

# Vol.26

## No.4

### 2009

---

#### 目 次

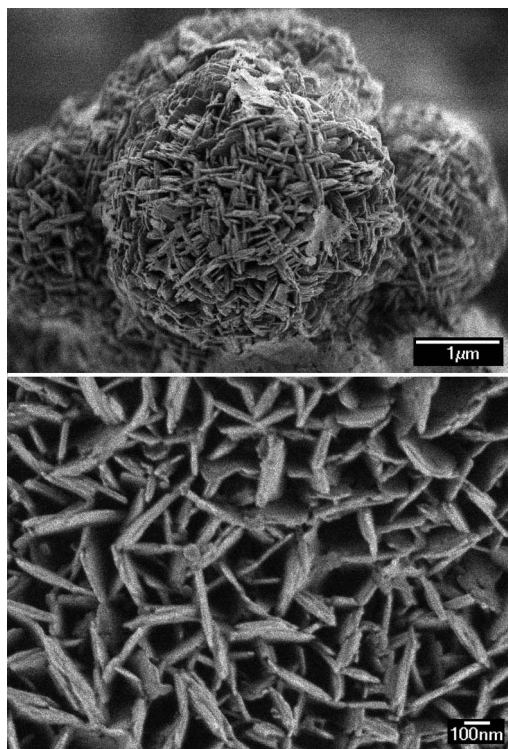
---

解 説	可視光応答型金属錯体内包ゼオライトの 創製と選択光酸化 ..... 森 浩亮, 山下弘巳 ...	131
解 説	銅イオン交換ゼオライトによる室温での 窒素, 水素の特異吸着現象 ..... 黒田 泰重 ...	138
ゼオゼオ	スウェーデンの規則性多孔材料 研究事情 ..... 阪本 康弘 ...	147

---

レポート (150) お知らせ (164) 法人会員名簿  
(167)

---



MFI ゼオライトナノシートの低加速電圧HRSEM 像  
(写真提供：大阪府立大学・阪本康弘, Minkee Choi, Ryong Ryoo・KAIST,  
ストックホルム大学・寺崎治)

写真説明はp.167

## 《 解 説 》

## 可視光応答型金属錯体内包ゼオライトの創製と選択光酸化

森 浩亮, 山下弘巳

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

ゼオライトは規定されたマイクロ分子環境場を提供し、光を透過する透明な分子反応容器（ホスト）としての役割を發揮する。本稿では、ナノ構造中に機能ユニットとして可視光応答性金属錯体を固定化することで、幾何学的に設計された空間を有効に利用して、特異な光触媒活性機能を付与した例を解説する。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy: 2,2'-bipyridine) 錯体を Y 型ゼオライト細孔内に内包した光触媒が、可視光照射下 ( $> 430 \text{ nm}$ ), 酸素を用いたスチレンの酸化反応に活性を示し、ベンズアルデヒド、スチレンオキシドを与えることを見出した。また、ゼオライト中のイオン交換アルカリ金属カチオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) が、Fe 錯体の局所構造や光触媒活性に与える影響についても検討した。アルカリ金属カチオンのイオン半径の増大に伴い、光触媒活性、ベンズアルデヒド生成の選択性が向上するが、これは Fe 電子密度の減少に一致する。一方、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を内包した場合、交換カチオンのイオン半径が小さいほど発光強度が強く、スチレン類の酸化反応において軽原子の Li, Na イオンの存在下で高い活性が発現することが分かった。

キーワード：可視光応答性金属錯体、選択光酸化、アルカリ金属カチオン

## 1. はじめに

21 世紀の化学は、環境を強く意識した発展が不可欠であり、物質変換においては、環境に調和した高選択的で高効率な触媒反応系の開発が望まれている。その達成には、可視光(太陽光)を利用した選択的有機合成反応を可能とする固体光触媒の開発が、より環境に優しい自然共生型の化学プロセスの観点から重要な課題と言えるが、極めてチャレンジングである。酸化チタンに代表される半導体光触媒では、酸化・還元力が強すぎるため選択性が低く、反応が完全酸化分解に留まっている。また光触媒能を有効に機能させるためには、紫外光の照射が必要でありコスト面で問題が残る。

ゼオライトは、光触媒反応に必要な波長の光 ( $\sim 200 \text{ nm}$  以上) を吸収することがなく、光化学的に

不活性な表面反応場を提供する。すなわち、規定されたマイクロ分子環境場を提供し、光を透過する透明な分子ホストとしての役割を發揮する<sup>1-4)</sup>。しかも、交換カチオン種を選択することで、細孔内の分子環境場を任意に制御できる<sup>5)</sup>。例えば、 $\text{Li}^+$  や  $\text{Na}^+$  などのイオン半径の小さい軽原子、 $\text{Cu}^+$  や  $\text{Ag}^+$  などの中間原子、 $\text{Rb}^+$  や  $\text{Cs}^+$  などの重原子では、細孔内の空間体積や静電場が異なる。光励起された分子の反応過程は、励起分子を取り囲む環境場に支配されるため、規定空間であるゼオライト細孔内に内包されたゲスト分子は、液相や気相の均一分散系とは異なった光化学過程や、その他の現象が期待できる。

本研究では、Y 型ゼオライト細孔内に光応答性金属錯体である  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  や  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を合成し、新規な光触媒反応系の構築を試みた (図1) <sup>6,7)</sup>。スチレン類の酸化反応において、均一系の  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  錯体のみでは反応は進行せず、ゼオライト細孔内に内包して初めて光触媒活性が発現する。さらに、イオン交換アルカリ金属カチオンを用いてゼオライト細孔内の反応場を制御し、金属錯体の局所構造や光触媒活性に与える影響を調べた。

