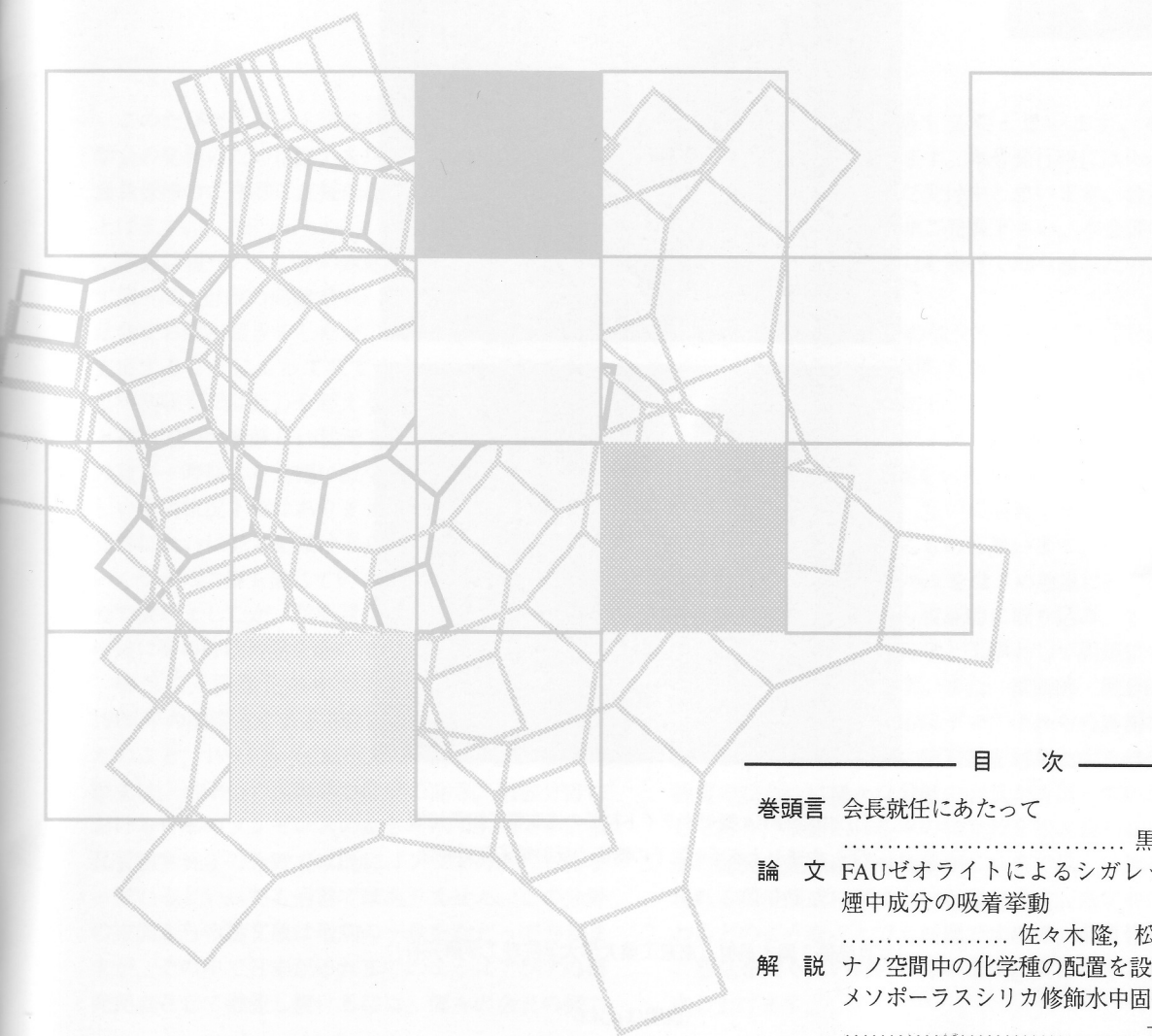


Vol.26
No.1
2009

ゼオライト

ZEORAITO (Zeolite)

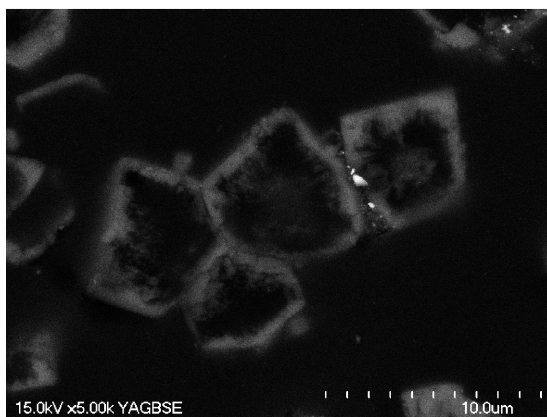
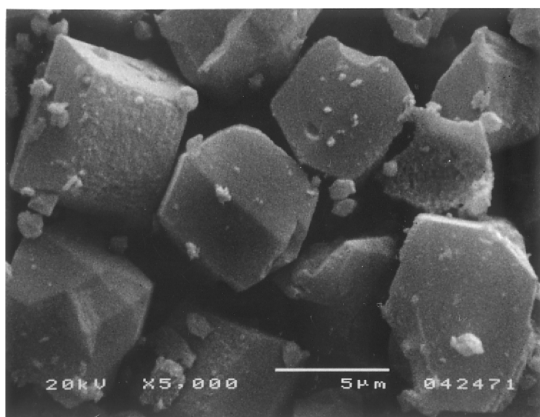


目 次

| | | | |
|-----------|---|-----------------|----|
| 巻頭言 | 会長就任にあたって | 黒田一幸 ... | 1 |
| 論 文 | FAUゼオライトによるシガレット 煙中成分の吸着挙動 | 佐々木 隆, 松本明彦 ... | 2 |
| 解 説 | ナノ空間中の化学種の配置を設計した メソポーラスシリカ修飾水中固体酸触媒 | 犬丸 啓 ... | 13 |
| 解 説 | XANESによるゼオライトに含まれる 遷移金属の化学状態分析 | 山本 孝 ... | 19 |
| 新企画 | 「シリーズ そこが知りたい」 触媒調製の標準化プロジェクト (ゼオライトのイオン交換) の紹介 | 片田直伸 ... | 28 |
| 平成20・21年度 | 理事会および総会 | | 32 |

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

レポート (36) お知らせ (38) 会則 (40)
投稿規定 (42) 法人会員名簿 (43)



(上) 中空*BEA 型ゼオライト粒子の走査電子顕微鏡像
 (下) 中空ゼオライト粒子の断面の反射電子顕微鏡像

(写真提供：岡本昌樹 (東京工業大学大学院理工学研究科))

(説明はp.43)

《 巻頭言 》

会長就任にあたって

早稲田大学 理工学術院

黒田一幸 (ゼオライト学会 会長)



このたびゼオライト学会会長に就任いたしました。学会の発展のために微力を尽くしてまいりますので、会員皆様のご指導ご支援のほどよろしくお願い申し上げます。

学会は現在いくつかの課題を抱えております。まず第一は、財政の問題です。平成21年度予算を先の総会でお認め頂きましたが、次年度繰越金をすべて支出することによって収支を合わせた予算であり、単年度収支では百万を超える赤字となる学会の歴史上初めての大変厳しい状況下であります。法人会員の数が一時期より大幅に減少しております。大変厳しい経済状況下ではありますが、まずは法人会員の獲得に大いに努力を傾ける必要があります。加えていくつかの方策を講じていくことを12月の財務委員会で決めましたが、学会員全員で法人・個人会員の増強に努め財政再建を進めていきたいと思っております。

第二に、国際化の中での学会運営があります。1986年の国際ゼオライト会議開催（東京）はもちろんのこと、1993年（CMPC）から始まるZMPCの歴史は、当学会の国際的な位置の高さ、当該分野における日本のプレゼンスの高さを示すものです。多孔質物質科学の分野では既に「アジアの時代」になっているといっても過言ではありません。この分野の中国からの論文数は増加の一途をたどっておりますが、その中で日本がこれまでのようにアジアの研究拠点として機能し続けるには、個々の会員の努力

に加え、組織的な戦略も必要と思います。本年ZMPC2009が開催されます。本号発行時にはRecent Research Reportはまだ受付中と思います。会員皆様のホットな成果を是非ご発表下さい。本会議の成功に向けて、学会の総力を挙げて取り組みたいと思います。

第三に研究情報発信の強化があります。『ゼオライト』誌の発行や上記国際会議開催も重要な発信ではありますが、それに加えて国内外における多孔質物質関連科学技術のメディアへの発信について、会員皆様のお知恵・ご提案をいただければと思います。

これらの活動強化が、互いに会員であることのメリット向上にもつながるものと思います。いわゆるMetal Organic Frameworkをはじめ急速に研究が盛んになりつつある領域も積極的に取り込み、多孔質体の科学技術、空間の科学と工学として周辺領域の拡大が必要かと思っております。また、横断的・融合的な研究課題が未だ多くあるはずで、それらの展開を加速する必要があります。物質群を対象とする学会の特質のひとつは様々な分野の会員が所属していることであり、横断的に各々の得意技を組み合わせ、世界の研究の先頭に立つ仕事がかこれまで以上に数多く現れる環境醸成に努めたいと思っております。当学会に関わるどのようなことでも結構ですので、会員皆様のご意見を広く伺いたいと思っております。よろしくお願い申し上げます。

《 論 文 》

FAUゼオライトによるシガレット煙中成分の吸着挙動

佐々木隆^{*,**}, 松本明彦^{*}^{*} 豊橋技術科学大学 工学部 物質工学系, ^{**} 日本たばこ産業株式会社 たばこ中央研究所

シガレットフィルター中の多孔性材料による煙中成分の吸着性制御とその機構を解明するために、H-FAUゼオライトの細孔容積 V_0 および表面親疎水性の指標である水の特性吸着エネルギー E_g と煙中成分の吸着性能との関係を調べた。煙中成分の吸着率は細孔容積の大きさに従って向上する傾向を持ち、例えば煙中アセトンに対するH-FAU単位質量当たりの吸着率は、ゼオライトの細孔容積が0.37 mL/gから0.47 mL/gに増大するとともに約2倍となった。煙中成分の吸着傾向は、298 Kでのそれぞれの成分の飽和蒸気圧と相関し、煙中において蒸気で存在すると考えられる飽和蒸気圧が $10^{-2} \sim 10^3$ atmの成分は、飽和蒸気圧が低くなるにつれて吸着率が増加した。これに対して飽和蒸気圧が $10^{-5} \sim 10^{-2}$ atmの成分は、比較的蒸気圧が高い成分は高い吸着率であったが、飽和蒸気圧が低く凝集し易い成分の吸着率が低下した。飽和蒸気圧が 10^{-5} atm以下の成分は煙中にほとんど蒸気が存在しないため、吸着が観察されなかった。さらに、FAUゼオライト細孔表面の親水性向上により、煙中の疎水性成分の吸着率が低下した。FAUゼオライトのアルミニウム組成比とフィルター導入量を設定することにより、シガレット煙中成分のフィルター出口量および吸着バランスを制御できる可能性が見出された。

キーワード：FAUゼオライト，吸着率，たばこ，フィルター

1. 緒 言

シガレット主流煙は、たばこの燃焼，熱分解および蒸留による生成物である数千の化学物質の複雑な混合物であり，気相に液体および固体のコロイド微粒子が分散したエアロゾルである^{1,2)}。近年，喫煙と健康問題についての関心の高まりとともに，煙中に存在する好ましくない成分を効率的に低減する手段の研究・開発が進められてきた³⁻¹³⁾。シガレットフィルターにおける解決手段としては，ガスおよび蒸気相成分の除去に優れた吸着剤の導入が検討され，多孔性材料に関する数多くの研究がなされてきた³⁻¹³⁾。代表的な例が活性炭であり，1960年代以降活発に研究が行われ，チャコールフィルターとして多くのシガレット製品に活用されてきた^{3,4)}。活

性炭は大きな比表面積を有することから煙中の揮発性成分全般の吸着除去に有効な材料である³⁾。好ましくない成分をより効率的に除去するためには，フィルターへの活性炭の添加量を増やし，賦活度の高い活性炭を使用することが有効であるが，活性炭への吸着は非選択的な物理吸着を主とするため，良好な香気味を呈する成分も除去され希薄化することが懸念される⁴⁾。

対象成分の選択的な除去を目的に，種々の多孔性材料が研究されてきた⁵⁻¹⁰⁾。これらは活性炭サイトへの化学吸着に着目した技術で，例としてアミンによるアルデヒド⁵⁾，サルコミンによる窒素酸化物⁶⁾，金属酸化物によるシアン^{7,8)}の吸着除去，および触媒による一酸化炭素の酸化除去⁹⁾などがある。しかしこれらの材料は成分選択性に優れる反面，フィルター添加質量当たりの低減効率¹⁰⁾は低く，活性炭と同程度の効果を得るためには多量に導入する必要がある。さらに，シガレットの保存中の吸湿あるいは喫煙中に発生する水分による不活性化やタール等による被毒のために効力を発揮し得ないケースも多い¹⁰⁾。従って，シガレットフィルター用の吸着剤は，

受付日：2008年9月17日

採択日：2008年11月26日

441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

豊橋技術科学大学工学部物質工学系

e-mail: aki@tutms.tut.ac.jp

成分選択性を発現する官能基あるいは表面特性を有し、活性炭と同様にミクロ孔性で吸着容量が大きい材料が求められる。また、保存中・喫煙中の水分に影響されずに吸着性を発現することも重要になる。

ゼオライトはミクロ多孔性材料であり、Si/Al比、構造、カチオン種・数により表面の親疎水性などの表面化学特性を制御できることから、触媒、陽イオン交換剤、分子ふるい、ガス分離、および乾燥剤などに幅広く使用されている¹⁴⁻¹⁶⁾。シガレット材料としての研究も数多く行われ、フィルターの添加剤としてだけではなく、たばこカラム部での活用も検討されている^{3,11-13)}。例えばCvetkovicらはCu-ZSM-5をたばこ刻およびフィルターに添加し、低分子ガスを低減する触媒機能を調査した¹¹⁾。Xuらは煙中揮発性ニトロソアミンの吸着剤としてNa-LTA, Na-ZSM-5, Na-FAU, メソポーラスシリカ等の機能評価を行った¹²⁾。MeierらはNa-FAUをたばこ刻に添加し、多核芳香族炭化水素類化合物の生成抑制効果を検証した¹³⁾。また、前田らは活性炭に代わる良好な香喫味を呈する吸着剤の探索を目的として、各種ゼオライトの機能を比較している⁴⁾。しかし、研究に用いたゼオライトは非常に親水性なSi/Al = 1のK-LTA, Na-FAU (LSX) 等に限定されており、活性炭との吸着容量や香喫味の比較に留まっている。従って、対象成分以外の煙成分全般に関する吸着性についての知見およびゼオライトの親疎水性の影響に関する報告は未だない。

ゼオライトは孔路と空洞を持つ堅固な陰イオン骨格を基本構造としており、Si/Al比の制御や陽イオン交換により親疎水性を制御することが可能である¹⁴⁾。特にFAUは、多くのシガレットで現在利用されている活性炭と同等の細孔容積 (0.3~0.4 mL/g) を有し、かつ細孔表面の親疎水性の制御が可能である。このため、FAUは活性炭同様シガレットフィルターへの利用が期待できる。

そこで、本報ではFAUのシガレットフィルターへの導入を視野に入れ、Si/Al比の変化が、細孔構造や表面親疎水性、並びに煙中成分吸着率に及ぼす影響について調べた。

2. 実験

2.1 試料

H型FAUにベントナイト15 wt%をバインダーと

表1 FAUゼオライト粉体試料の化学組成

| Sample name | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mol/mol | SiO ₂ wt% | Al ₂ O ₃ wt% | Na ₂ O wt% | Cation type |
|----------------------|---|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------|
| H-FAU ₅ | 5.5 | 84.1 | 15.9 | < 0.05 | H |
| H-FAU ₁₀ | 12 | 92.0 | 8.0 | < 0.05 | H |
| H-FAU ₃₀ | 29 | 96.5 | 3.5 | < 0.05 | H |
| H-FAU ₇₀ | 65 | 98.4 | 1.6 | < 0.01 | H |
| H-FAU ₁₀₀ | 110 | 99.0 | 0.9 | < 0.01 | H |
| H-FAU ₂₀₀ | 195 | 99.4 | 0.5 | < 0.01 | H |

して加え、1/8 inch × 3 mm程度に押出成型したペレット (日揮触媒化成 (株)) を実験に用いた。用いた試料の化学組成を表1に示す。ペレットをミルで粉碎した後、JISふるい (28/70 mesh) にかけて、シガレットフィルター内での評価に適したサイズ粒度212~600 μmの顆粒を調整して実験に用いた。対照サンプルには細孔を持たないガラスビーズを用い、FAUゼオライト試料と同様に粒度を調整した。

2.2 細孔構造評価

試料の細孔構造は、Autosorb-1 (Quantachrome Instruments) を用いた77 Kにおける窒素吸着等温線の測定結果より評価した。試料は673 K, 1 mPaで15 h前処理した。

2.3 親疎水性評価

298 Kにおける水の吸着等温線をBelsorp-max (日本BEL (株)) を用いて測定し、Dubinin-Astakhov (DA) プロットから算出した特性吸着エネルギー (E_g) を細孔表面の親疎水性の指標とした。試料の前処理条件は前述の細孔構造評価と同様である。

2.4 シガレットサンプル

シガレットサンプルの概念図を図1に示す。所定量 (30, 50, 100 mg) のゼオライト顆粒を5 mmアセテートフィルター (AF) セグメントで挟んだPlug-Space-Plug (PSP) 形態を採用した。用いたAF (5Y/35,000, トリアセチン6 wt%) の通気抵抗は非常に低く (5 mmH₂O/5 mm), 図1の構成においては煙成分の吸着・濾過にほとんど寄与しない。シガレットには国内市場の代表的な銘柄であるマイルドセブンスーパーライト (タール6 mg製品, 日本たばこ産業 (株)) を用いた。たばこの燃焼量および

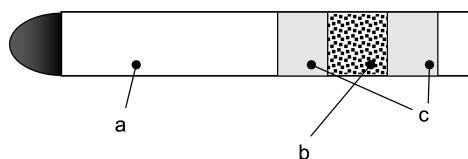


図1 試験シガレットサンプルの概念図。a) シガレット, b) ゼオライト顆粒, c) アセテートフィルター

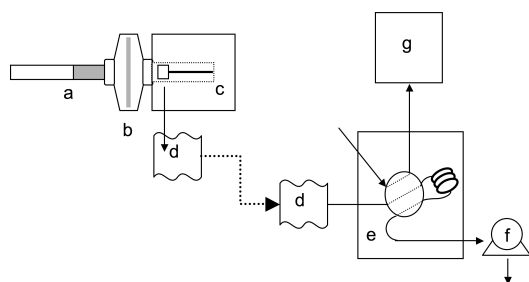


図2 ガス揮発性煙成分分析の装置概念図。a) シガレット, b) ケンブリッジフィルター, c) 喫煙器, d) ガスバッグ, e) ガスサンプリング装置, f) ロータリーポンプ, g) GC-FID

煙成分生成量を一定にするため、ISO3402¹⁷⁾に従って、シガレットを295 K、相対湿度 (RH) 60 % で調和した後、質量が100本の平均質量 ± 10 mgとなるシガレットを選別した。これらのシガレットよりフィルターを取り除き、手詰めでPSP形態にしたものを試験シガレットサンプルとした。フィルターの開孔部はテープで閉じた。対照のシガレットサンプルは、ゼオライト顆粒によって発生する通気抵抗に合わせてガラスビーズの質量を調整し、図1の形態としたものを用いた。

