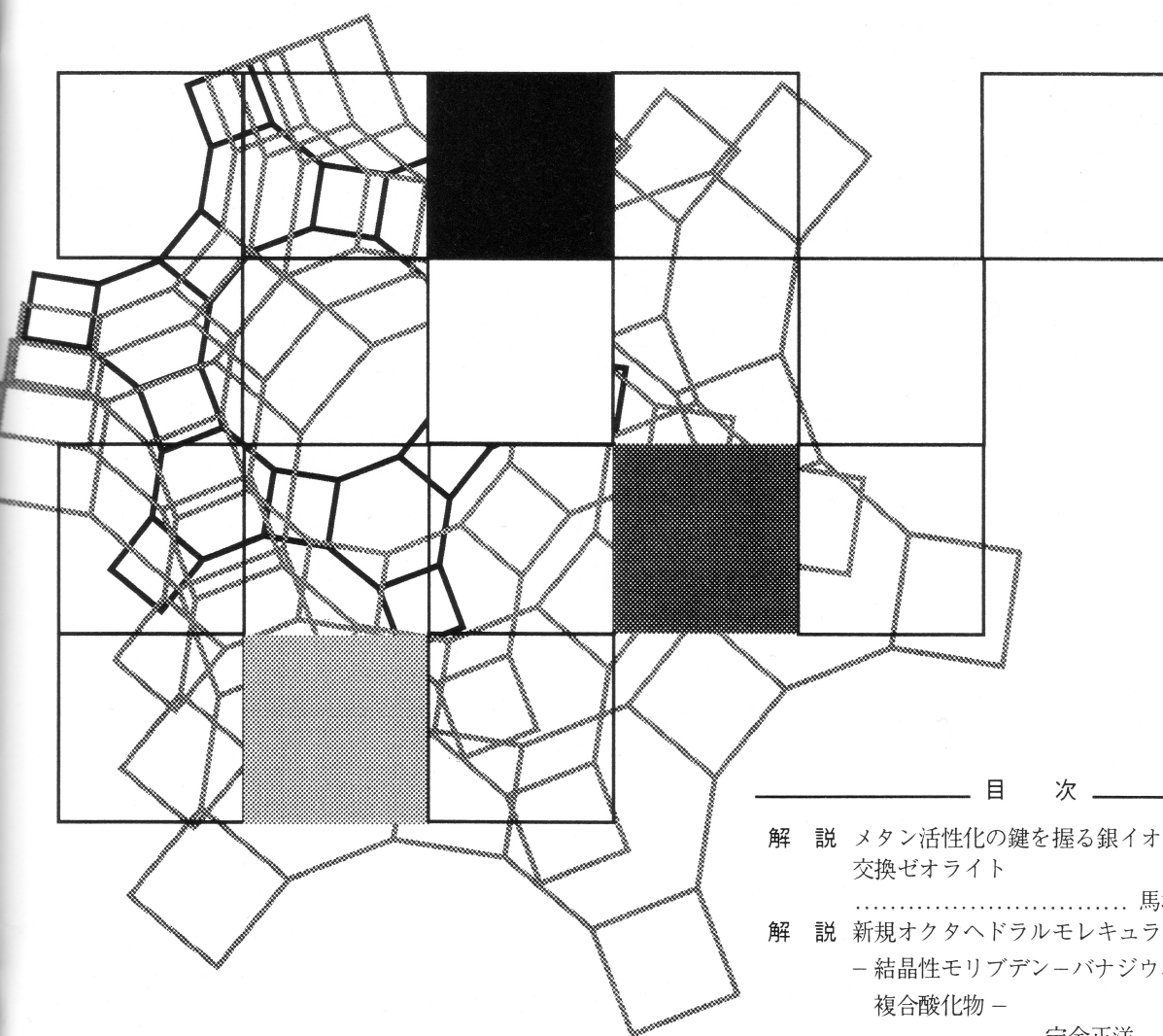


Vol.25
No.4
2008

ゼオライト

ZEORAITO (Zeolite)

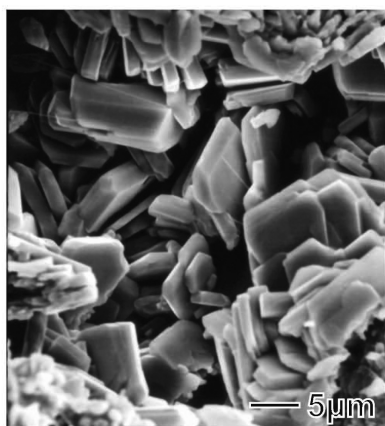


目 次

解 説	メタン活性化の鍵を握る銀イオン 交換ゼオライト	
 馬場俊秀 ...	133
解 説	新規オクタヘドラルモレキュラーシーブ ー結晶性モリブデンーバナジウム 複合酸化物ー	
 定金正洋, 上田 渉 ...	147
総 説	天然鉱物シリーズ (1) clinoptiloliteとheulandite	
 杉山和正, 荻原成騎 ...	155
ゼオゼオ	二ツ井のゼオライトについて	
 成田廣造 ...	162
ゼオゼオ	天然ゼオライト採掘・加工にまつわる 苦労話	
 鈴木清貴 ...	164

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

レポート (166) お知らせ (173)
法人会員名簿 (175)



Clinoptilolite (左) と Heulandite (右)

(写真提供：萩原成騎 (東京大学大学院理学系研究科))

(説明はp.161)

《 解 説 》

メタン活性化の鍵を握る銀イオン交換ゼオライト

馬場俊秀

東京工業大学大学院総合理工学研究科

銀イオン交換ゼオライトを触媒として固体酸触媒反応を行うと、気相水素の共存が大きな促進効果を示す。例えば、エチルベンゼンの不均化反応や、*o*-キシレンの異性化反応に対する銀イオン交換Y型ゼオライトの活性は、水素共存下では、プロトン交換Y型ゼオライトの活性よりも数倍高い。

銀イオン交換ゼオライトを触媒とすると、水素により活性が増大する反応は多岐にわたる。共通する特徴は酸触媒反応であること、水素の効果が可逆的であること、水素の可逆的吸着量が少ないことである。

^1H MAS NMR 測定によると、銀イオン交換ゼオライトに生成した銀イオンクラスター (Ag_n^+) によって水素分子は不均等解離を起こす。即ち、水素分子は酸性プロトンと銀-ヒドリド ($\text{Ag}_n\text{-H}$) に変化する。水素分子が不均等解離するこの反応は、可逆的に進行する。この結果は、銀イオン交換ゼオライトの酸触媒活性が水素圧力の変化に伴って可逆的に変化する現象を説明することができる。

更に、銀イオン交換ゼオライトはメタンを活性化できる。このことは銀イオン交換Y型ゼオライトにメタンを吸着させると、 ^1H MAS NMR 測定によって $\text{Ag}_n\text{-H}$ が観測されることから、 Ag_n^+ によって CH_4 の C-H 結合が不均等解離を起こし、 $\text{Ag}_n\text{-H}$ と $\text{CH}_3^{\delta+}$ が生成すると考えた。このことはメタンに $^{13}\text{CH}_4$ を用いてエチレンとの反応を行うと、プロピレンが生成すること、しかもそのプロピレンは、 $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$ であった。こうした実験結果は、メタンが Ag_n^+ によって活性化され、エチレンと反応することによって、プロピレンと水素を生成することを示している。

キーワード：メタン転化反応，エチレン，プロピレン， Ag^+ 交換ゼオライト，銀-ヒドリド，

^1H MAS NMR

1. はじめに

天然ガスの主成分であるメタンを燃料としてではなく化学原料として利用することは重要である^{1,2)}。しかし、化学的に安定なメタンをそのまま反応試剤に用いることは、他の化合物に比べその例が少ないことから解るように、きわめて困難である。こうしたなかでメタンの活性化に関するこれまでの研究は、酸素が共存する反応系と非共存系とに大きく区

分できる。前者の範疇の反応として、メタンの部分酸化反応や、酸化カップリング反応がある。例えば、メタンが酸素の共存下でメタノールやエチレンなどに転化する反応では、これらが生成すると共に水が生成するので、酸素が関与しない反応に比べ熱力学的には有利な反応である。しかし、多くの場合メタン転化率が高くなると、メタンの完全酸化反応も併発するので、目的生成物の選択率（収率）の低下を招く。そのため、例えばメタンからメタノールへの転化反応では、高いメタノール選択率を得るために、多くの場合、メタン転化率を低くして反応を行っている。

これに対して後者の酸素が共存しない条件下（酸素非共存下）でメタンを転化させる研究も行われている。この方法では、酸素が共存しないのでメタン

受理日：2008年9月30日

〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259-G1-14

東京工業大学大学院総合理工学研究科

e-mail: tbaba@chemenv.titech.ac.jp

の酸化反応が進行しない。したがって、酸素非共存下におけるメタン転化反応は、メタンを有効に利用する方法であると考えられる。しかし、熱力学的には不利な反応である。

酸素非共存下におけるメタン転化反応の例として、Olahは超強酸を用いたメタンの転化反応を報告している^{3,4)}。後述するようにメタンの活性化は、超強酸のプロトンがメタンのC-H結合を攻撃することによって CH_3^+ と H_2 を生成させるものである。ここで、 CH_3^+ を生成させることによって電子不足のオレフィンなどと反応させることができる。こうした実験結果は、 CH_3^+ を超強酸以外の触媒によって生成することができれば、超強酸を用いなくてもメタンを活性化できる可能性があることを示唆している。

酸素非共存下において、超強酸以外の触媒を用いる方法としては金属触媒によるメタンの転化反応がある。例えば、200～400℃の反応温度においてPtやRu金属触媒を用いたメタンのホモロゲーション反応による、エタンなどの炭化水素の合成が知られている⁵⁾。一方1993年Wangらによって、Moを担持したZSM-5触媒を用いてメタンが芳香族炭化水素に転化することが報告された⁶⁾。反応温度は800℃付近である。その後、大西、市川らによっても多くの研究がなされた^{7,8)}。

一方、メタンを除く低級パラフィンが、GaやZnイオンで修飾(交換)したZSM-5を触媒に用いると芳香族炭化水素に転化することが報告されている⁹⁾。しかし、こうしたZSM-5ではメタンが転化しない。この事実は、エタン以上の低級パラフィンとメタンとではそれぞれの活性化機構が異なっていることを示唆している。

最近、酸素が共存しない条件下で、メタンを、しかも低温で活性化しようとする報告がいくつかなされている。例えば、シリカに担持したTa-Hを触媒とすると反応温度250℃でも、 CH_4 から C_2H_6 が生成する。メタンがTa-Hと反応を起こし、Ta- CH_3 がまず生成する¹⁰⁾。

一方、先に述べたアルカンの芳香族化反応に有効であったZnで修飾したゼオライトによって CH_4 と芳香族炭化水素との反応が進行することも報告されている¹¹⁾。この論文でのメタンの活性化は、著者らがすでに報告している銀イオン交換ゼオライトによるメタンの活性化と同じコンセプトであるように思

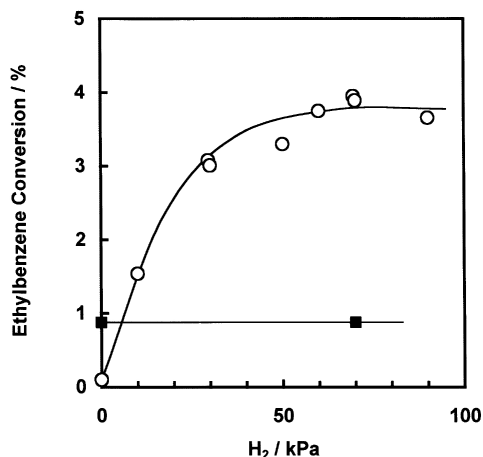


図1 エチルベンゼンの不均化反応におけるAg-Y (○) とH-Y (■) の触媒活性に及ぼす水素分圧の影響。反応温度 200℃, $W/F = 7.6 \text{ g h mol}^{-1}$, エチルベンゼン 10 kPa

われる。

本稿では、銀イオン交換ゼオライトの特徴とメタンの活性化機構を中心に、これまでの研究結果を述べる¹²⁻¹⁴⁾。

2. 銀イオン交換ゼオライトにおける酸性発現の鍵を握る水素の役割

銀イオン交換ゼオライト、それ自身は固体酸性を有していない。ところが、銀イオン交換ゼオライトは、水素が共存すると固体酸性が発現する。こうした現象は固体酸触媒反応の活性発現の挙動から明らかである。エチルベンゼンのベンゼンとジエチルベンゼンへの不均化反応は典型的な固体酸触媒反応である。この反応を常圧固定床流通式反応装置を用いて、Ag⁺イオンでイオン交換したY型ゼオライト(Ag-Y)を触媒として行なった¹⁵⁾。反応に先立ち、Ag-Yを乾燥空气中350℃で処理し、窒素を同伴ガスとして反応を行なうと、反応はまったく進行しない。前処理を水素気流で行なっても、反応を窒素をキャリアガスとして行なうと活性は低い。しかし水素で前処理し、水素をキャリアガスとすると反応は進行する。

図1はエチルベンゼン転化率の水素圧依存性を示したものである。エチルベンゼン圧を一定(10 kPa)とし、水素圧を変化させた。接触時間は窒素圧を水

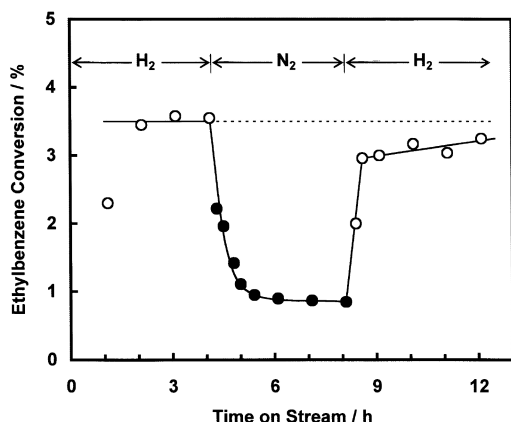


図2 エチルベンゼンの不均化反応におけるAg-Yの触媒活性に及ぼす水素の可逆的促進効果。(○) H_2 (71 kPa) + N_2 (20 kPa) + エチルベンゼン (10 kPa)。(●) N_2 (91 kPa) + エチルベンゼン (10 kPa)。反応温度 200 °C, $W/F = 7.6 \text{ g h mol}^{-1}$

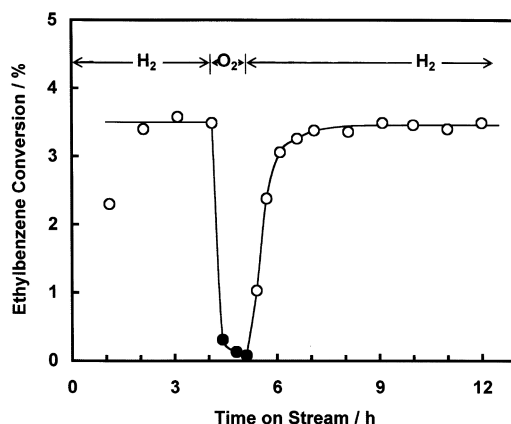
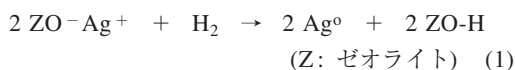


図3 エチルベンゼンの不均化反応におけるAg-Yの触媒活性に及ぼす酸素の影響。(○) H_2 (71 kPa) + N_2 (20 kPa) + エチルベンゼン (10 kPa)。(●) O_2 (20 kPa) + N_2 (71 kPa) + エチルベンゼン (10 kPa)。反応温度 200 °C, $W/F = 7.6 \text{ g h mol}^{-1}$

素圧に応じて変化させ一定に保っている。エチルベンゼン転化率は水素圧に大きく依存することがわかる。水素が存在しないときのエチルベンゼン転化率は0.1 %であるのに対し、水素 (60 kPa) 存在下では3.7 %である。図1には、H-Y (交換イオンが H^+ であるY型ゼオライト) の反応結果も示してある。H-Yの活性は水素圧に依存しない。この事実は、水素による促進効果にはAg種が関与していることを示唆している。

さらに重要なことは、水素依存下におけるAg-Yの活性はH-Yの活性の4倍にも達することである。この事実はAg⁺が水素によって還元されて、H-Yと同質の酸性OH基を生成するという単純なモデルでは説明できない。



式(1)によれば、酸性OH基 (ZO-H) の数はH-Yのそれを超えることは不可能だからである。

図2は水素による促進効果が可逆的であることを示したものである。反応を水素存在下 (70.9 kPa) で開始し、反応開始後に水素圧をゼロとすると、エチルベンゼン転化率は水素共存下における定常値から次第に減少し、水素を断ってから4時間後には0.7 %となる。ここでふたたび水素を供給すると、エチ

ルベンゼン転化率はほぼ元の値まで回復する。このように、水素の活性増大効果は可逆的である。

水素共存下での活性は、酸素をキャリアガスに代えても消失する。図3は酸素による活性消失と水素再導入による活性回復の様子を示したものである。水素存在下で反応を開始し定常活性に達した後、キャリアガスを酸素に代えると、活性は急激に低下する。活性低下の速度は水素を窒素に代えた場合に比べて大きく、活性種が酸素と反応することを示唆している。しかしこの場合にも、水素を再供給することにより活性は回復する。

こうした特徴を生かして、旭化成ケミカルズでは、ブテンなどの低級オレフィンからプロピレン合成反応にAg⁺交換ZSM-5ゼオライト (Ag-ZSM-5) を用いている¹⁶⁾。すなわち、 H_2 処理によってAg⁺からH⁺を発現させ、活性低下をおこした触媒を O_2 処理することで、反応中に還元されたAg⁰をAg⁺に再生している。

水素による触媒活性の増大は、エチルベンゼンの不均化反応に限らない。キシレンの異性化反応も典型的な酸反応である。*o*-キシレン異性化反応における水素の共存効果をエチルベンゼンの不均化反応と同様な方法で調べた。図4に示すように、キシレン異性化反応の活性も水素圧に大きく依存する。水素が存在しない場合には*o*-キシレンの転化率は0.7 %

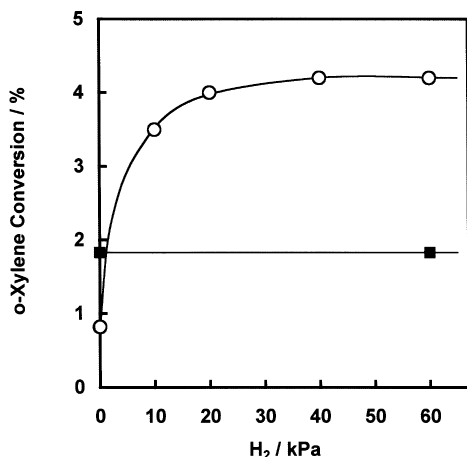


図4 *o*-キシレンの不均化反応におけるAg-Y (○) とH-Y (■) の触媒活性に及ぼす水素分圧の影響。反応温度 350 °C, W/F = 1.0 g h mol⁻¹, *o*-キシレン 10 kPa

であるが、水素共存下 (60.9 kPa) では*o*-キシレンの転化率は4.2 %であった。水素の共存効果は可逆的であった。この反応においても、水素共存下におけるAg-Yの活性は、H-Yの活性をはるかに上回ることがわかる。

o-キシレン異性化における水素による可逆的活性増大効果は、Ag⁺交換で交換したL型ゼオライト (Ag-L) においても観測された。

一方、水素による反応の促進効果は、アルコールの脱水反応や1-ブテンの二重結合異性化反応など、さまざまな反応に見られる現象である。例えば、Shibataらは、プロパン共存下でのNO分解反応に水素をさらに共存させることで、大きく反応が促進されることを報告している¹⁷⁾。

Ag⁺交換ゼオライトにおける水素による反応促進効果に関する実験結果は次のようにまとめることができる。

- (a) キシレンの異性化, エチルベンゼンの不均化, アルコールの脱水, ブテンの異性化など酸触媒反応に共通した現象である。
- (b) Ag-Y, Ag-L, Ag-A (Ag⁺で交換したA型ゼオライト) など還元処理したAg⁺交換ゼオライトに共通してみられる現象である。しかし、H-Yでは促進効果はみられない。
- (c) 水素による促進効果は可逆的であること。活

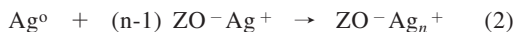
性の消失は酸素酸化によっても起こるが、単に反応系から水素を除去するだけでも起こる。

- (d) キシレンの異性化, エチルベンゼンの不均化反応においては、水素共存下のAg-Yの触媒活性はH-Yの活性の3~4倍にも達する。

(a)の実験事実は、水素の存在が酸点 (H⁺) の生成をもたらしていることを示している。(b)の実験事実は水素による酸点の生成にAgを含む化学種が関与していることを示している。(c)は水素による酸点の生成が可逆的であること、および酸点が酸素との反応によって失われることを示している。