受理日：2009 年 7 月 31 日

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

大阪大学大学院工学研究科

e-mail: mori@mat.eng.osaka-u.ac.jp

表1 Composition and characteristics of the Y-zeolites including alkali metal cations

Zeolite	Unit cell composition	Ionic radius / Å	Vacant void space / Å <sup>3</sup>	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Li <sup>+</sup> -Y	Li <sub>18</sub> Na <sub>37</sub> Al <sub>55</sub> Si <sub>137</sub> O <sub>384</sub>	0.68	834	729
Na <sup>+</sup> -Y	Na <sub>55</sub> Al <sub>55</sub> Si <sub>137</sub> O <sub>384</sub>	0.97	827	697
K <sup>+</sup> -Y	K <sub>46</sub> Na <sub>9</sub> Al <sub>55</sub> Si <sub>137</sub> O <sub>384</sub>	1.33	807	659
Rb <sup>+</sup> -Y	Rb <sub>35</sub> Na <sub>20</sub> Al <sub>55</sub> Si <sub>137</sub> O <sub>384</sub>	1.55	796	567
Cs <sup>+</sup> -Y	Cs <sub>35</sub> Na <sub>20</sub> Al <sub>55</sub> Si <sub>137</sub> O <sub>384</sub>	1.70	781	518

表2 Characteristics of [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@M-Y.

Catalyst	Fe loading / mmol g <sup>-1</sup>	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> @Li <sup>+</sup> -Y	0.21	461
Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> @Na <sup>+</sup> -Y	0.20	492
Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> @K <sup>+</sup> -Y	0.20	444
Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> @Rb <sup>+</sup> -Y	0.18	398
Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> @Cs <sup>+</sup> -Y	0.18	355

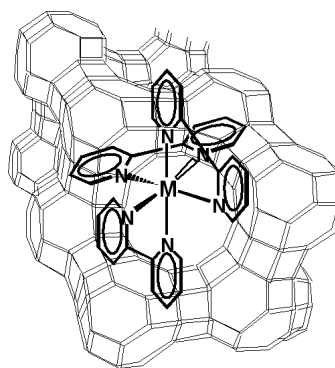
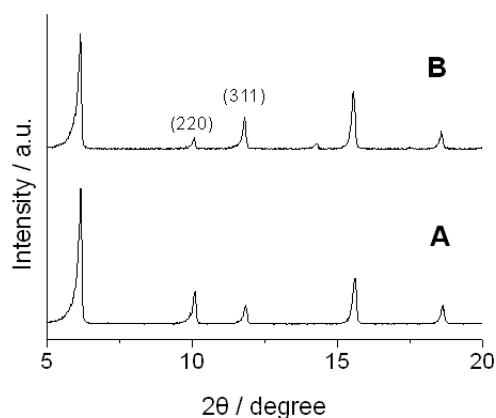


図1 Metal complex encapsulated within zeolite (M = Fe and Ru).

## 2. Fe光触媒の調製とキャラクタリゼーション

Na<sup>+</sup>-Y ゼオライト（ユニオン昭和株式会社製，SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5）のイオン交換により，Li<sup>+</sup>，K<sup>+</sup>，Rb<sup>+</sup>，Cs<sup>+</sup>-Y ゼオライトを調製した。各種カチオン交換ゼオライトの組成，空間体積，表面積を表1に示す<sup>8)</sup>。500℃にて焼成した各種ゼオライトをFeCl<sub>2</sub>水溶液に加え，ろ過・洗浄・乾燥後，さらにbpy(2,2'-bipyridine)水溶液に加え，ship-in-a-bottle法により[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体内包ゼオライト（[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@M-Y，M=Li<sup>+</sup>，K<sup>+</sup>，Rb<sup>+</sup>，Cs<sup>+</sup>）を調製した。

[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体の分子径は約1.2 nmである<sup>9)</sup>。Y型ゼオライトの細孔径（0.74 nm），スーパーケージの大きさ（1.3 nm）を考慮すると，細孔内に合成された[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体はアルカリ金属カチオンの影響を大きく受けると考えられる。各種[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@M-YのFe担持量，BET比表面積を表2に示す。ゼオライト細孔内のアルカリ金属カチオンのイオン半径の増大に伴うFe担持量の減少はわずかであるが，比表面積は大きく減少した。TGの結果からFe : bpy = 1 : 3であることが確認された。また，Fe担持量から，スーパーケージ3.0～3.5個当たり，一つの

図2 XRD patterns of A) Na<sup>+</sup>-Y zeolite and B) Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@Na<sup>+</sup>-Y.

[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体が内包されていると言える<sup>10)</sup>。

Na<sup>+</sup>-Y ゼオライトのXRDパターンでは，2θ=10および12°付近に見られる(220)，(311)由来のピー



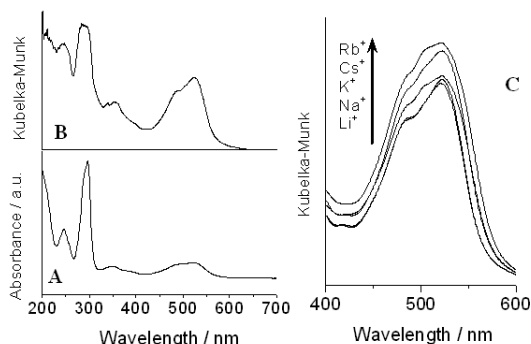


図3 UV-vis spectra of A)  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$  in acetonitrile solution, B)  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{Na}^+-\text{Y}$ , C) visible region spectra of  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{M}-\text{Y}$  (the spectra were normalized based on the Fe amount).

