光励起状態ではAgとIの間はイオンの、そして小さなRb⁺の場合では共有的な結合が支配的になっていると考えられる。

6. 残された問題：AgIクラスターの光機能性と構造について

このようにAgIクラスターの配列と光励起状態にアルカリ陽イオン種が大きく関与していることが分かってきた。ここでハロゲン化銀結晶の特徴に戻り、光反応性やAgIでの超イオン導電性がクラスター化に伴いどのように変化するのか触れたい。AgX結晶の光反応では光励起により生成した光電子が格子間銀イオンをトラップして中性Ag原子が形成され、それらが互いに集まり(これを集中原理と呼ぶ。)

Ag₄クラスターとなる。ところがゼオライト内ではAgIクラスターのAgイオン(原子)が既に骨格のO原子に強く引きつけられ、かつ1 nm程度の細孔内にクラスターが閉じ込められている。故に光励起状態からの緩和において、AgとIは再結合しやすいと想像できる。事実、残念なことに光反応性をAgIクラスター内包ゼオライトで見出せず、AgIクラスターの光に対する安定性を逆に高める結果となった。イオン導電性についても同様で、XRD等でそれを観測するに至っていない。

AgIクラスターをゼオライトLTA及びFAUに安定化させることに成功したが、実はクラスターの形成された箇所をあたかもLTAでは α ケージであるかのように記述した。その理由の一つとして、AgI内包Na-LTA(1)を大気に曝した場合、XRDデータにおいて111反射は消失し、代わりにウルツ鉱型AgI結晶による反射が現れる⁸⁾。これは大気中の水分子吸着によりAgIが細孔から入れ替わって出て行くことを意味している。もし β ケージ内にAgIクラスターが存在するのであれば、水分子は室温では容易に β ケージ内には入らないため、AgI結晶相の析出は考えにくい。ただ図6のような(111)面と平行な大小2種類のクラスターの層は実は β ケージ内にAgIクラスターが存在したとしても実現可能である。故に例えば高分解能透過電子顕微鏡を用いた実像観察やナノビーム電子線回折法による局所領域の構造情報²¹⁾が詳細な構造の議論に威力を発揮するだろう。

7. 総括と今後の課題

AgIクラスターが周期的に配列した状態が創製でき、かつその配列を制御できたことは基礎科学上興味深い。しかし、現状ではクラスター間の電子的相互作用は殆どない。III-V族の二次元半導体超格子構造がレーザー媒質として期待されるように、ゼオライトを用いた三次元クラスター配列構造が電子デバイスに応用されるには、クラスター間の電子的相互作用が十分にあること、そして大気中でも安定であることが求められる。これらの課題を念頭に置きながら、半導体クラスター内包ゼオライトに関する研究を進めて行く必要がある。

謝 辞

本研究では、産業技術総合研究所コンパクト化学

プロセス研究センターの池田卓史博士，島根大学総合理工学部岡本康昭教授，久保田岳志博士との共同研究内容を含んでいる。各氏に感謝する。

文 献

- 1) Z. Li, C. M. Lew, S. Li, D. I. Medina, and Y. Yan, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8652 (2005).
- 2) 角田達朗, 知久浩之, 坂口謙吾, 水上富士夫, ゼオライト, **23**, 64 (2006).
- 3) U. Vietze, O. Krauß, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg and M. Abraham, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4628 (1998).
- 4) L. Werner, J. Caro, G. Finger, and J. Kornatowski, *Zeolites*, **12**, 658 (1992).
- 5) Y. Nozue, T. Kodaira, and T. Goto, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3789 (1992).
- 6) 湯上浩雄, 石亀希雄, 日本物理学会誌, **47**, 92 (1992).
- 7) T. Kodaira and T. Ikeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 441(2000).
- 8) T. Kodaira and T. Ikeda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 3540 (2001).
- 9) T. Kodaira and T. Ikeda, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 1299 (2006).
- 10) B. Zsador Jr., J. Papp, E. Czárá, and D. Kalló, *Zeolites*, **13**, 43 (1993).
- 11) T. Kodaira, T. Ikeda, and H. Takeo, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 199 (1999).
- 12) 小平哲也, 池田卓史, 竹尾陽敏, 特許第3286727号.
- 13) T. Kodaira, T. Ikeda, and H. Takeo, *Eur. Phys. J. D.*, **9**, 601 (1999).
- 14) A. Stein, G. A. Ozin, P. M. Macdonald, G. D. Stucky, and R. Jelinek, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5171 (1992).
- 15) L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80**, 4403 (1984).
- 16) Z. K. Tang, Y. Nozue, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 2943 (1992).
- 17) B. A. Brice, *Phys. Rev.*, **38**, 658 (1931).
- 18) T. Kodaira and T. Ikeda, *Eur. Phys. J. D*, **24**, 299 (2003), 及びその中の参考文献.
- 19) O. Terasaki, Z. K. Tang, Y. Nozue, and T. Goto, *MRS Symp. Proc.*, **233**, 139 (1991).
- 20) T. Kodaira, T. Kubota, Y. Okamoto, and N. Koshizaki, *Eur. Phys. J. D*, **34**, 63 (2005).
- 21) Y. Sakamoto, N. Togashi, T. Ohsuna, Y. Nozue, and O. Terasaki, *Proc. 12th. Int. Zeolite Conf.*, pp.2225 (1999).