2.5 ガス揮発性煙成分の分析

ガス揮発性煙成分分析の装置構成を図2に示す。RM20C/S自動喫煙器 (Borgwaldt KC Inc.) を用いて、試験シガレットサンプル5本をISO4387¹⁸⁾に定義された喫煙様式 (吸煙流量17.5 mL, 吸煙時間2 sec/回, 吸煙頻度1回/min) で自動喫煙させ、ケンブリッジフィルター (CM-133, Borgwaldt KC Inc.) を通過した喫煙器のシリンダー排気煙を3 L アルミニウムガスバッグ ((有) 折原製作所) に捕集した。ガスサンプリング装置 (横河アナリティカルシステムズ (株)) を用いてガスバッグ中のガス揮発性成

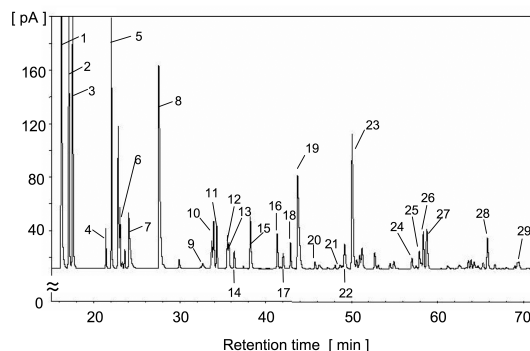


図3 ガス揮発性煙成分分析のクロマトグラム例。

1) methane, 2) ethylene, 3) ethane, 4) propene, 5) propane, 6) ethylacetylene, 7) methanol, 8) acetaldehyde, 9) methylpropane, 10) 1-butene, 11) 1,3-butadiene, 12) n-butane, 13) trans-2-butene, 14) cis-2-butene, 15) acetonitrile, 16) acrolein, 17) furan, 18) propionaldehyde, 19) acetone, 20) acrylonitrile, 21) methylacetate, 22) cyclopentadiene, 23) isoprene, 24) methylvinylketone, 25) methylfuran, 26) diacetyl, 27) methylethylketone, 28) benzene, 29) isopropylmethylketone

分1 mLを採取し、FID付ガスクロマトグラフ (Agilent Technologies Inc. Agilent6890) に導入した。煙中成分の分離は3.4 mL/minのHe流通下Pora PLOT Qカラム (25 m \times 0.32 mm, Varian-Chrompack) を用いて行った。分離に用いた温度プログラムは次のとおりである: (1) 333 K, 16 min 保持, (2) 493 K まで2 K/min昇温, (3) 523 K まで10 K/min昇温して10 min 保持。Split ratioは10:1である。試験サンプルの代表的なクロマトグラムを図3に示す。この手法により煙中のガス蒸気相成分は個々に分離され、各成分の煙中濃度がクロマトグラムのピーク面積から決定される。クロマトグラムのピークと成分の対応は、この手法における試薬の保持時間から確認した。

2.6 半揮発性-不揮発性成分の分析

半揮発性-不揮発性成分分析装置の構成を図4に示した。リニア型自動喫煙器 (中央産商 (株)) を用いて、前述の喫煙様式と同様にシガレットサンプル5本を自動喫煙させた。その際、不揮発性成分はケンブリッジフィルターで濾別して収集した。ケンブリッジフィルターを通過した半揮発性成分は洗気瓶内のエタノール20 mLに溶解して捕集した。その後、

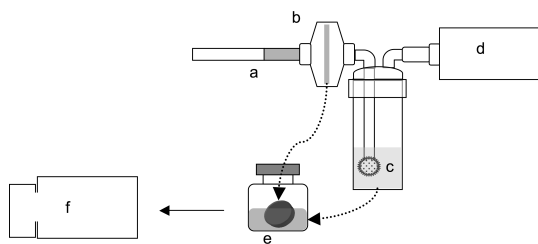


図4 半揮発性-不揮発性煙成分分析の装置概念図。a) シガレット, b) ケンブリッジフィルター, c) 洗気瓶, d) 喫煙機, e) バイアル, f) GC-MS

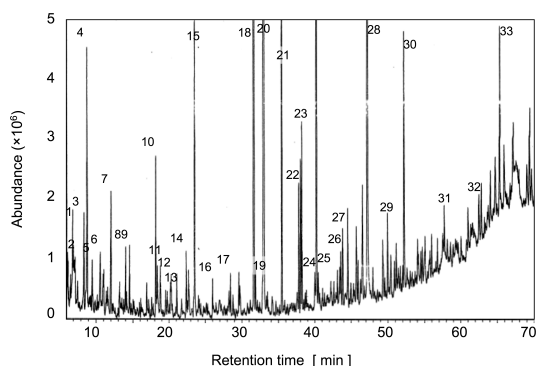


図5 半揮発性-不揮発性煙成分分析のクロマトグラム例。

- 1) ethylbenzene, 2) xylene, 3) pyridine, 4) limonene, 5) 2-methylpyridine, 6) styrene, 7) 3-methylpyridine, 8) 2-cyclopentene-1-one, 9) 2-methyl-2-cyclopentene-1-one, 10) furfural, 11) acetic acid, 12) 3-methyl-2-cyclopentene-1-one, 13) pyrrol, 14) 5-methylfurfural, 15) propylene glycol, 16) furfuryl alcohol, 17) naphthalene, 18) trans-anethol, 19) o-guaiacol, 20) nicotine, 21) neophytadiene, 22) phenol, 23) o-cresol, 24) p-cresol, 25) m-cresol, 26) ethylphenol, 27) 4-vinyl-2-methoxy-phenol, 28) glycerol, 29) indole, 30) 5-hydroxymethyl-2-furfural, 31) catechol, 32) cotinine, 33) hydroquinone

このエタノール溶液をバイアル瓶（容量30 mL）に移し、不揮発性成分を捕集したケンブリッジフィルターを加えて298 Kで30 min 振とう抽出した溶液を、半揮発成分-不揮発成分抽出液とした。この抽出液1 μ Lをマススペクトルメーター（MSD）付ガスクロマトグラフ（Agilent Technologies Inc. Agilent6890, Agilent5973）に導入して分析した。成分の分離は1.0 mL/minのHe流通下DB-WAXカラム（30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, J&W）を用いて行った。分離に用いた温度プログラムは次のとおりである：(1) 303 K, 2 min 保持, (2) 513 K まで3

K/min 昇温し10 min 保持。分析はSplitless injectionであり、Transfer lineの温度は513 K, Scan massは33~500 amuの範囲で、scanモードで行った。試験サンプルの代表的なクロマトグラムを図5に示す。本手法により煙中の半揮発性-不揮発性成分は個々に分離され、各成分の煙中濃度がクロマトグラムのピーク面積から決定される。クロマトグラムのピークと成分の対応は、GC-MS ライブラリデータのイオンフラグメント情報および本手法における試薬の保持時間から確認した。

2.7 煙成分の吸着率の計算

ゼオライト顆粒を導入した試験シガレットサンプルについて得られたクロマトグラムのピーク面積を、同通気抵抗のガラスビーズを導入した対照シガレットサンプルについて得られたピーク面積と比較し、次式に従ってFAUゼオライトの煙成分吸着率 E を求めた³⁾。

$$E = \frac{C_g - C_z}{C_g} \quad (1)$$

ここで、 C_g と C_z はそれぞれ対象および試験シガレットサンプルの煙成分のピーク面積を示し、それぞれのシガレットの煙中成分濃度に対応する。両サンプルの燃焼・煙生成量、煙成分のAFおよび充填顆粒表面への衝突・さえぎり・重力沈降等による沈着（濾過）は同じと考えられるため、本研究では、細孔の有無によって生じる煙成分変化を吸着の効果とみなした。

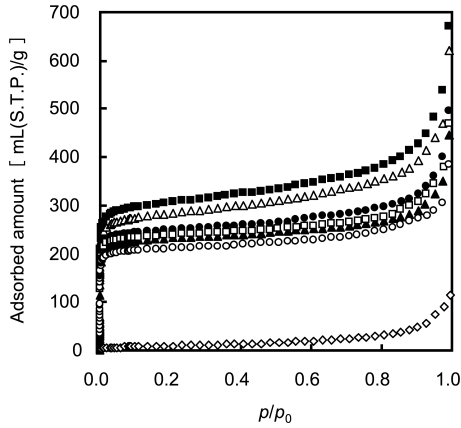
また、煙成分の吸着率は吸着媒の種類および質量と密接な関係があり、以下に示す対数透過式で表すことができる³⁾。

$$\ln(1 - E) = -K \cdot w \quad (2)$$

ここで、 w は吸着媒の質量（mg）を示す。 K は吸着媒と煙成分の物理化学特性および喫煙条件に依存する実験係数であり、喫煙条件が一定の場合は吸着媒単位質量当たりの煙中成分の吸着効率を示す。なお、 $1 - E = C_z/C_g$ であり、透過率と定義される³⁾。

2.8 水の特性吸着エネルギーの計算

FAUの298 Kにおける水の特性吸着エネルギーは次のDA（Dubinin-Astakhov）式を用いて解析した¹⁹⁾。

図6 造粒ゼオライトのN₂吸着等温線。

○ H-FAU₅, □ H-FAU₁₀, ● H-FAU₃₀, ▲ H-FAU₇₀,
△ H-FAU₁₀₀, ■ H-FAU₂₀₀, ◇ bentonite

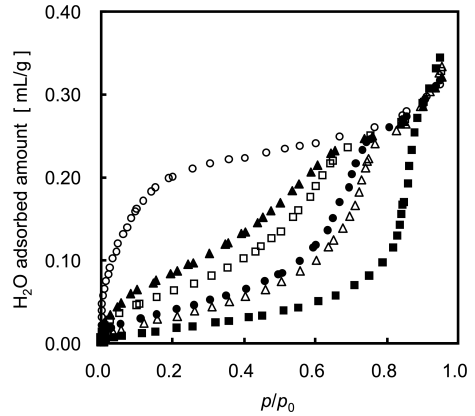


図8 298 Kにおける造粒ゼオライトの水の吸着等温線。

○ H-FAU₅, □ H-FAU₁₀, ● H-FAU₃₀, ▲ H-FAU₇₀,
△ H-FAU₁₀₀, ■ H-FAU₂₀₀

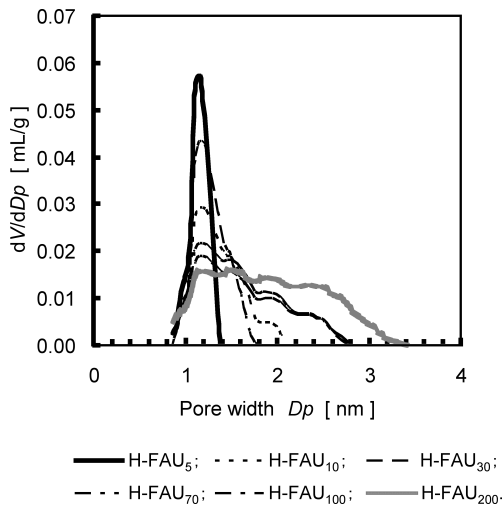


図7 造粒ゼオライトの細孔径分布

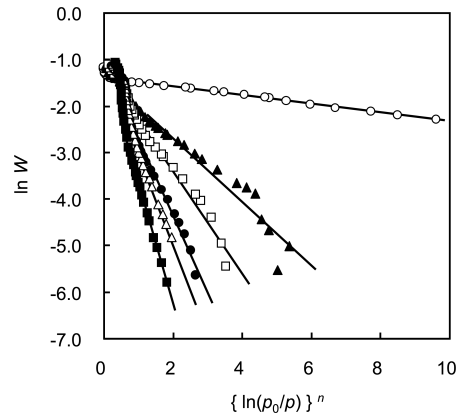


図9 298 Kにおける水の吸着等温線のDAプロット。

○ H-FAU₅, □ H-FAU₁₀, ● H-FAU₃₀, ▲ H-FAU₇₀,
△ H-FAU₁₀₀, ■ H-FAU₂₀₀

$$W = W_0 \exp [-(A/E_g)^n] \quad (3)$$

ここで、 $A = RT \ln(p_0/p)$ である。 W は相対圧 p/p_0 での吸着量である。 W_0 は飽和吸着量であり、 E_g は吸着の特性エネルギーとよばれ、吸着の強さに対応する。DA式のパラメータ n は吸着分子と細孔の相対的な大きさによって決まるとされている²⁰⁾。

3. 結果および考察

3.1 細孔特性と親疎水性

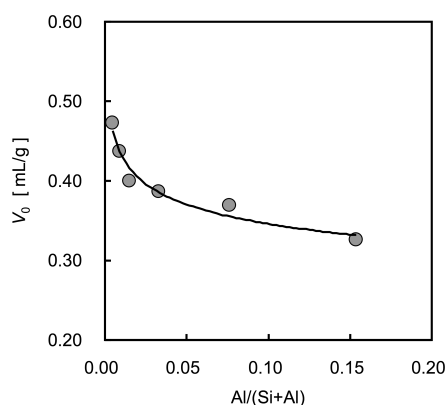
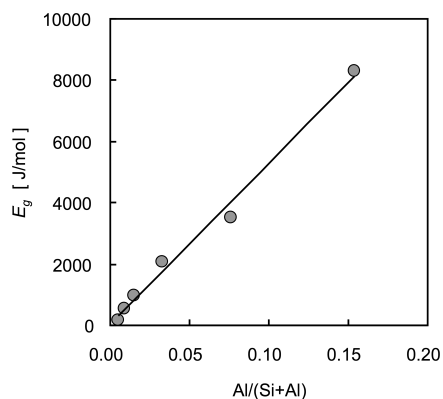
各FAU試料の77 Kでの窒素吸着等温線を図6に

示す。いずれの等温線も相対圧 (p/p_0) 0.01 以下で吸着量が急激に増加するIUPAC I型の等温線となり、試料がミクロ多孔性であることを示している。 $p/p_0 > 0.6$ での吸着量増加はゼオライト粒子の凝集および造粒により生成した2次細孔への凝縮によると考えられる。バインダーであるベントナイトは $p/p_0 < 0.8$ で吸着がほとんど観察されず、細孔を持たないことが判る。NLDFT法を用いて求めた細孔径分布を図7に示す²¹⁾。解析に際しては、FAUの細孔形状を考慮してシリンダーモデルを用いた。見かけの細孔分布の最頻値はSi/Al比の違いによらず1.2

表2 造粒ゼオライトの細孔特性とDAパラメータ

| Granulated samples name | Specific surface area ^{※1} | Pore volume ^{※1} | Mean pore width ^{※2} | DA parameters ^{※3} | | |
|----------------------------|--|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------|------|
| | S | V_0 | D_p | W_0 | E_g | n |
| | m ² /g | mL/g | nm | mL/g | J/mol | — |
| H-FAU ₅ | 810 | 0.33 | 1.17 | 0.31 | 8310 | 1.87 |
| H-FAU ₁₀ | 920 | 0.37 | 1.17 | 0.32 | 3520 | 0.92 |
| H-FAU ₃₀ | 960 | 0.39 | 1.17 | 0.33 | 2080 | 0.65 |
| H-FAU ₇₀ | 980 | 0.40 | 1.17 | 0.32 | 980 | 0.50 |
| H-FAU ₁₀₀ | 1080 | 0.44 | 1.17 | 0.33 | 560 | 0.43 |
| H-FAU ₂₀₀ | 1170 | 0.47 | 1.22 | 0.35 | 180 | 0.36 |

※¹ determined by BET ※² mean value by NLDFT ※³ determined by DA plot

図10 Al/(Si + Al) と細孔容積 V_0 の関係図11 Al/(Si + Al) と E_g の関係

nm程度であったが、Si/Al比の増加に伴い、細孔径1.5 nm以上の大きな細孔の容量が増大する。バインダーであるベントナイトは細孔特性に大きく影響しないと考えられるから、この細孔容量の増大はFAUゼオライトの脱アルミニウム過程で生じた欠陥構造によると考えられる²²⁾。

図8に水の吸着等温線を示す。Si/Al比が小さいH-FAU₅はI b型の等温線を示し、水に対する親和性が高いことが示唆された。一方、Si/Al比が高いFAUほど $p/p_0 < 0.2$ の水吸着量は減少し、等温線が下に凸になることから、疎水的であることを示唆する。吸着等温線より、DAプロットを行い(図9)、DA式パラメータ n および特性吸着エネルギー E_g を決定した。 n , E_g , W_0 を変数とし、各 p/p_0 における吸着量の計算値 W_{calc} を式3より算出して、最小二乗法により W_{calc} と実測値 W の差が最も小さくなるときの n と E_g を求めた。得られた n および E_g を細孔特

性データとともに表2に示した。

細孔容積 V_0 および特性吸着エネルギー E_g は、図10および図11に示すように、T原子(Si, Al)に対するAl原子の割合に対して規則的に変化し、以下の関係式で表される。

$$V_0 = 0.28 \times \left(\frac{\text{Al}}{\text{Si} + \text{Al}} \right)^{-0.098} \quad (4)$$

$$E_g = 52508 \times \left(\frac{\text{Al}}{\text{Si} + \text{Al}} \right) + 46.1 \quad (5)$$

相関係数はそれぞれ0.96および0.99であり、これらの関係式は、Si/Al比が V_0 と E_g に関係することを示している。また、式5はAl原子の量の減少につれて E_g が直線的に減少する、つまりFAUが疎水的になることを示している。

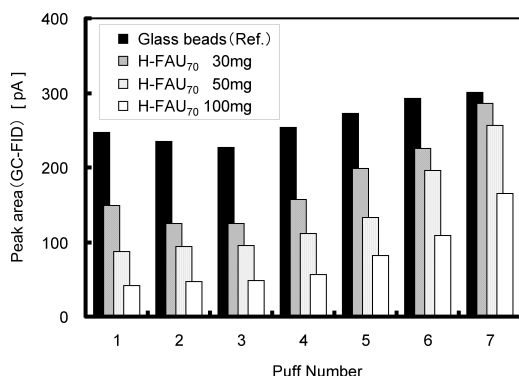


図12 H-FAU₇₀ 添加試験シガレットの吸煙ごとの煙中 benzene の濃度変化

3.2 煙成分の吸着

煙中成分量をガスクロマトグラフで分析し、各 FAU ゼオライト試料の煙成分吸着性能を評価した。図12に所定量 (30, 50, 100 mg) の H-FAU₇₀ を導入したシガレットサンプルにおける一吸煙ごとの煙中 benzene 濃度 (GC-FID のピーク面積値) の推移を示す。対照には吸着を生じないガラスビーズを用いた。ガラスビーズの導入量に関わらず煙中 benzene 濃度は変化しなかったため、H-FAU₇₀ を 100 mg 導入した場合の通気抵抗に等しい通気抵抗を有するガラスビーズ導入シガレットを作成して、対照サンプルとした。図12からゼオライトの導入により煙中 benzene 濃度が減少したが、吸煙ごとにゼオライト層通過後の煙中 benzene 濃度は増加した。ゼオライトの充填量は実際にシガレットフィルターの体積中に導入可能な量に設定しているため、吸着層であるゼオライト層の厚みは、吸煙時の煙の流速に対して非常に薄い。このため、煙が吸着層を通過する際に、十分な吸着時間が得られない。また、シガレット煙は多くの成分から構成されており、benzene 以外の煙成分の吸着も同時に進行する。従って、吸着による細孔充填率を明確に議論することは困難であるが、図12よりシガレット1本の最終喫煙に相当する7回目の吸煙においても benzene 濃度を対照サンプル以下に抑制していることから、かなりの細孔充填率に達しつつも、破過には至っていないと考えられる。図13に H-FAU₇₀ の添加量の異なるシガレットの吸煙回数による吸着率の変化を示す。いずれのサンプルについても、喫煙回数が4回以上