ク強度が、 $I_{220} > I_{311}$ である (図 2A)。一方、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Na}^+-\text{Y}$ では、 $I_{220} < I_{311}$ となった (図 2B)。同様の傾向が、他の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{M}-\text{Y}$ ゼオライトにおいても観測された。これは、ゼオライトのスーパーケージに相当する大きさの分子が内包された場合に見られる現象で、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体が細孔内部に存在していることを示す<sup>11)</sup>。実際、 $\text{Fe}/\text{Na}^+-\text{Y}$ や含浸法により $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ 錯体をゼオライト表面に吸着させた $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{Na}^+-\text{Y}$ ではこのような現象は見られない。

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ 錯体 (in acetonitrile)、および $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Na}^+-\text{Y}$ のUV-vis スペクトルを図3に示す。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Na}^+-\text{Y}$ では、290 nm付近に見られるbpy配位子の $\pi \rightarrow \pi^*$ に起因するピークがブロード化した。また、可視光領域に見られるMetal to Ligand Charge Transfer (MLCT) 遷移 ( $d \rightarrow \pi$ ) 由来のピークは細孔内部に導入することでブルーシフトした (539 nm  $\rightarrow$  528 nm)。さらに、ゼオライト細孔内の金属カチオンのイオン半径の増大に伴い、MLCT 遷移由来の強度が増加した。これらの結果は、細孔内でゼオライトとbpy配位子が強く相互作用し、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体の励起状態に大きな影響を及ぼしていると言える。

Fe K 殻XANES スペクトルでは、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ 錯体と大きな違いが見られず、細孔内で $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体が形成されていることが示された (図4A)。しかしながら、吸収端の位置は高エネルギー側にシフトし、さらに、イオン半径の大きなCs<sup>+</sup>などではシフ

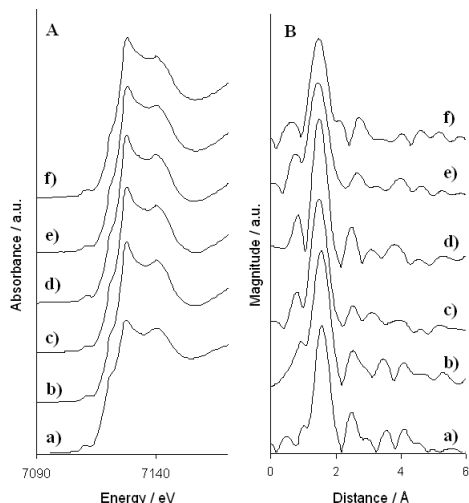


図4 (A) Fe K-edge XANES spectra and (B) FT-EXAFS spectra for of a)  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ , b)  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{Li}^+-\text{Y}$ , c)  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{Na}^+-\text{Y}$ , d)  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{K}^+-\text{Y}$ , e)  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{Rb}^+-\text{Y}$ , and f)  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{Cs}^+-\text{Y}$ .

ト幅が増大した ( $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ : 7120.1 eV,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Na}^+-\text{Y}$ : 7122.6 eV,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Cs}^+-\text{Y}$ : 7123.2 eV)。また、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{M}-\text{Y}$ ゼオライトでは、white lineが顕著に見られた。これらの結果は、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体がゼオライト細孔内に存在すると高酸化状態になり、またアルカリ金属カチオンのイオン半径が大きくなるにつれその影響がより強くなることを示している。

FT-EXAFS のフーリエ変換像では、1.5 Å付近にFe-N 結合由来のピークのみが見られ、単核の状態で存在していることが分かる (図4B)。また、金属カチオンのイオン半径の増大に伴い、つまり空間体積の減少に伴い短距離シフトし、カーブフィティングからFe-N 結合距離が短くなっていることが分かった ( $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ : 1.96 Å,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Na}^+-\text{Y}$ : 1.93 Å,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Cs}^+-\text{Y}$ : 1.90 Å)。つまり、ゼオライト細孔内で歪んだ構造をとっていることが示唆された。

### 3. Fe 触媒によるスチレン光酸化反応

本光触媒は、可視光照射下 ( $\lambda > 430$  nm)、酸素を酸化剤としたスチレンの酸化反応に活性を示し、ベンズアルデヒド、スチレンオキシドの部分酸化生成物が得られた (図5)。本反応系に光照射は不可欠

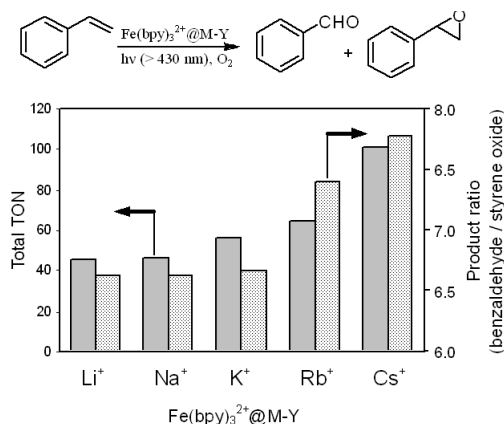


図5 TON and selectivity for the photocatalytic oxidation of styrene using  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{M-Y}$ .

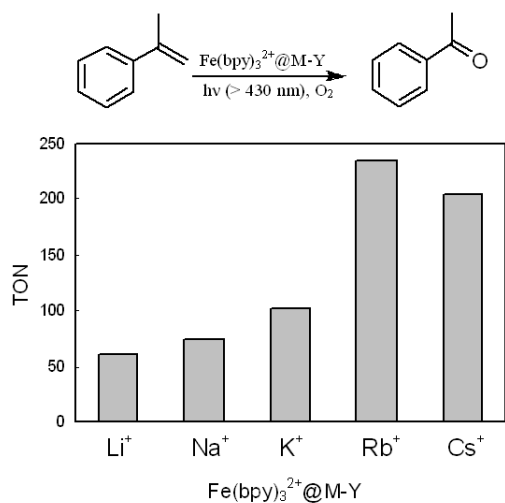


図6 TON for the photocatalytic oxidation of  $\alpha$ -methylstyrene using  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{M-Y}$ .