3. Ag⁺交換ゼオライトにおけるAg⁺の還元と水素の吸着

ゼオライト中のAg⁺イオンの還元挙動についてはすでに多くの報告がある。BeyerらはAg-Yを水素で還元すると、酸性OH基を生成することを赤外吸収スペクトル法により明らかにしている¹⁸⁾。すなわち、反応(1)が進行し生成したH⁺はOH基として捕捉される。還元されて生じたAg原子は、低温では未還元Ag⁺と反応してクラスターイオンを形成し、高温では金属Ag粒子を形成する。



JacobsらはAg⁺の水素による還元は、少なくとも部分的に可逆であると報告している¹⁹⁾。すなわち、反応(1)および(2)は可逆的である。また、還元温度が低い場合には、還元で生成したAgクラスターは酸素処理によりAg⁺に再酸化される。

Ag⁺交換ゼオライトにおけるAgクラスターイオンの生成は各種の分光学的手法によって研究されている。Gellensらは、Ag-Y, Ag-Aを脱気後、酸素処理することによりAg₂⁺およびAg₃⁺クラスターが生成することをX線回折により認めている²⁰⁻²²⁾。Y型ゼオライト中のAg₂⁺およびAg₃⁺クラスターでは、Agの1個は六角プリズム (S_Iサイト) にあり、他の1個 (あるいは2個) のAgは隣接するS_Iサイトに存在する。

Ozinらは可視吸収スペクトル法および遠赤外吸収スペクトル法を用いて、Ag-AおよびAg-Yにおける

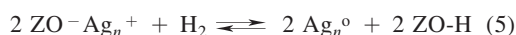
Ag クラスターイオンの酸化還元挙動を明らかにしている²³⁻²⁶⁾。Ag クラスターイオンは水素および酸素による処理により、可逆的に還元、あるいは酸化される。



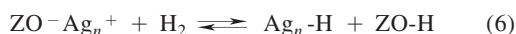
Jacobs らはAg-A を脱気すると、Ag⁺が還元され水素を吸着するようになると報告している²⁷⁾。Kim と Seff はX線回折による研究からA型ゼオライト中でAg₆³⁺クラスターやAg₅⁴⁺クラスターの存在を示唆している^{28,29)}。Ag-AにおけるAgクラスターイオンの生成はESR法によっても確認されている³⁰⁾。

4. Ag⁺交換ゼオライトに生成する水素吸着種とその物理化学的性質

気相水素分子がH⁺を可逆的に生成することは、水素分子が化学吸着することを示している。ところが金属Agは水素を化学吸着しないことはよく知られている³¹⁾。したがって、水素の吸着に関与するAg化学種としては、イオン種を考えるのが妥当である。前節に述べたように、Ag⁺の還元により生成するAg⁰は、未還元Ag⁺と結合してクラスターイオンを形成する。したがって、水素との反応に関与する化学種はAg_n⁺であると考えられる（一般的にはAg_n^{m+}のような多価陽イオンの可能性も否定できない）。すなわち、水素分子はつぎのように解離して、H⁺を与えると考えられる。



あるいは、



水溶液中では、Ag⁺の存在下で水素が均等解離および不均等解離することはよく知られている^{32,33)}。したがって、ゼオライト中にカチオン性クラスターが存在すれば、水素が式(5)、または式(6)にしたがって反応して、H⁺を与えることは十分ありうることである。

水素の吸着が反応(5)または(6)で進行するとして、生成するH⁺（あるいはOH基）の量はどの位であろうか。水素の可逆吸着量を測定した。350℃でAg-Yを水素で還元すると、Ag⁺はほぼ定量的に還元される。還元後350℃で脱気処理を行なう。この温度

でふたたび水素を導入して水素の吸着量を測定した。水素の吸着量は $3.1 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ であった。この量は出発Ag-Y中に含まれるAg原子の全量に対し、H原子として2.1%にすぎない。同様の測定をAg-Lについて行なうと、吸着温度175℃、250℃、350℃において2.2、4.2および11%となった。いずれにしろ、水素の可逆吸着量が非常に小さいことは重要である。

水素の吸着が式(5)または(6)に従うものとする、水素の吸着に関与するAg_n⁺のモル数は、Ag-Y中のAg原子数の2.1%ということになる。すなわち、350℃における水素還元では、未還元Ag⁺は2.1%であり、それらはAg_n⁺の形で安定化されており、この形で水素の可逆吸着に関与するものと推定される。実際、350℃で還元後には、Ag金属粒子の存在がX線回折で確認され、未還元Ag⁺は少ないことが示唆される。

ここで、ふたたび図4のキシレン異性化の結果を考えてみることにする。H-Yにおけるキシレンの転化率は水素圧に依存せずに1.8%である。H-Y中の酸性OH基の数は 4.3 mmol g^{-1} であるから、すべての酸性OH基が反応の活性種になるとすると、酸性OH基あたりのターンオーバー数は $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。

さらに図4に示すように、Ag-Yの場合には、水素の存在によりo-キシレンの転化率は0.8%から4.2%まで増大する。反応温度350℃における水素の吸着量は $3.1 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ である。吸着した水素分子がすべてH⁺として反応速度の増加に関与したとすると、気相水素により誘起されて生成したH⁺のターンオーバー数は $3.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。つまり、H-Y中の酸性OH基にくらべて誘起プロトンによるターンオーバーは、約250倍も大きいことになる。この事実は、Ag-Yにおいて気相水素と平衡にあるプロトンの状態は、H-Y中の酸性OH基によるものとは明らかに異なることを意味している。言い換えると、Ag⁺交換ゼオライトに気相水素から生成するプロトン（H₂が共存する時のプロトン）は高い活性を示すと結論できる。

5. ¹H MAS NMR測定からみた水素吸着種とその性質

水素吸着種の存在は、¹H MAS NMR測定によっ

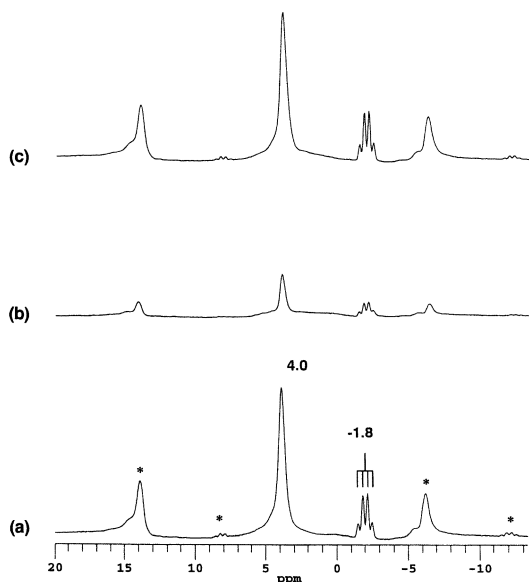


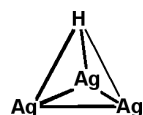
図5 Ag-Aによる水素分子の可逆的不均等解離。 ^1H MAS NMR スペクトルは全て 25 °C で測定。(a) Ag-A は H_2 (40 kPa) に 40 °C で 30 分間接触。 H_2 (40 kPa) 共存下で ^1H MAS NMR スペクトルを測定。(b) (a) の試料を 40 °C で 2 h 排気。(c) (b) の試料に再び H_2 (40 kPa) を 40 °C で 30 分間接触。 H_2 (40 kPa) 共存下で ^1H MAS NMR スペクトルを測定

て確かめることができる。重要な点は、水素が共存している場合と非共存下での水素吸着種とその性質である。

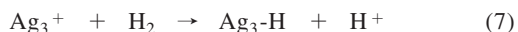
構造が明確で、しかも Si/Al 比が 1 である A 型ゼオライトを選び、水素吸着種を調べた。図 5(a) は、銀イオン交換 A 型ゼオライト (Ag-A, 銀イオン交換率は 100 %) に 40 °C で 30 min 水素を吸着させ、室温 (25 °C) で測定した ^1H MAS NMR スペクトルである。Ag-A に水素接触させたときに消費された水素の量は $2.52 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$ で、これは Ag^+ の 17 % に相当する。スペクトルには 2 種類のピークが観測された。そのケミカルシフトはそれぞれ (4.0 ± 0.1) , $(-1.8 \pm 0.1) \text{ ppm}$ であった。現在までに様々なゼオライトの酸性プロトンが NMR 測定されており、それらのケミカルシフトは 3.9 ~ 4.4 ppm に観測されていることはわかっている。よって 4.0 ppm のピークは、酸性プロトンのピークである。-1.8 ppm には、4 本に分裂したピークが観測された。この四つのピークの強度比は 1:3:3:1 で、結合定数は

$(131 \pm 1) \text{ Hz}$ であった。これは三つの等価な銀原子、または銀イオンと一つのプロトンが相互作用していることを示している。すなわち、 ^1H や ^{109}Ag は核スピン $I = 1/2$ であるので、スピンスピン相互作用を示す。そのために ^1H は ^{109}Ag とカップリングを起こし、ピークが分裂する。ピークは四つに分裂していることから、三つの等価な銀とカップリングしていることを示している。また、 ^1H が他の ^1H とカップリングしているとも考えられる。しかしこれはカップリングするもう片方の ^1H のピークが観測されていないことから否定される。さらに、金属 Ag は室温で水素を化学吸着しないことは知られている。よって水素を吸着する Ag 化学種としてはイオン種が考えられる。以上のことから、-1.8 ppm ピークは、水素分子が Ag_3^+ である銀イオンクラスター上で不均等解離を起こすことによって生成した $\text{Ag}_3\text{-H}$ であると帰属した。

等価な三つの銀とカップリングしていることから、 $\text{Ag}_3\text{-H}$ は次のような構造をしていると思われる。



Ag^+ が水素により還元されて Ag^0 が生成し、生成した Ag^0 が未反応の Ag^+ と反応し、銀イオンクラスターを形成して Ag_3^+ が生成する。 Ag_3^+ と水素が反応して水素が不均等解離を起こして $\text{Ag}_3\text{-H}$ が生成したと考えた。



先に述べたように Ag-A の触媒活性が、水素圧の変化に伴って可逆的に変化することは既にわかっている。そこで水素を排気、また再導入による吸着水素種の変化を調べたところ、 H^+ や $\text{Ag}_3\text{-H}$ が生成する反応が可逆的に起こる。すなわち、図 5(b) のスペクトルは、図 5(a) の試料を 40 °C で 2 時間排気したものである。図 5(b) のスペクトルは、水素を排気することによって H^+ や $\text{Ag}_3\text{-H}$ のピーク面積が減少している。その減少量はおよそ 87 % であった。このことは、水素を排気することによって H^+ と $\text{Ag}_3\text{-H}$ の両方が減少していること、すなわち水素分子と銀イオンクラスターが逆反応によって生成していることを

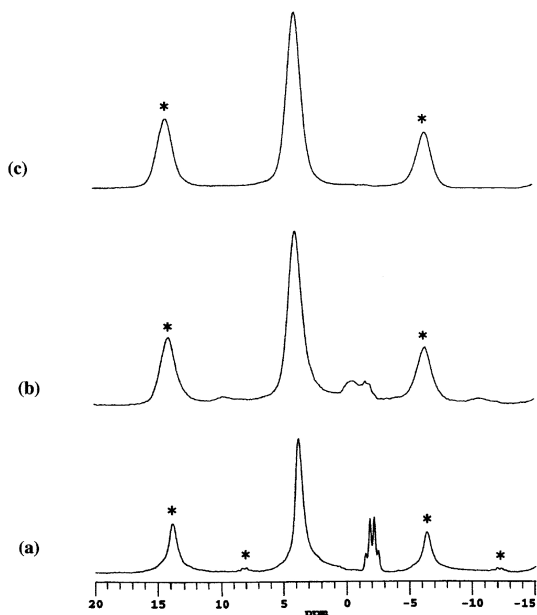


図6 Ag (60 %)-A に生成する水素吸着種の生成に及ぼす、水素吸着温度の影響。 ^1H MAS NMR スペクトルは、25 °C で測定。(a) 水素 (300 torr) に Ag-A を 40 °C で接触。水素消費量 $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.23$ ，水素 (300 torr) 共存する状態で、 ^1H MAS NMR スペクトルを測定。(b) 水素 (300 torr) に Ag-A を 80 °C で接触。水素消費量 $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.23$ ，水素 (300 torr) 共存する状態で、 ^1H MAS NMR スペクトルを測定。(c) 水素 (300 torr) に Ag-A を 120 °C で接触。水素消費量 $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.23$ ，水素 (300 torr) 共存する状態で、 ^1H MAS NMR スペクトルを測定

示している。

図5(c)のスペクトルは、図5(b)の試料を再び水素で還元したものである。還元温度 40 °C で 30 min 反応させたところ、4.0 ppm および -1.8 ppm のピークは観測された。このときのピーク強度は、図5(a)のスペクトルと同じくらいまで回復した。水素の消費量は $2.10 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$ で、最初に水素を接触させたときに消費された水素の量とほぼ同じ消費量であった。これは、 H^+ と $\text{Ag}_3\text{-H}$ が可逆的に生成したことを示している。

40 °C で水素を Ag-A に接触させると $\text{Ag}_3\text{-H}$ が生成することは述べた。そこで水素の接触温度によって、Ag-A に生成する水素吸着種の変化やその熱安定性を調べた。図6には水素を異なる温度で Ag-A に接触させ、その後水素が共存する状態で ^1H MAS

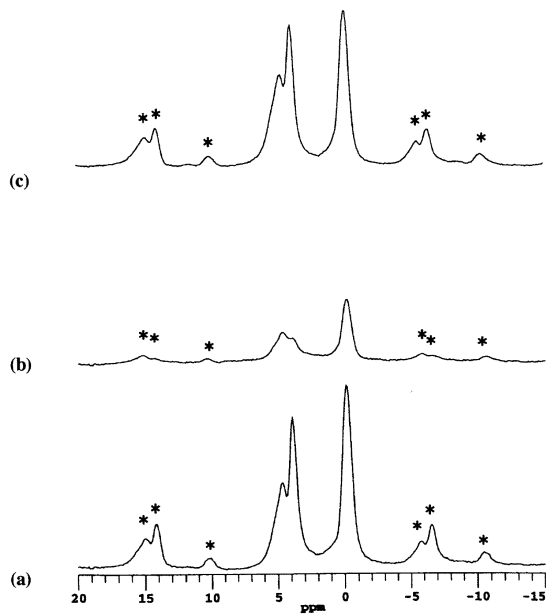


図7 Ag (56 %)-Y に生成する水素吸着種の ^1H MAS NMR スペクトル。 ^1H MAS NMR スペクトルは、25 °C で測定。(a) 水素 (300 torr) に Ag-Y を 150 °C で接触。水素消費量 $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.10$ ，水素 (300 torr) 共存する状態で、 ^1H MAS NMR スペクトルを測定。(b) (a) の試料を 150 °C で 1 時間、排気。(c) (b) の試料を再び水素 (300 torr) に Ag-Y を 150 °C で接触。水素消費量 $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.10$ ，水素 (300 torr) 共存する状態で、 ^1H MAS NMR スペクトルを測定

NMR 測定を行なったときのスペクトルを示した。

図6(b)は、80 °C で水素を接触させたスペクトルである。 $\text{Ag}_3\text{-H}$ の他にも銀-ヒドリド種が観測される。このことは、銀イオンクラスターが温度によって変化していることを示している。

また、 H_2 の接触温度が変化すると、酸性プロトンの量と銀-ヒドリド種の量が変化し、その比も変化することがわかる。例えば、40 °C (図6(a)) では、 H^+ と $\text{Ag}_3\text{-H}$ の比はおおよそ 3 である。温度が高くなると H^+ と銀-ヒドリド種の量の比は小さくなり、120 °C では (図6(c)) 酸性プロトンのみが観測される。このことは、温度が高くなると銀ヒドリド種が熱的に安定ではないことを示している。又は、高い温度では(5)式の反応が優勢して起こることも考えられる。

水素の不均等解離は、Ag-A だけではなく Ag-Y においても観測された。図7(a)は Ag-Y を 100 °C で 15

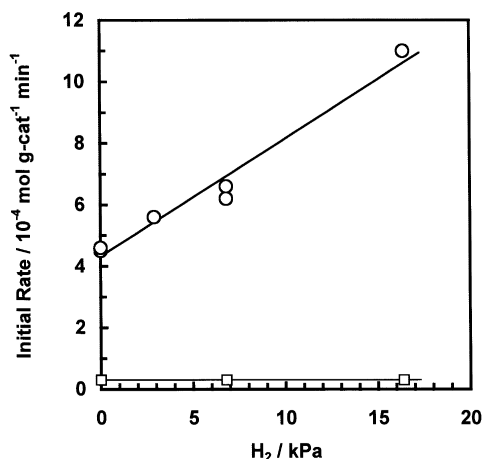


図8 $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ および $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ による1-ブテンの二重結合異性化反応の速度に及ぼす水素分圧の影響。反応温度 40 °C, 1-ブテン圧 40 torr。 $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (○) および $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (□) は 215 °C で 1 時間、排気。 $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は、215 °C で水素 (200 torr) に接触。水素消費量 $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.17$

min 水素還元した試料の ^1H MAS NMR スペクトルである。水素の消費量は $2.08 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$ で、これは Ag^+ の 22 % に相当する。スペクトルには三つのピークが観測され、ケミカルシフトはそれぞれ (4.7 ± 0.1) , (3.9 ± 0.1) , $(-0.1 \pm 0.1) \text{ ppm}$ であった。4.7, 3.9 ppm のピークは、酸性プロトンに帰因するピークであり、それぞれソーダライトケージの酸性プロトンとスーパーケージの酸性プロトンのピークである。

一方、 -0.1 ppm のピークは、H-Y の ^1H MAS NMR スペクトルでは観測されなかった。このことは、このピークに帰因するプロトン種の発現に銀の化学種が関与していることを示唆している。先にも述べたように、 Ag^0 (0 価の銀) は水素を化学吸着しない。よって、水素を吸着する Ag 化学種としてはイオン種が妥当であり、その化学種は Ag_n^+ であると考えた。

Ag-Y に生成する $\text{Ag}_n\text{-H}$ と酸性プロトンの量は、水素を排気すること (図7(b)), さらにその試料を再び水素に接触させることで両者の量が可逆的に変化する (図7(c))。こうした現象は Ag-A に特有なものでなく、Y 型ゼオライトをはじめとする他の銀イオン交換ゼオライトにおいても観測される。

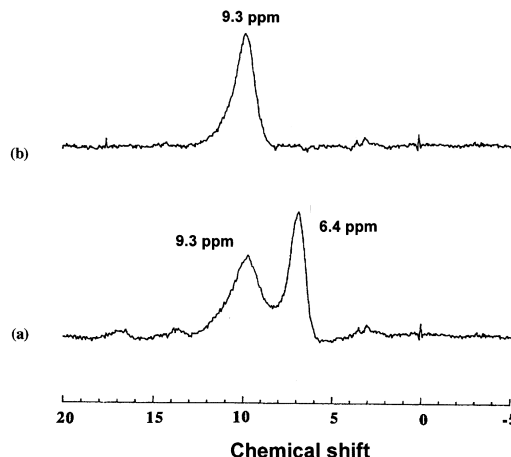


図9 $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ に生成する水素吸着種の ^1H MAS NMR スペクトル。 ^1H MAS NMR スペクトルは、25 °C で測定。 $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は、400 °C で 1 時間、排気し、以下の処理を行う。(a) 水素 (300 torr) に $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を 215 °C で接触。水素消費量 $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.17$, 水素 (300 torr) 共存する状態で、 ^1H MAS NMR スペクトルを測定。(b) (a) の試料を 215 °C で 1 時間、排気

6. $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ における酸性プロトンの発現に果たす水素の役割と酸性プロトンの性質

Ag-Y および Ag-A ゼオライトによる 1-ブテン異性化反応において水素の共存効果がみられることは先に述べた。同様の方法で、 $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ によるブテン異性化反応に対する水素の共存効果を調べた。図8は 1-ブテン異性化反応の初期速度の水素圧依存性を示したものである。 $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は反応に先立ち、215 °C で水素による還元処理を 1 時間施してある。水素の消費量から計算される Ag^+ の還元率は 43 % である。すなわち、反応系にはヘテロポリアニオンのほか、 Ag^+ , Ag^0 および Ag^+ の還元によって生じる H^+ が存在する。異性化の初期速度は水素圧に直線的に変化する。また、反応速度は水素圧の変化に対し可逆的に変化した。この結果はブテン異性化の活性点には 2 種類あり、一つは水素圧に無関係であり、他の一つは水素の吸着により誘起される活性点であることを示している。

酸性プロトンが 2 種類存在することは、 ^1H MAS NMR スペクトル測定の結果からも支持される。 $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を 215 °C で水素に接触させ、水素共存下で測定したスペクトルを図9(a)に示した。この時、

水素の消費量は $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 1分子の1個の Ag^+ を還元するのに必要な分である。9.3 ppmと6.4 ppmに2種類の酸性プロトンに起因するピークが観測される。

ここで図9(a)の試料から水素を排気した時のスペクトルを図9(b)に示した。9.3 ppmのピークだけが残り、6.4 ppmのピークは消失した。この状態での活性は、図8において水素が共存しない ($\text{H}_2 = 0$ kPa) 時の活性にあたる。