Incorporation of Silver Iodine Clusters into Zeolites and the Control of Their Arrangements and Electronic States

Tetsuya Kodaira

Research Center for Compact Chemical Process,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Zeolites are fascinated materials to stabilize nano-particles and clusters arranging with homogeneous size and high density, because their cages with well-defined inner size are arrayed periodically. We can easily suspect the sizes and the arrangements of the clusters depend on structural types of the zeolite frameworks. Recently, we found out arrangements and adsorption properties of AgI clusters in zeolites also depend on the type of alkali-metal counter cations. For instance, AgI clusters with two different sizes array alternatively in Na-form LTA zeolite. Sizes and ionization energies of the alkali-metal cations might affect on these properties. A method of stabilizing AgI clusters and their structural and electronic properties are reviewed.

Keywords; semiconductor, arrayed cluster, optical property, XRD, EXAFS

【ゼオゼオ】

ゼオライトという不思議な物質との40年にわたる付き合い

「ゼオライト」という物質を知ったのは大学院の修士課程に在籍していた時に当時の指導教官の故高橋浩先生が東大生産技術研究所に有していた研究室で西村陽一氏（後触媒化成工業株式会社）が粘土鉱物からのA型ゼオライトの合成を試みていたのを聞いた頃である。私は「メカノケミストリー」という当時は市民権を得ていなかった（と思う）分野の研究で酸化亜鉛などの金属酸化物を微細化していった際にバルクと表面の性質がどう変わるかをX線回折、熱測定等々の手法で解析していた。当時のことゆえ文献を「CA」を長時間掛けて検索すると引っかかる文献が悉くロシア語であったのにうんざりした記憶がある。何故か「メカノケミストリー」は当時ソ連で流行りかなり先行していた分野なのである。最近「メカノアロイング」とか「ナノブーム」も相まって種々の材料が研究対象になっているようだが、博士課程に進んでも続けるような分野とは思わなかった。先見の明が無かったのかもしれない。

しかし、解析の手法として用いていた熱測定には興味があり、液体への浸漬熱や酸への溶解熱が固体のバルク特性（結晶化度、構造不整など）や表面エネルギーと密接な関係があることが分かったのでその応用を模索していた。そこで「ゼオライト」である。フォージャサイト型ゼオライトに様々な反応への触媒活性があり、その活性点にたいし「静電場説」と「固体酸説」があるのを文献で知った。もっともこれらは対立する説ではなく見方の相違である。極性の異なる有機溶媒への浸漬熱を測定して固体表面の静電場強度を解析する手法はその数年前位から世界の「熱マニア」の間で行われていたもので、フォージャサイト型ゼオライトに適用した。NaイオンをCaイオンに交換する過程での静電場強度の変化を測定すると、イオン交換率の増加によりある交換率を境に急激に強度が増加することが分かった。ゼオライト細孔内での交換イオンの位置が明確には決められていない頃の話であり、所謂SIサイトへのCaイオンの優先配置を反映する結果であった¹⁾。