であり,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$  錯体,  $\text{Fe}/\text{Na}^+\text{-Y}$  ゼオライト, および含浸法により調製した  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{Na}^+\text{-Y}$  では反応は進行しなかった。光触媒活性, ベンズアルデヒド生成の選択性はアルカリ金属カチオンの種類に大きく依存し, イオン半径の増大に伴いTON, 選択性が向上した。 $\alpha$ -メチルスチレンを基質とした反応においても同様の傾向が見られ, イオン半径の大きな  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  ゼオライトで高いTONが得られた(図6)。この場合, 生成物はアセトフェノンのみであり, 対応するエポキシドは得られなかった。一方, 均一系のFeポルフィリン錯体などでは46 : 54の比で

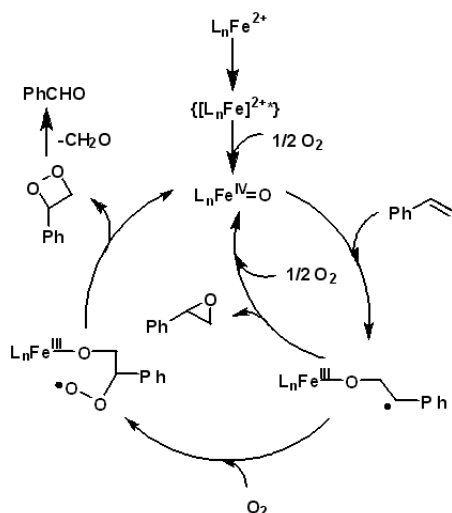


図7 A possible reaction pathway for the photooxidation of styrene

アセトフェノンとエポキシドが得られた<sup>12)</sup>。つまり, ゼオライト細孔内のアルカリ金属カチオン半径の増大に伴う空間体積の減少により, 立体的に僅かであるが大きなエポキシドの生成が抑制されたためと考えられる。スチレンの酸化反応におけるベンズアルデヒドの高い選択性, およびイオン半径の増大に伴う選択性の向上も, 立体的要因によるものと考えられる。

本光触媒反応は次のように進行すると推察される(図7)。まず可視光照射下で励起された  $\{\text{L}_n\text{Fe}\}^{2+*}$  ( $\text{L} = \text{Ligand}$ ) が生成し, さらに酸素との反応により  $\text{L}_n\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  が生成する。次にスチレンとの反応によりベンジリックラジカル中間体Iが生成し, C-O結合の閉環反応によりエポキシドが得られる<sup>13)</sup>。これに並行して, Iと酸素との反応により中間体IIが生成し, ジオキセタンを経由してベンズアルデヒドが得られる。反応後触媒におけるFe K殻XANESスペクトルの吸収端位置は2.0 eV高エネルギーシフトし, 高酸化  $\text{L}_n\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  種の生成が示唆される。 $\cdot\text{OH}$  ラジカルの捕捉剤である2-プロパノールの添加は反応速度に影響しない。また, シクロヘキセンの反応が全く進行しないことから,  $\cdot\text{OH}$  ラジカル種は生成していないと言える。さらに, 種々のパラ置換スチレン類のHammett置換基定数 ( $\sigma^+$ ) と反応速度は負の線形性を示し, 上記反応機構を支持する。傾き  $\rho$  値は  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Na}^+\text{-Y}$  にて-1.45,  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Cs}^+\text{-Y}$

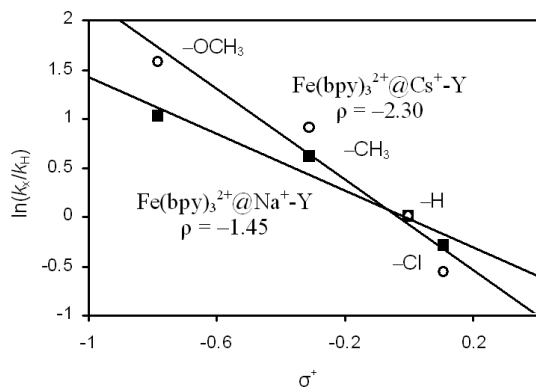


図8 Hammett correlation study for the photocatalytic oxidation of p-substituted styrenes using  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{Na}^+-\text{Y}$  (■) and  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{Cs}^+-\text{Y}$  (○).

にて-2.30であった。この結果は本光触媒反応系において活性種であるFeの電子状態が非常に重要な役割をしており、 $\text{Cs}^+$ のようなイオン半径の大きなアルカリ金属カチオンを有するゼオライト細孔内では、Feの電子密度が低下してベンジリックラジカル中間体Iの生成が促進されていることを示す。

#### 4. Ru 光触媒のゼオライト細孔内への内包

同様に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ 錯体を各種アルカリ金属カチオン交換ゼオライトに内包し、Ru錯体の局所構造、光増感活性に与える影響を調べた。光増感剤として有名な $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ 錯体は、励起一重項 ( $^1\text{MLCT}$ ) から、最低励起三重項状態 ( $^3\text{MLCT}$ ) への項間交差を経て、さらに分子状酸素と反応して一重項酸素 ( $^1\text{O}_2$ ) あるいは、スーパーオキシドアニオン ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) が生成する (図9A) <sup>14</sup>)。XRD, Ru K 殻 XAFS スペクトルより $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$  錯体はゼオライト細孔内で歪んだ構造をとっており、アルカリ金属カチオンのイオン半径が大きくなるにつれその影響がより顕著になることが分かった。フォトルミネッセンススペクトルにおいて、交換カチオンのイオン半径が小さいほど発光強度が強く、 $^3\text{MLCT}$ からのりん光が増加することが確認された (図9B)。また、発光極大値がアルカリ金属カチオンの半径の増大に伴い短波長側にシフトした ( $\text{free Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in an aqueous solution (599 nm) >  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{Na}^+-\text{Y}$  (585 nm) >  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{Cs}^+-\text{Y}$  (579 nm))。このシフトは錯体自由度の減少によるもので、一般に