この試料を再び水素に接触させると図9(a)と同じスペクトルを与えた。このことは6.4 ppmのピークは、水素が共存する時にだけ存在できるプロトンに起因していることがわかる。言い換えると、水素の圧力の変化にともなって可逆的に変化するプロトンである。

ここで重要なことは、水素を $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ に接触させる温度や水素の圧力を変えても銀-ヒドリド種が観測されないことである。すなわち、(5)式で示される銀イオンの還元によって H^+ が発現する。しかし、(6)式のように $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は水素を不均等解離することができない。

7. 銀イオン交換ゼオライトおよび $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の触媒としての特徴

酸触媒としての特徴は、以下のようにまとめることができる。

1. 気相水素の共存により、可逆的な酸触媒活性を示すこと。
2. 水素共存下の活性は、対応する酸触媒 (H-Y, ヘテロポリ酸) の触媒活性にくらべてはるかに高いこと。
3. 水素は可逆的に吸着されるが、その吸着量は小さいこと。これらの実験事実はずぎのことが必然的に導かれる。
4. 気相 H_2 分子が固体表面の酸点 (H^+) に変換される。
5. 気相 H_2 分子から生成する酸点の酸触媒としての活性は、ゼオライトやヘテロポリ酸に元来存在する酸点の活性よりもはるかに高いこと。
さらに重要な物理化学的性質を以下にまとめることができる。
6. 銀イオン交換ゼオライトは、水素分子を不均等解離することができる。しかも、反応は可逆的

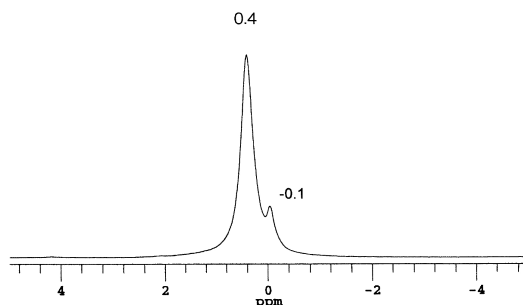


図10 Ag-Yによる CH_4 のC-H結合の不均等解離。Ag-Yに150℃で CH_4 (14 kPa)を1時間接触。その後、25℃、 CH_4 (14 kPa)存在下で ^1H MAS NMRスペクトルを測定

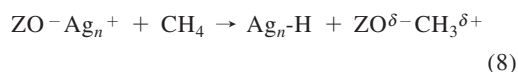
に進行する。

7. $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では、(5)式によって酸性プロトンが可逆的に生成する。
8. $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では、水素を不均等解離することができない。

8. 銀イオン交換ゼオライトによるメタンの活性化とエチレンとの反応

銀イオン交換ゼオライトによって H_2 分子が不均等解離することは、すでに述べた。H-H結合ばかりでなく CH_4 のC-H結合も不均等解離をおこす可能性がある。

Ag-Yに150℃でメタンを接触させた後、メタンが共存する状態で ^1H MAS NMR測定を室温で行なうと、図10に示すように0.4 ppmと-0.1 ppmにそれぞれシグナルが観測された³⁴⁾。ここで-0.1 ppmのシグナルがAg-Yにメタンを吸着させた時だけ観測される。この結果は、先のAg-Yに水素を接触させたときの ^1H MAS NMR測定の結果から、メタンを吸着させることで $\text{Ag}_n\text{-H}$ が生成したことを示している。従って、 Ag_n^+ によってメタンのC-H結合が不均等解離を起こすと結論できる。

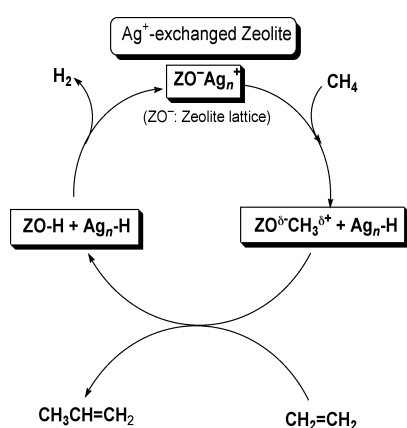


こうした現象は、これまでに赤外分光法などの測定方法ではわからなかった新しい現象である。なお、0.4 ppmのシグナルはNa-YやH-Yにメタンを吸着させた時にも観測される物理吸着した CH_4 のプロトン

に起因する。

メタンのC-H結合がゼオライト中の銀イオンクラスターによって不均等解離するという事実は重要である。それはメタンから $\text{CH}_3^{\delta+}$ が生成するのであれば、Scheme-1に示すようにエチレンと反応を起こして、プロピレンを生成する可能性があるからである。そこでメタンが転化していることを明らかにするため、メタンには $^{13}\text{CH}_4$ を用いてエチレンとの反応を行った。触媒にはAg-Y, Ag-A, Ag-ZSM-5を用い、エチレン同士の反応を抑えるために $^{13}\text{CH}_4$ 量はエチレンに対して大過剰に用いた。

反応温度400℃で反応を行った結果を表1に示し



Scheme-1

た^{35,36)}。いずれの銀イオン交換ゼオライトを用いてもプロピレンが生成した。生成したプロピレンには ^{13}C の存在が確認され、 ^{13}C でラベルされたプロピレンは一つの ^{13}C を含む $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$ であった。したがって、 $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$ は $^{13}\text{CH}_4$ とエチレンとの反応が進行することによって生成していると結論できる。

他の生成物としてエタンが生成した。しかし、この分子中には天然存在比以上に ^{13}C を含むものは観測されなかった。このことはメタンの転化によってエタンが生成していないことを示している。

メタンを活性化する Ag_n^+ の再生は、反応で生成した酸性プロトン(ZO-H)と $\text{Ag}_n\text{-H}$ との反応によって起こる。ここで $\text{Ag}_n\text{-H}$ とZO-Hとの反応は、 Ag^+ 交換ゼオライトによって水素分子が可逆的に不均等解離を起こすことから理解できる。

さらに、銀イオン交換ゼオライトに生成する酸性プロトンが高い反応性(高い活性)を有することから、酸性プロトン(ZO-H)と $\text{Ag}_n\text{-H}$ との反応は容易に起こると考えられる。 H_2 分子が可逆的に不均等解離をおこすことから、Scheme-1に示した反応において、ZO-Hと $\text{Ag}_n\text{-H}$ との反応は(6)式の逆反応である。

一方、表1に示すように $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ でも、エチレンからプロピレンなどが生成する。しかし、生成したプロピレンなどの炭化水素には、天然存在比以上の ^{13}C が含まれることはなかった³⁷⁾。こうした結

表1 Ag^+ 交換ゼオライトおよび $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ による $^{13}\text{CH}_4$ と C_2H_4 との反応

触媒	Ag (51 %)-Y ^{a)}	Ag (60 %)-A ^{a)}	Ag (17 %)-ZSM-5 ^{a)}	H (100 %)-ZSM-5	$\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^{b)}
圧力 / kPa					
$^{13}\text{CH}_4$	39.4	38.8	39.5	39.5	40.3
C_2H_4	1.21	1.12	0.412	0.399	1.30
転化率 / mol%					
C_2H_4	10	37	10	0.8	4
選択率 / mol%					
C_2H_6	35	72	0	10	68
C_3H_6	65	28	100	71	25
C_4H_8	0	0	0	19	7
(Singly ^{13}C -labeled hydrocarbon / hydrocarbon) × 100					
$^{13}\text{C}^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ in C_3H_6	86	80	87	6	7

a) 触媒量0.1 g; 反応温度400℃; 反応時間1分。()の値はイオン交換率を示す。

b) $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 0.6 g; 反応温度350℃; 反応時間3分。

果は, $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ではメタンの活性化がおきないことを示している。

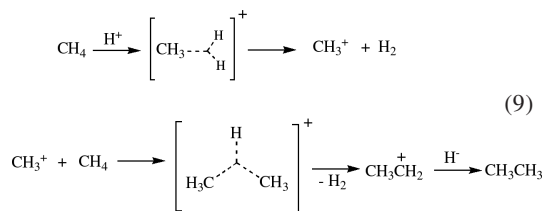
先に述べたように, $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では銀イオン交換ゼオライトのように水素の共存によって酸触媒反応が可逆的に促進される。しかし, $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では水素分子の不均等解離はおきない。すなわち, (6)式ではなく(5)式が主に進行する。したがって, (6)式が進行しない $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では, Scheme-1 に示す反応がおきない。

銀イオン交換ゼオライトでは細孔内に生成する銀イオンクラスターがメタンの活性化に重要な役割を果たしている。

一方, 表1に示すように H^+ 交換ゼオライト, 例えば H-ZSM-5 でもプロピレンやエタンが生成した。しかし, 生成したこれらの化合物には天然存在比以上の ^{13}C が含まれてこない。従って, H-ZSM-5 などのプロトンではメタンの転化反応が進行しない。即ち, H-ZSM-5 ではメタンを活性化することができないことを示している。更に, エタンにも ^{13}C が含まれないことから, エタンの生成にはメタンが関与していないことが解る。

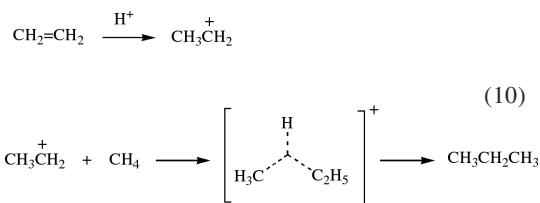
重要なことは, H-ZSM-5 をはじめとするプロトン交換ゼオライトでは, プロピレンが生成するものの, その分子中には ^{13}C が含まれてこないことである。 H-ZSM-5 によってエチレンだけが反応するという事実は, 生成すると考えられる C_2H_5^+ が, メタンの C-H 結合を攻撃していないことを示している。

$\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ などの超強酸によって, CH_4 が活性化されメタンがエタンと水素に転化することが報告されている³⁸⁾。



しかし, H-ZSM-5 などのプロトン交換ゼオライトでは, 上記の反応が進行しない。

一方, 超強酸触媒によってエチレンが共存するとメタンが反応し, プロパンが生成することも報告されている³⁹⁾。このプロパンの生成機構は以下のように考えられている。



この機構に従えば, H-ZSM-5 のような H^+ 交換ゼオライトでもメタンとエチレンとの反応が進行するはずである。しかしメタンの転化反応が進行しないのは, 超強酸を用いた時のプロピレン (プロパン) の生成機構が, Ag^+ 交換ゼオライトを触媒とした場合とは異なっていることを示している。重要なことは, エチレンではなく反応性の低い化合物, すなわち CH_4 を活性化することが必要不可欠であることを示唆している。

9. Ag^+ 交換ゼオライトによるエチレン共存下でのメタン転化反応

エチレン共存下でのメタン転化反応を各種の Ag^+ 交換ゼオライト (Ag-A , Ag-Y , Ag-ZSM-5) を用い, 常圧固定床流通式反応装置で行なった。メタンおよびエチレンの分圧はそれぞれ 38.8 kPa であり, 接触時間は $W/F = 3.8 \text{ g h mol}^{-1}$ である。ここで W は触媒量 (g), F は反応管に導入される全てのガス流量 (mol h^{-1}) である。反応結果を表2に示した³⁵⁾。いずれの銀イオン交換ゼオライトでもメタン転化反応が進行しプロピレンをはじめとする炭化水素が生成した。このとき, メタン転化率はゼオライトの種類に依存した。このことは生成する銀イオンクラスターがゼオライトによって異なることを示唆している。

Ag-Y では, メタンが共存することでプロピレンへの選択率が增大する。このことはメタンがエチレンと反応するという表1の結果を支持している。一方, メタンが共存しない場合でもプロピレンが生成する。この結果は, エチレンからもプロピレンが生成できることを示している。

プロピレンへの選択率はゼオライトに依存する。中でも細孔径の小さいA型ゼオライトではおよそ40%の選択率を示した。

一方, H-Y および H-ZSM-5 では, エチレンの転化がおこるもののメタンの転化反応が進行しない。この結果は, $^{13}\text{CH}_4$ とエチレンとの反応で生成した

表2 Ag+交換ゼオライトによるC₂H₄共存下でのCH₄転化反応

触媒	Ag (46 %)-Y	Ag (46 %)-Y	H (68 %)-Y	Ag (60 %)-A	Ag-ZSM-5 ^{a)}	H (100 %)-ZSM-5
反応温度 / K	673	673	673	623	673	673
CH ₄ / kPa	33.8	0	33.8	33.8	33.8	33.8
C ₂ H ₄ / kPa	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8
転化率 / mol%						
CH ₄	6.5	—	0	2.1	13.2	0
C ₂ H ₄	15.9	13.2	11.8	3.2	86.3	93.9
選択率 / mol%						
CH ₄	—	5.3	—	—	—	—
C ₂ H ₆	41.0	42.9	62.6	33.6	1.8	2.0
C ₃ H ₆	9.7	13.6	10.3	38.9	20.6	10.3
C ₃ H ₈	4.2	5.0	4.5	27.5	11.7	26.5
C ₄ H ₈	7.5	6.9	4.2	0	9.9	9.0
C ₄ H ₁₀	11.7	16.7	13.5	0	13.7	18.2
C ₅ + Aliphatics	5.9	9.6	4.9	0	12.0	11.9
Aromatics	0	0	0	0	30.3	2.1

流通時間 1時間, W/F = 3.6 g h / mol

Heは同伴ガス並びに炭化水素量を決定するため内部標準物質として使用。()はイオン交換率を示す。

a) Ag⁺ / Al³⁺ = 0.17

プロピレンの分子中に¹³Cが観測されないことと一致する。

10. おわりに

先に述べた文献11)ではZn/H-BEAを触媒として、メタンとプロパンとの混合ガスを反応させると、プロパンから生成した芳香族炭化水素のベンゼン環にメタンが反応する。すなわち、メタンがベンゼン環に反応するメチル化反応が進行する。このことは既に筆者らはベンゼンと¹³CH₄との反応によってトルエンが生成し、そのトルエンはメチル基の炭素原子が¹³Cでラベルされたものが生成することを報告している³⁵⁻³⁷⁾。ところが文献11)では更に、生成したメチル基の炭素がベンゼン環に移動する反応が起こるとしている。しかし、トルエンのメチル基の炭素原子を¹³Cでラベルしたものを原料として、¹³Cがベンゼン環に移動したと確認は行っていない。

これに対して筆者らは、トルエンのメチル基の炭素原子を¹³Cでラベルしたものを原料として、Ag-ZSM-5やIn、Zn等でイオン交換したZSM-5に接触させ、生成物を分取して、¹³C NMR測定を行ったが、¹³Cがベンゼン環に移動したトルエンやベンゼン等

の化合物は生成することはなかった。どちらが正しい結果であるのかは、判断は難しい。

石油資源が今の状態で人類が使い続けられれば、枯渇することに間違いはない。石油資源があと50～60年という試算も出ている。今のうちに次の技術を開発すべきことは言うまでもない。特にメタンを直接変換によって有用な化合物、例えば、プロピレンに転化する技術を開発することは、これからの大きな課題であると思われる。本稿で述べたゼオライト触媒とは、違うコンセプトでメタンを活性化する触媒が出現する可能性はある。

文 献

- 1) T. V. Choudhary, E. Aksoyn, and D. W. Goodman, *Catal. Rev. Sci. Technol.*, **45**, 151 (2003).
- 2) J. H. Lansford, *Catal. Today*, **63**, 165 (2000).
- 3) G. A. Olah, G. Klopman, and R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3261 (1969).
- 4) G. A. Olah and R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2726 (1968).
- 5) T. Koerts, M. J. A. G. Deelen, and R. A. Vansanten, *J. Catal.*, **138**, 101 (1992).
- 6) L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, and Y.

- Xu, *Catal. Lett.*, **21**, 35 (1993).
- 7) S. T. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *Chem. Commun.*, 1455 (1997).
- 8) S. T. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *J. Catal.*, **138**, 101 (1992).
- 9) Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Technol.*, **34**, 179 (1992).
- 10) D. Soulivong, S. Norsic, M. Taufik, C. Copere, J. Thivolle-Cazat, S. Chakka, and J-H. Basset, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5044 (2008).
- 11) M. V. Luzgin, V. A. Rogov, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, A. G. Stepahov, and V. N. Parmon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4559 (2008).
- 12) T. Baba, *Catalysis Survey from Asia*, **9**, 147 (2005).
- 13) T. Baba and K. Inazu, *Chem. Lett. High light review*, **35**, 142 (2006).
- 14) K. Inazu, T. Koyama, A. Miyaji, and T. Baba, *J. JPN Petro. Inst.*, **51**, 205 (2008).
- 15) T. Baba and Y. Ono, *Zeolites*, **7**, 292 (1987).
- 16) 高松義和, 野村晃司, 特開2007-106739 (2007).
- 17) J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, and T. Hattori, *J. Catal.*, **222**, 368 (2004).
- 18) H. Beyer, P. A. Jacobs, and J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 674 (1976).
- 19) P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, and H. K. Geyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **73**, 155 (1977).
- 20) L. R. Gellens, W. J. Mortier, and J. B. Uytterhoeven, *Zeolites*, **1**, 11 (1981).
- 21) L. R. Gellens, W. J. Mortier, and J. B. Uytterhoeven, *Zeolites*, **1**, 85 (1981).
- 22) L. R. Gellens, W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt, and J. B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2763 (1981).
- 23) G. A. Ozin and F. Hughes, *J. Phys. Chem.*, **87**, 94 (1983).
- 24) G. A. Ozin, M. D. Baker, and J. Godber, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4902 (1984).
- 25) M. D. Baker, G. A. Ozin, and J. Godber, *J. Phys. Chem.*, **89**, 305 (1985).
- 26) M. D. Baker, J. Godber, and G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2299 (1985).
- 27) P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, and H. K. Geyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 56 (1979).
- 28) Y. Kim and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **91**, 668 (1987).
- 29) Y. Kim and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **91**, 671 (1987).
- 30) D. Hermerschmidt and T. Haul, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **84**, 902 (1980).
- 31) Z. Knol "Catalysis", ed by J. R. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin Vol.III, p.231 (1982).
- 32) A. H. Webster and J. Halpern, *J. Phys. Chem.*, **60**, 280 (1956).
- 33) A. H. Webster and J. Halpern, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1239 (1957).
- 34) T. Baba, N. Komatsu, H. Sawada, Y. Yamagichi, T. Takahashi, H. Sugisawa, and Y. Ono, *Langmuir*, **15**, 7894 (1999).
- 35) T. Baba, H. Sawada, and Y. Ono, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3919 (2002).
- 36) T. Baba and K. Inazu, *Chem. Lett.m, High light review*, **35**, 142 (2006).
- 37) T. Baba, Y. Iwase, K. Inazu, and A. Matsumoto, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101**, 142-147 (2007).
- 38) G. A. Olah and J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1256 (1971).
- 39) G. A. Olah, J. D. Felberg, and K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6529 (1983).

Ag⁺-exchanged Zeolites as Novel Catalysts for Methane Activation

Toshihide Baba

Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

The rates of solid-acid-catalyzed reactions are greatly enhanced by the presence of hydrogen in the system. Thus, the catalytic activities of prereduced Ag⁺-exchanged Y-zeolites for the disproportionation of ethylbenzene and isomerization of *o*-xylene are several times higher than that of H⁺-exchanged Y-zeolite, but only in the presence of gaseous hydrogen. The similar effect of hydrogen was also observed in other acid catalyzed reactions such as isomerization of 1-butene over not only Ag⁺-exchanged zeolites, but also silver dodecatungstophosphate (Ag₃PW₁₂O₄₀).

Heterolytic dissociation of H₂ proceeded to form acidic protons and silver-hydride species over Ag⁺-exchanged zeolites. For example, Ag₃-H and acidic protons are produced upon exposing Ag-A to H₂. The effects of the degree of Ag⁺ ion exchange and the temperature of hydrogen exposure on the formation of hydrogen chemisorbed species were examined with ¹H MAS NMR. Furthermore, the thermal stability of silver hydride species and the temperature dependence of the line shape of the peak due to acidic protons were studied with raising the temperature.

The heterolytic dissociation of methane over silver cationic clusters (Ag_{*n*}⁺) in Ag⁺-exchanged zeolites also proceeds. This result leads to the formation of silver hydride (Ag_{*n*}-H) and CH₃^{δ+}, which then reacts with ethene to form propene. Under these reaction conditions, H⁺-exchanged zeolites, such as H-ZSM-5 only catalyze ethene conversion to higher hydrocarbons, and no methane conversion occurs.

Conversion of ¹³C-labeled methane (¹³CH₄) in the presence of ethene (C₂H₄) over Ag⁺-exchanged zeolites (Ag-A, Ag-Y and Ag-ZSM-5) at 673 K affords a mixture of ¹³C-labeled propene (¹³CC₂H₆) and unlabeled propene (C₃H₆) at a ratio of approximately 80/20. The same reaction over Ag₃PW₁₂O₄₀ and proton-exchanged zeolites (H-ZSM-5 and H-Y) yields only unlabeled propene. These results show that silver cationic clusters (Ag_{*n*}⁺) in Ag⁺-exchanged zeolites are responsible for the activation of methane to form silver hydride species (Ag_{*n*}-H) and highly polarized CH₃^{δ+}, which reacts with ethene to form propene and acidic protons. Regeneration of Ag_{*n*}⁺ proceeds by reaction of acidic protons with Ag_{*n*}-H accompanied by the formation of H₂. Silver cations in Ag₃PW₁₂O₄₀, a silver salt, do not dissociate the C-H bond of CH₄ and thus cannot catalyze the reaction of methane and ethene.