博士課程のテーマは「ゼオライト」ということになり、表面解析の結果と触媒活性の相関性をみるためにパルスリアクターを自作しキュメンの分解活性を測定した²⁾。それまで触媒学会には全く縁が無かったが参加するようになり、未だ多くの先輩が活発に活動していた時期であり唯我独尊的な「うるさい人が多い」学会だなという印象が残っている。記憶に鮮明なのは四万温泉で行われた「若手の会」で全国の同世代の触媒研究者との知己を得てつかず離れずの縁がその後も続くことになる。余談だがその会に呼ばれていた東工大の教授が歳の離れた従姉の連れ合いでもあり初めて会った次第である。1970年に「第2回ゼオライト国際会議」がアメリカのWorcesterで行われた。日本からは僅か5名が参加し3名は天然ゼオライトの大学関係の重鎮で1名は企業からそして私である。Worcester Polytechnic Instituteが会場となり全体でも100名程度の参加で、天然ゼオライトの研究発表が主体であったが、ベルギーのUytterhoevenなど当時の若手が合成ゼオライト（殆どがフォージャサイト、A型、モルデナイト）の解析結果を発表していた。会議の後だと記憶するがMobilの研究所に種々の有機合成反応にゼオライト触媒を用いた先駆者であるVenuto博士を訪ねた。当時でも研究所にはゼオライトの研究者が数十人いると聞いて驚いたのと、触媒研究にはたいして意味の無いと思われるフォージャサイトの有機カチオン交換機構の研究が活発に行われていたのが印象に残っている。その後にMobilからZSM-5が登場した時に、あの研究がZSM合成の基礎になっていたのではと思った次第である。この国際会議から帰国してどこが主催であったか失念したが、一種の学会報告会のようなものが企画され合成ゼオライト部門の発表を依頼された。そこで質問攻めを受けたのが高石哲男先生である。先生のことはそれ以前に日本化学会の集中講義で「群論」の講義を受講してすごい人が居るのだと感心していたので、驚くやら感心するやらの複雑な感情であった。先生とはその後も長

い付き合いになる。

その後しばらく海外で研究生活を送ることになりゼオライトの研究からは離れた。勤務先がゼオライト研究が活発であったフランスだったので、学会などの機会に研究の状況には接することは出来たし多くの研究者とも知り合いになった。帰国後には吸着熱の測定に集中し、A型ゼオライトへの極性の異なる分子の吸着³⁾、遷移金属イオン交換フォージャサイトへのCO吸着測定⁴⁾、また流通型吸着熱測定装置の開発⁵⁾を行った。なお、文献⁴⁾は現在の「*Microporous & Mesoporous Materials*」につながるゼオライトの国際学術誌「*Zeolites*」の創刊号の巻頭を飾る（汚す？）発表であった。常温での吸着熱測定は当時対象としていたシリカ、シリカアルミナ、カーボンブラック、炭素繊維などにも適用しておりそれぞれ成果は挙げたと思う。しかし、ゼオライトの場合は主たる用途の一つである触媒機能が必ずしも常温で発現されるわけではないし分子のサイズに近い細孔による拡散への温度効果が有るはずなので、高温での吸着熱測定を試みた。幸いに当時の文部省科学研究費を受けて東京理工との協力で「高温熱量計」を試作し、種々の塩基の吸着熱の測定を行った⁶⁾。常温では吸着熱の吸着量に対する変化の傾向が顕著ではなかったが、200℃以上になると段階的な変化を示すようになり吸着活性点の強さ（塩基吸着の場合は酸強度）を明確に示すようになった。このような温度依存性は比較的大きな細孔を有すシリカアルミナでは観察されず、吸着拡散に温度効果が現れるナノ細孔物質で初めて見られる現象であった。吸着のサイト強度依存性は理論的には絶対零度で強度に従って吸着が起こり、温度上昇と共に分布がばらついてくるはずである。しかし、ゼオライトへの塩基吸着のような化学吸着では、吸着に関わるエンタルピー、エントロピー、不可逆性および速度の効果の相乗効果があり更に細孔径効果が加わるとより複雑になる。吸着熱が酸強度と酸点の数をある程度反映するならば、必然的にエネルギー分布のシミュレーションに興味が進み幾つかの論文をまとめた⁷⁻⁹⁾。求めた分布はゼオライトの構造とそれに伴うカチオンサイトと相関する結果が得られた。

この頃に新設の豊橋技術科学大学に異動し、先に述べた高石先生と同じ学科に所属することになった。私は複合材料研究室に所属し、研究グループの半分

は「Adsorption」を主とした細孔性物質を扱い残りは「Adhesion」に関わる複合材料を扱うようになった。日本での研究歴と海外での研究歴で得たものを併せたわけである。日本語では「吸着」と「付着」でありそれぞれの自由エネルギー変化を熱力学で記せば近いのであるが、対象物質の形状など物理特性に大きな相違があるので測定手段が異なり似て非なる熱力学量を得ることになる。逆にその事実を利用して「Adsorption」の熱力学量から「Adhesion」特性を、「Adhesion」熱力学量から「Adsorption」特性の解析を行おうと意図したのであるが、結果として満足のいく成果は得られなかった。学会（特に国際学会）では、Adsorption学会でAdhesionの研究結果をそしてその逆を行い、コメントなどからヒントを得られるかと期待したが無理であった。悔いが残る点である。