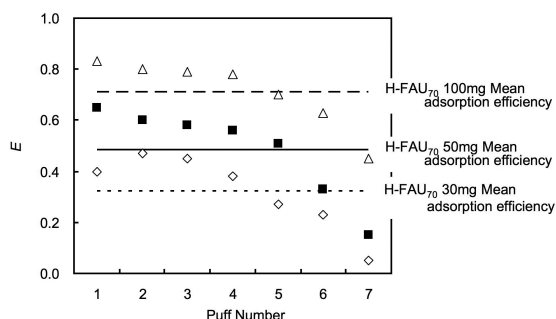


図13 H-FAU₇₀ 添加試験シガレットの吸煙ごとの煙中 benzene の吸着率変化。◇ H-FAU₇₀ 30 mg, ■ H-FAU₇₀ 50 mg, △ H-FAU₇₀ 100 mg

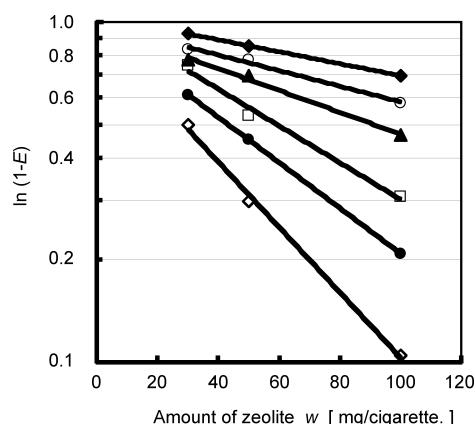


図14 H-FAU₇₀ 添加試験シガレットの煙成分透過率。
◆ acetaldehyde, ○ indole, ▲ p-cresol, □ benzene, ● furfuryl alcohol, ◇ furfural

になると、吸着率は顕著に減少する。通常、シガレット煙の評価はタールおよびニコチンの表示値に代表されるようにシガレット1本分の煙量で行われており、またシガレット1本を喫煙した際の吸着率は各吸煙における吸着率の平均値として得られることから、以降の各サンプルの煙成分吸着率はシガレット1本当たりの値、つまり各吸煙における吸着率の平均値を扱うこととする。なお、図12および図13は煙中 benzene の例を示したが、他の煙成分についても吸着率の値は異なるが同様の傾向を示す。

図14に代表的な煙成分 acetaldehyde, indole, p-cresol, benzene, furfuryl alcohol, furfural の H-

表3 煙成分の物性値

| 成分名 | 蒸気圧 ^{※1} [atm] | 水溶解度 ^{※2} [mg/L] | 成分名 | 蒸気圧 ^{※1} [atm] | 水溶解度 ^{※2} [mg/L] |
|------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| methane | — | 22 | pyridine | 0.027 | ∞ |
| ethane | 41 | 60 | acetic acid | 0.021 | ∞ |
| propene | 11 | 200 | 2-cyclopenten-1-one | 0.016 | 3.22×10^4 |
| propane | 9.4 | 62 | 2-methylpyridine | 0.015 | ∞ |
| methylpropane | 3.4 | 49 | ethylbenzene | 0.013 | 169 |
| 1-butene | 3.0 | 221 | pyrrol | 0.011 | 4.50×10^4 |
| 1,3-butadiene | 2.8 | 735 | <i>m</i> -xylene | 0.011 | 162 |
| <i>n</i> -butane | 2.4 | 61 | styrene | 0.0084 | 310 |
| <i>trans</i> -2-butene | 2.3 | 511 | 3-methylpyridine | 0.0080 | ∞ |
| <i>cis</i> -2-butene | 2.1 | 659 | 2-methyl-2-cyclopenten-1-one | 0.0068 | 1.02×10^4 |
| ethylacetylene | 1.9 | 2.87×10^3 | 3-methyl-2-cyclopenten-1-one | 0.0068 | 1.02×10^4 |
| acetaldehyde | 1.2 | ∞ | furfural | 0.0029 | 7.70×10^4 |
| furan | 0.79 | 1.00×10^3 | 5-methyl furfural | 0.0025 | 2.91×10^4 |
| isoprene | 0.72 | 642 | limonene | 0.0020 | 8 |
| cyclopentadiene | 0.57 | 471 | furfuryl alcohol | 8.01×10^{-4} | ∞ |
| propionaldehyde | 0.42 | 3.06×10^5 | phenol | 4.61×10^{-4} | 8.28×10^4 |
| acrolein | 0.36 | 2.12×10^5 | <i>o</i> -cresol | 3.93×10^{-4} | 2.59×10^4 |
| acetone | 0.30 | ∞ | propylene glycol | 1.70×10^{-4} | ∞ |
| methylacetate | 0.28 | 2.43×10^5 | <i>p</i> -cresol | 1.45×10^{-4} | 2.15×10^4 |
| methylfuran | 0.21 | 3.00×10^3 | <i>m</i> -cresol | 1.45×10^{-4} | 2.27×10^4 |
| methylvinylketone | 0.20 | 6.06×10^4 | <i>o</i> -guaiacol | 1.35×10^{-4} | 1.87×10^4 |
| methanol | 0.17 | ∞ | naphthalene | 1.12×10^{-4} | 31 |
| acrylonitrile | 0.14 | 7.45×10^4 | ethylphenol | 6.58×10^{-4} | 1.13×10^4 |
| benzene | 0.12 | 1.79×10^3 | nicotine | 5.00×10^{-4} | ∞ |
| methylethylketone | 0.12 | 2.23×10^5 | indole | 1.61×10^{-4} | 3.56×10^3 |
| acetonitrile | 0.12 | ∞ | catechol | 4.81×10^{-4} | 4.61×10^5 |
| diacetyl | 0.075 | 2.00×10^5 | glycerol | 2.21×10^{-7} | ∞ |
| isopropylmethylketone | 0.069 | 6.08×10^4 | cotinine | 1.13×10^{-7} | 9.99×10^5 |
| | | | hydroquinone | 3.16×10^{-8} | 7.20×10^4 |

※1) 298 K における飽和蒸気圧 ※2) 298 K における水への溶解度

FAU₇₀ への吸着における、ゼオライト添加量 (w) とシガレット1本の喫煙における透過率 ($1-E$) の関係を示す。各成分の透過率の対数値と添加量の関係は式2で表される対数透過式に従い、傾きから K 値が決定できた。他成分における $\ln(1-E)-w$ プロットも同様の傾向を示した。図3および5に示したガスクロマトグラムの各煙成分の保持時間は、成分の沸点や、飽和蒸気圧の序列にほぼ対応する。各成分の298 K における飽和蒸気圧 (表3) に着目し、測定した全煙成分の K 値と煙成分の飽和蒸気圧²³⁾ との関係と求めると (図15), 飽和蒸気圧が $10^{-2} \sim 10^{-3}$ atm の範囲では、煙成分の飽和蒸気圧の増加とともに K 値は減少した。この範囲に飽和蒸気圧を持つ成

分は煙中において蒸気であり、飽和蒸気圧の高い成分ほど細孔内での凝縮性が低いために K 値が減少したと考えられる。また、飽和蒸気圧が 10^{-5} atm 以下の成分はほとんど蒸発しないことから、吸着そのものが生じない。一方、飽和蒸気圧が $10^{-2} \sim 10^{-5}$ atm の成分は、粒子濾過率99%のケンブリッジフィルターに捕集されたタール中とケンブリッジフィルター透過後の捕集液中の両方で検出されることから、煙中で蒸気相-粒子相の両相に分配していると考えられる²⁴⁾。たばこの燃焼温度はおおよそ1100 Kであり、熱分解・蒸留等によって生成された直後の煙成分は蒸気状態と考えられるが、煙がフィルターに到達するまでに室温まで冷却されるため、煙中成分同

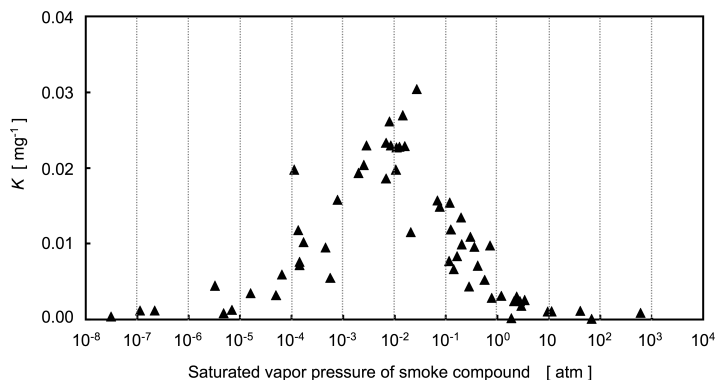


図15 H-FAU₇₀の K 値と298 Kにおける煙成分の飽和蒸気圧の関係

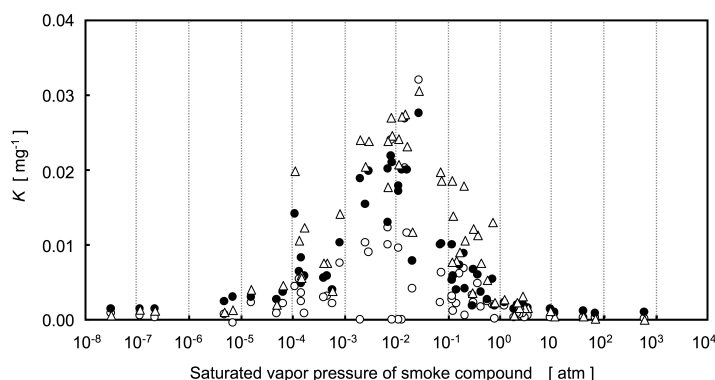


図16 FAUゼオライト試料の K 値と298 Kにおける煙成分の飽和蒸気圧の関係。○ H-FAU₅, ● H-FAU₃₀, △ H-FAU₁₀₀

士の凝集が進行する²⁵⁾。この機構のため、これら成分の蒸気状態での存在割合が低下し、見かけの吸着率が低下したものと推察される。これらはたばこ煙が高濃度の多成分エアロゾルと蒸気の流束であるために生じるシガレット特有の挙動と考えられる²⁴⁾。

他のFAUゼオライト試料(H-FAU₅, H-FAU₃₀, H-FAU₁₀₀)も図16に示すようにH-FAU₇₀と同様の傾向を示した。表2に示す細孔容積 V_0 との比較から、各煙成分の K 値はおおむねゼオライトの V_0 に依存することがわかった。また、H-FAU₅においては V_0 の減少による効果以上に K 値の低下が進行している成分もあった。これは V_0 のような幾何学的因子の他に、細孔内の静電場強度などが吸着に寄与するためと考えられる。

3.3 煙成分の選択的吸着能

FAUゼオライトは細孔表面の親疎水性をSi/Al比

の調節によって制御でき、これにより煙成分の選択吸着性を制御できることが期待できる。しかし、Si/Al比を変えると細孔表面の親疎水性とともに細孔構造も変化する。そこでH-FAU₂₀₀を50 mg使用した場合の細孔容積(23.7 μ L)を基準とし、親疎水度の異なる各種煙成分の細孔容積当たりの吸着率を比較した。即ちPSPフィルター中のゼオライトの細孔容積が23.7 μ Lのときの各FAUゼオライト試料の質量を算出し、式2より各煙成分の吸着率を算出した。表3に示した、298 Kにおける水への溶解度²³⁾を親疎水性の指標として、親水性の代表物質であるpyridine(水への溶解度：無限大)、疎水性のbenzene(1.79×10^3 mg/L)、そしてある程度の親水性を示す5-methyl furfural(2.91×10^4 mg/L)について、それぞれの煙成分の吸着率と、H-FAUのAl/(Si + Al)との関係を求め、図17に示した。5-methyl furfuralはAl/(Si + Al)に関わらずほぼ一定の吸着率

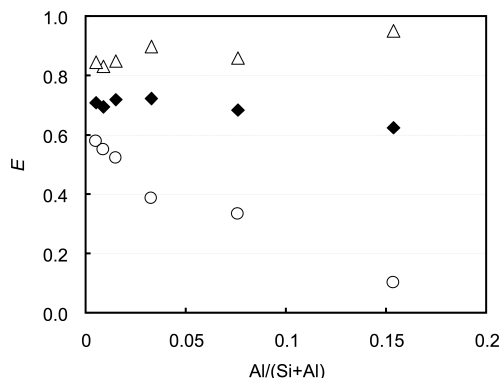


図17 フィルター中のゼオライト細孔容積が同じ場合における $\text{Al}/(\text{Si} + \text{Al})$ と煙成分吸着率の関係。△ pyridine, ◆ 5-methyl furfural, ○ benzene

を示した。この結果から、水溶解度が 10^4 mg/L オーダーの成分はフィルター内のゼオライトの総細孔容積が同じならば Si/Al 比に関係なく一定の吸着率を発現すると考えられる。一方 benzene の吸着率は $\text{Al}/(\text{Si} + \text{Al})$ の増加に伴って著しく低下した。これは細孔表面が親水的になると、親水的な煙成分が競争的にゼオライト細孔内に強く吸着するため、疎水性成分の吸着が阻害されるためと考えられる。pyridine については、親水性相互作用とともに酸点との酸・塩基相互作用の寄与が想定されたが、吸着率の顕著な増加が認められないことから、 $\text{Al}/(\text{Si} + \text{Al})$ の変化に伴う酸・塩基相互作用は変化しないと考えられる。

これらの結果から、 Si/Al 比の調整により H-FAU の細孔表面の親疎水性を制御することによって、煙成分の吸着バランスを制御することが可能であり、その機構は親水化細孔表面への親水煙成分の優先吸着による疎水性煙成分の吸着阻害によって発現すると考えられる。また、各煙成分の吸着率は式 2～5 を活用することによって推定されることから、H-FAU をフィルターに導入したシガレット設計に活用可能と思われる。

4. 結論

H-FAU の Si/Al 比の変化が細孔構造、表面親疎水性の変化、並びに煙中成分の吸着率に及ぼす影響について調査した。H-FAU の細孔容積 V_0 および表面親疎水性の指標となる特性吸着エネルギー E_g は、試

料中の T 原子に占める Al 原子の割合の変化の関数としてそれぞれ $V_0 = 0.28 \times (\text{Al}/\text{Si} + \text{Al})^{-0.098}$ および $E_g = 52508 \times (\text{Al}/\text{Si} + \text{Al}) + 46.1$ で表される。また、煙中成分の吸着率 E は、フィルター中の H-FAU の質量 w と $\ln(1 - E) = -K \cdot w$ の関係で表現される (K は実験定数)。 K は細孔容積の大きさに従って増加する傾向を持ち、煙成分の飽和蒸気圧により変化した。煙成分の吸着では、煙中における成分の存在状態 (蒸気、粒子) の影響が示唆され、298 K における成分の飽和蒸気圧を指標に煙成分全般の吸着傾向が把握できた。また、H-FAU の E_g の増加に伴い、煙中疎水性成分の吸着率 E が低下した。これらの結果から、 Si/Al を変化させて H-FAU の細孔表面の親疎水性を制御することによって煙成分の吸着バランスを制御することが可能であり、その機構は細孔表面の親水化により疎水性成分の吸着が阻害されることによって発現する現象であると推察された。以上、H-FAU の Si/Al 比とフィルターへの導入量を適切に設定することにより、シガレット煙中成分のフィルター出口量と煙成分の吸着バランスが制御できる可能性が見出された。

謝 辞

本試験の実施に当たり試料の調製ならびに造粒加工に御尽力戴いた日揮触媒化成 (株) の関係者の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) R. L. Stedman, *Chem. Rev.*, **68**, 153 (1968).
- 2) M. F. Dube and C. R. Green, *Recent Advances of Tobacco Science*, **8**, 42 (1982).
- 3) H. G. Horsewell, *Chem. Ind.*, **7**, 465 (1975).
- 4) 前田和生, 明永康次, 鴨志田 博, 松村由紀, 小林 馨, 石井迪江, 大西昭男, 中畑孝彦, 上原 実, 専売中研報, 115 (1973).
- 5) T. W. Tolman, *Chem. Ind.*, **15**, 60 (1972).
- 6) J. W. Reynolds and C. H. Sloan, US Patent, 3724469 (1973).
- 7) C. H. Keith, V. Norman, C. Hill, and W. W. Bates, US Patent, 3460543 (1969).
- 8) 佐々木 隆, 太郎良賢史, WO2003/056947 (2003).
- 9) D. R. Rowe and W. G. Lloyd, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **28**, 253 (1978).
- 10) P. Ceschini, *Beitr. Tabakforsch. Int.*, **6**, 220 (1972).
- 11) N. Cvetkovic, B. Adnadjevic, and M. Nikolic, *Beitr.*

- Tabakforsch. Int.*, **20**, 43 (2002).
- 12) Y. Xu, J. H. Zhu, L. L. Ma, A. Ji, Y. L. Wei, and X. Y. Shang, *Microporous Mesoporous Mater.*, **60**, 125 (2003).
- 13) W. M. Meier and K. Siegmann, *Microporous Mesoporous Mater.*, **33**, 307 (1999).
- 14) 原 伸宜, 高橋浩編, ゼオライト 基礎と応用, 講談社, 2章 (1975).
- 15) R. M. Barrer, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 415 (1966).
- 16) N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60 (1976).
- 17) ISO 3402: Tobacco and tobacco products: Atmosphere for conditioning and testing; International Organization for Standardization, Geneva (1999).
- 18) ISO 4387: Cigarettes: Determination of total and nicotine-free dry particle matter using a routine analytical smoking machine; International Organization for Standardization, Geneva (2000).
- 19) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity 2nd ed.*, Academic, London, Chapter 4 (1982).
- 20) 川井利長, 化学工学, 第40巻, 第8号, 393 (1976).
- 21) A. V. Neimark and P. I. Ravikovitch, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 697 (2001).
- 22) T. Kawai and K. Tsutsumi, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 310 (1999).
- 23) Online Interactive PhysProp Database Demo, <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>, Website accessed (2007).
- 24) M. Inagaki, K. Katayama, and T. Ikeda, *55th Tobacco Science Research Conference*, Greensboro, North Carolina (2001).
- 25) R. R. Baker, *Nature*, **247**, 405 (1974).

Adsorption behavior of cigarette smoke compounds by H-type FAU zeolite

Takashi Sasaki^{*,**} and Akihiko Matsumoto^{*}

^{*} Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology,

^{**} Tobacco Science Research Center, Japan Tobacco Inc.

Adsorption of cigarette smoke compounds by H-type faujasite zeolites (H-FAU) was measured to elucidate the correlation between the adsorption efficiency of smoke compounds and characteristics of H-FAU such as pore volume and characteristic adsorption energy for water. The adsorption efficiency of the smoke compounds tended to be increased with the adsorption capacity or pore volume, *e.g.* the adsorption efficiency of acetone in smoke became double with increasing the pore volume of FAU from 0.37 mL/g to 0.47 mL/g. The smoke components with lower saturated vapor pressure ($10^{-2} \sim 10^3$ atm at 298 K) showed higher adsorption efficiencies. On the other hand, the compounds with lower saturated vapor pressure ($10^{-5} \sim 10^{-2}$ atm at 298 K) gave lower adsorption efficiencies. The compounds with very low vapor pressure (less than 10^{-5} atm at 298 K) were not adsorbed on H-FAU, because the compounds are low evaporative and exist as aerosols in the smoke. The adsorption efficiency of hydrophobic compounds decreased with increasing the Si/Al ratio of H-FAU. The adsorption balance of smoke compounds could be controlled by the Si/Al ratio: the adsorption of hydrophobic compounds is inhibited by hydrophilic surface of low Si/Al samples. The adsorption amount and adsorption balance of smoke compounds at filter outlet could be controlled by design of the Si/Al ratio of the H-FAU zeolites and the loaded amount of the H-FAU in a cigarette filter.