Keywords: CH₄ conversion, ethylene, propylene, Ag⁺-exchanged zeolites, silver-hydride, ¹H MAS NMR

《 解 説 》

新規オクタヘドラルモレキュラーシーブ
— 結晶性モリブデン–バナジウム複合酸化物 —

定金正洋, 上田 渉

北海道大学 触媒化学研究センター

モリブデンとバナジウム–酸素8面体を主構成部位とする新規オクタヘドラルモレキュラーシーブの構造, 吸着特性, 合成法, 生成機構および触媒活性について述べる。斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x は金属–酸素から成る双五角錐とそれを取り囲む五つの金属–酸素8面体が稜共有することによって出来る五角形ユニットと, この五角形ユニットと点共有する金属–酸素8面体から構成される。この構造中には七つの8面体が点共有することによって出来る7員環が積み重なった7員環チャンネルが存在する。この7員環チャンネルは熱処理により細孔化することが可能であり, 二酸化炭素, 窒素, メタン, エタンといった低分子を取り込むことが出来る。また, モリブデンとバナジウムという酸化還元を容易に受ける金属からなる酸化物であるため, 酸化還元によりその細孔特性を可逆かつ連続的に制御できるというこれまでにない新しい特徴を有する。これらの化合物の合成反応溶液の分析から, まず六つのモリブデンからなる五角形ユニットビルディングブロックが生成し, これが他のモリブデンやバナジウムと縮合するという機構が提案できた。

キーワード: オクタヘドラルモレキュラーシーブ, ミクロ孔, 酸化還元, ポリオキシモリブデート

1. はじめに

ゼオライトは規則的ミクロ孔を有する結晶性酸化物であり, その高度に制御された規則的ミクロ細孔に起因する分子篩能およびイオン篩能を有する。主な構成金属はSiやAlといった四つの酸素により配位された4面体構造をとるものが主であった。構造中にTiなど六つの酸素により配位された8面体構造をとる金属を導入する試みは多くなされてきたが, 酸素と8面体構造をとる金属を主成分とする結晶性ミクロ細孔物質は酸化マンガ (MnO_{2-x}) 系結晶性酸化物を除いてこれまでほとんど報告が無かった。

酸化マンガ系結晶性酸化物は図1に示されるように稜共有で結合したユニットが点共有すること

よりできる4角形環チャンネルにより規則性ミクロ孔チャンネルを形成している。ユニットを形成するマンガ数によりTodorokite (3 × 3), Romanechite (2 × 3), Hollandite (2 × 2) およびPyralusite (1 × 1) と名前がついており, 細孔径はTodorokiteで0.98 nmである。これらマンガ酸化物ミクロ細孔材料はオクタヘドラルモレキュラーシーブ (Octahedral Molecular Sieves: OMS) と呼ばれ, その伝導性,

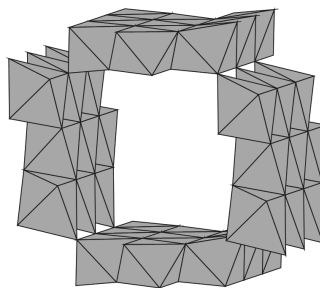


図1 Todorokite型酸化マンガの構造

受理日: 2008年10月3日

〒001-0021 東京都府中市幸町3-5-8

北海道大学 触媒化学研究センター

e-mail: ueda@cat.hokudai.ac.jp

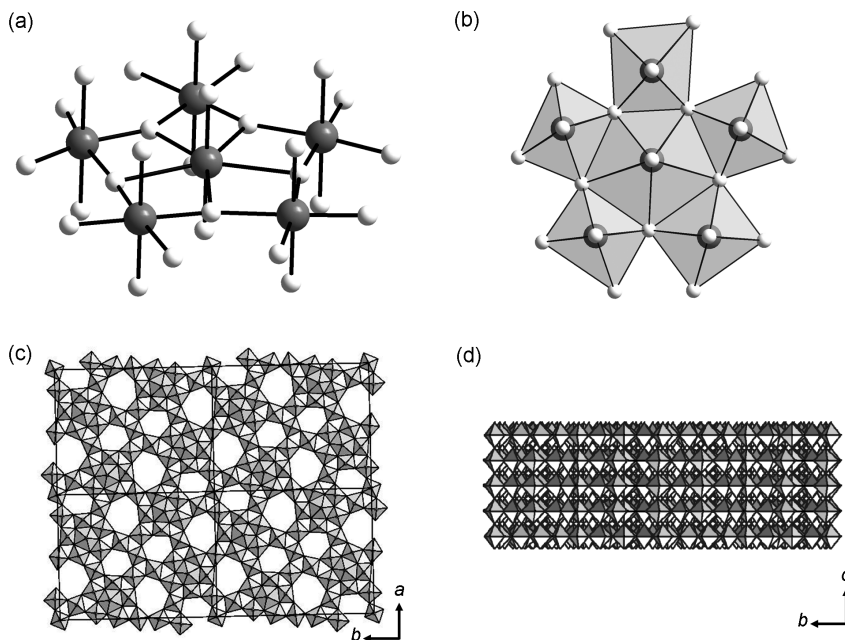


図2 5角形ユニットの構造；Ball-and-stick表記 (a), Polyhedral表記 (b), 斜方晶 Mo_3VO_x の構造；(a-b)面 (c), (b-c)面 (d)

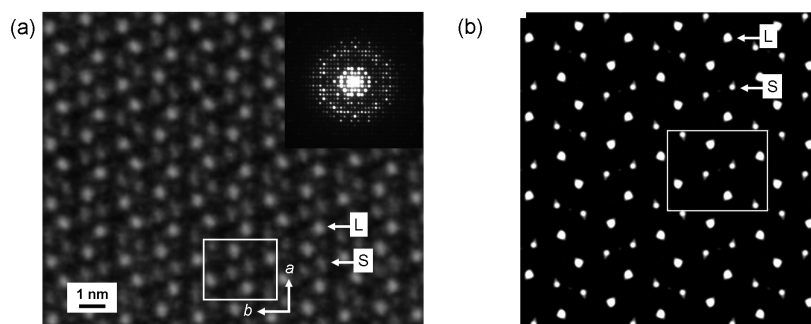


図3 斜方晶 Mo_3VO_x の (a-b)面高分解能TEM像 (a), (a-b)面TEM像シミュレーション (b)。L (大きいスポット), S (小さいスポット)

酸化還元特性から、電極材料および触媒としての応用が期待されている¹⁻³⁾。

本解説では我々が最近合成したMoとVからなる新規OMSである斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x について、その構造、細孔分析、合成法、生成機構および触媒活性を述べる⁴⁻⁶⁾。

2. 斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x の構造

新規OMSである斜方晶 Mo_3VO_x の構造を図2に示す。その構造は金属-酸素からなる双5角錐と五つの8面体が稜共有することによって作られる5角形ユ

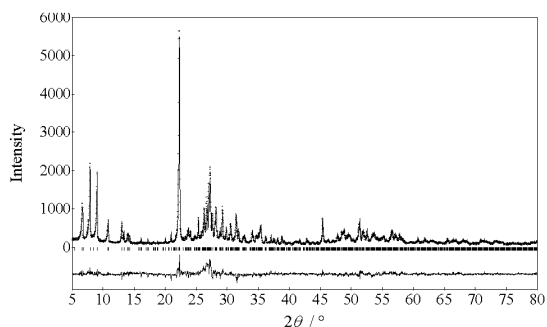


図4 斜方晶 Mo_3VO_x の粉末XRDパターンとリートベルト解析 (CuK α)

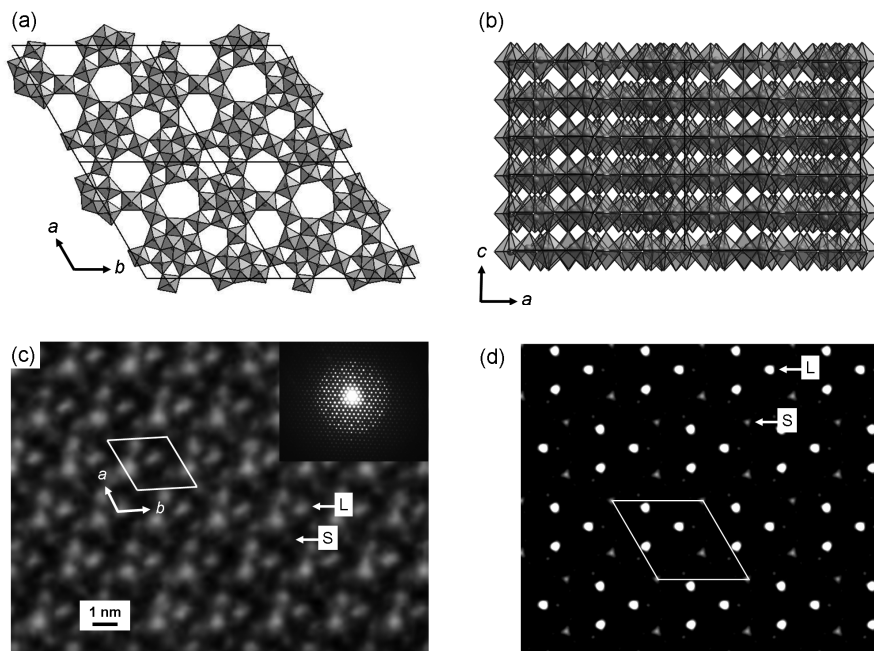


図5 三方晶 $\text{Mo}_3\text{V-O}$ の構造 (a-b)面 (a), (a-c)面 (b), (a-b)面高分解能TEM像 (c), (a-b)面TEM像シミュレーション (d)

ニット (図2(a)および(b)) を基本とする。これと金属-酸素8面体が点共有し6員環および7員環を形成した面が積層した化合物である (図2(c)および(d))。

基本となる斜方晶 Mo_3VO_x の構造は粉末XRDと高分解能TEMにより確認した。高分解能TEM像を図3に示す。7員環チャンネルおよび6員環チャンネルがそれぞれ大きいスポット (L) および小さいスポット (S) として並んでいる様子が確認できた。また、粉末XRDパターンのリートベルト解析によりその基本構造が正しいことを確認した。(図4)。

三方晶 Mo_3VO_x の構造を図5に示す。斜方晶 Mo_3VO_x と同様に、三方晶 Mo_3VO_x はモリブデンまたはバナジウムと酸素の8面体と双五角錐による五角形ユニット、6員環および7員環からなる (a-b) 面が積層した化合物であった。6員環および7員環が積層することにより形成する6員環および7員環チャンネルは斜方晶 Mo_3VO_x と同様に高分解能TEMを用いてそれぞれ白い小さいスポット (S) および大きいスポット (L) として観察できた (図5(c)および(d))。

元素分析の結果、斜方晶 Mo_3VO_x および三方晶 Mo_3VO_x ともモリブデンとバナジウムの比は3対1であった。また、金属-酸素8面体の五角形ユニット、

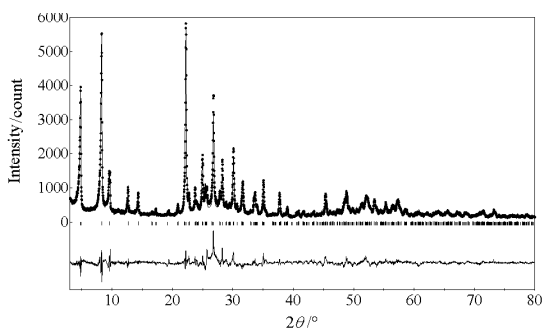


図6 三方晶 $\text{Mo}_3\text{V-O}$ の粉末XRDパターンとリートベルト解析 ($\text{CuK}\alpha$)

6員環および7員環から成るという点で斜方晶 Mo_3VO_x と三方晶 Mo_3VO_x は非常に類似した構造であった。

また、粉末XRDパターンのリートベルト解析によりその基本構造が正しいことを確認した。(図6)。

3. 斜方晶 Mo_3VO_x の細孔構造

斜方晶 Mo_3VO_x の6員環および7員環チャンネル中には水およびアンモニウムカチオンが充填している。この水とアンモニウムカチオンは空气中、673

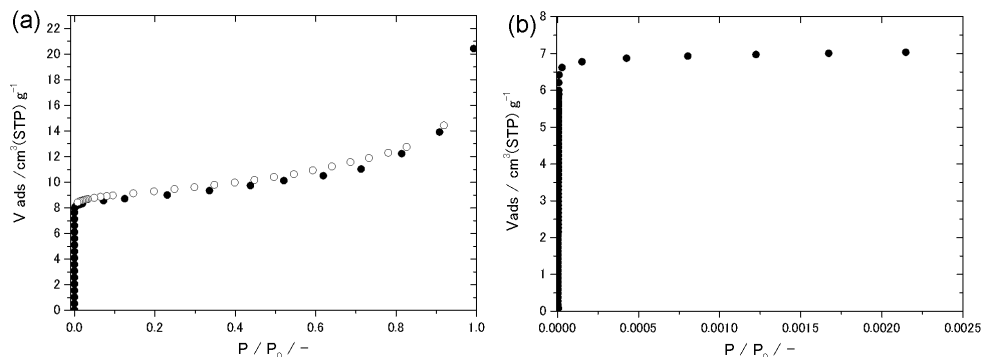


図7 空気焼成後の斜方晶 Mo_3VO_x の窒素 (a) およびアルゴン (b) 吸着等温線

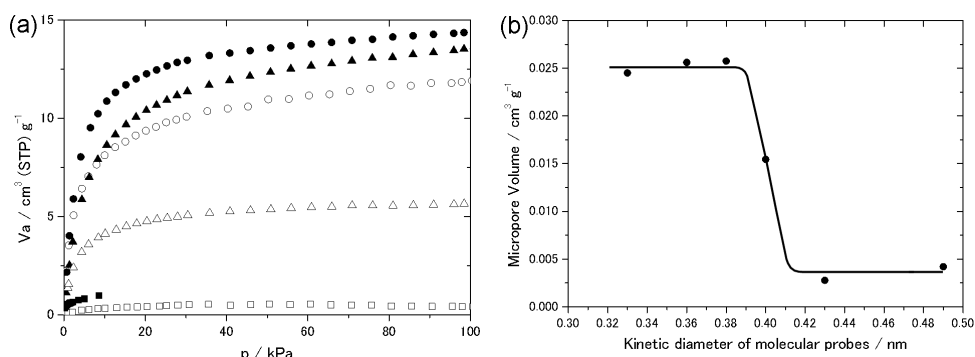


図8 空気焼成後の斜方晶 Mo_3VO_x のメタン (●), クリプトン (▲), 二酸化炭素 (○), エタン (△), ヘキサン (■) およびブタン (□) 吸着等温線 (a)。ミクロ細孔容量に対する各吸着物質のkinetic diameter (b)

Kで焼成することによりその斜方晶構造を保ったまま取り除くことが出来、チャンネルを空にすることができる。この空気焼成後の斜方晶 Mo_3VO_x をアルゴンおよび窒素を用いて吸着特性を検討したところ、低圧部（相対圧 10^{-6} 以下）でのミクロ孔に起因する立ち上がりが観測され、その細孔の存在が示唆された（図7）。

更に、298 Kでの二酸化炭素、クリプトン、メタン、エタン、ブタン、ヘキサンの吸着等温線を図8(a)に示す。ブタン、ヘキサンはほとんど吸着しないが、エタン以下の大きさの分子は吸着することが分かる。この吸着等温線をDA法により解析し、導き出したミクロ孔体積をそれぞれの分子のkinetic diameterに対してプロットした（図8(b)）。この図より、斜方晶 Mo_3VO_x のミクロ細孔径は約0.4 nm程度であることが分かる。リートベルト解析からもとめられた構造モデルから7員環および6員環の細孔径を計算したところ、それぞれ0.33～0.37 nmと

0.25～0.28 nmとなり、吸着は7員環チャンネル中で起こっていると考えている。また、二酸化炭素、メタンおよびクリプトン吸着で得られた細孔容積（ $0.025 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ）は、7員環チャンネルが直径0.35 nmの円柱であるとして計算した値（ $0.018 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ）と近い。このことから、斜方晶 Mo_3VO_x の7員環チャンネル細孔を定性的（細孔径）かつ定量的（細孔容積）に測定できたと考えている。

この7員環チャンネルは金属-酸素8面体が点共有してできた7員環が積み重なった構造をしている（図9）。三方晶 Mo_3VO_x も同様の7員環チャンネルを有し、ミクロ孔に起因する吸着特性を示す。MoとVを主成分とする他の斜方晶構造体（Mo-V-Nb-Te-O、Mo-V-Nb-Sb-O）も知られているが、その7員環チャンネル中にはTeやSbなどが存在し、チャンネルを塞いでいたため、これまでミクロ孔は観察されなかった⁷⁾。斜方晶 Mo_3VO_x では7員環チャンネル構造を塞ぐ金属が存在しないため、ミクロ細孔の

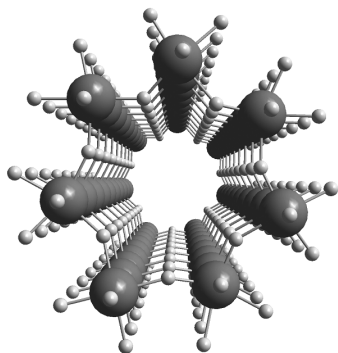


図9 7員環チャンネル構造 (大きい球：金属，小さい球：酸素)

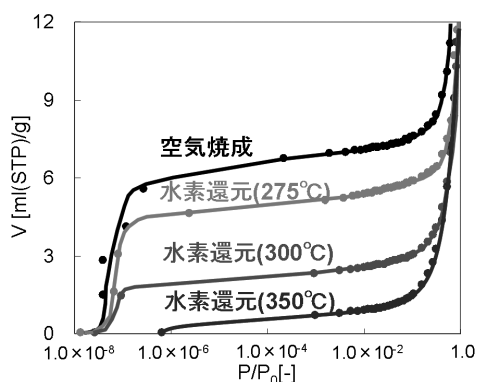


図10 斜方晶 Mo_3VO_x の窒素吸着等温線の還元依存性

存在を明らかにすることができた。

この斜方晶 Mo_3VO_x の大きな特徴として、その細孔容積を酸化還元により連続的に制御できることがあげられる⁸⁾。図10に、様々な温度で水素還元した斜方晶 Mo_3VO_x の窒素吸着等温線を示す。高温で還元するほど、マイクロ細孔内への吸着量が減少する。水素還元し、吸着量が減少したものを空气中で再酸化するとマイクロ細孔内への吸着量が復活することから、この吸着量の増減は可逆であることが分かる。マイクロ細孔材料でその吸着特性を酸化還元処理により制御した例はこれまでになく、酸化還元を受けやすいモリブデンおよびバナジウム複合酸化物の特徴を生かした初めての例である。

4. 斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x の合成法および合成機構

斜方晶 Mo_3VO_x はヘプタモリブデートと硫酸バナ

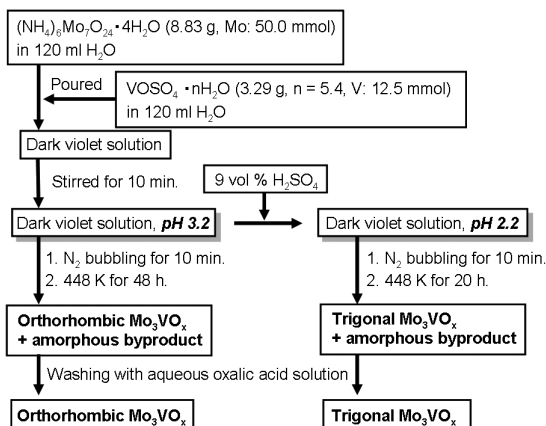


図11 斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x の合成法

ジルを水溶媒中で混合して得られる濃い赤紫色の溶液を水熱合成して得られる。この水熱合成前の溶液のpHを硫酸を用いて2.2に下げた後に水熱合成を行うと三方晶 Mo_3VO_x が得られる (図11)。

水熱合成前の濃い赤紫色の溶液のラマンにより分析したところ1000から700 cm^{-1} に特徴的なピークが観察された (図12左 (a)および (b))。このスペクトルを様々なモリブデン化合物のラマンスペクトルと比較したところ、モリブデン-酸素の5角形ユニットを有するポリオキシモリブデートが類似のラマンスペクトルを示した (図12左 (c), (d), および (e))。Mo₁₃₂ (図13(b)) は金属としてモリブデンのみを有するポリオキシモリブデートであり、12個の5角形ユニット $\{[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}\}$ が30個の稜共有した $\{[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_4(\text{OAc})]^{1+}\}$ ユニットにより連結したボール型分子である⁹⁾。Mo₇₂V₃₀ (図13(a)) は6個のモリブデンからなる5角形ユニット12個が30個のバナジル基 $\{[\text{VO}]^{2+}\}$ により連結したボール分子である^{10,11)}。Mo₅₇V₆ (図13(c)) は六つのモリブデン5角形ユニットがモリブデンおよびバナジウムと連結した円盤状分子である¹²⁾。これらの分子の水溶液が水熱合成前の溶液と同じラマンパターンを示したことから、水熱合成前の溶液にはすでにモリブデンの5角形ユニットが存在していると考えている。