モルデナイトあるいはL型ゼオライトへのアンモニアの高温吸着熱が明確な構造依存性と温度依存性を示し高温での吸着熱測定の有用性が立証されたが、装置・測定の煩雑さから世界的にもマニアのみにしか普及しないのは残念なことである^{10,11)}。ZSM-5への水吸着と吸着熱がSi/Al比に大きく依存することから、親水性サイトの存在と細孔内凝縮による水クラスターの生成を明らかにした¹²⁾。実用を目指したゼオライトの疎水化研究が流行していたが疎水化フォージャサイトへの水の浸漬熱とSi/Al比の関係、および疎水性 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ への水吸着の解析結果は、「Adhesion」熱力学量と関連でき先述の試みの僅かな成功例である^{13,14)}。ZSM-5へのp-キシレン吸着はSi/Al比への依存性が大きくキシレンの吸着サイトと関連した吸着誘起によるZSM-5の相転移が起こることが示され、この研究は高石先生との最後の共同研究成果である¹⁵⁾。日米から登場したMesoporous Silicaへの水吸着の履歴現象と二次元凝縮も熱測定を併せた吸着測定で明らかにした¹⁶⁾。フォージャサイトの一連の疎水化の研究^{17,18)}、ゼオライト内の有機分子の吸着挙動^{19,20)}やMesoporous Silicaの合成^{21,22)}、およびゼオライト膜の研究²³⁾は現在もゼオライト学会で活動している若手研究者との共同研究である。1990年代後半から21世紀の初めは立場上主体的な研究活動に没頭できず、ここでは割愛したい。

大学時代の最後の4年と最近の2年間はJICAの「工学高等教育プロジェクト」業務でアセアンに滞

在することが多い²⁴⁾。仕事は教育・研究ではなくプロジェクトの管理運営だが、プロジェクト活動は教育・研究を主体とした人材育成なのでセミナーなどでの研究発表に立ち合うことが多い。アセアンはシンガポールを除けば天然ゼオライトの宝庫であり、その研究例（殆どが吸着関連）を紹介する教官も多い。しかし、人件費が未だに低いので天然ゼオライトの価格も相応にしかならず、後処理で性状を向上させる研究が進まないのが現状である。一方で、この地域も「環境問題」が取り上げられることも多くなり、たとえ性状は劣っても安価な天然ゼオライトが利用される日も近いことを実感し且つ期待して、研究発表に接すると時々昔取った杵柄でコメントしている。

(JICA 国際協力専門員・堤 和男)

文 献

- 1) K. Tsutsumi and H. Takahashi, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2710 (1970).
- 2) K. Tsutsumi and H. Takahashi, *J. Catal.*, **24**, 1 (1972).
- 3) T. Masuda, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *J. Colloid & Interface Sci.*, **77**, 238 (1980).
- 4) Y. Miwa, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Zeolites*, **1**, 3 (1981).
- 5) Y. Miwa, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Zeolites*, **1**, 98 (1981).
- 6) K. Tsutsumi, Y. Mitani, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1912 (1983).
- 7) K. Tsutsumi, Y. Mitani, and H. Takahashi, *Colloid & Polymer Sci.*, **263**, 832 (1985).
- 8) K. Tsutsumi, Y. Mitani, and H. Takahashi, *Colloid & Polymer Sci.*, **263**, 838 (1985).
- 9) K. Tsutsumi and Y. Mitani, *Colloid & Polymer Sci.*, **264**, 445 (1986).
- 10) K. Tsutsumi and K. Nishimiya, *Thermochimica Acta*, **143**, 299 (1989).
- 11) K. Tsutsumi, A. Shiraishi, K. Nishimiya, M. Kato, and T. Takaishi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 141 (1991).
- 12) K. Tsutsumi and K. Mizoe, *Colloids & Surfaces*, **37**, 29 (1989).
- 13) T. Kawai and K. Tsutsumi, *Colloid & Polymer Sci.*, **270**, 711 (1992).
- 14) K. Tsutsumi, K. Mizoe, and K. Chubachi, *Colloid & Polymer Sci.*, **277**, 83 (1999).
- 15) T. Takaishi, K. Tsutsumi, K. Chubachi, and A. Matsumoto, *JCS. Faraday Trans.*, **94**, 601 (1998).
- 16) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, and K. Tsutsumi, *Langmuir*, **17**, 47 (2001).
- 17) T. Kawai, T. Yanagihara, and K. Tsutsumi, *Colloid & Polymer Sci.*, **272**, 1620 (1994).
- 18) T. Kawai and K. Tsutsumi, *J. Colloid & Interface Sci.*, **212**, 310 (1999).
- 19) A. Matsumoto and K. Tsutsumi, *JCS. Faraday Trans.*, **91**, 1707 (1995).
- 20) A. Matsumoto, T. Kitajima, and K. Tsutsumi, *Langmuir*, **15**, 7626 (1999).
- 21) H. Chen, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, G. Grün, and K. Unger, *Microporous & Mesoporous Materials*, **32**, 55 (1999).
- 22) A. Matsumoto, H. Misran, and K. Tsutsumi, *Langmuir*, **20**, 7139 (2004).
- 23) S. Yamazaki and K. Tsutsumi, *Microporous & Mesoporous Materials*, **37**, 67 (2000).
- 24) <http://www.seed-net.org>