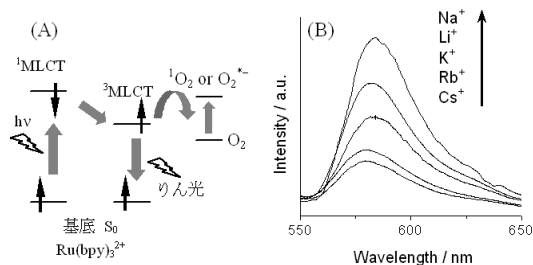


図9 (A) Simplified energy diagram of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  and (B) Photoluminescence spectra of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{M}^+-\text{Y}$ , which were normalized based on the Ru amount.

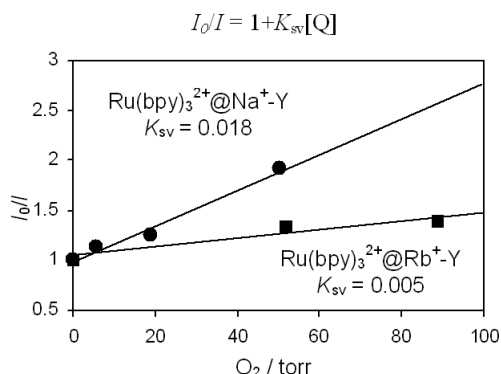


図10 Stern-Volmer plot of the  $I_0/I$  values for the yields of the photoluminescence vs. pressure of  $\text{O}_2$ .  $I_0$  and  $I$  represent the intensities of photoluminescence in both the absence and presence of  $\text{O}_2$ , respectively.  $K_{sv}$  and  $[\text{Q}]$  are the quenching rate constant and the concentration of  $\text{O}_2$ , respectively.

“rigidchromism”と呼ばれており、 $\text{Cs}^+-\text{Y}$ ゼオライトでは空間体積の減少に伴い、より立体的に込み合った反応場を提供していると言える。

Ru錯体では、Fe錯体の場合とは異なり、スチレン類の酸化反応において軽原子のLi, Naイオンの存在下高い活性が発現する。 $\alpha$ -メチルスチレンを基質とした反応においても同様の傾向が見られた。つまり、イオン半径が小さいカチオンを含むゼオライトほど、 $^3\text{MLCT}$ から分子状酸素へのエネルギー移動、あるいは電子移動が促進され、高い触媒活性が得られたと考えられる。実際、消光剤としての酸素濃度依存性を調べたStern-Volmerプロット ( $I_0/I = 1 + K_{sv}[\text{Q}]$ ) では、軽原子のNaイオン存在下で、高い $K_{sv}$ が得られ、より酸素分子と反応しやすいことが分

かる。これらの結果から、ゼオライト細孔内のアルカリ金属カチオンを変えることで、Ruの<sup>3</sup>MLCTの電子状態を精密にコントロールできることが示された。

## 5. おわりに

ゼオライトのナノ細孔空間の使い道は多種多様である。今回紹介した研究では、光応答性錯体のホストとして利用したが、この他にも我々は、光触媒と組み合わせ金属ナノ粒子合成のツールとして、あるいは薄膜化による新機能の発現などにも取り組んでいる。<sup>15-17)</sup>ゼオライト細孔空間のユニークさゆえ、現在もなお数多くの研究がなされているが、既存の材料の大表面積代替物質として、あるいは形の揃った触媒担体や反応場としての利用に留まった研究が多いのも事実である。構造と合成法が多様なゼオライト物質にはまだまだ大きな可能性が秘められている。ゼオライト細孔空間物質固有の特徴をもつ新機能性材料に関する基礎・応用研究が今後も進展することを期待する。

## 文 献

- 1) C. Br  ard, *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, 1647 (1998).
- 2) V. Ramamurthy, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**, 145 (2000).
- 3) A. Corma and H. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1143 (2004).
- 4) 山下弘巳, ゼオライト, **21**, 53 (2004).
- 5) V. Ramamurthy, J. Shailaja, L. S. Kaanumalle, R. B. Sunoj and J. Chandrasekhar, *Chem. Commun.*, 1987 (2003).
- 6) K. Mori, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2593 (2008).
- 7) K. Mori, M. Kawashima, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19449 (2008).
- 8) H. Nishiguchi, K. Yukawa, H. Yamashita and M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **92**, 85 (1995).
- 9) S. Fukuzumi, Y. Yoshida, T. Urano, T. Suenobu and H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11332 (2001).
- 10) W. Zhou and E. Clennan, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2915 (1999).
- 11) W. H. Quayle, J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, **21**, 97 (1982).
- 12) L. Weber, R. Hommel, J. Behling, G. Haufe, and H. Hennig, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2400 (1994).
- 13) J. Rosenthal, B. J. Pistorio, L. L. Chng, D. G. Nocera, *J. Org. Chem.*, **70**, 1885 (2005).
- 14) G. D. Hager, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7031 (1975).
- 15) H. Yamashita, K. Mori, S. Shironita, and Y. Horiuchi, *Catal. Surv. Asia*, **12**, 88 (2008).
- 16) H. Yamashita, K. Mori, *Chem. Lett.*, **36**, 348 (2007).
- 17) Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 4783 (2008).