5角形ユニットは全て6個のモリブデンからなり、その5角形ユニットが4個のバナジウムと連結しているMo₇₂V₃₀は510 nmに4個のバナジウムから6個

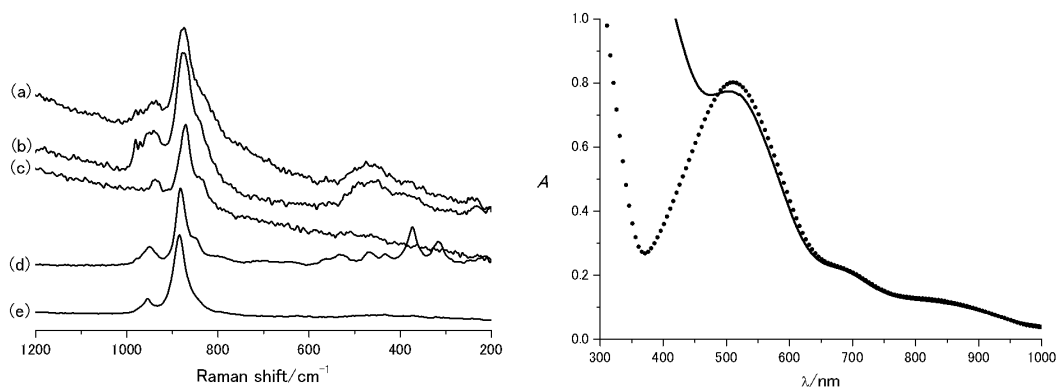


図12 水熱合成前の溶液のラマンスペクトル (左) ; 濃い赤紫溶液 (pH=3.2) (a), 濃い赤紫溶液 (pH=2.2) (b), $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}$ 水溶液 (1 g per 30 mL) (c), Mo_{132} 水溶液 (1 g per 30 mL) (d), Mo_{57}V_6 水溶液 (1 g per 30 mL) (e), UV-Vis スペクトル (右) ; 濃い赤紫溶液 (pH=3.2) (実線), $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}$ 水溶液 (1 g per 30 mL) (点線)

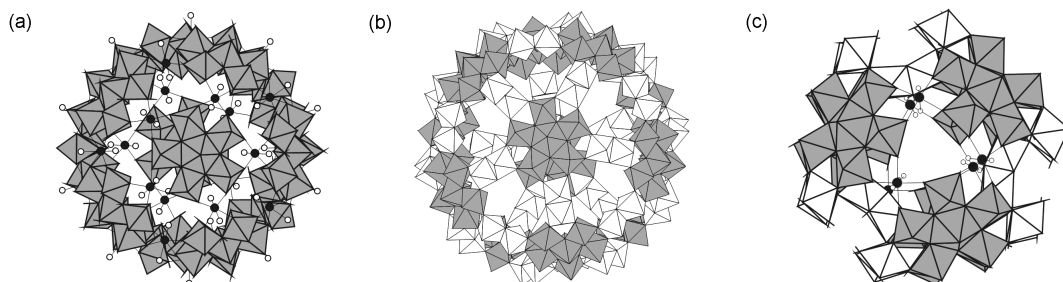


図13 モリブデン-酸素8面体の5角形ユニットを有するポリオキシモリブデート, $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}[\text{K}_{10}\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\text{O}_{282}(\text{H}_2\text{O})_{56}(\text{SO}_4)_{12}]^{26-}$ (a), $\text{Mo}_{132}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^{30}]^{42-}$ (b), $\text{Mo}_{57}\text{V}_6[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{21-}$ (c). 灰色のポリヘドラルはモリブデンの5角形ユニットを示す。黒丸はバナジウム原子を示す

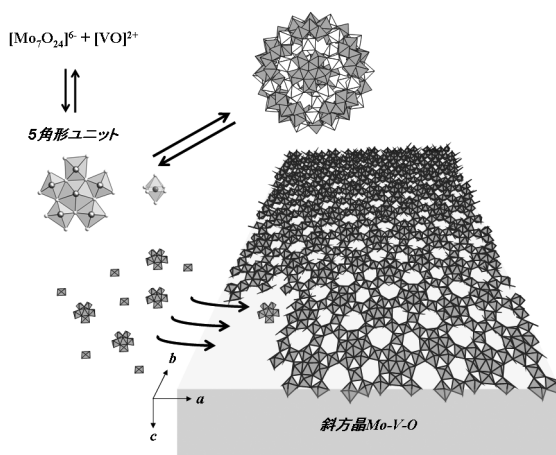


図14 水熱合成条件下での斜方晶 Mo_3VO_x 生成機構

のモリブデンへの原子価間電化移動に起因する特徴的なUV-Vis ピークを示すことが報告されている (図12右 (点線))。水熱合成前の溶液も同じUV-Vis ピークを示すことから、水熱合成前の溶液中のモリブデンの5角形ユニットはバナジウムと同様の相互作用を示している。

これらのことから我々の合成条件では水熱合成前にモリブデンの5角形ユニットが水溶液中で生成し、水熱合成条件下この5角形ユニットが他のモリブデンやバナジウムと3次元に縮合し、斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x に成長していくビルディングブロック式機構が提案できた (図14) ⁵⁾。

5. 斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x OMSの触媒活性

これらの触媒はアルロレインからアクリル酸への

表1 斜方晶 Mo_3VO_x 触媒によるアルコールの酸素酸化反応

$\text{R}_1-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}_2 \xrightarrow[\text{Toluene, 353 K, O}_2 (1 \text{ atm})]{\text{orthorhombic Mo}_3\text{VO}_x} \text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2$				
Substrate				
Entry	R ₁	R ₂	Conv. / %	Sel. / %
1	C ₆ H ₅	H	22	> 99
2	2-Phenethyl	H	10	98
3	2-Benzyl	H	14	97
4	2-Phenyl	H	15	97
5	4-FC ₆ H ₄	H	16	> 99
6	4-ClC ₆ H ₄	H	18	> 99
7	4-CF ₃ C ₆ H ₄	H	18	96
8	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	23	> 99
9	2-Phenyl	H	23	98
10	2-CH ₃ C ₆ H ₄	H	31	> 99
11	2-ClC ₆ H ₄	H	49	> 99
12	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	80	95
13	4-HOC ₆ H ₄	H	83	> 99
14	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	> 99	> 99
15	CH ₃ (CH ₂) ₂	H	33	96
16	CH ₃ (CH ₂) ₃	H	19	94
17	CH ₃ (CH ₂) ₄	H	11	95
18	CH ₃ (CH ₂) ₆	H	1	91
19	CH ₃ CH ₂	CH ₃	92	4
20	CH ₃ (CH ₂) ₃	CH ₃	22	22
21	CH ₃ (CH ₂) ₅	CH ₃	40	20
22	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	30	29
23	Cyclohexanol	11	94	
24	Cyclopentanol	37	94	

空気酸化において、これまでに知られている系より優れた成績を示した。これまでに特許等に表示されている触媒は99 %の転化率を得るために500 K以上の反応温度を必要としてきた。それに対して我々の触媒は同じ転化率を463 Kで達成し、40度もの低温でも同様の活性を示した。選択性も90 %を超え、非常に高い⁵⁾。

また、斜方晶 Mo_3VO_x 化合物はアルコールの空気酸化反応にも触媒活性を示す(表1)^{13,14)}。特に1級アルコールからアルデヒドへの酸化に有効で、1気圧の酸素雰囲気中、トルエン溶媒中、353 Kという温和な条件で反応は進行する(Entry 1~18)。また、不均一触媒であるため、分離精製が容易で、再利用

も可能である。興味深いことに、2級アルコールを基質として用いた場合には、酸化反応の選択性は低く、脱水生成物であるオレフィンが主成分となる(Entry 19~22)。立体障害の小さい1級アルコールは酸化され、立体障害の大きい2級アルコールは脱水されることから、この反応活性中心は触媒表面に存在する7員環細孔のくぼみではないかと考察している。2級アルコールはこのくぼみに接近しにくく、触媒表面の酸点で脱水反応を受けると考えている。

6. まとめと今後の展望

モリブデンとバナジウムからなる結晶性複合金属酸化物、斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x 化合物の構造、細孔特性、合成法、合成機構および触媒活性について述べた。本化合物は金属-酸素の8面体を中心として構成される化合物であり、その結晶構造中にチャンネル状マイクロ細孔を有する新規OMSである。更に、この化合物を構成する元素は酸化還元を受けやすいモリブデンとバナジウムであり、酸化還元処理によりその細孔特性を連続かつ可逆に制御できる初めての例を示すことができた。また、合成溶液の分析から、モリブデンの5角形ユニットが他のモリブデンおよびバナジウムと結合するビルディングブロック式合成機構を提案した。材料の物性とその合成機構を同時に理解することで、将来、酸化還元により細孔を自在に伸縮可能な材料群を創成する方法論が開発できるのではと夢見て、研究を続けている。

文 献

- 1) S. L. Suib, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1623 (2008).
- 2) S. L. Suib, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 479 (2008).
- 3) Q. Feng, H. Kanoh, and K. Ooi, *J. Mater. Chem.*, **9**, 319 (1999).
- 4) M. Sadakane, K. Kodato, T. Kuranishi, Y. Nodasaka, K. Sugawara, N. Sakaguchi, T. Nagai, Y. Matsui, and W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2493 (2008).
- 5) M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, and W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1493 (2007).
- 6) T. Katou, D. Vitry, and W. Ueda, *Chem. Lett.*, **32**, 1028 (2003).
- 7) N. Watanabe and W. Ueda, *Int. Eng. Chem. Res.*, **45**, 607 (2006).
- 8) 大村俊平, 古田土克倫, 定金正洋, 上田 渉, 「レドックス性斜方晶 Mo_3VO_x 酸化物の細孔特性」, 第102回触媒討論会, 名古屋大学 (名古屋) (2008).

- 9) A. Müller, A. M. Todea, J. van Slageren, M. Dressel, H. Bögge, M. Schmidtman, M. Luban, L. Engelhardt, and M. Rusu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3857 (2005).
- 10) B. Botar, P. Kögerler, and C. L. Hill, *Chem. Commun.*, 3138 (2005).
- 11) A. Müller, E. Krichemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, and F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3360 (2005).
- 12) A. Müller, E. Krichemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, L. Dloczik, C. Meyer, and R. Rohlfig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 599 (1994).
- 13) F. Wang and W. Ueda, *Appl. Catal. A: General*, **346**, 155 (2008).
- 14) F. Wang and W. Ueda, *Chem. Lett.*, **37**, 184 (2008).

Noble Octahedral Molecular Sieve, Crystalline Mo-V Mixed Metal Oxide

Masahiro Sadakane and Wataru Ueda

Catalysis Research Center, Hokkaido University

Structural analysis, porous properties, synthesis, formation mechanism and catalytic activity of noble type of octahedral molecular sieve, crystalline orthorhombic and trigonal Mo and V mixed metal oxide, were reported. These orthorhombic and trigonal Mo_3VO_x have a layered structure with a slab comprising 6- and 7-membered rings of $\{\text{MO}_6\}$ octahedral and pentagonal $\{(\text{M})\text{M}_5\text{O}_{21}\}$ units with a $\{\text{MO}_7\}$ pentagonal bipyramidal unit and five edge-sharing $\{\text{MO}_6\}$ octahedra. The layered 7-membered rings produce channel structure with a diameter of ca. 0.4 nm, and this channel could be empty by the thermal treatment. Small molecules as CO_2 , methane, N_2 , Kr and ethane can enter into this pore, although bigger molecules like butane and hexane can not enter. Because these metal oxides are based on Mo and V which could easily be oxidized and reduced, the pore property could be reversibly and continuously tuned by the redox treatments. Both compounds are produced by a hydrothermal reaction of solution containing Mo and V. By analyzing the reaction solution, we propose building block synthesis mechanism. The pentagonal $\{(\text{M})\text{M}_5\text{O}_{21}\}$ unit of Mo is produced in the solution and this building block reacts with other Mo and V to form the orthorhombic and trigonal Mo_3VO_x . Furthermore, both orthorhombic and trigonal Mo_3VO_x catalyze several selective oxidation reaction such as acrolein to acrylic acid and alcohols to carbonyl derivatives.

Keywords: octahedral molecular sieve, micropore, redox, polyoxomolybdate

《 総 説 》

天然鉱物シリーズ (1) clinoptilolite と heulandite

東北大学 金属材料研究所・杉山和正

東京大学 大学院理学系研究科・荻原成騎

1. はじめに

天然ゼオライト鉱物には80種類以上もの種*が報告されている。天然ゼオライトは地質学的には豊富に産する鉱物ではないが、重要な鉱物資源であることから詳細な研究が行われてきた。本シリーズでは、clinoptilolite, mordenite, ferrierite, laumontite および natorolite など、今般工業的に応用されている天然ゼオライトに関する鉱物学的知見を数回にわたってまとめてみたい。今回は、clinoptilolite と heulandite をとりあげることにする。なお、clinoptilolite および heulandite の和名は、斜プチロル沸石および輝沸石であるが、前者は英名の発音と著しく異なるので本稿では英名を使用することにする。

2. ゼオライト鉱物

Smith²⁾は、天然ゼオライト鉱物に関するいくつかの条件を提唱している。

- (1) 四面体 TO_4 によって3次元骨格構造が形成されており、四面体の半分以上がSiおよびAlによって占有されている。
- (2) 骨格構造密度 (1000 Å³あたりの酸素四面体の個数) が20以下であり、6員環以上の大きなリングによって囲まれる隙間のある構造をもつ。
- (3) 骨格構造以外の要素として、陽イオンおよび水などを含有する。

ゼオライトの化学組成は、 $M_xD_y[Al_{x+2y}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}] \cdot mH_2O$ (M: monovalent cation; D: divalent cation) と表すことができる。かぎ括弧はマイナスの電荷を帯びている骨格構造の化学組成を示し、その他は骨格構造のマイナス電荷を保障する陽イオンと陽イオンに配位する水分子である。そして一般的な天然ゼオライトでは、Na および K が一価の陽イオン M として含まれ、Ca, Mg, Sr および Ba が二価

の陽イオン D として含まれ、Fe, Li, Be, Cs, Cu および Pb などの陽イオンが含まれるのは極めて特別である。ゼオライト鉱物は広範囲の化学組成を許容し、Si のモル数が Al のモル数より大きいという Lowenstein 則が唯一の化学組成の制約である。また、ゼオライト鉱物は TO_4 四面体がすべての頂点酸素原子を共有しながら3次元骨格構造を形成しているものを基本とするが、maricopaite $Pb_7Ca_2[Al_{12}Si_{36}(O,OH)_{100}] \cdot nH_2O$, partheite $Ca_8[Al_{16}Si_{16}O_{60}(OH)_8] \cdot 16H_2O$ および roggianite $Ca_2[Be(OH)_2Al_2Si_4O_{13}] \cdot <2.5H_2O$ などは例外であり、終端 OH 基をもつ四面体を有している。

ゼオライトの化学組成は非常に複雑であり産地によって大きく変動するため、その分類には結晶構造のデータが不可欠である。一般的な分類として、骨格構造を三つの英文字によって表す方法があり、天然ゼオライトの骨格には38種類のコードが対応している。たとえば、同じ骨格構造をもつ heulandite と clinoptilolite は HEU というコードで分類する。また、natorolite, mesolite, scolicite および gonnardite もまた同じ骨格構造であるため、NAT というコードで表す³⁾。この分類は、ゼオライトのイオン交換能や新規な空隙構造の開発に興味ある研究者にとっては便利であるが、ゼオライトを天然鉱物として扱う鉱物学者や地質学者にとっては内包される陽イオンの情報が欠如しているという不都合がある。このほかには、ゼオライト骨格構造の構成単位となる secondary building units (SBU) を用いる方法もある。SBU は、流行の言葉をつかうと“アトムクラスター”とか“中距離領域構造”と称してもよいかもしれないが、ゼオライトの骨格構造を何種類の SBU の結合として整理することができる便利な構造単位である⁴⁾。

地質学者や鉱物学者は、結晶構造的な情報に歴史

的な経緯をも考慮したうえで、ゼオライト鉱物を分類することが多い。具体的にはSBU分類に鉱物グループ名や結晶形態の特徴を併記する分類法が一般的であり、表1に示すようにSBUの分類に加えてfibrous zeolite, mordenite groupとかheulandite groupなどのグループ名を併記している⁵⁾。ちなみに、本稿で扱うclinoptiloliteおよびheulanditeは、骨格構造の分類ではHEU, SBUの分類では $T_{10}O_{20}$

表1 Zeolite Classification Scheme ⁵⁾ **

fibrous zeolites (T_5O_{10})

natorolite, tetranatorolite, paranatorolite, mesolite, scolecite, thomsonite, edingtonite, gonnardite

single connected 4-ring chains (single 4-ring)

analcime, wairakite, viséite, hsianghualite, laumontite, leonhardtite, yugawaralite, roggianite

doubly connected 4-ring chains

gismondine, garronite, amicitte, gobbinsite, phillipsite, harmotome, merlinoite, mazzite, paulingite

6-rings (single & diouble 6-rings)

gmelinite, chabazite, willhendersonite, levyne, erionite, offretite, faujasite

mordenite group (T_8O_{16})

mordenite, dachiardite, epistilbite, ferrierite, bikitaite

heulandite group ($T_{10}O_{20}$)

heulandite, clinoptilolite, stilbite, stellerite, barrerite, brewsterite

unknown structure

cowlesite
goosecreekite
partheite

そして鉱物学的分類ではheulanditeグループということになる。

3. $T_{10}O_{20}$ SBUをもつ天然ゼオライト

6種類のSBUのうち、 $T_{10}O_{20}$ 基本構造単位の間によって3種類の骨格構造HEU, STIおよびBREが形成され、対応する天然鉱物としてheulandite (HEU) (Na,K)Ca₄[Al₉Si₂₇O₇₂]₂₄H₂O, clinoptilolite (HEU) (Na,K)₆[Al₆Si₃₀O₇₂]₂₀H₂O, stilbite (STI) NaCa₄[Al₉Si₂₇O₇₂]₃₀H₂O, stellerite (STI) Ca₄[Al₈Si₂₈O₇₂]₂₈H₂O, barrerite (STI) Na₈[Al₈Si₂₈O₇₂]₂₆H₂O およびbrewsterite (BRE) (Sr,Ba,Ca)₂[Al₄Si₁₂O₃₂]₁₀H₂Oが発見されている。図1に、heulandite (HEU), barrerite (STI) およびbrewsterite (BRE) の骨格構造のb軸投影図を示す。いずれの骨格構造も、 $T_{10}O_{20}$ が(010)面内で交差結合する比較的密度の高い層状構造を形成しており、これらの層状構造がb軸に垂直な鏡面对称の関係で連結し3次元立体構造を形成する。これらのゼオライトの結晶構造や化学組成は若干複雑ではあるが、物理化学的特性の理解に大切なトンネル (channel) 構造の理解は容易である。前述の議論によって、HEU, STIおよびBRE骨格構造のchannelは、層状ユニットを連結するTO₄四面体の間に存在することになり、(010)面内にあることは自明である。また、このグループに分類できるゼオライトの結晶構造が、 $T_{10}O_{20}$ が(010)面内に連結する密度の高い層状ユニットの連結として理解できることは、天然に産する結晶形態が板状を示し完全な(010)へき開を示す形態学的特徴と対応する。同時に、HEU, STIおよびBREいずれの骨格構造も、層状ユニットの厚さの2

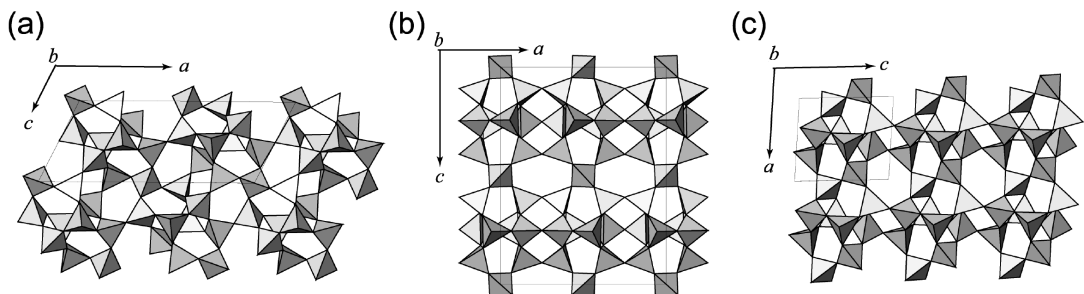


図1 The framework structures of (a) HEU, (b) STI and (c) BRE composed of the secondary building units of $T_{10}O_{20}$