Keywords: FAU zeolite, adsorption efficiency, tobacco, cigarette filter

《 解 説 》

ナノ空間中の化学種の配置を設計した
メソポーラスシリカ修飾水中固体酸触媒

犬丸 啓

広島大学大学院工学研究科

メソポーラスシリカ (SBA-15) の内壁に修飾したアルキル基が疎水的な層を形成し、その中に強酸性プロトン持つヘテロポリ酸分子 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) を固定したナノ複合構造を設計した。ナノ細孔の中心部には空間が残っており液体の水と反応分子が進入できる。多くの固体酸は水中酸触媒反応にほとんど活性を示さないが、このナノ複合体は酢酸エチルの加水分解に高活性を示した。酸性プロトンあたりの触媒活性は、液酸である H_2SO_4 の約6倍に達する。これは、① アルキル基による疎水的反応場と ② 水溶媒と反応分子、生成物が拡散できるナノチャネルが存在し、それらの界面に、③ 強酸性をもつ無機活性点 (酸性プロトン) があるというナノ構造中の特異な配置が高活性をもたらしたと考えられる。

キーワード：ナノ複合体、有機-無機複合体、MCM-41、SBA-15

1. はじめに

メソポーラスシリカの発見^{1,2)}以来、その特徴あるナノ構造を利用した機能化が種々試みられてきた。触媒活性種の細孔内への担持や細孔内壁の有機修飾などがよく行われている。官能基をもつ有機基や、触媒機能を持つ錯体分子を細孔内に導入、固定することにより、重金属吸着剤や分子認識材料、高機能触媒などの開発も試みられている³⁻⁵⁾。

我々は、規則性メソ多孔シリカのナノ空間内壁を直鎖アルキル基で修飾した有機無機ナノ構造体が、代表的な内分泌攪乱物質であるノニルフェノールを分子選択的に吸着除去することを報告した⁶⁻⁸⁾。さらに最近、メソポーラスシリカであるSBA-15の内壁にアルキル基のつくる疎水層と強酸性をもつ無機酸化物分子を固定したナノ構造が水中固体酸触媒として高機能を発現することを見出した⁹⁾。本稿では、

有機修飾メソポーラスシリカの吸着機能から水中固体酸触媒へと至る我々の研究を紹介させていただくことにより、ナノ材料研究の一つのコンセプトを提示したい。

2. メソポーラス材料の機能化に関わる「ナノ材料研究」の視点

ユニークなメソポーラス物質の構造を生かした機能化を考えると、従来、大きく分けて、① メソポーラス物質の壁を、機能を持つ物質で構成する、② 機能をもつ化学種を細孔内に導入する、の2種類の方法がとられてきたといつてよい。メソポーラスシリカの発見後、遷移金属酸化物などでメソポーラスシリカと同様のナノ構造を構築する研究が盛んに行われたが、これは①のアプローチの典型であろう。その後、壁自身が規則配列をした有機基で構成されている材料や¹⁰⁾、金属のメソ構造体^{11,12)}なども報告されている。②のアプローチには、細孔内壁に有機基や有機金属を導入することや、活性のある遷移金属微粒子を細孔内に分散担持することが含まれる。

この二つのアプローチはどちらも非常に重要であ

受理日：2009年1月26日

〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

広島大学大学院工学研究科

e-mail: inumaru@hiroshima-u.ac.jp

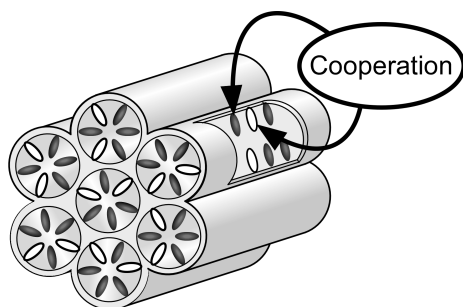


図1 Concept of cooperative function in a configurationally designed nanostructure.

と考えられるが、さらに機能化を推し進めるためには、②のアプローチに、さらに、「ナノ材料」の持ち味を活かした二つの視点を加えることが有効であると我々は考えている。すなわち、(A) ナノ空間中にナノメートルレベルで制御して「部品」を「配置」すること（ナノメートルレベルでの構造構築）と、(B) 配置した「部品」同士に役割分担させ、それらに協力（cooperate）させることにより、高度な機能をつくりだすこと、である。ナノメートルサイズの空間に、種々の化学種（ここでは「部品」と呼ぶ。）を導入するときに、機能が発現するようにそれらの配置をナノメートルレベルで設計することにより、「部品」同士が協力して機能発現するようにする。図1にそのコンセプトを図示する。以下に紹介するわれわれの研究例は、初歩的ではあるがこのコンセプトに沿ったものであると考えている。

3. アルキル修飾メソポーラスシリカ：有機疎水領域と無機親水表面が配置された分子選択的吸着剤

筆者らの一連の研究の始まりは、2000年ころに、界面活性剤を除去する前のメソポーラスシリカのナノ構造をうまく利用して何か機能を出せないか、と考えたことであった。この材料では、シリカの壁の表面には界面活性剤の親水基が相互作用して、親水的な層を形成している。一方、細孔の中心部は疎水基が集合している。このナノレベルでの疎水領域-親水領域の規則構造を直接利用する目的で、両親媒性の分子であるノニルフェノールの選択除去を思いついた。早速試して見たところ、吸着（あるいは吸収というべきか）はある程度起こるようであったが、細孔中にある界面活性剤がどうしても外部に溶出し

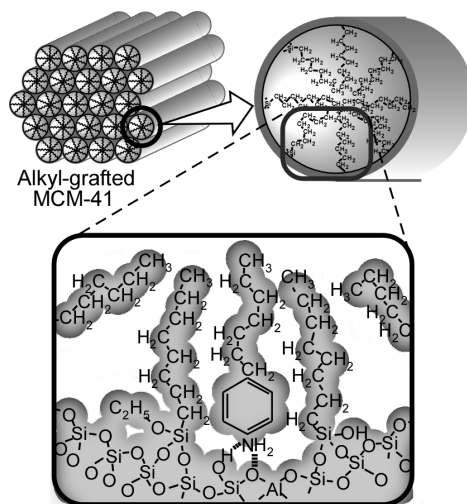


図2 Schematic illustration of 4-n-heptylaniline molecule fitting into the organic-inorganic nanostructure in alkyl-grafted MCM-41^{7,8)}.

てくることがわかった。これでは、「水の浄化」という機能を前面に出すことはできない。そこで、直鎖アルキル基をメソポーラスシリカのナノ空間内壁に共有結合で固定することにした。このようなアルキル修飾メソポーラスシリカ材料は当時すでに報告があったが、有機物の吸着除去はまったく報告されていなかった。具体的には、オクチルトリエトキシシランを用いメソポーラスシリカの内表面を修飾した材料に着目した。

我々はこのようなナノ材料がノニルフェノールをはじめとするアルキルフェノール、アルキルアニリン類を低濃度水溶液から高い分子選択性で吸着することを見出した。ノニルフェノールは河川などを汚染する代表的な内分泌攪乱物質である。原因物質である非イオン性界面活性剤ノニルフェノールポリエトキシレートは他の物質への代替が進んでいると聞くが、低濃度での分子選択的除去機能を議論する意味でも、この分子の吸着除去の検討は意義がある。この分子は、疎水部としてノニル基、親水部としてフェノール性水酸基を持つ両親媒性分子である。このような分子がナノ構造とどのように相互作用するかがポイントである。

MCM-41タイプのメソポーラスシリカにシランカップリング剤（*n*-オクチルトリエトキシシラン）を用いて修飾した⁶⁾。結論からいうと、図2のように、

ナノ構造に分子がフィットして選択吸着することがわかった^{7,8,13)}。吸着剤は分子吸着に使える十分な体積をもつ疎水ナノ空間とそれを取り囲む無機壁から構成されている。吸着分子は吸着剤の修飾アルキル基（オクチル基）の間にはまり込み、その分子の疎水基は疎水ナノ空間、親水基は無機壁と相互作用する。ここで描いた吸着分子はヘプチルアニリンであるが、アミノ基が無機親水表面のシラノール基と水素結合する。アミノ基は塩基性であるので、弱い酸性をもつシラノールとの水素結合は、弱い酸塩基相互作用を含んでいるとも考えられる。結果として、分子は、有機疎水-無機親水（酸塩基）ナノ構造にはまり込んで認識されるように吸着される。ここではシランカップリング剤としてアルキルトリエトキシシランを使ったため、三つあるアルコキシ基がすべてシラノールと反応することは難しく、シランカップリング剤の分子は「1本足」もしくはせいぜい「2本足」で固定される¹⁴⁾。あまったアルコキシ基が加水分解すれば、シラノール基が再生し、無機表面の親水性が確保される。

4. 水中固体酸のナノ構造における「部品」の配置の設計⁹⁾

酸触媒反応はさまざまな化学プロセスで重要な位置をしめている。これらを従来の液酸を触媒として用いたプロセスから固体酸に転換することは、反応容器の腐食や触媒の分離の問題を大幅に軽減し環境にやさしい効率的なプロセスを構築するうえで大きな効果がある。しかしながら、水和や加水分解など、水溶媒中での酸触媒反応において、多くの固体酸は活性を示さない。疎水性の高いゼオライト¹⁵⁾や表面疎水性を持つヘテロポリ酸塩^{16,17)}が水中固体酸反応に活性を示すことが報告されている。このことは、水中固体酸における疎水的な反応場の重要性を示唆している。

本研究では、修飾メソポーラスシリカのナノ構造を利用して、水中で固体酸触媒活性を示すナノ構造を設計した。そのためには、必要な要素をメソポーラスシリカのナノ空間に導入し、それらの配置を制御する必要がある。水中での酸触媒反応について必要な要素は、① 水溶媒と反応分子、生成物分子が進入拡散できる経路、② 酸触媒活性点、および ③ 水による失活を防ぎ酸触媒活性点の活性を保つため

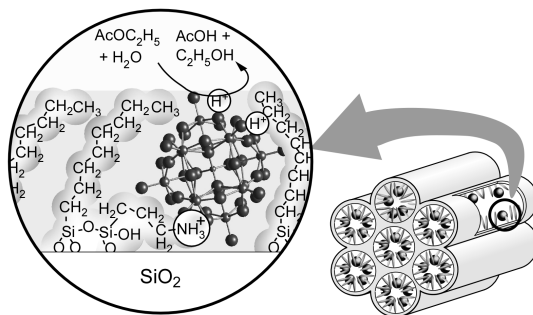


図3 Nano-structured water-tolerant catalyst⁹⁾。

の疎水的反応場、の三つであると考えた。これらを、メソポーラスシリカのナノ空間にどのように配置し組み込めば良いかを考えることになる。結果的に設計したナノ構造を、図3に示す⁹⁾。

①の溶媒と分子の進入経路は、メソポーラスシリカの構造を考えれば、細孔に沿った形で確保することがもっとも自然であろう。したがって、細孔径の大きなメソポーラスシリカを用い、細孔中心部に残った空間を用いればよい。②の酸触媒活性点としては、無機酸化物クラスター分子であるヘテロポリ酸（12タングストリン酸、 $H_3PW_{12}O_{40}$ ）を用いた。ヘテロポリ酸は超強酸に匹敵する高い酸性を有し、分子性であるがゆえにナノ空間での「配置」を設計しやすいと考えた。③の疎水的反応場は、前項のアルキル修飾メソポーラスシリカの経験から、アルキル基をメソポーラスシリカ内壁に修飾して疎水層をメソポーラスシリカ内壁に構築することにした。高い触媒活性を得るためには、上記①、②、③が互いに接する状況を作る必要がある。したがって、①の水拡散経路と③の疎水層の界面に②の活性点がくればよい。そのためには、活性点である酸性プロトンをもつヘテロポリ酸分子が疎水層に「ぎりぎり」包まれている状況をつくりだせばよい。ヘテロポリ酸分子の直径が約1 nmであるので、細孔中心に水溶媒の浸入経路を確保するために、母構造のメソポーラスシリカにMCM-41より細孔直径の大きいSBA-15を選んだ。

5. 水中固体酸のナノ構造の構築⁹⁾

図4は、上記の水中固体酸の構築過程の試料について、水の吸着を測定したものである。母構造のSBA-15には当然、水の毛管凝縮が観測される（図

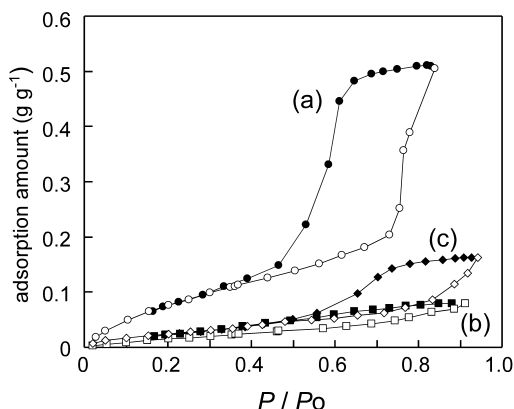


図4 Water adsorption isotherms for the catalyst and its precursors. (a) SBA-15. (b) Octyl- and aminopropyl-grafted SBA-15. (c) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -loaded nanostructured catalyst.

4(a))。一方、SBA-15の内壁に n -オクチル基と、ヘテロポリ酸を固定するためのアミノプロピル基を修飾した試料では、水の凝縮はおこらない(図4(b))。これは、細孔内壁にアルキル基により疎水層が形成されているためである。親水的なアミノプロピル基も修飾してあるが、オクチル基の方が鎖長が長いいため、アミノプロピル基は疎水基に覆い隠されていると考えられる。この試料は、窒素吸着を調べると、元の細孔体積の約半分は残っている。つまり、細孔中心部には、大きな空間が空いている。しかし、疎水層の形成により、水の凝縮は起こらない。

一方、ヘテロポリ酸分子を導入した後の試料では、水の凝縮が観測される(図4(c))。これは、ヘテロポリ酸分子が、アルキル基の疎水層に完全に埋没することなく中心の空間に顔を出していることを示唆している。つまり、水中触媒反応においても中心部の拡散経路により侵入した水溶媒と反応分子がヘテロポリ酸分子に到達できることを示している。一方で、アルキル基による疎水化の効果も水吸着に現れており、ヘテロポリ酸分子はアルキル基の作る疎水場になりに包まれていると考えられる。

図5は、酢酸エチルの加水分解反応に対する触媒活性を、鎖長の異なるアルキル基をもつナノ触媒について比較したものである。オクチル基の場合が一番活性が高く、それよりアルキル基が短くても長くても活性が大幅に低い。このことは、次のように考

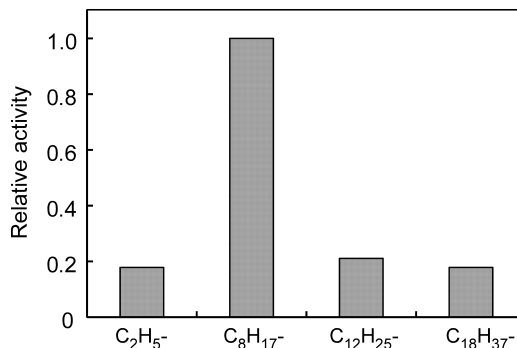


図5 Relative activity of the water tolerant nano-catalysts having different alkyl chains.

えれば説明が可能である。すなわち、アルキル鎖長の長さが短いと、ヘテロポリ酸分子が水相に大きく露出しすぎ、酸性プロトンの活性が低下する。一方、アルキル基が長すぎると、ヘテロポリ酸が疎水層に完全に包まれ埋没してしまうので、水と反応分子が酸性プロトンにアクセスしにくい。アルキル基がオクチル基ぐらいだと、鎖長は約1 nmであり、ヘテロポリ酸分子をちょうど包み込むが、酸性プロトンは水相と疎水層との界面付近に存在できる状況にあると考えられる。もうひとつ、構造モデルを考える上で重要な情報は、酸性プロトンの量である。塩基であるピリジンの化学吸着量から、ヘテロポリ酸1分子あたり、酸性プロトンは正確に2個あることがわかった。つまり、ひとつのヘテロポリ酸分子は、一つのプロピルアンモニウム基により表面に固定されていることが明らかとなった。以上の結果を総合すると、まさに図3のナノ構造を描ける。

6. ナノ構造化触媒の水中酸触媒反応活性⁹⁾

表1に、このナノ構造固体酸触媒の水溶媒中で酢酸エチル加水分解活性を、他の触媒とともに示した。通常の固体酸触媒はこのような水中酸触媒反応にはほとんど活性を示さない。例外的にHZSM-5が活性を示すことがNambaらにより早くに報告された¹⁵⁾。Okuharaらはヘテロポリ酸のCs酸性塩が活性を示すことを見出し、水中固体酸触媒の研究分野を開拓した^{16,17)}。本研究で合成したナノ構造化触媒は、ねらい通り水中酸触媒反応に活性を示した。この触媒は複合体である上にヘテロポリ酸の分子量が

表1 Activity of catalysts for ethylacetate hydrolysis in water.

| Catalyst (State of catalyst) | Acidity of catalysts ^{a)} | Catalytic activity | |
|--|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| | | per cat. Weight ^{b)} | per acidic protons ^{c)} |
| Nanostructured catalyst (Solid) | 0.091(2.0) ^{d)} | 25.1 | 275 |
| H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (Homogeneous) | 1.0 (3) | 78.7 | 78 |
| Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ ^{e)} (Solid) | 0.15 (0.5) | 30.1 | 200 |
| Nafion-H resin ^{e)} (Solid) | 0.8 | 161.9 | 202 |
| SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ ^{e)} (Solid) | 0.35 | 25.5 | 127 |
| H-ZSM-5 zeolite ^{e)} (Solid) | 0.39 | 27.6 | 70 |
| γ-Al ₂ O ₃ ^{e)} (Solid) | 0.47 | 0 | 0 |
| HY zeolite ^{e)} (Solid) | 2.6 | 0 | 0 |
| H ₂ SO ₄ ^{e)} (Homogeneous) | 19.8 | 992 | 46 |

a) Acid amount (10⁻³ mol g⁻¹).b) μ mol g-cat⁻¹ min⁻¹.c) mmol mol-acid⁻¹ min⁻¹.d) The figures in parentheses are molar ratios of the acidic protons : [PW₁₂O₄₀]³⁻ polyanions.

e) Ref.17.