## Creation of Visible-Light Responsible Metal Complexes Encapsulated within Zeolite Cavities and Their Application to the Selective Photo-Oxidation

Kohsuke Mori and Hiromi Yamashita

Graduate School of Engineering, Osaka University,

A series of catalysts containing tris(2,2'-bipyridine)iron(II) ( $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) complexes inside zeolite Y cages with various extraframework alkali metal cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , and  $\text{Cs}^+$ ) have been synthesized via a "ship-in-a-bottle" method. Formation of the  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  complexes was ascertained by XRD, diffuse-reflectance UV-vis spectroscopy, and Fe K-edge XAFS measurement. The steric constraint induced by increasing the size of the alkali metal cations resulted in a decrease in both Fe content and BET surface area. The intensity of the MLCT absorption band of  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  complexes associated with zeolites increased in the presence of heavier alkali metal cations, while the electron density of the Fe atoms decreased as the ionic radius of the alkali metal cations increased. The encapsulation of  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  within zeolite Y cages resulted in the creation of a new photocatalytic system enabling efficient oxidation of styrene to benzaldehyde and styrene oxide under visible-light irradiation ( $\lambda > 430 \text{ nm}$ ) in the presence of molecular oxygen ( $\text{O}_2$ ). The turnover number (TON) was found to correlate with the increased intensity of the MLCT band and the decreased electron density of the Fe atoms. Additionally,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  complexes contained within a series of zeolite Y cages with various extra framework alkali metal cations were successfully synthesized. The intensity of the photoluminescence spectra of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  complexes associated with zeolites increased in the presence of lighter alkali metal cations. This result was found to corroborate with the increased TON for the photo-induced oxidation of styrene derivatives under visible-light irradiation and in the presence of  $\text{O}_2$ . This suggests that the electronic configuration of the lowest triplet state of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  can be enhanced with the aid of light alkali metal cations, which predominantly determine the intensity of photoluminescence and the photooxidation rate.

**Keywords:** visible-light responsible metal complexes, selective photo-oxidation, alkali metal cations

## 《 解 説 》

銅イオン交換ゼオライトによる室温での  
窒素、水素の特異吸着現象

黒田 泰重

岡山大学大学院自然科学研究科

室温で窒素や水素分子に対して特異な吸着特性を示す物質はほとんど知られていない。我々は銅イオン交換ゼオライト（特に、銅イオン交換MFI型ゼオライト：CuMFI）が室温でさえ、窒素や水素に対して極めて高い吸着特性を示すということを見いだした。ゼオライト中で三配位の構造をとる一価銅イオン種からなるサイトが窒素の吸着に活性であることを明らかにした。イオン交換法を工夫し、酢酸銅と酢酸アンモニウムを含む水溶液をイオン交換液として用いる方法が、高い吸着能を示す試料の調製のために有効であることがわかった。このイオン交換法によって、窒素吸着に対して活性なサイトに銅イオンが選択的にイオン交換され、二価の銅イオンから一価の銅イオンに高効率で還元されることが、それらが高い窒素吸着特性を示す要因であることを明らかにした。一方、水素は一価の銅イオンに $\eta^2$ 型で吸着すること、この吸着水素種が室温でも活性化されることも見いだした。これらの現象をうまく利用すると、窒素の固定化剤・活性化剤、水素の吸着・活性化剤の開発などへの応用も期待できる。

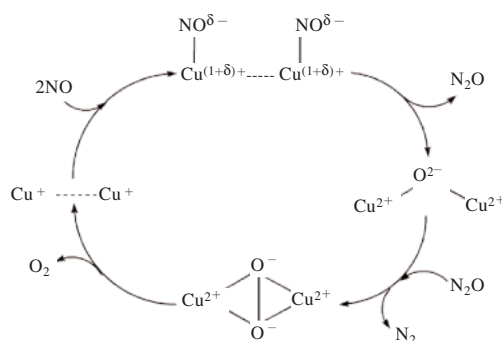
キーワード：室温での窒素・水素分子吸着，銅イオン交換MFI型ゼオライト，end-on型吸着窒素， $\eta^2$ 型吸着水素，XAFS

## 1. はじめに

固体無機化合物の表面は、結合不飽和なサイトが多量に存在し、極めて高い反応性を有するため、表面の性質はバルクのそれとは大きく異なる。この特性（反応性）を利用すれば、固体表面上にバルクの性質と全く異なる性質をもつ物質を創製することができるものと期待される。見方を変えれば、それらは表面新化合物とも捉えることができる。これらの点から、表面は特異な反応場として働くことが期待される。実際、Au/TiO<sub>2</sub>上のAuはバルクの性質とは全く異なる極めて高い反応性を有することなど種々の現象が見出されている。<sup>1)</sup> この表面場の効果にナノサイズの細孔という特殊場の効果を加えて

やれば、更に特異な性質をもつ物質を表面上に合成する（反応活性サイトを構築する）ことができるものと期待される。我々はこういう観点から、ナノサイズの細孔中（ゼオライト中）にイオン交換された金属イオンの特異吸着現象の検討を行ってきた。

銅イオン交換ゼオライト，特にMFI型（CuMFIと略記），はNO<sub>x</sub>の分解活性が極めて高いことから



Scheme 1 NO decomposition mechanism where two copper ions exchanged in MFI act as the active sites.