倍 (約18 Å) の b 軸周期を持つことになる。

4. clinoptilolite および heulandite の化学組成と分類

火山岩の空隙に時には数mmサイズの大きな結晶として観察される heulandite は、1822年英国の鉱物学者 Heuland にちなんで命名された⁶⁾。一方、変質した凝灰岩など地球上で膨大量存在する数 μm サイズの clinoptilolite は、かなり後の1923年 Schaller⁷⁾によって命名されており、mordenite (ptilolite) に類似する化学組成および単斜晶系であることが、その名前の由来である。その後、Hey & Bannister⁸⁾のX線回折実験によって、Schaller の分類した clinoptilolite がSi成分に富む heulandite であることが報告されて以降、骨格構造は同じではあるが、産状、熱的な挙動や化学組成が異なるこれらの鉱物に関する研究が盛んに行われてきた。

clinoptilolite および heulandite の分類法に関しては、これまでいくつかの方法が提案されてきたが、古くは以下の3項目が基準であった。

- (a) channel 構造に位置する陽イオン⁹⁾
- (b) 熱的安定性¹⁰⁾
- (c) 骨格構造の化学組成¹¹⁾

そしてたとえば clinoptilolite と分類するためには、(a) $(\text{Na} + \text{K})/\text{Ca} > 1$, (b) 450 °C の熱処理を行っても結晶構造が安定である, (c) $\text{Si}/\text{Al} > 4$ という三つの条件が必要であった。その後、天然鉱物や陽イオン交換をした鉱物の熱処理実験を通じて、熱処理に伴う構造安定性は $(\text{Na} + \text{K})/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba})$ 比および Si/Al 比と強い相関があることや典型的な clinoptilolite や heulandite の中間的な脱水挙動を示す鉱物 (heulandite II) があることが指摘されるなど複雑な分類を余儀なくされた歴史がある。しかし現在では、IMA (International Mineralogical Association) の鉱物命名委員会によって、heulandite は $\text{Si}/\text{Al} < 4.0$ の鉱物、clinoptilolite は $\text{Si}/\text{Al} > 4.0$ の鉱物と分類することになっている。そして、さらに最も多く含まれる陽イオンを付記した clinoptilolite-K あるいは heulandite-Ca などを正式な鉱物種名として使うこととしている。

本稿では、clinoptilolite および heulandite の化学組成に関する最近の研究成果の概要を図2に示す。Boak *et al.*¹²⁾や Nakamuta¹³⁾は、clinoptilolite と heulandite の化学組成には “clinoptilolite trend” お

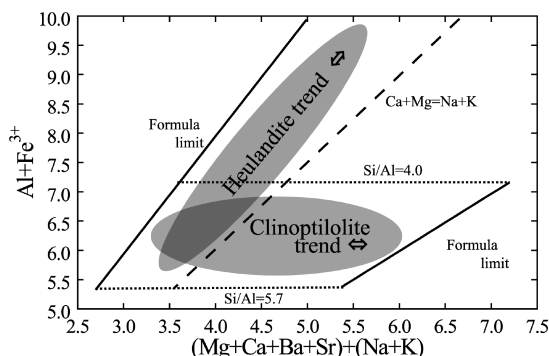


図2 Chemical composition map for clinoptilolite and heulandite

よび “heulandite trend” の2種類の元素置換メカニズムがあると報告している。“clinoptilolite trend” は、 $4 < \text{Si}/(\text{Al} + \text{Fe}) < 5.7$ に存在する $\text{Ca}_{0.5} \rightleftharpoons \text{Na}, \text{K}$ 元素置換メカニズムであり、一方 “heulandite trend” は、 $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ca}_{0.5}\text{Al}$ および $\text{Si} \rightleftharpoons \text{NaAl}$ の元素置換メカニズムである。この2種類の元素置換メカニズムは、clinoptilolite および heulandite の存在領域に加えて両者の中間的な熱挙動を示す鉱物の存在領域も説明可能である。図2に明らかなように、“clinoptilolite trend” および “heulandite trend” は、IMA で規定される clinoptilolite および heulandite 領域内で成立し、clinoptilolite と heulandite の中間的な熱挙動を示す鉱物は二つのトレンドの共通領域に存在する。Brish & Boak¹⁴⁾は、このような元素置換メカニズムを踏まえて、中間的な熱挙動を示す鉱物は、生成環境の変動などによって生成した clinoptilolite/heulandite の混合物や両者の帯構造である可能性を指摘しているが、詳細は今後の研究課題である。

5. clinoptilolite および heulandite の結晶構造

5.1 clinoptilolite および heulandite の結晶構造の特徴

Hey & Bannister⁸⁾が、clinoptilolite および heulandite が同じ結晶構造で連続的な化学組成を持つことを指摘して以来、これら2種類の鉱物の化学組成と熱的な性質の関係を解明するため多くの研究が行われてきた¹⁵⁻²⁰⁾。

通常、clinoptilolite および heulandite は、空間群 $C2/m$; $a \approx 17.7$, $b \approx 17.8$, $c \approx 7.4$ Å, $\beta \approx 116.4^\circ$ の単斜晶系に属する鉱物であると記載する***。図

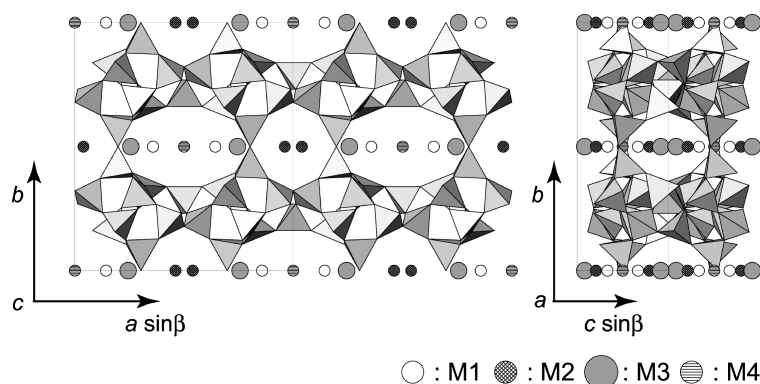


図3 The framework structure of clinoptililite. (a) c -axis projection, (b) a -axis projection. Since M1, M3 and M4 sites are sufficiently close that they cannot be occupied simultaneously and such statistical distribution is not realized in this figure. The positions of water molecules are ignored, also

3に、clinoptililiteおよびheulandite共通のHEU骨格構造および天然鉱物に観察された陽イオン席を示す。HEU骨格構造には、 c 軸に平行な10員環のchannel A（開口径 3.0×7.6 Å）、8員環のchannel B（開口径 3.3×4.6 Å）および a 軸に平行なchannel C（開口径 2.6×4.7 Å）が存在する。これらのchannelは、(010)面内で交差し、多種多様な交換可能な陽イオンや水分子を内在する。陽イオン席には、NaおよびCaが分布するM1席およびM2席、Kなどの大きな半径の陽イオンが存在するM3席およびMgが占有するM4席がある。Caに富むheulanditeでは、M1およびM2席にCaが卓越し、NaおよびKに富むclinoptililiteにおいては、NaはM1席およびM2席またKはM3席を好む。そして、M1、M2およびM3席は、骨格構造の酸素原子および水分子と結合しているが、Mgに占有されるM4席は水分子のみに囲まれている。最近の天然heulanditeの構造研究²¹⁾においても、M1、M2およびM3席の存在は確認されており、天然ゼオライトの陽イオン分布に関しては上記の特徴が常に成立すると考えても問題はない。しかし、陽イオン交換したゼオライトの場合は、前述のM1からM4席以外の陽イオン席も報告されており複雑である。

以下、HEU骨格構造のSi/Al分布に関して若干のコメントを付記する。X線回折では原子番号の近接するAlおよびSiの分布を直接決定することはできないので、天然ゼオライトの場合、単結晶構造解析によって得られた原子間距離に基づき骨格構造の

Si/Al分布を決定するのが普通である²²⁻²³⁾。空間群 $C 2/m$ で記載されるHEU骨格構造では、T1からT5まで5種類の酸素四面体があり、特にT2席にAlが濃集すると報告されている。そして、空間群 $C 2/m$ を選択する場合、Lowenstein則によって最もAlが濃集するT2席の占有率は50%以上になることはない。しかし、Csでイオン交換したheulandite²⁴⁾およびCdでイオン交換したheulandite²⁵⁾の構造解析結果などには、より対称性の低い規則に従ってAlが分布する可能性があることが報告されている。この解析結果は、Alに富むheulanditeの骨格構造の対称性に対して、十分な注意が必要であることを強く示唆している。今後、中性子回折など直接的にSi/Al分布を決定する実験的な試みが進展して、この問題を解決する決定的な実験結果が得られることが期待される。また、heulanditeの大きな結晶には、Si/Alの秩序配列の相違に基づく三斜晶系と単斜晶系の分域構造の存在が光学顕微鏡およびX線回折によって指摘されていることも付記しておく²⁶⁾。

5.2 脱水に伴うclinoptililiteおよびheulanditeの構造変化

ゼオライトの骨格構造は、多種多様な陽イオンおよび水分子を含有し、温度や水蒸気分圧の関数として変化する。一般に、脱水に伴うゼオライトの構造変化は、次の3種類に分類できる²⁷⁾。

- (1) 可逆脱水反応で、陽イオンや水分子の再配列が生ずるが、骨格構造や格子定数はほとんど

変化しない。

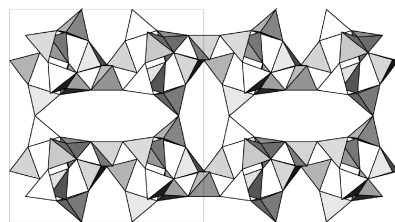
- (2) ほぼ可逆的な脱水反応であるが、骨格構造に変化をもたらす格子定数にも明らかな変化が観測できる。
- (3) 低温では可逆的な変化ではあるが、脱水反応が完了する前に骨格構造の破壊をもたらす非可逆的な構造変化が観測できる。

空隙に存在する陽イオンの種類は、脱水に伴う構造変化に大きな影響を与えることがあり、clinoptilolite および heulandite はこの場合に相当する。実際、K でイオン交換した clinoptilolite **** がグループ(1) に分類できるのに対して、Na でイオン交換した clinoptilolite は 300 °C までの熱処理によって約 8 % の体積変化が観測されグループ(2) に分類される²⁸⁾。一方、高温において骨格構造が破壊するグループ(3) に属する heulandite に関しても、K でイオン交換した heulandite は 300 °C までに 6 % の体積変化しか示さず、完全に脱水しても骨格構造は破壊されないことが知られている²⁹⁾。

典型的な clinoptilolite の脱水に伴う構造変化はグループ(2) に分類できる^{30,31)}。脱水反応は、陽イオンとは直接結合しない水分子などに始まり、脱水の進行に伴い M1, M2 および M4 席の陽イオンは M3 席に移動し、最終的には M2 および M3 席のみに陽イオンが分布する。Koyama & Takeuchi¹⁸⁾は、clinoptilolite が熱的に安定である理由に関して、イオン半径の大きな陽イオンが占有し骨格構造を内側から支えるように位置する M3 席の存在を重要なポイントとして論じていた。実際、脱水した clinoptilolite には、大きな陽イオンが占有する M3 席が存在し、M3 が位置する channel 構造の変形も小さいので、Koyama & Takeuchi の説は熱的安定性の理由のひとつであると考えられる。しかし、Armbruster & Gunter³⁰⁾が議論しているように、Si に富む clinoptilolite には、骨格構造と相互作用の大きな M2 席に Ca が少ないことも、その熱的安定性に大きく寄与していることは明らかである。

一方、heulandite は、脱水に伴い heulandite B に相転移することが知られており、脱水構造変化はグループ(3) に分類できる³²⁻³⁵⁾。最近のその場観察実験²¹⁾によって、heulandite の脱水反応は、まず M1 席周囲の水分子の脱水と channel A 側面への移動に始まり、その後 200 °C を越えると M2 席周囲の水分

(a) heulandite A



(b) heulandite B

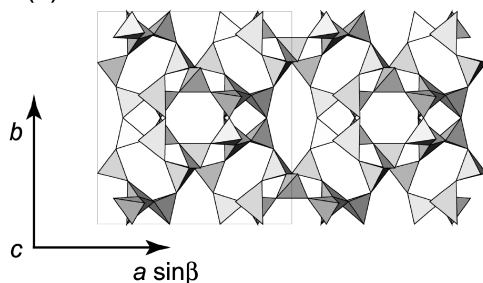


図4 The framework structure of dehydrated heulandites
(a) heulandite B with a heat-collapsed framework, (b) heulandite A with a compressed framework

子の脱水と M2 席の channel B 中心への移動に続く詳細が明らかとなった。heulandite の場合は、clinoptilolite と異なり電荷が大きくイオン半径が小さな Ca などが主成分である。したがって、陽イオンの移動に伴い骨格構造は大きく歪み、最終的には骨格構造の破壊をもたらすことになる。図4には、脱水によって channel A および B の開口径が小さくなった骨格構造 (a) および channel A の一部が破壊されている骨格構造 (b) を示す。脱水の進行に伴い、 $T_{10}O_{20}$ 骨格構造ユニットを形成する TO_4 四面体の一部が反転し、層状構造と空隙構造の密度差が小さくなるような構造変化が生じていることが明瞭である。これまで、heulandite B と記載されていた構造は、図4に示す2種類の骨格構造が統計的に存在していると理解できる。

HEU と同じ SBU によって形成され Stilbite (STI), Stellerite (STI), Barrerite (STI) および Brewsterite (BRE) に関する脱水構造変化に関する研究もいくつか報告されている³⁴⁻⁴⁰⁾。興味深いことに、いずれの結晶構造も heulandite と同じく $T_{10}O_{20}$ ユニットの破壊され (010) 面に存在する channel が失われるような構造変化を起こしている。このような構造変化は、 $T_{10}O_{20}$ ユニットの構成される層状構造が連結

するタイプのゼオライト構造に共通した構造変化と
考えてよさそうである。

6. おわりに

本稿では、命名からその分類まで複雑な歴史を持つ clinoptilolite および heulandite に関する鉱物学的な知見を整理した。Hey & Bannister の研究報告より、数多くの研究者が clinoptilolite と heulandite の特性と構造との関係に魅せられ、脱水に伴う heulandite の構造変化や空隙内の陽イオンの配列に関する重要な知見を得ることに成功してきた。しかし、単結晶構造解析に利用できるサイズの鉱物の産出が稀である clinoptilolite の脱水プロセスあるいは Si/Al の分布と HEU 骨格構造の対称性に関しては未解明の点も少なくなく、今後さらなる鉱物学的な研究の進展が期待される。そして、特に天然に大量に産出し工業的に実用化されている clinoptilolite に関しては、ガス吸着および陽イオン交換のダイナミクスに関する構造的な研究も不可欠であると考えられる。筆者らは、電子分布を議論することができる放射光粉末回折法および Si/Al の分布を決定できる J-PARC 中性子粉末回折の利用が、今後の天然ゼオライトの研究のキーポイントであると考え、現在、研究展開を企画しているところである。本稿が、天然ゼオライト鉱物に興味のある方に少しでもお役にたてれば幸いである。

脚 注

* 鉱物の分類は、化学組成を基礎にして結晶学的な立場から行うのが一般的である。この方法によると、鉱物は、陰イオングループの性質により大きな“類 (class)”に分類し、さらに類の化学組成および結晶構造の立場から“亜類 (subclass)”に分類する。亜類はさらに化学的および構造的に関係の深い“族 (group)”に分類される。そして族は、ほとんどの場合、化学的および構造的に密接に関連した“系列 (series)”または“種 (species)”に分割される。具体的には clinoptilolite は系列名、そして clinoptilolite-K が種名ということになる。

** 本表は、Gottardi and Galli (1985) の分類をそのまま記載した。その後の研究で、paranatorolite, tetranatorolite, herschelite,

leonhardite, viséite および wellsite などの鉱物名は抹消されている。また *goosecreekite⁴¹⁾ および partheite⁴²⁾ の構造も記載済みである。

*** 一部の heulandite には、骨格構造内の Al/Si の分布や空隙構造内の陽イオンおよび水分子の分布に起因する低対称化が起きていると考えられており²⁶⁾、物理化学的特性として焦電性が観測できるという報告もある⁴³⁾。

**** clinoptilolite は、¹³⁷Cs および ⁹⁰Sr および NH⁴⁺ を選択的に吸着する能力が高く、高レベル放射性廃棄物の安全処理あるいは生活排水の浄化の目的に有効である⁴⁴⁾。これまでの研究から、clinoptilolite の陽イオン選択性は、Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺ (アルカリ)、Ba²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ (アルカリ土類) そして Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Co²⁺ > Cr³⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Hg²⁺ の順番であることが報告されている⁴⁵⁻⁴⁷⁾。

文 献

- 1) D. S. Combs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J. A. Mandarino, H. Minato, E. H. Nickel, E. Passaglia, D. R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Moss, R. A. Sheppard, E. Tillmanns, and G. Vezzadini, *Can. Mineral.*, **35**, 1571 (1997). (<http://www.minsocam.org/MSA/IMA/>)
- 2) J. V. Smith, *Mineral Soc. Am. Spec. Paper*, **1**, 281 (1963).
- 3) W. M. Meier, D. H. Olsen, and C. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types": 4th revised edition. *Zeolites*, **17**, 1 (1996). (<http://www.iza-structure.org/databases/>)
- 4) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieve", John Wiley and Sons, New York (1974).
- 5) G. Gottardi and E. Galli, "Natural Zeolites", Springer-Verlag, Berlin (1985).
- 6) H. J. Brooke, *Edinb. Phil. J.*, **6**, 112 (1822).
- 7) W. T. Schaller, *Am. Mineral.*, **17**, 128 (1932).
- 8) M. H. Hey, and F. A. Bannister, *Mineral. Mag.*, **23**, 556 (1934).
- 9) B. Mason and L. B. Sand, *Am. Mineral.*, **45**, 341 (1960).
- 10) F. A. Mumpton, *Am. Mineral.*, **45**, 351 (1960).
- 11) J. R. Boles, *Am. Mineral.*, **57**, 1463 (1972).
- 12) J. M. Boak, P. Cloke, and D. Broxton, *Geol. Soc. Am. Program*, **23**, A186 (1991).

- 13) Y. Nakamuta, "Properties, and Utilization of Natural Zeolites", Proc. of the 4th Inter. Conference Occurrence, 146 (1993).
- 14) D. L. Bish and J. M. Boak, "Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications", 207 (2001).
- 15) A. B. Merkle and M. Slaughter, *Am. Mineral.*, **45**, 1120 (1968).
- 16) A. Alberti, *Tschermaks Mineral Petrogr. Mitt.*, **18**, 129 (1972).
- 17) A. Alberti, *Tschermaks Mineral Petrogr. Mitt.*, **22**, 25 (1975).
- 18) K. Koyama and Y. Takeuchi, *Zeit. Kristallogr.*, **145**, 216 (1977).
- 19) K. Sugiyama and Y. Takeuchi, *Stud Surf Sci Catal.*, **28**, 449 (1986).
- 20) T. Armbruster, *Am. Mineral.*, **78**, 260 (1993).
- 21) T. M. Khobaer, T. Kuribayashi, K. Komatsu, and Y. Kudoh, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **103**, 61 (2008).
- 22) J. B. Jones, *Acta Crystallogr.*, **B24**, 355 (1968).
- 23) W. J. Mortier and J. R. Pears, *Am. Mineral.*, **66**, 309 (1981).
- 24) J. Stolz, P. Yang, and T. Armbruster, *Micro. & Meso. Mater.*, **37**, 233 (2000).
- 25) P. Yang and T. Armbruster, *J. Solid State Chem.*, **123**, 140 (1996).
- 26) M. Akizuki, Y. Kudoh, and S. Nakamura, *Can. Mineral.*, **37**, 1307 (1999).
- 27) A. Alberti and G. Vezzalini, Proc. of the 6th Inter. Zeolite Conf., 834 (1984).
- 28) D. L. Bish, *Clays and Clay Minerals*, **32**, 444 (1984).
- 29) E. Galli, G. Gottardi, H. Mayer, A. Preisinger, and E. Passaglia, *Acta. Cryst.*, **B39**, 189 (1983).
- 30) T. Armbruster and M. E. Gunter, *Am. Mineral.*, **76**, 1872 (1991).
- 31) Y. Kudoh and Y. Takeuchi, *Mineral. J.*, **11**, 392 (1983).
- 32) A. Alberti, *Tschermaks Mineral Petrogr. Mitt.*, **19**, 173 (1973).
- 33) A. Alberti and G. Vezzalini, *Tschermaks Mineral Petrogr. Mitt.*, **31**, 259 (1983).
- 34) W. J. Mortier, *Am. Mineral.*, **68**, 414 (1983).
- 35) J. R. Pearce, W. J. Motier, G. S. D. King, J. J. Pluth, I. M. Steele, and J. V. Smith, Proc. 5th Inter. Confer. On Zeolites, 261 (1980).
- 36) A. Alberti, R. Rinaldi, and G. Vezzalini, *Phys. Chem. Minerals*, **2**, 365 (1978).
- 37) A. Alberti and G. Vezzalini, "Natural Zeolites, Occurrence Properties, Use", 85 (1978).
- 38) M. Sacerdoti, *Micro. Meso. Mater.*, **102**, 299 (2007).
- 39) A. Alberti, M. Sacerdoti, S. Quartieri, and G. Vezzalini, *Phys. Chem. Minerals*, **2**, 181 (1991).
- 40) M. Sacerdoti, G. Vezzalini, and S. Quartieri, *Micro. Meso. Mater.*, **41**, 107 (2000).
- 41) R. C. Rose and D. R. Peacor, *Am. Mineral.*, **71**, 1494 (1986).
- 42) N. Engel and K. Yvon, *Z. Kristallogr.*, **169**, 165 (1984).
- 43) U. Ventriglia, *Periodico Min.*, **24**, 49 (1953).
- 44) (e.g.) M. Pansini, *Mineral Dep.*, **31**, 563 (1996).
- 45) L. L. Ames Jr., *Am. Mineral.*, **45**, 689 (1960).
- 46) N. F. Clelishchev, B. G. Berenshtein, T. A. Berenshtein, N. K. Gribanova, and N. S. Martynova, *Dokl Akad Naul SSSR.*, **210**, 1110 (1973).
- 47) M. J. Zamzow, B. R. Eichbaum, K. R. Sandgren, and D. E. Shanks, *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 1555 (1990).