お知らせ

平成20年度ゼオライトフォーラム
「多孔体を利用する環境保全への挑戦：
自動車触媒と光触媒」

主 催：ゼオライト学会

共 催：大阪大学マテリアル生産科学専攻材料理化学研究会

協 賛：日本化学会、触媒学会、石油学会、化学工学会反応工学部会触媒反応工学分科会

会 期：2008年8月8日（金）13:00～

会 場：大阪大学 吹田キャンパス 銀杏会館 3階
（阪急電鉄・三和銀行ホール）

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-2

<http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/about/ichoh.html>

プログラム：

1. 光触媒による選択的物質変換法の開発と機能発現（大阪大学太陽エネルギー化学研究センター准教授）白石康浩
2. メソポーラスシリカのナノ構造を利用した水中固体酸触媒と光触媒（広島大学大学院工学研究科 准教授）犬丸 啓
3. “穴”を利用した貴金属フリー自動車触媒への挑戦（東京大学生産技術研究所 准教授）小倉 賢
4. ゼオライト中のAgクラスター：ディーゼル排ガス触媒の基礎研究（名古屋大学大学院工学研究科 教授）薩摩 篤

参加費：無料（当日申し込みも可能ですが、なるべく事前予約下さい）

講演会終了後、簡単な懇親会を行います（参加費：2,000円）

申込・問合せ先：

山下弘巳（大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻）

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

TEL&FAX. 06-6879-7457

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

第16回ゼオライト夏の学校

本年で、16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。開催の詳細につきましては、学会ホームページをご覧ください。

主 催：ゼオライト学会

会 期：2008年9月4日（木）午後～6日（土）午前

会 場：静岡県御殿場国立中央青少年交流の家

<http://fujinosato.niye.go.jp/>

〒412-0006 静岡県御殿場市中畑2092-5, TEL. 0550-89-2020

交通：御殿場駅より「富士急行バス」1番乗り場で「中央青少年交流の家」行き乗車。約15分で青少年交流の家着

講義：

《ゼオライト・多孔体の基礎》
《最近のトピックス》

講師は現在検討しています。

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：2008年7月1日（火）

申込方法：

以下の情報を明記の上、mokawa@numazu-ct.ac.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 電話番号、⑥ メールアドレス、⑦ ポスター発表の有無

申込・問合せ先：

大川政志（沼津工業高等専門学校物質工学科）

TEL. 055-926-5858

E-mail: mokawa@numazu-ct.ac.jp

菊池 聡（三菱化学）

TEL. 0593-45-7300

E-mail: 7804246@cc.m-kagaku.co.jp

第24回ゼオライト研究発表会

2008年度の「第24回ゼオライト研究発表会」は、一昨年度と同じ東京都江戸川区の「タワーホール船堀」で開催いたします。ゼオライト、メソ多孔体、およびそれら類縁化合物に関連した研究成果の発表を期待します。例年充実した研究発表と活発な討論の場になっておりますので、奮ってご参加ください。

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（予定、順不同）

会 期：2008年11月26日（水）～11月27日（木）

会 場：タワーホール船堀（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1, TEL. 03-5676-2211）

<http://www.towerhall.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。

講演申込要領：7月1日（火）よりゼオライト学会のホームページ（<http://www.jaz-online.org/>）上の講演申込フォームを用いてお申し込みください。記入事項はつぎのとおりです。

- 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、次の分野からひと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、氏名、電

話番号、FAX番号、E-mail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いたします。通知が未着の場合には、下記の問合先までご連絡ください。