受理日：2009年10月31日

〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1

岡山大学大学院自然科学研究科機能分子化学専攻  
(理学系)

e-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp



触媒として注目される極めて興味深い物質である(スキーム1に我々が提案しているNO分解反応のメカニズムを示す)<sup>2-10)</sup>これに基づき、我々は当初銅イオン交換ゼオライト中で高いNOの分解活性を示す銅イオンの状態解析をめざした。その過程において、銅イオンでイオン交換したMOR型やMFI型ゼオライト(それぞれ、CuMOR, CuMFIと略記)を真空熱処理した試料が室温で窒素分子と極めて強く相互作用するという思いもしない興味深い現象を世界で初めて見出した。<sup>11)</sup>通常、窒素は不活性な気体とみなされているが、我々が見いだしたこの現象を応用すれば室温での新規な窒素吸着剤・活性剤の開発も夢ではない。しかし、この窒素吸着サイトの状態についてはほとんど明らかになっていない。そこで、この銅イオンの状態を解析するために、水素の吸着実験も行った。その研究過程で、水素吸着についても、室温での特異吸着現象やH-D交換現象を見出した。<sup>12)</sup>これらの点から、銅イオン交換ゼオライト試料は小分子の活性化や吸着・分離剤として利用可能であるといつて良い。我々は種々の方法で調製したCuMFI試料の窒素・水素吸着特性を基礎として、ゼオライト中の窒素および水素吸着高活性な銅イオンの状態の解明を行い、より高活性な吸着能を有する試料の調製とデザインを行うことを目的として研究を進めている。

ここでは、室温での窒素や水素吸着現象の吸着活性サイトの解析結果および水素吸着過程を経るH-D交換反応の解析結果などについて紹介する。

## 2. 銅イオン交換ゼオライトへの窒素の特異吸着現象 11,13-36)

### 2.1 高窒素吸着特性を有する試料の調製 — 効率的イオン交換法の開発

一般に、室温付近では窒素は不活性な気体と認識されており、室温での強い吸着現象は観測されない(窒素の臨界温度は126.3 K, 臨界圧力は33.54 atmである)。我々は、銅イオンでイオン交換したゼオライト(特に、MOR型やMFI型)を真空中高温で処理した試料が、室温で窒素が吸着する現象を見出した。これまでの研究により、窒素の吸着活性サイトは真空下で高温処理により形成された一価の銅イオン(Cu<sup>+</sup>)であること、MFIやMOR等のハイシリカ型ゼオライト中でCu<sup>+</sup>の状態が安定化される

こと、イオン交換サイトは少なくとも二種類存在し、そのうちの一種類が窒素吸着に有効なサイトとして機能することが主要な因子である事を明らかにしてきた。さらに、室温での窒素の吸着現象を解析するために、種々のイオン交換法で調製した試料を用いて検討を行った。ここで、Cu交換試料をCuzeolites(YYY)-Xと表すこととしYYYはイオン交換に用いた溶液の略称(C, 塩化銅水溶液; P, プロピオン酸銅水溶液; A, 酢酸銅水溶液; AAA, 酢酸銅と酢酸アンモニウム水溶液), Xはイオン交換量%を示す。イオン交換量は一価のナトリウムイオン二個が二価の銅イオン一個でイオン交換された時をイオン交換量100%と定義している。

図1(a)に、試料の調製法などに依存した窒素の吸着量等温線(298 K)を示す。いずれの試料も873 Kで真空前処理してある。図から、CuMFI(AAA)試料の吸着量はCuMFI(A)試料のそれより高いこと、CuMFI(C)試料よりCuMFI(P)試料の吸着特性が高いことがわかる。また、異なるタイプのゼオライト試料に塩化銅水溶液を用いてイオン交換した試料への窒素吸着等温線(図1)から、MFI型試料の吸着特性がMOR, USY, Y型のそれよりすぐれていることがわかる。これらの事実は、窒素の吸着量は、ゼオライト細孔構造、Si/Al比およびイオン交換量やイオン交換法に依存することを示している。特にイオン交換法として、有機酸イオンを含む水溶液によるイオン交換が有効であり、特にAAA法は大変有効である事がわかる。これは、サイト選択的イオン交換が起こっていること、配位能力の高い有機酸イオンが銅イオンに配位した状態でイオン交換し、熱処理過程で還元剤として機能するとともに、イオン会合種がイオン交換のサイト選択性に寄与していることによる。また、ゼオライト骨格やSi/Al比がイオン交換後の状態や還元特性に影響を与えているものと考えることができる。サイト選択的にイオン交換が起こるのは、有機酸配位子、たとえばプロピオン酸陰イオンとの会合種の空間的大きさの効果であると考えている。参考として図2にMFI中で酢酸イオンおよびプロピオン酸イオンそれぞれと銅イオンの会合種の大きさを示す。この図からプロピオン酸イオンと銅イオンとの会合種がゼオライトのNa<sup>+</sup>とイオン交換した場合、その会合種の大きさはMFI型ゼオライト中の細孔の大きさより少し大きいサイズ



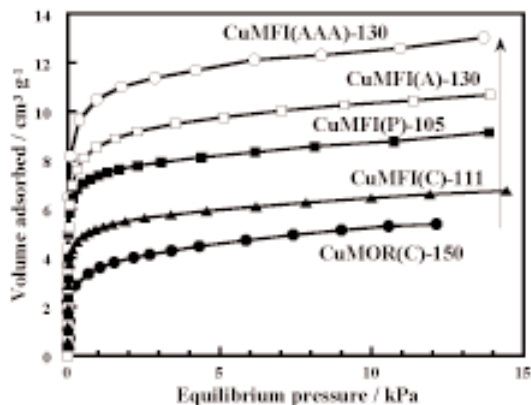


図1 (a) Adsorption isotherms of  $N_2$  at 298 K on copper-ion-exchanged zeolite samples prepared by various ion-exchanging methods.

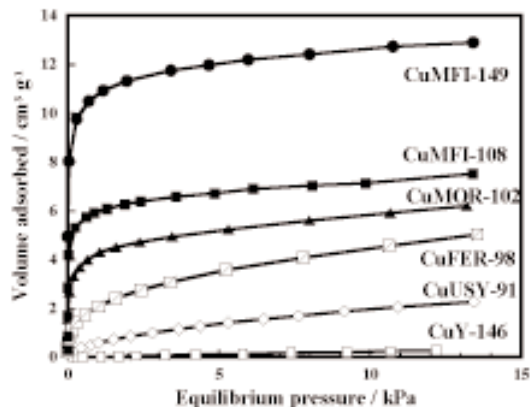


図1 (b) Adsorption isotherms of  $N_2$  at 298 K on various types of copper-ion-exchanged zeolites.