大きいこともあり、この触媒は重量あたりの酸点は多くない。そのため、触媒重量あたりの活性はあまり高くない。特筆すべきは、酸性プロトンあたりの活性 (TOF) である。本ナノ構造化触媒は報告されているどの触媒よりも高い値を示した。また、本触媒が固体酸であるにもかかわらず、そのTOFは、水中酸触媒として実用されている液酸である硫酸の実に6倍に達した。このことは、本触媒の酸点の環境が水中固体酸触媒反応に極めて適した状態にチューニングできていることを示している。「部品」の配置を設計するナノ構造の設計 (Configurational Design) が、このようなよい結果をもたらしたと考えている。

7. おわりに

メソポーラス物質などのナノ空間を利用した材料開発は、従来の新物質開発とは別の次元での設計性があると考えている¹⁸⁾。すなわち、種々の化学種を「部品」とみなし、ナノメートルスケールでその配置や環境を意図的に構築することである。たとえ「部品」が機能する原理を完全には理解できずにいたとしても、「部品」にどのような機能があるかを知っていれば、多様な「部品」の機能を組み合わせで協力 (cooperate) させることにより、高度な機能を実現できること、これも「ナノ」の重要な効用のひとつだと思う。本研究は、初歩的ではあるが、ナノ空間で「部品」の配置を設計したことにより高機能を発現したという点でナノ材料設計の重要な指針を提示できたと考えている。本研究は、広島大学の山中昭司教授との共同研究である。また、後半の水中心固体酸の研究は、北海道大学の、故奥原敏夫教授、神谷裕一准教授と、当時広島大修士の学生であった石原 亨氏との共同研究である。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990); S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 2) T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. T. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) A. Sayari and S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **13**, 3151 (2001).
- 4) R. Anwender, *Chem. Mater.*, **13**, 4419 (2001).
- 5) A. B. Deschälzo, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, K. Hoffmann, and K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5924 (2006).
- 6) K. Inumaru, J. Kiyoto, and S. Yamanaka, *Chem. Commun.*, 903 (2000).
- 7) K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Chem. Lett.*, **32**, 1110 (2003).
- 8) K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3133 (2004).
- 9) K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara, and S. Yamanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7625 (2007).
- 10) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- 11) Y. Yamauchi, T. Ohsuna, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **19**, 1335 (2007); Y. Yamauchi and K. Kuroda,

- Electrochem. Commun.*, **8**, 1677 (2006).
- 12) G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliot, and J. H. Wang, *Science*, **278**, 838 (1997).
- 13) K. Inumaru, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, 279 (2006).
- 14) K. Inumaru, T. Okuhara, and M. Misono, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4826 (1991).
- 15) S. Namba, N. Hosomura, and T. Yashima, *J. Catal.*, **72**, 16 (1981).
- 16) T. Okuhara, *Chem. Rev.*, **102**, 3641 (2002).
- 17) M. Kimura, T. Nakato, and T. Okuhara, *Appl. Catal. A*, **165**, 227 (1997).
- 18) 犬丸 啓, 科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製, *News Letter*, **3**, 15 (2008).
-

Design of Mesoporous Silica-based Water-Tolerant Nano-structured Solid Acid Catalysts

Kei Inumaru

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

We have achieved a solid acid catalyst highly active in aqueous media. The catalyst comprises inorganic active species ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ polyoxometalate molecules) surrounded by hydrophobic alkyl groups in the nanospaces of mesoporous silica. The acidic protons in the hydrophobic environment showed the highest activity for the ester hydrolysis reaction. The mesoporous silica nanostructure afforded paths for the efficient approach of reactant molecules and water to the active sites. The acidic protons catalyze the reaction at the interfaces between the liquid water phase and the hydrophobic organic layers in the nanospaces. The hydrophobic environment around the acidic protons at the interfaces is considered to contribute to the exceptionally high activity of the protons compared to other solid acid catalysts. The present study indicates that a promising strategy for novel functional materials is to design a cooperative function on the basis of the mesoporous silica nanostructure.

Keywords: nanocomposite, organic-inorganic composite, MCM-41, SBA-15

《 解 説 》

XANES によるゼオライトに含まれる遷移金属の化学状態分析

山本 孝

京都大学工学研究科材料工学専攻

X線吸収分光法は今や特別な分光分析手法ではなく、汎用的なキャラクタリゼーション手法として利用は増加する一方である。本解説では3d遷移金属K殻XANESスペクトルのプリエッジピークに注目し、チタノシリケート、銅イオン交換ゼオライトおよびバナジウム含有メソポーラスチタニアの構造解析例を紹介するとともに、解釈上での注意点を指摘した。特に四面体配位で観察されるプリエッジピークは1s-3d遷移ではなくd-p軌道中のp成分への電気双極子遷移であること、銅化合物のXANESスペクトルでは1s-4p軌道への遷移が特に価数および対称性に敏感であることを示した。また蛍光X線の分光による高分解能XANESの測定例を紹介した。

キーワード：K殻XANES、プリエッジピーク、ゼオライト、3d遷移金属、対称性

1. はじめに

ゼオライトおよびその類縁化合物は粒子内に構造が規定された多数のマイクロ孔を持つ結晶性多孔質物質である。その用途は吸着剤、触媒ほか、環境浄化材や湿度調整材など多岐にわたり、多機能化を目的とした遷移金属元素のイオン交換、CVDなどの手法による導入、骨格構成元素に対する同型置換の試みも行われている。導入された元素の評価手法として、X線吸収分光法は長周期構造を必要としない、測定環境の自由度が大きい、その場測定も可能である等の理由で最も適した分析法の一つである。

X線吸収分光法は、対象とする元素のX線吸収スペクトルを高分解能な分光器で測定した際に観察される吸収端前後およそ50 eVまでの近傍の領域の微細構造(XANES)あるいは高エネルギー側およそ1000 eVまでの振動構造(EXAFS)を解析する手法である。XANESは、主に原子がX線を吸収するこ

とにより放出される光電子の連続状態への遷移と空軌道への遷移が重畳したものを観察している。内殻電子と核との相互作用は有効電荷に依存するため、X線吸収スペクトルの真の吸収端エネルギーは価数に応じてシフトする。また軌道間の遷移確率は選択則に厳密に支配される。各物質中に形成される軌道およびその準位は配位子および対称性に強く影響されるために原子価および配位環境の相違に対するXANESスペクトルの形状変化は大きく、計算科学的手法によるスペクトル解析や理論研究も数多く行われている。未知試料と構造既知である参照物質のスペクトルを比較するいわゆる指紋的利用も、簡便でありながら極めて有効であり、特徴的なピークを利用することにより対象元素の化学状態を推定することが可能である。XANESに対してEXAFSは中心原子から放出される光電子の波が周辺原子に散乱され、もとの波と干渉することにより生じる吸収断面積の周期的な変化を解析している。したがって同一のX線吸収スペクトルから解析して得られるXANESとEXAFSは異なる情報を反映しており、相補的に利用することで存在状態についてより精度の高い議論を行うことが可能となる。

X線吸収分光法は十数年前までは利用する研究グループは限られていたが、測定可能な実験施設の増

受理日：2008年12月31日

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

京都大学工学研究科材料工学専攻

e-mail: t.yamamoto@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

加, 実験施設側の多大なサポートおよび測定環境改良へのご尽力, 解析ソフトウェアの普及などから, 今や特別な分光分析手法ではない。X線吸収スペクトルの測定/解析プログラムの実行が容易になってきた反面, 誤ったあるいは誇大な解釈が多いことも事実である。本解説ではX線吸収分光法を利用したゼオライト材料評価に関する研究のなかで, XANES スペクトルによる遷移金属元素の化学状態を検討した例として, 以前から広く利用されているプリエッジピークに着目した配位環境に関する研究および最近注目を集めている蛍光X線を分光することによる高分解能/サイト選択的XAFS¹⁾について紹介する。

2. プリエッジピーク

3d 遷移金属 XANES スペクトルの吸収端前に観察されるいわゆるプリエッジピークは, 四配位化合物のスペクトルで特に高強度であること, 時に d 軌道の分裂を直接観察可能であることから対象元素の局所構造評価に利用される例は非常に多い。図1は Farges らがまとめた論文から抜粋した配位数が四, 五, 六である代表的なチタン酸化物の Ti K 殻 XANES スペクトル, プリエッジピーク高さおよびエネルギーである²⁾。四配位化合物では周知のとおりプリエッジピークが大きいことに加え, ピーク位置は最も低いエネルギー領域に存在する。図1と同様のプリエッジピーク強度およびエネルギーの配位数依存性は Fe^{3+} , Ni^{4+} でも観察されている。先の総説^{5,6)}で解説したとおり, 四配位化合物で特に強く観察されるプリエッジピークの帰属は誤って $1s$ - $3d$ 遷移と記述されることがあるが, 正しくは $1s$ 電子の d - p 混成軌道中 p 成分への電気双極子遷移である。電気双極子遷移には厳密な選択則 ($\Delta j = 0, \pm 1$; $\Delta l = \pm 1$) が存在し, s 軌道から d 軌道への遷移は禁制である。電気四重極遷移は許容であるが, その遷移確率は電気双極子遷移より三桁程度低い。言い換えれば, いかなる場合でも真の $1s$ - $3d$ 遷移によるピークは痕跡程度である。 p , d 軌道が混成軌道を形成された時のみ強いプリエッジピークが観察されるが, 混成軌道形成の有無は点群の指標表中の既約表現から容易に予想可能である。この指標表は群論, 分光, 物理化学の教科書などに掲載されている。たとえば O_h の項を確認すると同じ対称性をもつ p , d 軌道は存

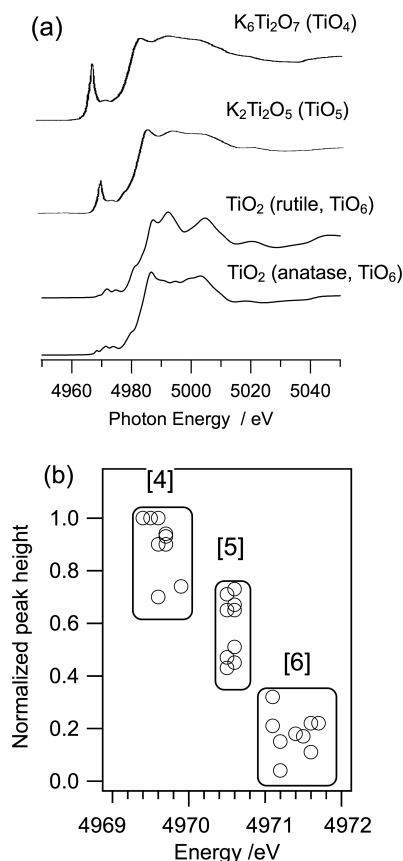


図1 配位数の異なるチタン酸化物の (a) Ti K 殻 XANES スペクトル, (b) プリエッジピークの高さおよびエネルギー²⁾

在しないので混成軌道は形成されないことが判断される。 T_d の指標表では T_2 軌道において $p(x, y, z)$, $d(xy, yz, xy)$ が同じ対称性に属することを示しており, 混成軌道が形成可能であることを示している。したがって T_d 対称中心を持つ元素の K 殻および L_1 殻 XANES スペクトルには, d - p 混成軌道の p 成分へ電気双極子遷移が起こるために強いプリエッジピークが観察されるのである。ところで四面体配位化合物のプリエッジピーク強度は d 軌道の占有電子数の増加とともに単調に減少する^{5,6)}。 d^{10} では混成軌道中の p 成分に空きが生じないためにピークは観察されない。

3. 銅イオン交換ゼオライト

3.1 銅化合物

NOの連続的な直接分解を促進する触媒としてIwamotoらによって開発された銅イオン過剰交換ZSM-5は、活性試験、キャラクタリゼーションともに最も活発に研究された触媒群のなかのひとつである。ゼオライト試料を紹介する前に、まず銅化合物のXANES スペクトルの特徴について簡単に記す。図2に構造既知である銅化合物のXANES スペクトルおよびその一次導関数を示す。特に注目するところは図2(a)中に示した三箇所である。Aは d 軌道が関与するいわゆるプリエッジピークである。 $3d$ 軌道の電子数は二価銅で9、一価および金属銅では10であるために、プリエッジピークは二価化合物のスペクトルにのみ観察され、特に含まれる銅種が主に T_d である CuAl_2O_4 で最も大きい(本合成条件での T_d/O_h は2/1)。 CuO と $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中の銅種は六配位であるが、 CuO は z 軸の酸素原子はヤーン-テラー歪のために結合長がのびた平面四配位に近い構造、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は歪んだ八面体である。点群の指標表から予想されるとおり双方とも d 軌道への p 成分の混成はわずかであり、観察されるピークAは痕跡程度である。銅化合物のXANES スペクトルではプリエッジピークよりむしろ $4p$ 軌道への遷移に対応する8980~9000 eVの領域が特徴的である。まず直線二配位構造の銅一価化合物である Cu_2O や CuAlO_2 では、 $4p\pi$ 軌道への遷移に対応する鋭いピークが8979 eV付近に観察される(ピークB)。二価銅化合物の $1s-4p$ 遷移に対応するピークは高エネルギー側へシフトして吸収端と重なっており、その一次微分でより明確に確認される(ピークC)。 $\text{Cu } 4p$ 軌道は結晶場が等方的な八面体や四面体構造では縮退していること、直線型、平面型、歪んだ八面体構造では π 性のものと σ 性のものに分裂し、二価化合物ではそれぞれが終状態効果により更に分裂することが小杉により報告されている⁷⁾。 CuO では上述の理由で $4p\pi$ ピークが分裂しているために微分スペクトルのピークエネルギーは $\text{Cu}(\text{OH})_2$ よりおよそ3 eV程度低い。このように銅化合物の化学状態を評価したい場合、(1)プリエッジピークAの有無、(2)微分スペクトルのピーク位置を比較することで、価数および対称性の簡易判別が可能となる。後述するが、ピークBは一価銅種のスペクトルでも観察されない例がある。田

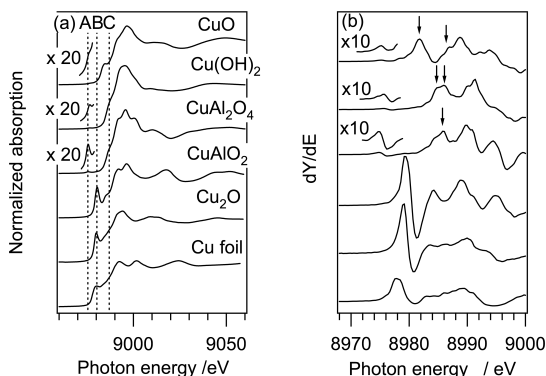


図2 銅化合物のCu K殻XANES スペクトルおよびその一次導関数

中⁸⁾および小杉⁷⁾が解説しているとおり、吸収端付近に内殻吸収によるピークが存在する場合、XANES スペクトルの一次微分ピークは必ずしも原子価を反映しないので、併せてご留意いただきたい。

3.2 ゼオライト試料

一般的なイオン交換ゼオライト触媒は焼成後に活性試験に供する。 Cu-ZSM-5 によるNO分解反応では、イオン交換体が直接不活性ガス気流下で活性化処理されたのちに使用されている。未焼成の銅イオン交換ゼオライトを573 K以上で真空排気、あるいは不活性ガス気流下で処理すると二価銅種が還元されることはリン光、ESR、UV/VISなど様々な分光学的手法で示されている。活性化処理されたこの触媒系のXANES スペクトル中には、図2でいう鋭いピークBが出現することは多くの研究者により観察されている⁹⁻¹⁴⁾。一例としてGrünertらにより報告された Cu-ZSM-5 (イオン交換率116%)の結果⁹⁾を抜粋して図3にまとめた。イオン交換後(a)およびその773 K空気焼成試料のスペクトル(b)は水酸化銅のスペクトルに類似しており、銅種は二価八面体として存在していることがわかる。723 K真空排気後の試料では、イオン交換体を処理した試料(d)では銅種の自動還元が起こり、吸収端の低エネルギー側へのシフトおよびピークBの出現が観察される。空気焼成後の試料(c)では同じ条件での加熱処理にもかかわらずピークB強度は未焼成体を処理した試料(d)より小さく、空気焼成処理の有無により銅種の還元挙動が異なることは明らかである。Grünert

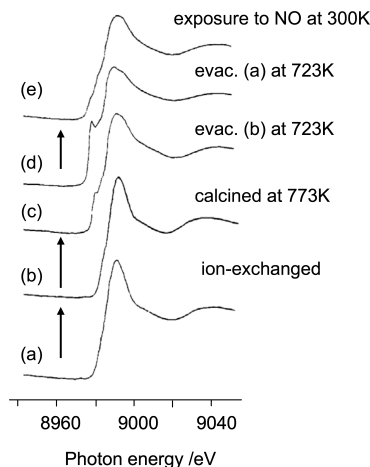


図3 種々の処理を行ったCu-ZSM-5のCu K殻XANESスペクトルの

らは活性化された試料 (d) にNOを300 Kで導入するとピークBが消失し、吸収端の高エネルギー側へシフトしてスペクトル形状がCuOに近くなることを確認している (図3(e))⁹⁾。以上より、ゼオライト細孔内に導入された二価銅種は真空排気により一価へ還元されるが事前に空気焼成された場合は還元されにくいこと、活性化処理により生じた特有の一価銅種はNO処理により二価へと再酸化されることが結論された。またピークBは排気温度の上昇とともに大きくなること^{10,13,14)}、573～873 Kでの活性試験中の*in-situ*測定においてピークB強度とNO分解活性に相関があること¹⁵⁾も見いだされている。自動還元に伴い生成するピークBは他の銅イオン交換ゼオライト (Y¹⁰⁾、モルデナイト¹⁶⁾)を773 K程度で排気した試料や、CuClをCVD法で導入した試料¹⁷⁾でも観察されている。先に述べたピークBの出現は、銅種の対称性に関連しており、一価銅種が存在すれば必ずピークBが観察されるわけではない。たとえば活性化処理後のCu-ZSM-5において、価数が変わらないと想定される80 KでNO¹¹⁾、室温でN₂¹²⁾を系内に導入した場合にピークB強度が著しく減少することが報告されている。

4. チタノシリケート

メタロシリケート合成において、導入を試みた遷移金属元素の評価は重要かつ興味深い課題である。酸化物中のシリコン種はスティショバイト、SiP₂O₇

など極めて特殊な場合を除いてSiO₄四面体として存在する。遷移金属元素がゼオライト骨格中のシリコンと同型置換すれば、その元素自身は四面体配位となる。EXAFSのカーブフィッティングによる解析結果が配位数4 (に近い値) であることを目的元素が同型置換されていることの証明としている例がある。しかし解析誤差の大きさを考慮すると、配位数評価に関してはむしろ結合距離の方がより確度が高い情報となる。XANESはスペクトル形状、特にブリエッジピーク強度の配位環境依存性が顕著であるため、四面体配位であることの諸否を比較的容易に判断することが可能である。

TS-1はMFI構造のシリカ骨格中にチタンが同型置換されたアルミニウムを含有しないゼオライトであり、過酸化水素を酸化剤として様々な系で優れた部分酸化反応活性を示すことから、学術的のみならず工業触媒としても注目度の高いゼオライトである。Lopezらは1990年にTS-1のXAFS実験を行い、水和状態の試料のスペクトル中に観察されたブリエッジピークがきわめて歪んだ八面体中心を有する複合酸化物と同程度の高さであること (規格化された高さが0.27)、573 K乾燥後のピーク強度増加 (同0.50) および低エネルギー側へのシフト (0.7 eV) を見出し、チタンサイトへ水が可逆的に配位する局所構造変化モデルを提案した^{18,19)}。同様の水和-乾燥によるスペクトル変化はTi-β²⁰⁾、Ti-MCM-41²¹⁾でも観察されている。1994年にBordigaらは質の高いTS-1試料を用いたXAFS実験により、ブリエッジピーク高さが400 K排気により正四面体化合物のスペクトルに匹敵する0.75に達すること、アンモニアガス導入により0.24に減少するが排気により回復することを確認した²²⁾。図4に骨格構造の異なる三種類のゼオライトについて、テンプレートが含まれたもの (as-syn.)、テンプレート除去、乾燥させた試料のスペクトルを抜粋して示した。今回は未掲載であるがTi-β、ETS-10のas-syn.とテンプレート除去後に水和したサンプルのスペクトル形状はほぼ同じである。TS-1はas-syn.のかわりにアンモニアガス共存下で測定されたスペクトルを示した。興味深い点はアンモニアガス共存下で測定されたTS-1と、水和したTS-1のスペクトルが同じ形状であり、局所構造が極めて類似していると予想されることである。初期のTS-1のチタンサイトに関する研究において、一連の

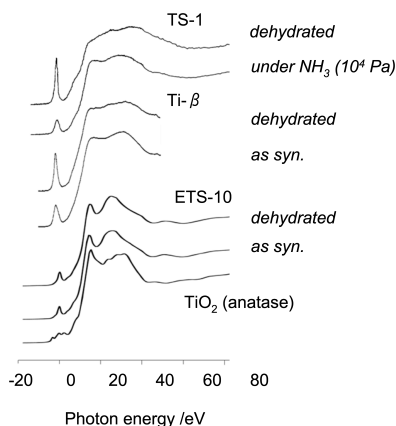


図4 種々のチタン含有ゼオライトのTi K殻XANESスペクトル。TS-1²²⁾、Ti- β ²⁰⁾、ETS-10²⁵⁾。Ti箔のXANESスペクトルの第一ピークを0 eVに補正²²⁾