* Web申込をご利用いただけない場合には、問合先までご連絡ください。

講演申込締切：7月28日（月）

予稿原稿締切：11月5日（水）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：zeolite@cc.tuat.ac.jp

登録費：会員（主催・協賛学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属の方を含む）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26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

問合先：窪田好浩（横浜国立大学大学院工学研究院）

TEL. 045-339-3926, FAX. 045-339-3941

E-mail: kubota@ynu.ac.jp

第2回触媒道場

主 催：触媒学会

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2008年6月27日（金）～28日（土）

会 場：名古屋 料理旅館 つちやホテル（〒453-0014 愛知県名古屋市中村区則武2-16-2, TEL. 052-451-0028）<http://www.tsuchiya-hotel.co.jp/>

プログラム：

1. 基礎講義

触媒概論（三重大学）石原 篤／遷移金属酸化物触媒（名古屋大学）薩摩 篤／錯体触媒（岐阜大学）小村賢一／金属触媒（豊橋技術科学大学）角田範義／固体酸塩基触媒（岐阜大学）杉 義弘

2. トピックス講演

固体酸塩基触媒がもたらした二つの世界初（日本触媒）嶋崎由治／アルカンおよびベンゼン類の酸素酸化－新しい工業化技術の開発を目指して（関西大学）石井康敬／反応媒体に着目した鉄塩触媒反応の開発（鳥取大学）伊藤敏幸／これからの触

媒表面科学 (神戸大学) 大西 洋/カーボン触媒ー
バルケミカルからバイオフューエルまで (東京
工業大学) 原 亨和

3. ポスターセッション・企業PR

学生参加者によるポスター発表, 企業参加者による
企業PR。夕食後

参加費: 触媒学会・協賛学会会員 (法人会員社員も
同じ) 40,000円, 学生 20,000円, 非会員 60,000
円。ポスター発表者学生割引, 5月末日までの早
期申込割引有り。詳細は<http://www.shokubai.org/>
参加申込: 薩摩 篤, 〒464-8603 名古屋市千種区不
老町, 名古屋大学工学研究科物質制御工学専攻
TEL. 052-789-4608, FAX. 052-789-3193
E-mail: satsuma@apchem.nagoya-u.ac.jp

第21回イオン交換セミナー

イオン交換先端技術 — 環境とイオン交換 —

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: 2008年7月4日 (金) 10:30~18:30
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)
プログラム:

ゲルの膨潤収縮とイオン交換ー環境クリーンテク
ノロジーへの期待 (横浜国立大学大学院環境情報
研究院) 鈴木淳史/BDFへのイオン交換樹脂の
応用【英語での講演】(LANXESS Deutschland
GmbH) Stefan Hilger/両性イオン交換樹脂を使用
したプロセス適用例 (日本錬水) 菅原豊和/液
状イオン交換体によるレアメタル回収技術 (ロー
ム・アンド・ハース・ジャパン) 都築信太郎/自
然の中のイオン交換ー酸性霧と森林衰退を中心に
(神奈川大学工学部) 井川 学/パネル討論「今後の
イオン交換研究のあり方・人材育成・イオン交
換学会の役割」ベンチャー企業系, 大学関係パネ
ラーを予定

懇親会: 17:00~18:30 (会費 3,000円)

参加申込締切: 6月27日 (金)

参加申込方法: Web (<http://www.jaie.gr.jp>) より。

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)

参加費支払方法: 郵便振替 (加入者番号: 00120-
2-155043, 加入者名: イオン交換セミナー)

申込先: 第21回イオン交換セミナー係 (担当: 鈴
木), 〒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. 042-721-1554, E-mail: zemi_21@jaie.gr.jp

日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会 第24回日本イオン交換研究発表会 第27回日本溶媒抽出討論会

主 催: 日本イオン交換学会, 日本溶媒抽出学会
協 賛: ゼオライト学会ほか
会 期: 2008年10月11日 (土) ~12日 (日)
会 場: 上智大学四谷キャンパス 3号館講義室 (〒
102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1, TEL.
03-3238-3111) <http://www.sophia.ac.jp>
発表形式: 口頭 (発表12分, 質疑応答3分) または
ポスター (90分を予定)。口頭発表申し込み件数
が多い場合, ポスター発表に変更させて頂くこと
があります。

講演申込方法: 上記リンク「講演申込」より

講演申込締切: 2008年7月18日 (金)

講演要旨締切: 2008年8月29日 (金)