表紙裏写真の説明

Clinoptilolite (左) と Heulandite (右)
(写真提供：荻原成騎 (東京大学大学院理学系研究科))

Clinoptilolite: 基礎試錐「西津軽沖」1960 m。埋没続成作用によって火山ガラスが変質したもの
Heulandite: インド Jaljaon 産 玄武岩の晶洞中に成長した大型結晶

【ゼオゼオ】

二ツ井のゼオライトについて

1. はじめに

“天然ゼオライトはバラツキがある”とよく云われますが、昭和40～50年代当時、住友石炭鉱業株式会社では、原料であるのだから、バラツキのない高品質のゼオライトを探そうということで北海道をはじめ国内の各地域を調査したと聞いております。衰退産業の代名詞となってきた産炭業界で、将来性を考えたゼオライトに着目したのは、それなりの根拠があったことでありましょう。

また、現在採掘している原石山の外にも、二ツ井地域内のゼオライトを調査しましたが、バラツキの点で、現採掘場以外に適地はないということと、秋田県と二ツ井町の熱心な勧誘により誘致企業として進出することになりました。

2. 高い陽イオン交換能

ゼオライトは、X線回折の結果からは、含有量の数値は計算できませんが回折図のピークの高さから見て、このゼオライト凝灰石は、わが国における同種凝灰石の中では、陽イオン交換容量（CEC）を指標とした場合、本邦天然ゼオライト産地の中でもきわめて良質な部類に属します。すなわち、CECはゼオライト100 g当たり178 meg（平成16年、財団法人日本肥料検定協会による分析）、あるいは100 g当たり185 meg（平成13年、秋田県工業技術センター分析）と天然ゼオライトではきわめて高い陽イオン交換能を示しています。これは、世界的にみても二ツ井のゼオライトは、極めて高品質なものと評価されており、学界においても注目を集めてまいりました。

3. ゼオライト鉱量とアンモニア性窒素除去性能について

また、鉱量を計算するにあたり、地表および地下調査（ボーリング）を行なっております。地下は、5 m毎にサンプルを採り、70 mまでボーリングをしております。地表のサンプルと合せて、100個の分析をした結果、品位は優秀で、バラツキが全く無く、

均一にゼオライトが含有されていることが確認されました。鉱量は、現在採掘の権利を確保している区域は、440万tと膨大な数量であります。年間1万tの生産でも440年分の量であります。

また昭和54年に建設省土木研究所下水道部三次処理研究室で、ゼオライトによるアンモニア性窒素の、除去に関する調査が行われました。日本各地の代表的な産地のゼオライト、9種類を用いて、除去実験を行い、除去効果と除去プロセスの検討をした結果、当社採掘場のゼオライトが総合的に優れていたと発表されました。

4. 二ツ井産ゼオライトにまつわる歴史

各種の文献に掲載されている「二ツ井産ゼオライト」というのは、殆んど当社採掘場から提供されたゼオライトであります。この採掘場は昭和37年に秋田大学鉱山学部の本多朔郎教授によって発見されました。

しかし、ゼオライトであると判明したのは昭和37年ですが、石質が硬そうにみえるものの実は非常に加工し易く、古くから門柱、石段、鳥居、墓石、流し台、炉石、土台石、塀等に使用されてきており、明治に入り、鉄道の敷石や、コンクリートの開発される前は、川の護岸や、建設工事用等にも使用されていました。山裾が米代川につながっており輸送は船で行なわれたようです。

この集落は「切石」と云いますが、この地名は古く徳川時代に入って間もない頃に使われ始めたと云われております。従ってそれ以前から採石が行なわれていて、石切場が「切石」という地名になったと云い伝えられております。

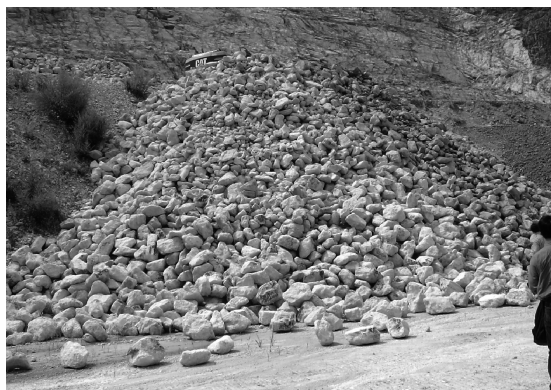
当時から相当数の人工が、生活をしていたと云われております。

5. 二ツ井産ゼオライトときみまち坂

当工場の所在する二ツ井町は、まさにゼオライトに囲まれた町であります。当社の採掘場が、町の南



ゼオライトを含む地層



切り出したゼオライト岩

西側に位置し、北東側には全山、奇岩怪石と表現されているきみまち阪という県立公園であります。この奇石怪石が、すべてゼオライトであります。

きみまち阪という公園の名前は、明治14年に東北巡幸の明治天皇が、この地にさしかかった時、その風景のよさに、御興を停められしばし景色に見入った後、お付の絵師にスケッチ画を、また写真師には風景を写真におさめるようお命じになりました。さらに、その場所には長旅を気づかう皇后様からのお便りが、お待ちしていたと言い伝えられています。その文には

大宮のうちにありてもあつき日を
いかなる山か 君はこゆらむ

という和歌が添えられていて、この地での思い出は、より鮮明になったものと思われます。

翌15年宮内省より、この地を「^{きみまち}後阪」と命名するという通達があり、天皇が腰をかけられたとつたえられる岩に明治天皇御賜名「^{きみまち}後阪」の記念碑が建てられています。この明治天皇が、腰をかけられたという岩の真下を蛇行している川が、秋田県の三大河川のひとつであります米代川であります。

6. 七座山と秋田天然杉の原生林 — 結言にかえて —
この米代川をはさんだ向かいの山、即ち東南に位

置した山系は「^{ななくらさん}七座山」と呼ばれ、樹齢300年あまりの天然杉の巨木が林立し、秋田天然杉の原生林と呼ばれております。この七座山は藩政時代、藩にとって最も大切な御直山として、藩によって管理し保護されてきました。

この山が御直山として大切に守られたのは、山の下を川が流れていて、幕府から緊急な木材納入の命令があった場合、川を利用して短期間で木材を運ぶことができるという、地の利が、重視されたのであろうと考えられています。

藩から国に移ってから営林署のたゆまない保護のもとに、見事な自然林として大正4年に国の風景林の指定になりました。この「七座山」は信仰の山として、修験者の修行の場だったといわれています。この山もまた全山ゼオライトであり、杉の木立の間に、巨石が露出する山中は、厳肅な雰囲気漂わせております。そうであるとともに、貴重な地下資源としてそれを活用し二次加工、三次加工の産業に結びつくよう期待しているものであり、ゼオライト学界の諸先生方の御指導とご協力をお願い申し上げます。

(当社のWebsite <http://www.sun-zeolite.com/>も参照いただければ幸いです。)

サン・ゼオライト工業株式会社
取締役社長 成田廣造

【ゼオゼオ】

天然ゼオライト採掘・加工にまつわる苦労話

1. はじめに

当社は、秋田県山本郡藤里町からクリノプチロライトを主成分とする天然ゼオライトを採取し、18 km離れた能代市二ツ井町の生産工場まで運搬して製品化しています。平成元年に、地元秋田県の前経営者より事業を譲り受けた、東京出身の企業です。買収当時は、採石場と生産工場が離れている不効率な状態を改善するため、藤里町の採石場隣接地に、工場建設用地を買収しましたが、バブル崩壊の影響か、東京の取引銀行からは、いきなり資金調達を断られ、新工場建設は夢に終わりました。不効率な状態は改善されぬまま、現在に至っております。近隣の同業者は、倒産等で年々減り続け、現在採掘している業者は、当社を含め、残すところ2社になってしまいました。秋田二ツ井・藤里周辺の天然ゼオライトは、陽イオン交換容量(CEC)が高く、ゼオライト岩としても硬いので、国内で産出される天然ゼオライトの中では、高品質と言われておりましたが、10人以下の零細企業がほとんどであったため、他県の大手同業者との価格競争に力尽き、廃業に追い込まれて行ったものと思われます。当社も明日は我が身と、身が引き締まる思いで経営しております。

2. ゼオライト産業に携わる経営者に要求されるもの

この事業に携わり思うのは、経営者は化学的な知識と土方的な知識の両方を兼備える必要があると考えます。ある程度の規模の企業なら、経営者は多少知識が低くとも、分野毎に知識経験豊富なリーダーを置けば良いのですが、数人規模の企業には、よほど待遇等良くしなければ人材来てくれません。やはり経営者自らに知識が必要と考えます。化学的知識では、ゼオライトの基本的な知識が必要です。陽イオン交換材や分子篩として販売しますので、本誌の読者の皆様のように、分子や電子の振る舞いや、大げさに言えば、量子力学を理解していないと、ゼオライトを語れませんし、販売も出来ないと思うのです。ましてや、新規用途の開発など、知識がなければ

ば無理な事だと思います。実際私を含めた経営者の中で、ゼオライトを正しく理解し、説明できる方がどれくらい居るのかも疑問なところですよ。

次に土木的な知識が必要です。岩山を重機で掘削し採石場を開発しますので、数人規模の企業としては、かなり大掛かりな仕事になります。当社は4人の作業員の内、2人で採石場の採掘を担当していますが、開発面積は4 haに及ぶかなりの面積になります。パワーショベル、ロールブレイカー、ショベルローダー、ダンプトラックと、自重が10トンを超える重機は、作業員の人数よりも多いのです。これらを2人で使いこなす採掘するのですが、これもまた、知識、経験と荒っぽさが必要です。実際、新たな採取箇所を掘削するときは、パワーショベルを操り、山のかなり高いところ(数十メートル)まで上がって掘削しますが、恐怖感から作業を拒む者が出たこともありました。採掘作業(採石業)は、労働保険の掛け金でも、高い保険料が求められる危険な仕事です。作業員に対して、適切な指示をしなければなりません。重機の運転のコツみたいなものも含め、指示する者に知識と経験がないと、誤った指示は死亡事故につながります。

生産工場についても、最低限の生産プラントの知識が必要です。破碎機・乾燥機・振動篩・ベルトコンベア等の選択、配置。電気関係や燃料の選択等、効率的な設計が求められます。因みに当社の場合は、中古機械の連続で効率は二の次です。中古機械ですので、メーカーのアフターもマニュアルありません。こんな設備だからこそ、経営者自らに基本的な機械の知識が必要なのです。

3. 「白衣を着た化学者がパワーショベルで山を掘る」

このような現状の零細ゼオライト会社を経営していく、理想の社長像を例えるなら、「白衣を着た化学者が、パワーショベルで山を掘る」イメージでしょうか。当社の前経営者の方々を見ても、両方を兼ね備えた方は少なかったと思います。「化学型」「土木

型」どちらかに偏っていたように思います。化学型はゼオライトの知識に長けていますが、の方が疎かになりがちで、正に白衣を着ているタイプ。土木型は、原石の掘削に長けていますが、ゼオライトの化学的知識が二の次になってしまう、黄色いヘルメットをかぶるタイプです。学者と土方の両立こそが、零細ゼオライトを発展させる鍵ではないかと考えます。このように書きますと、「どんな事業だって、多少なりそうゆうところはあるだろう」とおっしゃるかもしれません。

例えば、生産プラントなど、プラントメーカーに設計させれば良いし、採石場にも、建設機械のメーカーに、コンサルする部門があるのも承知しています。しかし、メーカーに設計やコンサルティングをお願いできる体力、資金力が無いのが現状です。当社に於いては、設備投資など夢のまた夢であります。東京の不動産業の出身で、木に例えるなら、幹である本家東京は以前に破綻しており、枝先のゼオライト事業だけ残っている状況なので、決算書上、額面だけ残っている返済の必要のない諸々の負債が災い、銀行さんは目もくれません。政府が中小企業救済に特別融資枠を設けたりしますが、保証協会の審査は、すべて通るわけではありません。このような状態であっても、継続は力なりと、ただただ、不効率な設備を壊さないように操業するしかないのです。このままでは、我が二ツ井・藤里ゼオライトが、低コストで安定供給の可能な、他県の同業者と競争になりません。何とかしなくてはいけません。自慢の陽イオン交換容量でさえ、ネットで見る限り、他県各社とも170以上は有るようですし。数値だけで言えば、必ずしも二ツ井・藤里産が優れているわけではありません。こうなれば、価格だけの世界となり、当然敵いません。

4. 新たな展開を目指して

秋田県は昔から、地下資源に恵まれていると言われてきましたが、地下資源を産出する事業は、衰退の一途を辿っているように思えます。地下資源国秋田の意地で、何とかもう一度基本に戻って、天然ゼ



採掘現場

オライトを考えたいのです。陽イオン交換能で何ができるのか。今後の農業にとって有効な力に成れるのか。住宅の中に応用することで健康生活に貢献できるのか。現在流通している粒度が本当に適当なのか、水分もどこまで除去するのが適当なのか等々、化学的知識をもって改めて検証したいと考えます。テレビ等で昨今の経済状況を見ていますと、すべてが行き詰まっている、制度疲労を起こしているのではないのでしょうか。きっと何らかの再構築が必要なのでしょう。地域経済に於いてもそれは同じであり、きっと変化すると考えられます。グローバルと言うよりは、安全な食糧確保の観点から、農業も考える必要があると思います。その際、二ツ井・藤里ゼオライトの正確で具体的な農業利用が確立すれば、海外依存が高く非常にタイトになってきている肥料を減らしたり、農業等汚染の可能性のある物質を吸着させたり、農業が主であるべき我が地域に貢献できると考えます。そのためにも、今後は大学等の研究者の皆様のお力を借りながら、努力していきたいと考えます。

なお、当社のWebsite <http://www.shirakami.or.jp/~tozeinco/> もご参照ください。

東北ゼオライト工業株式会社
取締役・鈴木清貴

《 レポート 》

「平成20年度ゼオライトフォーラム」報告

大阪大学 大学院工学研究科 亀川 孝

本年度のゼオライトフォーラムは、平成20年8月8日（金）に大阪大学吹田キャンパス銀杏会館にて開催されました。今回は「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」の副題の元に、現在大活躍中の5名の先生方にご講演頂きました。当日は、大学のみならず企業からの参加も多く、参加者は121名にも達し、本フォーラムは大盛況でありました。

山下弘巳世話人代表による開会の辞に続き、大阪大学大学院工学研究科の森浩亮先生が「細孔空間を利用する光機能材料の開発」との題目で、ゼオライト細孔内に内包した光応答性金属錯体の光触媒としての応用、およびシングルサイト光触媒を利用した金属ナノ粒子触媒の創製についてご紹介されました。ゼオライトに金属錯体を内包することで初めて光触媒活性が発現するなど、ゼオライトを分子反応容器として利用した興味深い研究でありました。

次に、大阪大学太陽エネルギー化学研究センターの白石康浩先生が「光触媒による選択的物質変換法の開発と機能発現」と題してご講演され、活性種周辺の修飾、無機酸化物の細孔、あるいは有機高分子により形成される“特異な反応場”の物質変換プロセスへの応用についてお伺いできました。

続いて、広島大学大学院工学研究科の犬丸啓先生が「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」というタイトルで、アルキル修飾メソ多孔体上に担持した TiO_2 光触媒による内分泌攪乱物質の効率的な分解や、ヘテロポリ酸との複合化による高活性水中固体酸触媒の開発についてご紹介されました。メソ多孔体の有機基による修飾と触媒材料との複合化を通して、単独では不可能な機能を実現された点が印象的でありました。

3件の光触媒に関するご講演の後、休憩を挟み、後半のご講演では、東京大学生産技術研究所の小倉賢先生が「穴」を利用した貴金属フリー自動車触媒への挑戦」と題してご講演されました。“穴”の中

での極低濃度除去対象物質の濃縮と反応による未燃分炭化水素（HC）改質型トラップや、高機能な酸素吸蔵材料の開発など、ゼオライトやメソ多孔体の構造特性を積極的に利用した触媒駆動温度の低温化や貴金属減量につながる最先端の研究をご紹介されました。

最後に名古屋大学大学院工学研究科の薩摩篤先生より「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」との題目で、炭化水素によるNO選択還元反応に関し、微量 H_2 の添加による反応活性の飛躍的な向上の発見に始まり、各種分光法やDFT計算による触媒活性種の詳細な検討など、非常に緻密な研究を大変わかりやすくご説明頂きました。



講師の先生方と講演会場の様子
(左上より森、白石、犬丸氏。右上より小倉、薩摩氏)

今回のフォーラムは、ホットな話題が多く、活発な質疑応答で盛り上がりました。また、講演終了後は別室にて講師の先生方を交えて懇親会が開かれると共に、山下研究室の見学会も実施され、さらなる

討論と情報交換が行われました。

最後に、ご講演頂きました講師の先生方、本フォーラムにご参加頂きました皆様に感謝申し上げます。

「平成20年度ゼオライト夏の学校」報告

沼津工業高等専門学校物質工学科 大川政志

本年度のゼオライト夏の学校は、平成20年9月4日（木）から9月6日（土）にかけて静岡県御殿場市の国立中央青少年交流の家にて開催されました。今回の「夏の学校」では、昨年に引き続き3名の先生方にゼオライト・多孔体の基礎に関する講義を、2名の先生方に最近のトピクスに関する講義を行っていただきました。参加者は学生が22名、一般が6名、講師5名、幹事5名（内、運営補助学生3名）の38名でありました。

1日目は、豊田中央研究所フロンティア研究部門の矢野一久先生に「単分散球状メソポーラスシリカの合成と応用」との題目で、高い単分散性と細孔の規則性を有するメソポーラスシリカや金属とのコンポジットの合成とその応用に関して最近の研究成果を含めて講義をしていただきました。その後、夕食をはさみポスターによる研究発表を行いました。修士課程及び博士課程の学生16名の発表がありました。参加者によるポスター賞の投票の結果、ベストポスター賞には、北海道大学大学院工学研究科化学システム工学研究室博士後期課程2年の岩貝和幸君が選ばれました。

2日目は、「朝の集い」への参加からはじまりました。他の研修グループに対してゼオライト夏の学校の紹介とラジオ体操が行われました。朝食後、産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門の林 繁信先生による「固体NMRによる多孔質材料のキャラクタリゼーション」と題する講義を行っていただきました。固体NMRの原理的な内容に重点をおか

れた講義であり、普段の講演等では聞くことができない内容となっていました。休憩を挟んで鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻の片田直伸先生に「固体酸性質の測定」と題して講義を行っていただきました。 NH_3 -TPD法やIRMS-TPD法を用いた固体酸性の測定方法とその意義、さらにゼオライトにおける酸強度測定とその量子化学的な解析、と幅広く講義していただきました。昼食後はフリータイムを研修施設内等で過ごしてもらった後、御殿場高原ビールのレストランに移動して夕食を兼ねた懇親会を行いました。懇親会では、1日目に開催したポスター発表でのベストポスター賞の発表と景品（図書カード）の贈呈が行われました。さらに、ベストポスター賞に選出されなかったポスター発表者にも得票に応じて参加賞の贈呈が行われました。



夏の学校会場での集合写真

3日目も「朝の集い」から始まり、朝食後に産業技術総合研究所の鈴木正哉先生に「ゼオライトおよび無機多孔質材料による吸着式エネルギーシステムへの応用」との題目で講義をしていただきました。吸着式ヒートポンプの仕組みから吸着剤としてのゼオライトや無機多孔質材料の応用とデシカント空調とその熱交換材料へ要求される無機多孔質材料の性質及び最近の研究成果を紹介して頂きました。

最後に東京工業大学大学院理工学研究科の河村雄行先生より「ゼオライト等の構造・物性と吸着の分

子シミュレーション計算」との題目で、講義していただきました。分子動力学法やモンテカルロ法の基礎を中心として、ゼオライトの構造や気体分子の吸着に関する研究例を紹介していただきました。