水和／乾燥に伴うプリエッジピーク変化の原因はチタンサイトの対称性変化、あるいはチタン原子への水吸着による配位数増加であるのか議論が分かれていた。Bordigaらはプリエッジピーク強度変化とEXAFS解析の結果と総合して、TS-1中のチタン種は四面体配位であること、水／アンモニア分子が可逆的に配位／脱離することを決定づけた²²⁾。ただし、ゼオライト骨格に含まれるチタン種は必ずしも四配位ではない。たとえばETS-10は、 SiO_4 四面体と TiO_6 八面体が稜共有して十二員環を形成するゼオライト類縁化合物である²³⁾。その TiO_6 八面体は歪んでおり、プリエッジピーク高さはアナターゼ、ルチルより高い^{24,25)}。ETS-10中のチタン種はすべて六配位であり、TS-1およびTi- β とは異なり、試料の水和状態によるスペクトル変化は観察されない(図4)。

5. バナジウム含有メソポーラスチタニア

Yoshitakeらは中性の界面活性剤とチタンアルコールサイトにバナジウム源を加えた原料からワームホール状の細孔構造を持つバナジウム含有メソポーラスチタニア試料(meso V-TiO₂)を合成し、XAFSおよびESRによる構造解析を行った²⁶⁾。まず透過法によるV K殻XANES測定を行い、プリエッジピークエネルギーからバナジウム種は四価であること、バナジウム含有量が多いほどピーク強度が増加することを見出した。ところでバナジウムの吸収端はチ

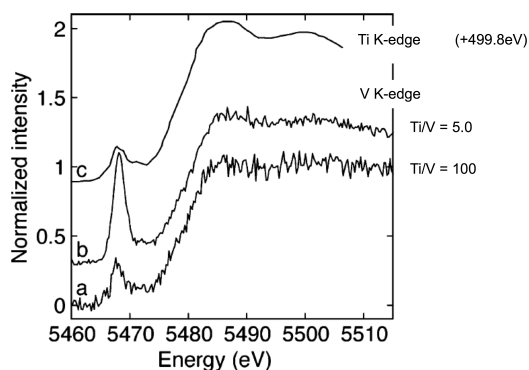


図5 バナジウム含有メソポーラスチタニアのV K α 選択的XANESスペクトルおよびメソポーラスチタニアのTi K殻XANESスペクトル²⁷⁾。Ti K殻XANESスペクトルはエネルギー軸をずらしている

タン吸収端の直上にあり、V K吸収端付近のX線のチタンによる吸収は大きい。その結果、チタンを主成分とする試料中のバナジウム種のXAFS測定は透過法／蛍光法ともに極めて困難である。Izumiらはmeso V-TiO₂の蛍光X線を分光することによりV K α 線を選択し、シグナル／バックグラウンド比の高いV K殻XANESスペクトルの測定に成功した(図5²⁷⁾)。1 mol% meso V-TiO₂ (Ti/V = 100) ではV K殻とTi K殻のXANESスペクトルの形状はほぼ同一であり、メソポーラスチタニア中のバナジウム種はチタンサイトに置換して存在していることが結論された。透過法での測定結果²⁶⁾と同様、高バナジウム含有量の試料(20 mol%。Ti/V = 5)では吸収端エネルギーおよび5470 eVより高エネルギー側のスペクトル形状は変わらないままプリエッジピーク強度のみが増加している。この試料中のバナジウム種は骨格を構成するチタンサイトに置換しているが対称性は1 mol%のものより低下していると説明されている。

さらにIzumiらはV K β_5 線を利用した*in-situ* XAFS実験を試み、meso V-TiO₂の触媒的エタノール光酸化反応に際して四価バナジウム種へのエタノールの解離吸着、可視光照射による三価への還元、再酸化を触媒サイクルとする反応機構を提案した²⁸⁾。蛍光X線を分光することによるXANES測定の利点の一つは価数選択的な測定が可能であることである¹⁾。V K α 線はV 2*p*からV 1*s*への電子遷移に伴う発光スペクトルであるのに対し、V K β_5 線

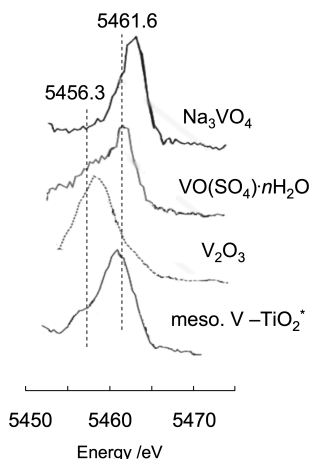


図6 種々のバナジウム化合物およびバナジウム含有メソポーラスチタニア*のV $K_{\beta 5}$ スペクトル²⁸⁾ (* 2.1 kPa エタノールが存在する可視光照射下で測定)

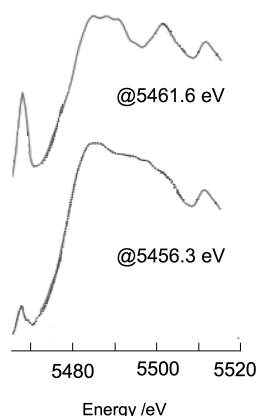


図7 異なるエネルギーで測定されたバナジウム含有メソポーラスチタニアのV $K_{\beta 5}$ 選択的XANES スペクトル²⁸⁾ (2.1 kPa エタノールが存在する可視光照射下で測定)

は最外殻であるV 3d軌道からV 1s軌道への電子遷移に伴う発光スペクトルである。したがってV $K_{\beta 5}$ スペクトルの形状は価数、配位子、対称性などに敏感となる。図6は種々のバナジウム化合物およびバナジウム含有メソポーラスチタニアのV $K_{\beta 5}$ スペクトルである。図中のmeso V-TiO₂*試料は、エタノールを導入して可視光を照射したものであり、参照試料と比較してスペクトルは幅広い。多孔体中のバナジウム種の原子価はピークエネルギーから主に四価であること、5461 eV付近のピークに5656 eVのシ

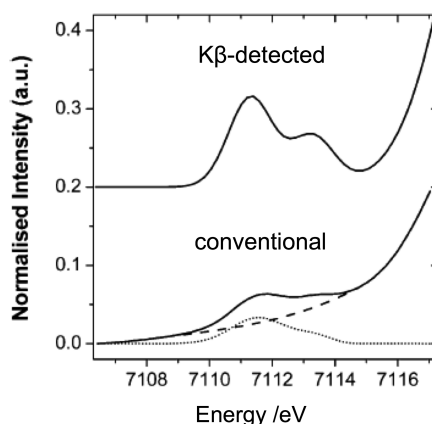


図8 通常の蛍光法および蛍光X線を分光して測定されたFe₂SiO₄のXAFS スペクトル²⁹⁾

ョルダーが観察されることから低原子価種も含まれていることが予想される。ここで、エネルギー分解能1.1 eVの分光器を用いて5461.6 eVおよび5456.3 eVの $K_{\beta 5}$ 線を選択的に取り出して測定されたXANES スペクトルが図7である。5456.3 eVにチューンしたスペクトルは5461.6 eVチューンのものよりプリエッジピークが低く、吸収端も1.6 eV低いことから試料中の三価成分を主に反映していることは明らかである。Izumiらはこの分光器を用いてエタノール導入、可視光照射、酸素導入過程のXAFS測定をそれぞれ行い、上記の反応機構を提案した。

6. おわりに

本解説ではゼオライト試料のXANESによる評価、特にプリエッジピークの解釈に重点をおいて解説した。最近の話題として蛍光X線の分光によるXANES測定を5項で紹介したが、エネルギー分解能が向上していることについて最後に補足説明をする。図8にFe²⁺O_h対称をもつFe₂SiO₄のFe K殻XANESを通常の蛍光法とFe $K_{\beta 1,3}$ 線を分光して測定したスペクトルを示す²⁹⁾。内殻準位の寿命による広がり(Fe Kの自然幅は1.25 eV³⁰⁾)はエネルギー分解能を低下させる原因となっている。蛍光X線を分光して検出するエネルギー幅を制限すると自然幅の広がりを除去可能であり、たとえば図8のように小さいプリエッジピークの定量的な評価をより高精度に行うことが可能となる。近年Fe-silicaliteの K_{β} 線を利用した高分解能XANES測定がHeijboerらに

より行われ、Fe 原子の配位環境および焼成、水蒸気処理に伴う骨格からの鉄イオンの脱離過程に関する結果が報告されている^{29,31)}。同試料はZecchinaらのグループにより精力的に検討されており^{32,33)}、Heijboerらによる解析結果は先行論文の結果を支持し、なおかつ精度の高いものであった。発光スペクトルの分光によるXAFS測定はエネルギー分解能向上による定量分析の精度向上に加え、Izumiらの報告²⁸⁾に代表されるように価数の選別測定が可能であり、今後の発展への期待は大きい。

ここで紹介したスペクトルの解釈はゼオライト材料に限定されるものではなく、すべての材料に共通するものである。近年はXANESの利用例は増加してきたが、EXAFS利用例と比較すると依然として少ない。EXAFSのカーブフィッティング解析から結合する原子の種類、結合距離、配位数を見積もることは可能であるが、求められた配位数の誤差は数学的に見積もられる値よりはるかに大きく、モデルを支持する他の情報は必須である。それに対しXANESではスペクトル形状が対称性／有効電荷に敏感であり、配位数および原子価の評価に対しては非常に有効な手段である。XANESスペクトルは基本的にEXAFSと同時に測定することが可能であり、スペクトルを比較するだけでも有益な情報を得る場合も多々あるので、利用されることを是非お勧めしたい。

文 献

- 1) F. de Groot, *Chem. Rev.*, **101**, 1779 (2001).
- 2) F. Farges, G. E. Brown, and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B*, **56**, 1809 (1997).
- 3) W. E. Jackson, F. Farges, M. Yeager, P. A. Mabrouk, S. Rossano, G. A. Waychunas, E. I. Solomon, and G. E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 4315 (2005).
- 4) F. Farges, G. E. Brown, P. E. Petit, and M. Munoz, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1665 (2001).
- 5) 山本 孝, X線分析の進歩, **38**, 45 (2007).
- 6) T. Yamamoto, *X-Ray Spectrom.*, **37**, 572 (2008).
- 7) 小杉信博, 放射光, **2**, 1 (1989).
- 8) 田中庸裕, 触媒, **35**, 41 (1994).
- 9) W. Grünert, N. W. Hayes, R. W. Joyner, E. S. Shpiro, M. R. H. Siddiqui, and G. N. Baeva, *J. Phys. Chem.*, **98**, 10832 (1994).
- 10) H. Yamashita, M. Matsuoka, K. Tsuji, Y. Shioya, M. Anpo, and M. Che, *J. Phys. Chem.*, **100**, 397 (1996).
- 11) C. Prestipino, G. Berlier, F. Xamena, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, G. T. Palomino, T. Yamamoto, and C. Lamberti, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 389 (2002).
- 12) Y. Kuroda and M. Iwamoto, *Topic. Catal.*, **28**, 111 (2004).
- 13) R. Kumashiro, Y. Kuroda, and M. Nagao, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 89 (1999).
- 14) G. T. Palomino, P. Fiescaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, and C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4064 (2000).
- 15) D. J. Liu and H. J. Robota, *Catal. Lett.*, **21**, 291 (1993).
- 16) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Konno, H. Hamano, H. Maeda, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10621 (1995).
- 17) C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, and M. Bellatreccia, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 344 (1997).
- 18) A. Lopez, M. H. Tuilier, H. Kessler, J. L. Guth, L. Delmotte, and J. M. Pota, "X-ray Absorption Fine Structure", Ellis Herwood, New York (1991).
- 19) A. Lopez, M. H. Tuilier, J. L. Guth, L. Delmotte, and J. M. Pota, *J. Solid State Chem.*, **102**, 480 (1993).
- 20) T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, and J. Perezpariente, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11806 (1993).
- 21) T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, and J. P. Pariente, *J. Catal.*, **156**, 65 (1995).
- 22) S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti, L. Marchese, A. Zecchina, F. Boscherini, F. Buffa, F. Genoni, G. Leofanti, G. Petrini, and G. Vlaic, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4125 (1994).
- 23) M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, and S. Lidin, *Nature*, **367**, 347 (1994).
- 24) R. J. Davis, Z. Liu, J. E. Tabora, and W. S. Wieland, *Catal. Lett.*, **34**, 101 (1995).
- 25) G. Sankar, R. G. Bell, J. M. Thomas, M. W. Anderson, P. A. Wright, and J. Rocha, *J. Phys. Chem.*, **100**, 449 (1996).
- 26) H. Yoshitake and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **15**, 1695 (2003).
- 27) Y. Izumi, F. Kiyotaki, N. Yagi, A. M. Vlaicu, A. Nisawa, S. Fukushima, H. Yoshitake, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14884 (2005).
- 28) Y. Izumi, K. Konishi, D. M. Obaid, T. Miyajima, and H. Yoshitake, *Anal. Chem.*, **79**, 6933 (2007).
- 29) W. M. Heijboer, P. Glatzel, K. R. Sawant, R. F. Lobo, U. Bergmann, R. A. Barrea, D. C. Koningsberger, B.

- M. Weckhuysen, and F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10002 (2004).
- 30) M. O. Krause and J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 329 (1979).
- 31) W. M. Heijboer, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, and F. M. F. de Groot, *Catal. Today*, **110**, 228 (2005).
- 32) S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, and G. Vlaic, *J. Catal.*, **158**, 486 (1996).
- 33) G. Berlier, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, P. Fisticaro, A. Zecchina, I. Rossetti, E. Selli, L. Forni, E. Giamello, and C. Lamberti, *J. Catal.*, **208**, 64 (2002).

XANES Characterization of 3d Transition Metals in Zeolitic Samples

Takashi Yamamoto

Department of Materials Science and Engineering,
Faculty of Engineering, Kyoto University

XANES characterization of 3d transition metal species in zeolites samples was reviewed from viewpoints of the pre-edge features. As the topic, changes in the coordination symmetry of Ti species in titanosilicates during hydration and dehydration, auto-reduction behavior of copper species in ZSM-5 by thermal treatment and re-oxidation by admission of NO, and V K_{α} or $K_{\beta 5}$ -selecting XAFS characterization of mesoporous V-TiO₂ under reaction condition of ethanol photo-oxidation were selected. The assignment of pre-edge peaks and dependence of the state of Cu 4p orbitals on symmetry and the valence were also surveyed. An intense preedge peak observed at K edge XANES spectra for tetrahedral species is due to electric dipole transition to p-character in the d-p hybridized orbitals.

Keywords: K-edge XANES, pre-edge peak, zeolite, 3d transition metals, coordination symmetry

「シリーズ そこが知りたい」の掲載にあたって

会誌編集委員会

ゼオライト学会では会員相互の情報交換を目的として、設立当初（以前はゼオライト研究会）より会誌「ゼオライト」（以前はゼオライトニュースレター）を編集・発行してきました。現在では学術・技術の「解説」、「論文」、「トピックス」、学会行事等の「お知らせ」、「レポート」、ジャンルを問わない「ゼオゼオ」で構成されています。これらの記事構成は、時代の変化とともに少しずつ変化して現在に至っています。編集委員会では現在の学会参加者の要望に応えるべく、一昨年（2007年）の第23回ゼオライト研究発表会において、「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。その結果、「標準的なゼオライトサンプルやその入手方法、具体的なイオン交換方法が知りたい」といったゼオライトの基本的な情報に関するご意見が幅広い層の参加者から寄せられました。これは、現在の学会員の構成が、「以前からゼオライトを専門的に扱う研究者」ばかりでなく、「新たな機能材料の一つとしてゼオライトに注目している研究者」の方が数多く参加されていることを反映しているためと思われます。そこで、この度、「シリーズ そこが知りたい」と題して、文献や教科書に記載されていないゼオライトの基本情報を紹介する新たな記事の企画をいたしました。ゼオライトに関する情報収集法、サンプル入手法、標準的な実験方法などを、専門の先生方に毎回テーマを絞って紹介していただく予定です。ゼオライトスペシャリストの先生方にも、学生やゼオライト初学者の方々への指導の面でお役に立てるものと期待しております。

【シリーズ そこが知りたい】

触媒調製の標準化プロジェクト
(ゼオライトのイオン交換) の紹介

片田直伸

鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻

モルデナイトとY型の2種類の参照触媒Na型ゼオライトを共通の原料とし、酸型へのイオン交換の標準化を目指し、多くの研究者が独自の方法・条件でイオン交換した試料を交換し、幅広いキャラクタリゼーションと触媒活性の評価を行った。

キーワード：イオン交換，参照触媒，脱Al，モルデナイト，Y型ゼオライト

1. 参照触媒制度とゼオライト

触媒学会では1979年以来、希望する会員に無償で固体触媒の参照試料を配布している。実体物を入手できることが会員の特典となっている学会は珍しいと思われる。参加企業には無償（諸経費をご負担願って）で試料を提供していただいている。使用者には参照触媒を使用した研究成果が出版された場合に書誌事項を報告していただく。部会ではこれを数年に1回データベースとして出版し、測定結果が蓄積され、データベースが売れる（報告者には無償配布）ので配布事業が存続できる。このような制度は他の国には例がなく、松本英之博士をはじめとする草創期の関係者の献身的な努力が感じられる²⁾。

参照触媒の初期の「目玉商品」の一つとして、日本モービルカタリスト社（現、エクソンモービルカタリスト社）提供のZSM-5（JRC-Z5シリーズ）が挙げられる。この試料の結晶性は高く、骨格外Alをほとんど有しない。この試料は長く「ZSM-5のお手本」として用いられてきた。自分で合成したサンプ

ルが、XRD（X線回折）、窒素吸着、NMR（核磁気共鳴）、アンモニアTPDでJRC-Z5シリーズと同等の値を出したら成功、といった調子である。また東ソー製のモルデナイト、触媒化成（現、日揮触媒化成）製のY型なども同様に用いられてきたことと思われる。このような「お手本」としての利用は、ゼオライト合成がポピュラーになるにつれ、使命を終えつつあるように感じる。

参照触媒部会では配布事業と平行して、標準化プロジェクトを組織してきた。初期には測定法の標準化が行われ、ゼオライトに関連するものとしては、ベンゼンフィルドポア（ベンゼンを細孔に充填させて行う）窒素吸着による外表面積の測定、アンモニア昇温脱離（TPD）による酸性質の測定などがあった。共通の試料が多くの研究機関に配布され、各自の流儀で得た測定結果を持ち寄り、法則を見出してきた。例えば、アンモニアTPDのピーク温度は研究者間で一致しないように見えるが、 W/F （試料量/キャリアガス流速）を3桁ほど変えると W/F 依存性が明瞭となる³⁾。単一の研究グループでは W/F を3桁変えるような実験は決して行われなから、共同研究による意外にして独特な成果と言える。

のちには触媒調製の標準化プロジェクトが $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁴⁾、 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁵⁾、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ⁶⁾、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁷⁾、酸型ゼオライト（ゼオライトのイオン

受理日：2009年1月24日

鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻

〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101

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

交換)^{8,9)}, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ¹⁰⁾に対して行われた。含浸法やイオン交換など、簡単だと信じられているが、実は研究者間の食い違いの原因となっている可能性のあるプロセスを対象とした。筆者は竹口竜弥先生と共同でゼオライトのイオン交換の世話人となった。本稿ではこのプロジェクトで得られた知見を紹介する。ただし学術的な成果は既に出版されており^{8,9)}, またやや内幕に触れた文章も書いたばかりなので¹¹⁾, 概略にとどめる。

2. モルデナイト

JRC-Z-M15 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 15$ のNaモルデナイト, 東ソー製)を原料に, NH_4 型へのイオン交換および焼成による酸型(H型)への変換過程を研究した。最初に参加者が自分の流儀で試料をつくり, これを交換してそれぞれ得意とするキャラクタリゼーションおよびテスト反応を行った。イオン交換を加圧下383 Kで行うと構造の破壊が起きたが, 353 K以下では構造破壊は起きなかった。一方, 室温でもイオン交換は容易に進んだ。 NH_4^+ 源 (NH_4NO_3 あるいは NH_4Cl), 溶液濃度, 乾燥条件などは大きな影響をもたらさなかった。