参加登録方法: 上記リンク先「参加申込」より

参加登録締切: 2008年10月3日 (金)

参加費 (予約): 一般 6,000円, 学生 1,000円 (予
約外は1,000円増, 非会員は予約外扱い)

参加費支払方法: 郵便振替。加入者番号「00130-0-
119845」, 加入者名「イオン交換研究発表会係」
企業の方は参加者の個人名を必ず明記して下さい。
10月4日 (土) 以降は, 会場にてお支払い下さい。

懇親会: 参加費・予約 6,000円, 当日 7,000円。会
場・スクワール麹町。申込方法・参加登録と同じ
フォームより。申込締切・2008年10月3日 (金)

問合先:

日本イオン交換学会・〒102-8554 東京都千代田区
紀尾井町7-1, 上智大学 理工学部 物質生命理工
学科, 大井隆夫 (実行委員長)
TEL. 03-3238-3359, FAX. 03-3238-3361

E-mail: t-ooi@ sophia.ac.jp

溶媒抽出学会・〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長
津田町4259, 東京工業大学 資源化学研究所, 竹
下 健二 (実行委員長)

TEL& FAX. 045-924-5255

E-mail: takeshit@res.titech.ac.jp

IUMRS アジア国際会議 2008

主 催: 日本MRS (Materials Research Society of
Japan (MRS-J))

共 催: International Union of Materials Research
Society (IUMRS), Chinese Materials Research
Society (C-MRS), Materials Research Society of
India (MRS-I), Materials Research Society of
Korea (MRS-K), Materials Research Society of
Singapore (MRS-S), Materials Research Society
of Taiwan (MRS-T)

協 賛: ゼオライト学会ほか

会 期: 2008年12月9日 (火) ~ 13日 (土)

会 場: 名古屋市国際会議場 (名古屋市熱田区熱田
西町1番1号)

アブストラクト提出: webからの提出となります

<http://www.iumrs-ica2008.jp/index.html>

アブストラクト締切: 6月30日 (月)

参加登録締切: 11月17日 (月)

参加費:

事前登録 (11月17日 (月) 締切)

・国内参加者

学生	MRS-J・協賛学会会員	20,000円
	非会員	23,000円
一般	MRS-J・協賛学会会員	50,000円
	非会員	60,000円

事後登録 (締切以降は当日会場にて支払い)

・国内参加者

学生	MRS-J・協賛学会会員	23,000円
	非会員	25,000円
一般	MRS-J・協賛学会会員	55,000円
	非会員	65,000円

懇親会: 参加費・10,000円。会場・名古屋港水族館

問合先: Noriko Sugimoto

Secretariat for IUMRS-ICA2008

Inter Group Corporation 2-38-2, Meieki,
Nakamuraku, Nagoya 450-0002, JAPAN

TEL. +81-52-581-3240, FAX. +81-52-581-5585

E-mail: iumrsica2008@intergroup.co.jp

<http://www.iumrs-ica2008.jp/index.html>

NMR オペレーター (1名) 募集

触媒化成工業株式会社

募集内容: 正社員または契約社員募集 (処遇・条件等の詳細は別途提示)

業務内容: 当社研究管理部材料構造解析グループでの分析機器 (主にNMR) による触媒・その他
材料の評価及び解析業務

応募資格・経験: NMRの基礎的な知識を有するもの。(固体が望ましい) 経験年数5~10年程度

応募締切: 2008年6月30日 (月) まで

着任時期: 2008年7~8月 (出来るだけ早期の着任を希望)

勤 務 地: 福岡県北九州市若松区北湊町13-2

連絡・問合先: 触媒化成工業株式会社 総務部 人事グループ (担当: 東原 [ひがしはら])

TEL. 093-751-9770, E-mail: higasiha@ccicj.com

図書紹介

瀬川幸一 編「石油がわかれば世界が読める」

朝日新書 222 頁

2008 年 4 月 30 日 発行 定価（本体）720 円

最近のテレビや新聞報道では、毎日のように原油価格の高騰や地球温暖化問題が大きくクローズアップされており、その対策として取り組まれているバイオマスエネルギー開発が食料価格に影響を及ぼす等、資源問題・環境問題は年を追うごとにその重大性・緊急性を増してきている感がある。触媒やゼオライトの研究・開発に携わるものにとって、資源問題や環境問題の解決に少しでも貢献したいというのは、日々仕事に励む上での大きなモチベーションのひとつとなっていると考える。