例年と比較すると講義数が少なかったものの、参加された方が有意義に過ごしていただけたのではないかと考えております。最後に、ご講義頂きました講師の先生方、本夏の学校にご参加頂きました皆様に感謝申し上げます。

「第16回ゼオライト夏の学校」に参加して

東京工業大学 資源化学研究所 今井裕之

第16回ゼオライト夏の学校が9月4日から6日の3日間、静岡県御殿場市国立中央青少年交流の家に於いて開催されました。今回の開催地となった国立中央青少年交流の家は、富士山の裾野に位置し、富士山の雄大な姿を直ぐそばで仰ぎ見ることができます。その一方で、隣の敷地は自衛隊御殿場駐屯地であり、向かいの敷地は駐日米軍キャンプであり、何とも緊張感にも溢れた場所でもあります。その雰囲気下のためか、今回は講演は勿論のこと、起床から食事、入浴、就寝まで全てが分刻みのスケジュールでの進行になりました。

今回のご講演は産学から著名であられる5名の先生方から行って頂き、1件あたり講演及び質疑応答を含め90分のスケジュールで行われました。今回からご講演された先生方のうち3名は、2年連続ご講演されるという趣旨になり、5名のうち、豊田中央研究所フロンティア研究部門の矢野一久先生、産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門の林繁信先生、鳥取大学工学部物質工学科の片田直伸先生の3名の先生方には昨年に引き続き、ご講演を行って頂きました。

初日の16:10より、豊田中央研究所フロンティア

研究部門の矢野一久先生が「単分散球状メソポーラスシリカの合成と応用」と題して、MMSSについての合成から応用展開を中心にご講演して頂きました。

2日目の午前9:00より、産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門の林繁信先生が「固体NMRによる多孔質材料のキャラクタリゼーション」と題して、固体NMRの基本原則から無機骨格中の局所構造を金属原子毎の各論形式でご講演して頂きました。

続いて10:45より、鳥取大学大学院理工学研究科の片田直伸先生が「固体酸性質の測定」と題しまして、固体酸性質測定の目的と方法から酸性質と結晶構造との関連性まで、幅広く且つ分かりやすいご講演をして頂きました。

最終日の午前9:00より、産業技術総合研究所の鈴木正哉先生によるご講演で「ゼオライトおよび無機多孔質材料による吸着式エネルギーシステムへの応用」と題して、ゼオライトの特性の一つである、吸着特性を利用したヒートポンプへの応用と組み合わせ特性について説明を頂きました。

続いて、10:45から、東京工業大学大学院理工学研究科の河村雄行先生により、「ゼオライト等の構

造・物性と吸着の分子シミュレーション計算」と題して、先の先生方の材料自身の視点からとは異なり、分子シミュレーション計算の視点からのゼオライトの構造や特性の詳細なご説明を頂きました。

また初日の夕食の後、学生によるポスター発表が行われました。学会の場とは異なり、またお酒等を含む軽い飲食物もあったことから、和んだ雰囲気下での発表であり、皆さん気さくに発表及び討論が互いに出来たように見受けられました。一方で、日頃の研究成果の発表及びそれに対する聴講者との討論は真剣に行われ、小規模でもあり、非常に密度の濃い時間が過ごせたと思われます。

翌日2日目の夕食は懇親会も兼ねて、御殿場高原ビールに於いて催されました。それまでの自由時間には、近くの温泉で時間を過ごすことが出来、そこには紅茶風呂や死海風呂の様な変わった風呂もあり、多種多様の湯を満喫できました。日頃の疲れを癒すことが出来、明日への活力を得ることが出来ました。夕食兼懇親会では、前日に行われたポスター発表のポスター賞の受賞が行われました。今回はポスター賞受賞者だけでなく、発表者全員に参加賞が配布されました。この懇親会で供出された食事は、アルコ

ールも含めとても完食出来得ない程あり、参加者全員が食事の量・質共に、そして雰囲気を楽しめ、また互いに親睦も深めることが出来たものと思われま

す。

今回の夏の学校では、先述した様に分刻みのスケジュールで進行していったため、就寝、起床を含め全ての生活において、全員が規則正しい生活を3日間送ることが出来たものと思えます。また、宿泊者全員が揃って行われた早朝の集いでは、各方面から来られた方々と挨拶を交わし、暫くぶりにラジオ体操も行いました。今回の夏の学校の3日間で、先生方の貴重なご講演は勿論のこと、他にもいろいろな意味で普段できない経験をすることが出来ました。

5名の先生方のご講演を含め、この第16回ゼオライト夏の学校開催中に大きな事故もなく無事閉会出来たことは何よりであったと思います。開催準備及び開催期間中に諸事に当られた世話人の先生方を含めた多くの方々の努力には、改めて謝辞を申し上げます。

今後もこのゼオライト夏の学校が絶えることなく開催されますよう、そしてゼオライト学会のますますのご発展を心より祈願申し上げます。

第4回International FEZA Conference

(2008.9.2～6) 参加報告

大阪大学大学院基礎工学研究科 丸尾鷹則
広島大学大学院工学研究科 佐々木 均

International Federation of European Zeolite Association (FEZA) はヨーロッパでのゼオライト研究の活性化を目的として設立され、3年毎で開催され今回で4回目となった。当初はアメリカやアジアの国際学会と比較して不活性であるとの声も挙がっていたが、開催ごとに功績と地位を向上させており、本年は423名もの参加があった。発表受付当初

において口頭発表、ポスター発表合わせて509件の申し込みがあり、そのうち受理件数はその約75%に当たる384件（うち、口頭発表57件、ポスター発表327件）であった。FEZA2008実行委員会によって口頭発表からポスター発表へと変更されたものも多数あり、大変厳しい選考であった。

会場となったコレージュ・ド・フランス (Collège



会場となったコレージュ・ド・フランス (Collège de France)

de France) の歴史は古く、フランス初のルネサンス君主とされるフランソワ1世により1530年に創立された王立教授団に端を発する。現在ではパリ大学(ソルボンヌ)の一部に設置され、フランスの各界最高権威に位置づけられる教授団によって一般市民への講義が行われている。周辺はフーコーが振り子の実験により地球の自転を証明したパンテオン(徒歩3分)や世界的なゴシック建築の代表であるノートルダム大聖堂(徒歩15分)といった歴史的観光名所に囲まれており、下町の学生街の雰囲気と調和して、パリの文化と歴史を肌を感じるができる。

学会の開催前日にはWelcome Partyがパリ大のカフェテリアにて開催され、研究者同士の会話に花が咲いていた。日本と比べて-7時間の時差(Party開始時刻は18:30)とWelcome Partyの2時間前にパリに到着したために、アルコールのまわりが早かったことを記憶している。

講演は先に述べた発表に加えて、Invited Lecture 10件、Plenary Lecture 6件、Recent Research Report 32件の発表も行われた。会期中にもかかわらず数件の発表時間が突然変更になり、このことが十分に周知されていなかったために多数の参加者が混乱して



発表する豊田中央研究所 稲垣信二氏(左)、大阪大学 山下弘己先生(右)

いた。トピックはゼオライト、メソポーラス材料に加えて、近年研究が盛んに行われている多孔質金属錯体化合物(Metal Organic Framework)に関する発表も多数あった。発表件数はゼオライトやメソポーラス材料と比べると少なかったが大変興味深い研究成果が報告されており、今後、国内外のゼオライト関連の会議でもこの分野のさらなる研究成果が発表されると思われる。

日本からの口頭発表は株式会社豊田中央研究所・稲垣伸二氏と大阪大学・山下弘己先生の2件で、いずれも多く聴講者を集めていた。

会期の二日目にはセーヌ川をエッフェル塔からノートルダム大聖堂まで周遊するクルージングディナーが催された。約4時間におよんだディナーは品数・量が共に少ないだけでなく、味が大変に不評であったことから皿に手をつける日本人出席者はまばらであった。特にメインはマッシュポテトの上にツナフレークをまぶしたもので、学生食堂のランチの方が味が良いともっぱらの評判であった。

なお、第五回FEZA Conferenceは2011年の7月にスペインのバレンシアにて開催を予定している。

IMMS2008 参加レポート

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 白仁田沙代子

The 6th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS2008) が、2008 年9月8日から11日までの4日間、ベルギーのNamur 大学で開催された。本会議は、The International Mesostructured Materials Association (IMMA) (早稲田大学・黒田先生が現会長) 主催で隔年に開催され、今回はベルギー Namur 大学の Laboratory of Inorganic Materials Chemistry とフランス Haute-Alsace 大学の Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée のお世話で行われた。これまで、アメリカを始めアジア、アフリカで行われており、初めてヨーロッパの地での開催であった。

会議は、Prof. B.-L. Su (Namur 大学) と Prof. J. Patarin (Haute-Alsace 大学) が Chair を務められ、40 もの国や地域から400 名以上 (内1 割が日本からの参加者) が会議に参加した。Prof. J.-M. Lehn による Nobel Prize 講演を始め、7 件の Plenary 講演、日本からの稲垣先生 (豊田中央研究所) の講演を含む6 件の Keynote 講演、辰巳先生 (東京工業大学) の講演を含む5 件の Invited 講演、38 件の口頭発表、

375 件のポスター発表がなされた。発表内容は、ポーラス構造体の創製・組成制御・形成機構から、生物学、薬学、環境、医学分野等の異なる学術分野との複合または関連した内容まで、非常に幅広いもので、とても興味深いものだった。

バンケットは、郊外の農園に囲まれた牧歌的なのかな雰囲気のレストランで行われ、食事前にはレストラン横の広場にてベルギーの伝統競技を観覧した。IMMA Award には、Prof. D. Zhao (Fudan 大学) が選ばれ、バンケット時に表彰された。

Namur は古城が残り情緒豊かで、とても落ち着いた街であった。至るところでカタツムリの置物を目にしたが、これは Namur の人々がカタツムリのようにゆったりと暮らしているからだそうだ。

次回の IMMS2010 は、The 7th International Mesostructured Materials Symposium と 16th International Zeolite Conference の共同開催で IZC-IMMS 2010 として、2010 年7月にイタリアのソレントで開催される予定である。



ナミュールの町並み



ベルギーの伝統競技

6th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS 2008) 報告

東京大学大学院工学系研究科 福岡 歩

6th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS 2008) は、2008年9月8日(月)から11日(木)の4日間にわたり、ベルギーの首都ブリュッセルから列車で1時間ほど南に下ったところに位置するナミュールという都市で行われた。シンポジウムは、早稲田大学の黒田一幸教授によるスピーチで幕を開け、はじめに1987年にノーベル化学賞を受賞したJ. M. Lehn教授による特別講演が行われた。Lehn教授らが提唱し、メソ多孔体をはじめとするナノ材料の創製の基盤となっている「超分子」が構築する世界の美しさを改めて認識することができ、新たな材料設計への無限の可能性が感じられる非常に興味深い講演であった。

研究発表は、口頭・ポスターを合わせて400件を超え、その中でも日本・中国・韓国を中心としたアジア諸国からの発表が全体の約4割を占めており、メソ多孔体研究におけるアジアの貢献度の高さがうかがえた。口頭発表は、連日朝8時30分の開始であったが、会場には多くの聴衆が訪れ、夕方まで活発なディスカッションが行われていた。ポスター発表

は、軽食や飲み物を口にしながらという几分リラックスした雰囲気の中、3回に分けて行われた。1対1での意見交換が、時間の経過とともに3人、4人での討論に発展するという光景も各所で見られ、非常に盛況であった。最終日にはポスター賞の発表があり、受賞者5名のうち2名が日本から選ばれるという素晴らしい結果であった。これまでの酸化物系メソ多孔体の合成や、触媒、分離への応用に加えて、ポリマーなどの非酸化物系メソ多孔体の合成や、生化学や薬学方面への応用に関する研究発表も目立ち、今後もメソ多孔体材料の研究の場がさらに発展、拡張していくことが期待される。

学生である筆者にとって、国際会議という場で発表し、世界の研究者の方々と討論できたことは、この上なく貴重な財産となった。日本や他国の学生20人ほどで、ベルギー名産のムール貝やビールを囲みながら、互いの研究生活の様子、さらにそれぞれの国の言語や文化まで語り合ったことも忘れがたい思い出である。世界に輝く研究成果を残したい、という思いを新たにした4日間であった。



会議看板



講演会場風景

お知らせ

第6回規則性多孔体研究会セミナー／
CCL セミナー

主 催：触媒学会規則性多孔体研究会，鳥取大学触媒
キャラクタリゼーションラボ

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2008年12月19日（金）13:30～16:45

会 場：鳥取市湖山町南4-101，鳥取大学工学部大
講義室

プログラム：

13:30-15:00 定金正洋先生（北海道大学触媒化学
研究センター）“New Mo-V-O Crystalline
Molecular Sieves -Structure, Formation
Mechanism, Pore Properties and Catalytic
Activities”

15:15-16:45 Prof. Suk Bong Hong (Dept. of
Chemical Engineering / School of Environmental
Science and Engineering, POSTECH, Pohang,
Korea) “ Synthesis, Structure Solution,
Characterization and Catalytic Properties of
New Medium Pore Zeolites TNU-9 and TNU-10”

参加費：2,000円（学生は無料）

懇親会：18:00頃～ 4,000円程度（参加人数によ
って若干変動）

申込方法：郵便番号，住所，所属，氏名，電話番号，
FAX番号，E-mailアドレス，学生・一般の別，懇
親会参加・不参加の別，を明記の上E-mailにて片
田（katada@chem.tottori-u.ac.jp）宛にお申し込
みください。参加費は当日徴収いたします。

申込先：片田直伸（〒680-8552 鳥取市湖山町南4-
101，鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用
工学専攻，鳥取大学触媒キャラクタリゼーション
ラボ）

TEL.&FAX. 0857-31-5684

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

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

20081219seminar/

表面科学技術研究会2009
進化する太陽電池とトータルエコロジー
— 省資源・環境・代替 —

主 催：日本表面科学会関西支部，表面技術協会関
西支部

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2008年1月21日（金）13:00～17:30

会 場：神戸大学瀧川記念学術交流会館（神戸市灘
区六甲台町）

内 容：太陽電池は，太陽からの光エネルギーを直
接電気に変え，従来の化石燃料のように燃焼によ
って二酸化炭素を排出しないため，地球環境問題
の視点からも必要性が高まっています。一方で，
太陽光発電のペイバックタイムは太陽電池が地球
を救う切り札になるか，といった不安も聞かれま
す。本研究会では，このような状況にあります太
陽電池の新たな展開に関してご紹介頂くよう企画
いたしました。太陽電池関連研究者・技術者の方
をはじめ，多くの方々の参加をお待ちしておりま
す。

プログラム：

太陽電池研究開発の現状（産総研）松原浩司

酸化物半導体薄膜太陽電池（豊橋技科大）伊崎昌
伸

有機薄膜太陽電池の現状と将来（分子研）平本昌
宏

転換期を迎えたCIGS太陽電池—その特長と最新
動向（青学大）中田時夫

薄膜シリコン太陽電池の現状と高性能化（カネ
カ）野村卓司

定 員：100名

参加費：無料

申込・問合せ先：米田 稔（〒700-0005 岡山市理大
町1-1，岡山理科大学理学部応用物理学科）

TEL.&FAX. 086-256-9402

E-mail: yoneta@dap.ous.ac.jp

ONLINE 申込 [http://www.sssj.org/Kansai/
goudou090121.html](http://www.sssj.org/Kansai/goudou090121.html)

**International Symposium on Zeolites and
Microporous Crystals 2009
(ZMPC2009)**

August 3-7, 2009, Tokyo, Japan

Organized by Japan Association of Zeolite



Invitation

The Organizing Committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2009).

It will take place during Aug. 3-7, 2009 at Waseda, Tokyo, Japan. The Japan Association of Zeolite (JAZ) has organized a series of symposia as CMPC (Chemistry of Microporous Crystals) 1990 (Tokyo), ZMPC 1993 (Nagoya), ZMPC 1997 (Tokyo), ZMPC 2000 (Sendai), and ZMPC 2006 (Yonago). The past symposia have earned a good reputation as a series of international symposia on zeolites and microporous crystals.

Scientific Program

The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations.

Key Dates

~~Nov. 30, 2008~~ Deadline for extended abstracts
Postponed to **Dec. 31, 2008**

Feb. 28, 2009 Notice of paper acceptance

Apr. 30, 2009 Deadline for early registration

Aug. 1-2, 2009 Pre-symposium near Mt. Fuji

Aug. 3-7, 2009 ZMPC2009

Aug. 8-9, 2009 Post-symposium in Hokkaido

Submission

2 Page abstracts must be submitted before December 31, 2008 through the following link:

<http://www.nta-aps.jp/aps/ZMPC9/>

Abstract

All authors (oral and poster sessions) are requested to submit an extended abstract via web by Dec. 31, 2008. The instruction can be downloaded from the web. The abstract should be two pages (12 pt., single line spacing on A4 or 8" × 11" paper with margins of 2 cm in a camera-ready form), including tables, figures, and references. The title of paper, the name(s) and affiliation(s) of author(s), the contact address (e-mail address and fax number) of the corresponding author, and a short summary should be put at the first part of the abstracts (<170 × 65 mm); these will be printed in a book of abstracts. Other parts will be included in a CD-ROM. The authors must select the field in which the paper is to be accommodated, and the authors' preference (oral or poster and on the submission of proceeding in case of oral) on the web. After sending these terms via the web, the authors should send a file of the extended abstract in a Microsoft Word or PDF format by e-mail according to the instruction.

Selection of the papers and the mode of presentation will be made by the Organizing Committee based on the extended abstracts. Notice of the acceptance and mode of presentation will be sent to the corresponding author by Feb. 28, 2009.

Time for each oral presentation will be 20 min including the discussion. The speaker can use a PC projector. Time and board size for the poster presentation will be noticed after the acceptance.

Correspondence

E-mail: zmpc2009@list.waseda.jp

Prof. Tatsuya Okubo

Secretary, ZMPC2009

Department of Chemical System Engineering
The University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Fax: +81-3-5800-3806

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

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成20年11月現在, 五十音順)

- | | |
|---------------------------|----------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ (株) | 20. 東ソー (株) |
| 2. 出光興産 (株) | 21. 東燃化学 (株) |
| 3. イビデン (株) | 22. 東レ (株) |
| 4. エア・ウォーター (株) | 23. (株) 豊田中央研究所 |
| 5. エクソンモービルカタリスト (株) | 24. 日揮 (株) |
| 6. エヌ・イー ケムキャット (株) | 25. 日揮触媒化成 (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. 新東北化学工業 (株) | 31. 水澤化学工業 (株) |
| 13. 新日本石油 (株) | 32. 三井化学 (株) |
| 14. ズードケミー触媒 (株) | 33. 三菱化学 (株) |
| 15. 住友化学 (株) | 34. 三菱レイヨン (株) |
| 16. 大陽日酸 (株) | 35. ユアサアイオニクス (株) |
| 17. 千代田化工建設 (株) | 36. ユニオン昭和 (株) |
| 18. 帝人ファイバー (株) | 37. ライオン (株) |
| 19. 東京ガス (株) | |

ゼオライト学会のHPを新サーバへ移動しました

<http://www.jaz-online.org/>

編集後記

ゼオライト学会に入会してから8年ほど経ち、前号より編集委員にご指名いただきました。メソポーラス物質に関連する研究が主なので、ゼオライトの合成を一度もやったことがないという、会員の中では少数派(?)です。今号の解説記事のトピックスからもわかるように、本会が対象としている物質も天然ゼオライトから新規規則性多孔質材料まで、非常に幅広くなってきており、「ゼオライトはあまりよく知らない」という会員の方々も少なからずいるかもしれません。私自身、「全くの初学者」というわけではありませんが、まだまだゼオライトに関しては知らないことも多く、これを機会に勉強させていただきながら、新たにゼオライト研究を始められた方々に近い視点で編集作業に携わっていただければと考えております。

また、皆様ご存知のように、今年度より本誌は投稿論文も受付をしておりますが、残念ながらこれまでのところ投稿がほとんどないという状況です。本誌がゼオライト研究の論文誌としても充実し、これまで以上に会員の皆様方の議論や情報交換・発信の場となるよう、積極的な投稿をお待ちしております。

(A. E.)

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 (日揮触媒化成)

Masaru Ushio (*JGC Catal. Chem. Ltd., Kawasaki*)

遠藤 明 (産総研)

Akira Endo (*AIST, Tsukuba*)

近江靖則 (広島大)

Yasunori Oumi (*Hiroshima University, Higashi-Hiroshima*)

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*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K.K., Tokyo*)

杉山和正 (東北大)

Kazumasa Sugiyama (*Tohoku University, Sendai*)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

中戸晃之 (東京農工大)

Teruyuki Nakato

(*Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei*)

松本明彦 (豊橋技科大)

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

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

山本 純 (住友化学)

Jun Yamamoto (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

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.4 平成20年12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://www.jaz-online.org>

印 刷 有限会社 オフィス・ソフィエル