しかし驚くべきことに, 通常の方法, すなわち773 K以上で焼成し, 得られた酸型ゼオライトを室温で大気に触れさせると脱Alが観測され, 1/3近くのAlが骨格外にあることがわかった。673 K以下で焼成を行うと脱Alは起きなかった。これらのことは複数のキャラクタリゼーションで確かめられ, 多くの実験手法がよく一致した。図1に ^{27}Al NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示す。M1はメーカーからH型で供給されているJRC-Z-HM15, M7は673 K焼成で数%の NH_4^+ が残っているもの, M8は完全な酸型である。脱Alによって酸量は減り, クメン分解活性は低下した⁸⁾。

最も重要な因子は, NH_4^+ の残存量であった。数%の NH_4^+ を残しておくとは問題はないが, 最後の数%の NH_4^+ を除去すると著しい脱Alが起きた。またこの脱Alは焼成後に乾燥条件を保った場合には起きず, 酸型を大気に触れさせることで引き起こされた。プロトン濃度が高いと水蒸気との接触によって脱Alが起きると考えられる。以上を基に, 安全なイオン交換法を提案した⁹⁾。

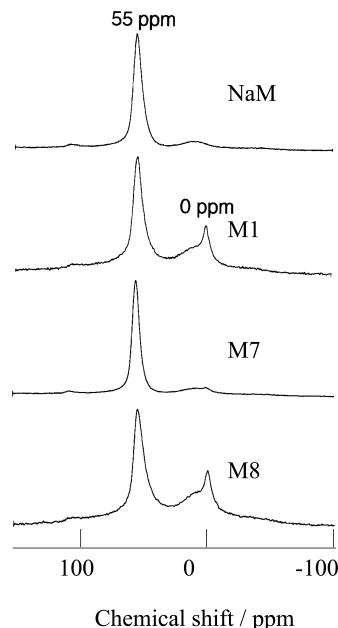


図1 焼成条件を変えた酸型モルデナイトの ^{27}Al NMR スペクトル

3. Y型ゼオライト

JRC-Z-Y5.3 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 5.3$ のY型, 触媒化成提供)を原料として, よく流通しているHY型と同等, すなわちJRC-Z-HY5.3と同じく90%程度のイオン交換率となることを目指し, イオン交換および焼成を行った。

Y型では, 90%のような高いイオン交換率を実現するためには, 途中で焼成を挟んで2回以上のイオン交換を繰り返すことが必要とされている。モルデナイトの場合とは一見逆で, 1回目の焼成を穏和な条件で行うほど, 再びイオン交換・焼成した後に結晶構造の破壊によってXRD (X線回折) 強度が低下した。XPS (X線光電子分光) によると, 外表面のAlがバルク濃度より低いほど構造破壊が進んでいた(図2)¹²⁾。骨格内Al濃度を高く保ったまま2回目のイオン交換・焼成を行ってしまうと, その後に大気中でプロトン濃度の高いゼオライトが水蒸気と触れることとなり, 脱Alが外表面から先に起き, Y型ではAl濃度が非常に高いので, 脱Alが結晶の破壊をもたらすものと考えられる。

1回目の焼成をラフに, 例えば工業的な条件で(大量の試料を箱形の炉で気体を流通させずに)行

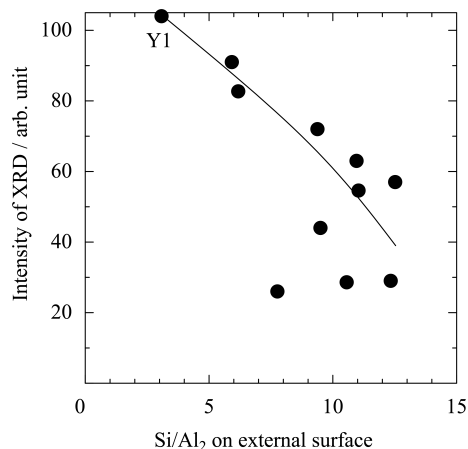


図2 1回目の焼成をさまざまな条件で行ったY型ゼオライトのXRD (X線回折) 強度

うと、その過程で外表面とバルクで均一な脱Alが起き、超安定化Y (USY) と同じ原理で結晶が安定化されることがわかった。図3の ^{27}Al NMRは、大スケールでの1回目の焼成時に脱Alが起きていることを示している。そこで小スケールでもアンモニアと水蒸気の混合気体を流通させて焼成したところ、同じような安定化が見られた。以上から、Y型ゼオライトでは大気中で結晶化度を高く保つためには、1回目の焼成であえて水蒸気とアンモニアによる脱Alを進行させることが必要と考えられる。

4. おわりに

この研究に限らず、参照触媒を用いた共同研究では参加した皆さんが高度な技術で真摯に結果を報告され、意図しない発見を数多く体験した。共同世話人の竹口竜弥先生 (現、北海道大学) をはじめとする皆さんに心から感謝する。

文 献

- 1) <http://www.shokubai.org/com/sansyo/>
- 2) 丹羽 幹, 触媒, **50**, 207 (2008).
- 3) M. Niwa, M. Iwamoto, and K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3735 (1986).
- 4) Y. Okamoto, Y. Arima, K. Nakai, S. Umeno, N. Katada, H. Yoshida, T. Tanaka, M. Yamada, Y. Akai, K. Segawa, A. Nishijima, H. Matsumoto, M. Niwa, and T. Uchijima, *Appl. Catal., A: Gen.*, **170**, 315 (1998);

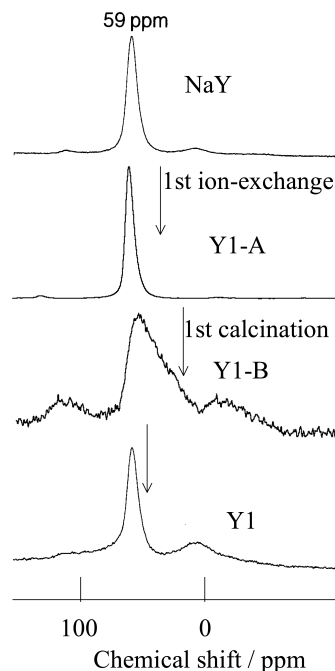


図3 1回目の焼成を大スケールで行ったときのY型ゼオライトの ^{27}Al NMRの変化

- Y. Okamoto, Y. Arima, M. Hagio, K. Nakai, S. Umeno, Y. Akai, K. Uchikawa, K. Inamura, T. Ushikubo, N. Katada, S. Hasegawa, H. Yoshida, T. Tanaka, T. Isoda, I. Mochida, K. Segawa, A. Nishijima, M. Yamada, H. Matsumoto, M. Niwa, and T. Uchijima, *Appl. Catal., A: Gen.*, **170**, 329 (1998); Y. Okamoto, S. Umeno, Y. Arima, K. Nakai, T. Takahashi, K. Uchikawa, K. Inamura, Y. Akai, O. Chiyoda, N. Katada, T. Shishido, H. Hattori, S. Hasegawa, H. Yoshida, K. Segawa, N. Koizumi, M. Yamada, A. Nishijima, T. Kabe, A. Ishihara, T. Isoda, I. Mochida, H. Matsumoto, M. Niwa, and T. Uchijima, *Appl. Catal., A: Gen.*, **170**, 343 (1998); Y. Okamoto, S. Umeno, Y. Shiraki, Y. Arima, K. Nakai, O. Chiyoda, H. Yoshida, K. Uchikawa, K. Inamura, Y. Akai, S. Hasegawa, T. Shishido, H. Hattori, N. Katada, K. Segawa, N. Koizumi, M. Yamada, I. Mochida, A. Ishihara, T. Kabe, A. Nishijima, H. Matsumoto, M. Niwa, and T. Uchijima, *Appl. Catal., A: Gen.*, **170**, 359 (1998).
- 5) T. Nanba, A. Uemura, A. Ueno, M. Haneda, H. Hamada, N. Kakuta, H. Miura, H. Ohfune, and Y. Udagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2331 (1998).
- 6) A. Satsuma, S. Takenaka, T. Tanaka, S. Nojima, Y. Kera, and H. Miyata, *Chem. Lett.*, 1115 (1996); A.

- Satsuma, S. Takenaka, T. Tanaka, S. Nojima, Y. Kera, and H. Miyata, *Appl. Catal., A: Gen.*, **232**, 93 (2002).
- 7) H. Matsuhashi, S. Nishiyama, H. Miura, K. Eguchi, K. Hasegawa, Y. Iizuka, A. Igarashi, N. Katada, J. Kobayashi, T. Kobota, T. Mori, K. Nakai, N. Okazaki, M. Sugioka, T. Umeki, Y. Yazawa, and D. Lu, *Appl. Catal., A: Gen.*, **272**, 329 (2004).
- 8) N. Katada, T. Takeguchi, T. Suzuki, T. Fukushima, K. Inagaki, S. Tokunaga, H. Shimada, K. Sato, Y. Oumi, T. Sano, K. Segawa, K. Nakai, H. Shoji, P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Masuda, K. Domen, E. Yoda, J. N. Kondo, T. Okuhara, Y. Kageyama, M. Niwa, M. Ogura, M. Matsukata, E. Kikuchi, N. Okazaki, M. Takahashi, A. Tada, S. Tawada, Y. Kubota, Y. Sugi, Y. Higashio, M. Kamada, Y. Kioka, K. Yamamoto, T. Shouji, Y. Arima, Y. Okamoto, and H. Matsumoto, *Appl. Catal., A: Gen.*, **283**, 63 (2005).
- 9) N. Katada, T. Takeguchi, T. Suzuki, T. Fukushima, K. Inagaki, S. Tokunaga, H. Shimada, K. Sato, Y. Oumi, T. Sano, K. Segawa, K. Nakai, H. Shoji, P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Masuda, K. Domen, E. Yoda, J. N. Kondo, T. Okuhara, T. Kanai, M. Niwa, M. Ogura, M. Matsukata, E. Kikuchi, N. Okazaki, M. Takahashi, A. Tada, S. Tawada, Y. Kubota, Y. Sugi, Y. Higashio, M. Kamada, Y. Kioka, K. Yamamoto, T. Shouji, S. Satokawa, Y. Arima, Y. Okamoto, and H. Matsumoto, *Appl. Catal., A: Gen.*, **283**, 75 (2005).
- 10) 松橋博美, 片田直伸, 触媒, **48**, 464 (2006).
- 11) 片田直伸, ペトロテック, 印刷中.
- 12) K. Sato, Y. Nishimura, K. Honna, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *J. Catal.*, **200**, 288 (2001).

Introduction of Standardization Project of Catalyst Preparation (Ion Exchange of Zeolite)

Naonobu Katada

Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori University

A group study on standardization of the ion exchange method of mordenite and Y type zeolite is reviewed. Many researchers ion-exchanged to prepare H-form samples from Na-form, and they were characterized by various -really various- methods.

Keywords: Ion exchange, Reference catalyst, Dealumination, Mordenite, Y type zeolite

平成20・21年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成20・21年度新旧合同理事会が平成20年11月25日（火）に、総会が平成20年11月26日（水）にタワーホール船堀（東京 江戸川区）にて開催された。

平成20・21年度新旧合同理事会

平成20年度理事および平成21年度理事候補者による合同理事会が開催され、以下の議案が審議された。

1. 平成20年度事業報告

中田企画理事より別掲の事業について報告があり、承認された。

2. 平成20年度会計報告

前田財務理事より別掲の本会の決算について報告があり、承認された。丹羽監事より決算内容の確認の報告がされた。

・平成19年度事業である「学会出版物の電子化作業経費」を除いた単年度としては75.3万円の赤字であった。

3. 平成20年度編集委員会報告

佐野編集委員長よりゼオライトニュースレターの出版状況等の報告があった。

・編集発行経費は、解説執筆謝礼の別刷り印刷および記事のカラー印刷が減ったため、前年度比48.4万円の減となった。

4. 平成21年度役員改選

役員推薦委員会の報告に基づき、別掲の平成21年度役員候補者および各担当予定を承認し、総会に諮ることとした。

5. 平成21年度事業計画

中田企画理事から別掲の事業計画案についての提案・説明があり、承認された。

6. 平成21年度予算

前田財務理事から予算案についての説明があり、承認された。

・単年度としては赤字予算である。

平成21年度総会

平成20年度事業報告

1. 第23回ゼオライト研究発表会

第23回実行委員会（実行委員長：中田真一（秋田大学））

開催日：平成19年11月7日（水）～8日（木）

場所：秋田キャッスルホテル（秋田市）

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

特別講演：（11月7日）

「固体NMRによる多孔質材料のナノ空間における分子の運動の解析」林 繁信（産総研）

「ゼオライト細孔内クラスターの合成、構造、触媒特性」岡本康昭教授（島根大学）

発表件数：97件

参加者：（研究発表会）225名（正会員139名、学生62名、非会員16名、展示8名）／（懇親会）141名

その他：天然ゼオライト・珪藻土産地及び加工工場視察（11月9日、参加者30名）

2. 2008ゼオライトフォーラム

世話人：山下弘巳（大阪大学）

開催日：平成20年8月8日（金）

会場：大阪大学吹田キャンパス銀杏会館

共催：大阪大学マテリアル生産科学専攻理化学研究会

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

テーマ：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

プログラム：

「細孔空間を利用する光機能材料の開発」森 浩亮

- (大阪大学)
「光触媒による選択的物質変換法の開発と機能発現」白石康浩(大阪大学)
「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」犬丸 啓(広島大学)
「“穴”を利用した貴金属フリー自動車触媒への挑戦」小倉 賢(東京大学)
「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」薩摩 篤(名古屋大学)
- 参加者：121名
その他：懇親会，山下研究室見学会
3. 第16回ゼオライト夏の学校
世話人：大川政志(沼津高専)，菊池 聡(三菱化学)
開催日：平成20年9月4日(木)～6日(土)
場所：国立中央青少年交流の家(静岡県御殿場市)
協賛：なし
プログラム：
【ゼオライト・多孔体の基礎】
「単分散球状メソポーラスシリカの合成と応用」矢野一久(豊田中研)
「固体酸性質の測定」片田直伸(鳥取大学)
「固体NMRによる多孔質材料のキャラクタリゼーション」林 繁信(産総研)
【最近のトピックス】
「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」河村雄行(東工大)
「ゼオライトおよび無機多孔体材料による吸着式エネルギーシステムへの応用」鈴木正哉(産総研)
- 参加者：38名(学生22名，一般：6名，講師5名，世話人5名)

平成20年度ゼオライト学会決算

| 収 入 (単位 円) | 実績 | 予算 | 差引 |
|--------------|-----------|-----------|----------|
| 法人会員会費 | 4,000,000 | 3,900,000 | 100,000 |
| 個人会員費 | 1,305,000 | 1,540,000 | △235,000 |
| 学生会員会費 | 14,000 | 30,000 | △16,000 |
| 研究発表会収入 | 0 | 0 | 0 |
| ゼオライトフォーラム収入 | 54,110 | 0 | 54,110 |

| | | | |
|--------|-----------|-----------|----------|
| 夏の学校収入 | 131,884 | 0 | 131,884 |
| 預金利息 | 3,274 | 100 | 3,174 |
| 書籍頒布 | 75,000 | 125,000 | △50,000 |
| 雑収入 | 36,716 | 150,000 | △113,284 |
| 前年度繰越金 | 3,439,619 | 3,439,619 | 0 |
| 合 計 | 9,059,603 | 9,184,719 | △125,116 |

| 支 出 (単位 円) | 実績 | 予算 | 差引 |
|----------------|-----------|-----------|------------|
| 会誌編集発行,委員会経費 | 2,993,283 | 3,205,000 | △211,717 |
| 総会開催費 | 50,000 | 0 | 50,000 |
| 研究発表会経費 | 400,000 | 400,000 | 0 |
| ゼオライトフォーラム経費 | 200,000 | 200,000 | 0 |
| 夏の学校経費 | 250,000 | 250,000 | 0 |
| 学会出版物の電子化作業経費 | 1,498,702 | 1,500,000 | △1,298 |
| 学会出版物の電子化作業保守費 | 188,871 | 230,000 | △41,129 |
| 事務局経費 | 1,655,493 | 1,473,000 | 182,493 |
| 交通通信費 | 170,864 | 200,000 | △29,136 |
| 理事会経費 | 106,000 | 100,000 | 6,000 |
| 企画委員会経費 | 186,160 | 250,000 | △63,840 |
| 広報委員会経費 | 0 | 100,000 | △100,000 |
| 国際交流基金 | 0 | 0 | 0 |
| 消耗品費 | 69,848 | 90,000 | △20,152 |
| 備品費 | 0 | 0 | 0 |
| 振込手数料 | 8,661 | 5,000 | 3,661 |
| 書籍購入費 | 94,162 | 80,000 | 14,162 |
| 予備費 | 0 | 1,101,719 | △1,101,719 |
| 合 計 | 7,872,044 | 9,184,719 | △1,312,675 |

次年度繰越金 1,187,559

差引は予算から実績を引いたもの。

平成20年度国際交流基金決算

| 収 入 (単位 円) | 実績 | 予算 | 差引 |
|------------|------------|------------|--------|
| 前年度繰越金 | 16,361,689 | 16,361,689 | 0 |
| ZMPC事務局から | 0 | 0 | 0 |
| 預金利息等 | 34,523 | 1,000 | 33,523 |
| 合 計 | 16,396,212 | 16,362,689 | 33,523 |

| 支 出 (単位 円) | 実績 | 予算 | 差引 |
|--------------|------------|------------|------------|
| 雑費 | 0 | 3,000 | △3,000 |
| ZMPC2009事務局へ | 0 | 1,000,000 | △1,000,000 |
| 次年度繰越金 | 16,396,212 | 15,359,689 | 1,036,523 |
| 合 計 | 16,396,212 | 16,362,689 | 33,523 |

次年度繰越金 16,396,212

会員数

| | |
|-----------|------|
| 法人会員 | 37社 |
| 個人会員 (国内) | 273名 |
| 個人会員 (国外) | 18名 |
| 学生会員 | 14名 |
| 名誉会員 | 1名 |

(2008年9月30日現在)

今年度は法人会員、個人会員、名誉会員は減少した。
個人会員の乾 智行様、奥原敏夫様、慶伊富長様が
ご逝去された。

退会者内訳

| | | | |
|--------|----|---------|----|
| 一身上の都合 | 1名 | 退職 | 1名 |
| 定年 | 5名 | 研究テーマ変更 | 3名 |
| 卒業 | 0名 | 記載なし | 7名 |
| 宛先不明 | 1名 | | |

平成21年度役員

(敬称略)

| | |
|-----|---------------------|
| 会 長 | 黒田 一幸 (早稲田大) * |
| 副会長 | 岡崎 肇 (新日石) |
| | 佐野 庸治 (広島大) * |
| 理 事 | 佐野 庸治 (広島大)「編集委員長」 |
| | 増田 隆夫 (北大)「企画委員長」 |
| | 山崎 康夫 (日本化学)「財務委員長」 |
| | 稲垣 伸二 (豊田中研)「広報委員長」 |
| | 窪田 好浩 (横浜国大)「庶務理事」 |
| | 西 宏二 (防衛大)「編集」 |
| | 武脇 隆彦 (三菱化学)「庶務」 |
| | 福永 哲也 (出光興産)「広報」 |
| | 前田 和之 (東農工大)「財務」 |
| | 西山 憲和 (阪大)「広報」 |
| | 北村 勝 (住友化学)「庶務」 |

| |
|--------------------|
| 中野 雅雄 (東ソー)「企画」* |
| 木村 辰雄 (産総研)「企画」 |
| 近江 靖則 (広島大)「広報」 |
| 中田 真一 (秋田大)「企画」 |
| 畑中 重人 (新日本石油)「財務」 |
| 三島 雄二 (ズードケミー)「企画」 |
| 山下 弘巳 (阪大)「企画」* |
| 野村 淳子 (東工大)「財務」* |
| 監 事 猪俣 誠 (日揮) |
| 辰巳 敬 (東工大) |