本書は、社団法人石油学会が創立 50 周年を迎えるにあたり、同学会の記念出版委員会が企画したものである。現代文明を支える石油にスポットをあて、石油資源をめぐる世界の動きや、貴重な石油を今後どのように使っていくのがよいか、代替エネルギーの開発状況はどうなっているのか、等に関してわかりやすく解説している。第一章を読むと、地球環境問題と石油の関係、および過去や現代の石油価格は誰が支配しているのか等がよく理解でき、石油資源をめぐる世界がどのように動いているか、全体像

を掴むことができる。

第二章「石油を上手に大切につかう」では、石油の主な用途である自動車用燃料と化学製品製造についての今後の方向性が、日頃感じる疑問（今後自動車は何で動くようになるのか、バイオ燃料は本当に環境に優しいのか等）に答える形で実例を交えながら詳細に記載されている。また、第三章「石油文明は終わらない」では、太古の人類と石油との関わりから始まり、産業革命を経た後の石油エネルギーの発展の経緯について、改めて過去の流れを整理するとともに、環境と調和し、かつ資源枯渇の恐れのない未来を構築するために何を重視すればよいのか、が理解できる構成となっている。

石油産業や化学産業に直接関わっていない場合でも、現代社会で生活していくにあたり石油を利用していない人は皆無といってよいだろう。様々な技術の研究開発や仕事の方向性を考える上で、非常に参考になる一冊である。是非手にとって読まれることをお勧めしたい。

（出光興産株式会社 涌井顕一）

ゼオライト研究に関するアンケートのお礼

会誌編集委員会

昨年 11 月に秋田で行われました第 23 回ゼオライト研究発表会で、「文献のとおり追試しても再現しない」、「文献や教科書に記載されていない基礎的な実験に関するノウハウが知りたい」など、会員の皆様が日頃お持ちのゼオライト研究に関する疑問・要望のアンケートを実施しました。多くの皆様から回答をいただき、お礼申し上げます。ゼオライトの合成・採取、分析そして利用に際して直面した疑問・要望としては、「イオン交換など具体的な試料調製法」「会社ではどういったテーマが研究されているのか」「メソポーラス材料の用途」など、いろいろご意見をいただきました。改めてお礼申し上げると同時に、今後学会誌に取り上げる企画に反映させていただきます。いただいたご意見は本学会のホームページに掲載いたしました。

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成20年5月現在, 五十音順)

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

会員異動のお知らせ

山本勝俊 2007年10月1日付で東北大学から下記に異動しました。
北九州市立大学国際環境工学部 環境化学プロセス工学科 (准教授)
〒808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの1-1, TEL. 093-695-3264, FAX. 093-695-3735
E-mail: katz@env.kitakyu-u.ac.jp

大川政志 2008年4月1日付で愛媛大学から下記に異動しました。
沼津工業高等専門学校物質工学科 (准教授)
〒410-8501 静岡県沼津市大岡3600, TEL&FAX. 055-926-5858
E-mail: mokawa@numazu-ct.ac.jp

編集後記

例年に比べ少し厳しかった寒さもとうに過ぎ去り、新緑を感じる季節となった。周りでは学校、官庁／企業などフレッシュャーズの姿が目立ち、年度のスタートを感じさせる。彼らにはそれぞれの目標に向かって、意気揚々と思う存分のエネルギーを注ぎ取り組んで欲しい。

エネルギッシュで伸び盛りの若い研究者の方がいささかお疲れである様子を時々拝見する（若い研究者に限ったことではないが）。コンピューター技術の進展に伴って、インターネット、電子メールをはじめとする情報処理効率が改善された一方で、溢れる程の情報量を処理するために、ディスプレイとのにらめっこに独占されていることはないだろうか？もしそうだとしたら、折角の精気も台無しである。豊富な情報社会の中で、能率を上げるために、そしてストレスを軽減するために「整理」、「捨てる」、「忘れる」の操作が重要とされている。伸び過ぎた頭髮も定期的に刈って気持ちが改まるように、必要な情報を取捨選択し、分類して頭の中もすっきりしたい。

小生は本編集委員会の若くないフレッシュャーですが、読者が必要とする情報をタイムリーに提供できる役割を果たせれば幸いである。

(H. O.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

佐野庸治（広島大）

Editor-in-Chief

Tsuneji Sano (*Hiroshima University, Higashi-Hiroshima*)

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*)

稲垣怜史（横浜国大）

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

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, Higashi-Hiroshima*)

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*)

小川 宏（東ソー）

Hiroshi Ogawa (*TOSOH Corp., Shunan*)

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., Oita*)

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.25, No.2 平成20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