*印 新任

平成21年度事業計画

1. 第24回ゼオライト研究発表会

第24回実行委員会 (実行委員長 窪田好浩 (横浜
国立大))

開催日：平成20年11月26日(水)～27日(木)

場所：タワーホール船堀 (東京 江戸川区)

共催等：化学工学会、触媒学会、石油学会、日本
イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学
会、日本セラミックス協会、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

特別講演 (11月26日)

「ゼオライトの形状選択性－多環芳香族炭化水素
のアルキル化を例として－」 杉 義弘教授 (岐
阜大学)

「分子プログラミングによるソフトナノマテリア
ルの設計と機能」 相田卓三教授 (東京大学)

懇親会 (ゼオライト学会創設25周年記念懇親会)
(11月26日)

2. 2009ゼオライトフォーラム

開催日：平成21年6月頃を予定

3. 第17回ゼオライト夏の学校

開催日：平成21年9月上旬を予定

平成21年度予算

| | |
|------------|-----------|
| 収 入 (単位 円) | |
| 法人会員会費 | 3,800,000 |
| 個人会員会費 | 1,455,000 |
| 学生会員会費 | 28,000 |
| 預金利息 | 100 |
| 書籍頒布 | 35,000 |
| 雑収入 | 40,000 |
| 前年度繰越金 | 1,187,559 |
| 合 計 | 6,545,659 |

| | |
|----------------|-----------|
| 支 出 (単位 円) | |
| 会誌編集発行, 委員会経費 | 3,050,000 |
| 総会開催費 | 0 |
| 研究発表会経費 | 400,000 |
| ゼオライトフォーラム経費 | 200,000 |
| 夏の学校経費 | 250,000 |
| 学会出版物の電子化作業保守費 | 230,000 |
| 事務局経費 | 1,638,000 |
| 交通通信費 | 200,000 |
| 理事会経費 | 100,000 |
| 企画委員会経費 | 250,000 |
| 広報委員会経費 | 100,000 |
| 国際交流基金 | 0 |
| 消耗品費 | 80,000 |
| 備品費 | 0 |
| 振込手数料 | 5,000 |
| 書籍購入費 | 0 |
| 予備費 | 42,659 |
| 合 計 | 6,545,659 |

単年度収支 $\Delta 1,144,900$

平成21年度国際交流基金予算

| | |
|---------------|------------|
| 収 入 (単位 円) | |
| 前年度繰越金 | 16,396,212 |
| 預金利息等 | 1,000 |
| 合 計 | 16,397,212 |
| 支 出 (単位 円) | |
| 雑費 | 3,000 |
| ZMPC2009 事務局へ | 2,000,000 |
| 次年度繰越金 | 14,394,212 |
| 合 計 | 16,397,212 |

第25回ゼオライト研究発表会

第25回実行委員会（実行委員長 浅岡佐知夫（北九州市立大学））

開催日：平成21年11月19日（木）～20日（金）

場所：西日本総合展示場新館展示場，リーガロイヤルホテル小倉（北九州市）

《 レポート 》

第24回ゼオライト研究発表会報告

防衛大学校理工学研究科前期課程 清野慎太郎

平成20年11月26日（水）～27日（木）に東京都江戸川区のタワーホール船堀にて実施された第24回ゼオライト研究発表会に参加した。今学会は私にとって初めての研究発表の場であり、特に思い入れの強い学会となった。このような機会を与えてくださったゼオライト学会の運営者の方々に感謝の意を表し、その報告をさせていただきます。

当日は少々肌寒く、冬の訪れを感じさせる気候でしたが、会場内はそんな寒さとは対照的に多くの研究者の熱気を感じることができました。研究発表会には232名（会員147名、非会員5名、学生76名、招待4名）が参加し、研究発表は84件（総合講演7件、一般講演77件）であり、三つの会場に分けて行われました。いくつかの発表を聴講させていただきましたが、傾向としてはゼオライト合成の発表が比較的多かったと見受けられました。また、どの会場においても活発な議論が行われており、私としてはゼオライト研究の最前線を肌で感じることができ、研究意欲を掻き立てられるものでした。また、C会場の発表を聞くことが多かったのですが、ほかの会場と階が異なるにもかかわらず、一時は立ち見の聴

衆が出るほどの盛況ぶりでした。ゼオライトという研究領域がいかに注目されているかを目の当たりにできました。

特別講演は、岐阜大学の杉義弘先生と東京大学の相田卓三先生により行われました。杉先生の御講演では、「ゼオライトの形状選択性－多環芳香族炭化水素のアルキル化を例として－」と題し、先生の生涯をかけたともいべき長年の研究成果を紹介していただきました。私のような一学生ですら知っており、教科書にも出てくるような有名な話題を研究していたということで、非常に感慨深いものがありました。学術的な内容はもちろんのこと、今後の研究生活を送る上でも参考になる示唆に富んだ講演でした。引き続いて相田先生により、「分子プログラミングによるソフトナノマテリアルの設計と機能」という題名で講演していただきました。いくつかの機能性ナノ構造体の例を紹介していただきましたが、相田先生の幅広い知識、鋭い着眼点や革新的なアイデアにただ圧倒させられるばかりでした。精巧な合成化学技術を駆使し、有用なポテンシャルを備えた新材料を研究する姿は、若手研究者の目標として



杉先生の特別講演



相田先生の特別講演



懇親会での小野先生



懇親会での八嶋先生

印象深く残りました。

今回の懇親会は「ゼオライト学会創立25周年記念懇親会」ということもあり、黒田一幸会長、窪田好浩実行委員長とともに、平成8・9年度会長の小野嘉夫先生、平成10・11年度会長の八嶋建明先生にゼオライト学会設立にまつわるお話をいただきました。宴は西村陽一先生の乾杯の音頭で始まり、25周

年の記念にふさわしく盛大に行われました。次の第25回研究発表会は、北九州市立大学の浅岡佐知夫先生を実行委員長として、北九州市での開催が予定されており、今から大変楽しみです。最後に、本研究発表会の参加者および運営に携わった実行委員会の皆様に深く感謝いたします。

お知らせ

第25回ゼオライト研究発表会

主 催：ゼオライト学会
 会 期：2009年11月19日（木）～20日（金）
 会 場：西日本総合展示場新館展示場，リーガロイヤルホテル小倉（北九州市）
 実行委員長：浅岡佐知夫（北九州市立大学）
 詳細は次号でお知らせいたします。

日本膜学会第31年会

主 催：日本膜学会
 協 賛：ゼオライト学会ほか
 会 期：2009年5月21日（木）～22日（金）
 会 場：東京理科大学 森戸記念館（〒162-0825 東京都新宿区神楽坂4-2-2）

プログラム：

人工膜特別講演：伊藤泰男（元東大原子力研究総合センター）「ボジトロニウム寿命と強度で見る空孔の実体について」

生体膜特別講演：吉田賢右（東京工大）「生体膜のATP合成機構」

人工膜関連シンポジウム『先端の機能膜研究の展望』吉川正和（京都工芸繊維大学）／清住嘉道（産業技術総合研究所・東北センター）／上宮成之（岐阜大学）／高羽洋充（東北大学）

生体膜関連『脂質低下療法時代の生体膜研究』平瀬徹明（佐賀大学医学部循環器内科）／吉田雅幸（東京医科歯科大学生命倫理研究センター）／相崎英樹（厚生労働省国立感染症研究所ウイルス第二部主任研究官）／小松弥郷（京都市立病院内分泌内科部長）／道川 誠（国立長寿医療センター研究所アルツハイマー病研究部）

参加費（講演要旨代を含む）：

事前登録 一般会員 8,000円，学生 3,000円，非会員 11,000円／当日登録 一般会員 9,000円，

学生 3,000円，非会員 12,000円／法人登録費 30,000円（事前登録割引はありません。5名まで入場可能です。）非会員の方は，年会費 3,000円（一般，学生とも）を支払いいただき，入会されることをお勧めいたします。

懇親会：2009年5月21日（木）会費5,000円

事前参加登録：所定の振替用紙を利用ください。事前参加登録締切は2009年4月24日（金）です。それ以降は当日登録の参加登録費を申し受けます。事前に参加登録をされた方には，要旨集を年会前に送付いたします。振替用紙をお持ちでない場合は事務局までご申請下さい。

問い合わせ先：

日本膜学会事務局第31年会係 〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702，担当・木下
 TEL.& FAX. 03-3815-2818
 E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp
<http://wwwsoc.nii.ac.jp/membrane/>

第20回キャタリシススクール

主 催：触媒学会
 協 賛：ゼオライト学会ほか
 会 期：2009年6月15日（月）～19日（金）
 会 場：東京大学 駒場IIキャンパス

プログラム：

6月15日（月）触媒反応とは何か（早大）松方正彦／吸着と反応速度（筑波大）富重圭一／触媒反応工学（宇都宮大）伊藤直次／触媒調製I（千葉大）佐藤智司

6月16日（火）触媒調製II（横国大）窪田好浩／キャタリゼーションI 担持金属触媒（産総研）白井誠之／キャタリゼーションII 酸・塩基触媒（東工大）小松隆之／触媒劣化（早大）室井高城

6月17日（水）キャタリゼーション実習（共催分析機器メーカーにおける実習）

6月18日（木）触媒研究室一日体験（大学の研究室における実習）

6月19日（金）工業触媒I 不均一系触媒（コスモ

石油) 藤川貴志/燃料電池(出光興産) 松本寛人/工業触媒II 均一系触媒(三菱化学) 高橋和成/環境触媒(名大) 薩摩篤

参加申込締切: 5月8日(金) 定員(50名) になり次第締切

参加費: 主催・協賛学会員 80,000円, 一般 100,000円

申込方法: 触媒学会HP (<http://www.shokubai.org>) より申込書をダウンロードし, 下記へFAXにてお送り下さい。

問合せ・申込先: 〒153-8505 目黒区駒場4-6-1, 東京大学 生産技術研究所 物質・環境系部門, 小倉賢

TEL. 03-5452-6321, FAX. 03-5452-6322

E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

第53回粘土科学討論会

主 催: 日本粘土学会

共 催: ゼオライト学会ほか

会 期: 2009年9月10日(木)~11日(金)

会 場: 岩手大学 学生センター棟および人文社会科学部5号館(〒020-8550 岩手県盛岡市上田三丁目18-8)

講 演: 【一般講演】口頭発表, ポスター発表, 提案型セッション/特別講演・齋藤徳美(岩手大学副学長) 予定/シンポジウム

一般講演の申込方法:

討論会への参加申込みならびに講演要旨の提出をWebから同時に行います。ただし, Webからの申込みを利用できない場合, 参加申込書に必要事項を記入し, 講演概要・講演要旨と併せて下記申込先へご送付願います。なお, 講演1件ごとに申込書, 講演概要, 講演要旨をお送りください。講演概要はプログラム編成に利用しますが, 併せて日本粘土学会ホームページに討論会プログラムとともに公表しますことをご了承ください。なお, 発表者の内1名は本学会会員であることが必要です。

日本粘土学会HP アドレス:

<http://www.soc.nii.ac.jp/cssj2/index.html>

申込期間: (Web) 2009年6月23日(火) 14:00~7月7日(火) 14:00 (Web申込後に確認の返信をしますので, 返信が届かない場合はご連絡ください。) / (郵送) 2009年6月23日(火)~7月3日(金) 必着

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

講演要旨集代: 3,000円

懇親会: 9月10日(木) 18:30~ ホテルルイズ(〒020-0034 岩手県盛岡市盛岡駅通7-15)

会費: 一般 6,000円, 学生 3,000円

懇親会参加申込書を参照の上メール, FAXまたは官製はがきにて, 下記申込先にご送付願います。

問合せ, 討論会・懇親会申込先, 講演要旨送付先:

〒020-8551 岩手県盛岡市上田四丁目3-5, 岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻

第53回粘土科学討論会実行委員会 成田榮一・平原英俊・會澤純雄

TEL. & FAX. 019-621-6331 または 019-621-6333

E-mail: aisawa@iwate-u.ac.jp

第12回日韓触媒シンポジウム The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis

主 催: 触媒学会

共 催: ゼオライト学会ほか

会 期: 2009年10月14日(水)~16日(金)

会 場: 秋田キャッスルホテル(秋田市中通1-3-5)

発表申込締切: 2009年3月31日(火)

発表申込方法: シンポジウムHP (<http://ac3.as.akita-u.ac.jp/jksc12/>) でお知らせ致します。

参加登録費: 会員(共催学協会員を含む) 事前登録 20,000円(当日登録 25,000円), 学生 8,000円(当日登録 10,000円)

問合せ先: 〒010-8502 秋田市手形学園町1-1, 秋田大学 工学資源学部 環境応用化学科, 加藤純雄

TEL. 018-889-2445, FAX. 018-837-0404

E-mail: jksc12@ac3.as.akita-u.ac.jp

ゼオライト学会会則

(1984年1月11日制定, 2007年11月7日改訂)

(名称)

第1条 本会は、ゼオライト学会（英文名：Japan Association of Zeolite, 略称JAZ）という。

(目的)

第2条 本会は、天然および合成ゼオライト（ゼオライト類似の結晶性鉱物、モレキュラーシーブ等を含む）に関する基礎研究および利用技術の一層の発展を図るため、その研究開発に携わるものが一堂に集まり、情報や意見の交換を通じて相互に交流する機会を作ることを目的とする。

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

- (1) 研究発表会、講演会、国際シンポジウム、見学会等の開催
- (2) 会誌の発行
- (3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

第4条 本会に、役員として会長、副会長2名、理事若干名および監事2名を置く。

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

第5条 総会は少なくとも年1回これを開催し、事業報告、決算、事業計画、予算、会則の変更等重要事項を決定するとともに、役員の選任を行う。

(役員の選任および職務)

第6条 役員は、理事会が委嘱した推薦委員会の推薦に基づき、総会において選任するものとする。

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。

3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。

4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営（企画、庶務、財務、編集、広報など）を分掌する。

5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

第7条 本会に理事会を置く。理事会は、会長、副会長および理事をもって構成する。

2. 会長は、必要と認めた場合、理事会を開催することができる。
3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。
3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、会誌の編集および刊行を担当する。
3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第10条 本会に広報委員会を置く。

2. 広報委員会は、会誌・研究発表会講演予稿集など学会の各種資料のアーカイブ化、およびホームページの維持管理を担当する。
3. 広報委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第11条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

名誉会員は、ゼオライトの基礎研究、利用技術または本会の発展に特に功績があり、理事会において承認されたものとする。

(会計)

第12条 本会の経費は、会員が提出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 5,000円

(学生) 年額 2,000円

2. 法人会員 年額 1口 100,000円

2. 本会の事業年度は、毎年10月1日に始まり、9月30日に終わる。

(事務局)

第13条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601, 有限会社 オフィス・ソフィエル

Tel:03-5821-7120, Fax:03-5821-7439

E-mail: sec@zeo-japan.com

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年 1月20日

改訂 平成 2年 1月18日

改訂 平成 9年 1月24日

改訂 平成10年 4月 1日

改訂 平成17年 1月19日

改訂 平成17年11月21日

改訂 平成18年12月 5日

改訂 平成19年11月 7日

「ゼオライト」投稿規定および原稿執筆要項

投稿論文

1. ゼオライト，メソ多孔体およびこれに関連する研究分野で，原著論文に限る。
2. 原則，和文とする。

投稿

1. 投稿資格
投稿者は原則，本学会個人会員および法人会員の企業に属する者に限る。共著の場合には執筆者に本学会会員が含まれていけばよい。
2. 投稿方法および投稿先
原稿は原則，電子投稿（PDFファイルが望ましい）とする。投稿先は，ゼオライト誌編集委員長宛とし，sec@zeo-japan.comへ送付する。また，郵送の場合は，「投稿論文在中」と朱書きし，下記の住所へ送付する。
〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7
宮沢ビル601 オフィスソフィエル内
ゼオライト学会事務局 気付
ゼオライト誌編集委員長 宛

著作権

本誌に掲載された論文の著作権はゼオライト学会に帰属する。

執筆要領

1. 原稿は，A4版に横書とする。
2. 本文の行間はダブルスペースとし，12ポイントのフォントサイズを用いる。フッターには（ページ数／全ページ数）を入れる。
3. 原稿は以下の順に記載する。
 - (1) 論文題目
 - (2) 著者氏名
 - (3) 所属
 - (4) 投稿責任者の氏名および連絡先（e-mailが望ましい）
 - (5) 和文要約
 - (6) キーワード（五つまで）
 - (7) 本文（緒言，実験，結果および考察，結論等）

(8) 引用文献

(9) 表

(10) 図キャプション

(11) 図

(12) 英文要約

4. 引用文献は，引用順に本文末尾にまとめて，下記の例にしたがって記す。雑誌略名は既刊を参照する。本文中引用の文献が複数の場合は，引用箇所右肩に8), 2,3), 4-6), 5,8,12) のように記す。

1) 雑誌

（洋雑誌）M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).

（和雑誌）板橋慶治，笠原泉司，高石哲男，日本化学会誌，318 (1989).

2) 図書

（洋図書）R. M. Barrer, *The Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London (1982).

（和図書）小野嘉夫，八嶋建明編，ゼオライトの科学と工学，p.143，講談社（2000）.

3) 特許

（外国特許）R. M. Milton, Union Carbide Corporation, US Patent, 2882243 (1959).

（日本特許）***，特開平 18-***** (2006).

5. 図ないし表は，1ページに一つとする。

6. 英文要約には，論文題目，著者氏名，所属，要約（200 words程度），キーワードを英文で記載する。

その他

1. 掲載が決定した場合，別途事務局に電子ファイルを提出する。
2. 本誌に掲載された論文については，PDFファイルを著者に贈呈する。
3. 出版に関わる費用のうち，カラーページ分は著者負担とする。

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成21年2月現在, 五十音順)

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

表紙裏写真の説明

(上) 中空*BEA 型ゼオライト粒子の走査電子顕微鏡像

(下) 中空ゼオライト粒子の断面の反射電子顕微鏡像

(写真提供: 岡本昌樹 (東京工業大学大学院理工学研究科))

フッ化水素を用いることにより、欠陥の少ないアルミニウム含有*BEA 型ゼオライトを合成し、それをコアとしてアルミニウムフリーの合成ゲルを用いて結晶成長させた。その後、脱アルミニウムによりコアの部分に欠陥を生じさせ、コアを選択的に分解することにより、中空*BEA 型ゼオライトを合成した。

編集後記

縁あって昨年夏から本紙編集委員に加えていただきました。現在ゼオライト製造メーカーに所属していながらゼオライトに関して未だアマチュアの域を出ておりませんが、プロの皆様とは少し違った観点から微力ながら編集や学会活動のお手伝いが出来ればと考えています。

昨年11月のゼオライト研究発表会では、多様かつ興味深い発表が数多く行われ、本会のポテンシャルを再認識することが出来ました。初日の懇親会でご指摘があったように、企業の発表件数の増加が今後の課題の一つであると考えます。

世間は未曾有の、逃げ場の無い世界同時不況に入り込み先の見えない状況ですが、こんな時こそ地道な技術開発とブレークスルーが期待されていると思います。合成ゼオライトが出来て60年、その間の発展は目覚ましいものがありましたが、今も省エネ省資源をはじめグリーン社会に貢献する無限の可能性を秘めた発展途上の素材であると思います。明るく希望を失わず、ピンチをチャンスに変えるメンタリティーを持ち続けたいと思います。

本号から、新企画の「シリーズ そこが知りたい」がスタートします。本企画がゼオライトのプロと初学者、大学と企業間の橋渡しの一助になることを期待しています。

(S. S.)

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.26, No.1 平成21年3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