となり、細孔を形成している壁との立体的な反発は、酢酸イオンと銅イオンとの会合種からなる場合との反発と比べて、大きくなると推定できる。実際、プロピオン酸銅水溶液を用いてイオン交換を行うと、イオン交換率が100 % 程までの試料しか調製できない。そこで、酢酸銅を用い、しかも酢酸陰イオン種を溶液中に過剰に加えて、水溶液中での酢酸イオンと銅イオンとの会合種の量を増やすことによって空間の大きさ、サイト選択性、還元率のそれぞれの条件をできるだけ満足させるような条件下でイオン交換イオン交換を行った。この方法が上述のAAA法である。この方法で調製した試料の窒素吸着量は、図1に示したように最大であった。窒素吸着量の最も多い試料[CuMFI(AAA)-130]について、CO分子の吸着等温線 (298 K) を測定し、これより全銅イオン量に対する一価銅イオン量の割合  $Cu^+/(Cu^++Cu^{2+})$  を0.86と見積ることができた。さらに、この試料では、 $Cu^+$ の約82 %が窒素分子に対して吸着活性サイトとして働くことがわかった。さらに、三配位の銅イオン種 (後述) がより選択的に形成されていることもわかった。この窒素吸着の吸着平衡に達する時間を調べた結果を図3に示す。これより、約30秒以内には平衡が達成されている。窒素より強い吸着が起こるCO吸着の平衡時間と $N_2$ 吸着のそれほとんど同じである。これらの点も、大変興味深い結果である。このように、この試料の窒素に対する特異性は特筆すべきことである。

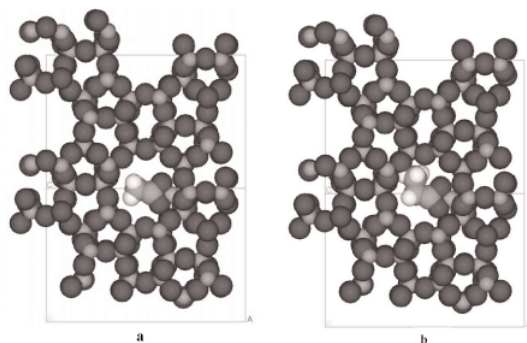


図2 Schematic representation of the ion-exchanged models of copper ion into MFI. Copper ion is exchanged in the forms of (a)  $[Cu(CH_3COO)]^+$  and (b)  $[Cu(C_2H_5COO)]^+$ .

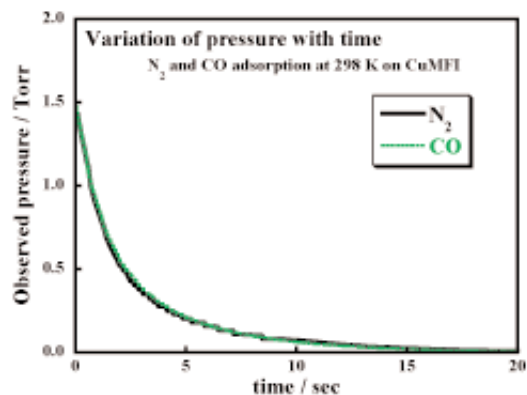


図3 Change in the pressure in the adsorption processes of  $N_2$  and CO on CuMFI at 298 K.

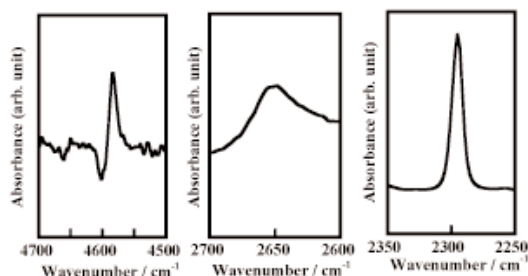


図4 FT-IR spectra of  $N_2$  species adsorbed on CuMFI-130 at 300 K in the fundamental, combination, and overtone regions.

## 2.2 窒素の吸着サイトの状態解析

室温でCuMFI-130の吸着 $N_2$ 種の赤外線吸収スペクトルをそれぞれ基準振動、結合音、倍音振動領域で測定した(図4)。気体の窒素分子は双極子モーメントをもたないので赤外線吸収バンドは観測されない。それにも関わらず、吸着窒素種に帰属できる強い赤外線吸収バンドが $2295\text{ cm}^{-1}$ に観測される。吸着種の結合音、倍音に由来するバンドも観測される。吸着種の基準振動と結合音によるバンドから $\text{Cu-N}\equiv\text{N}$ 種の $\text{Cu-N}$ 結合の振動は $360\text{ cm}^{-1}$ 程度と見積ることができる。窒素の吸着熱のデータも示す(図5)。初期吸着熱から、 $\text{Cu}^+-\text{N}_2$ 種の結合エネルギーは $87\text{ kJ mol}^{-1}$ 程度と見積ることができた。この値は室温での窒素吸着熱としては極めて大きい( $\text{N}\equiv\text{N}$ 結合の解離エネルギーの一割程度の大きさ、窒素の蒸発熱は約 $5.6\text{ kJ mol}^{-1}$ )。このような室温での窒素分子の強い吸着は極めて特徴的な現象であるといえる。

873 Kで真空熱処理したCuMFI試料について、窒素吸着前後のEXAFSの解析結果およびXANESスペクトルを図6に示す。873 Kで処理後のCuMFI中の銅イオンについて、EXAFSデータをみると特徴が見いだされる。 $1.6\text{ \AA}$ 付近に観測されるバンドは銅イオンの最近接の位置に存在するゼオライト骨格の酸素原子(第一配位圏)からの後方散乱によるバンドに帰属できる。EXAFS解析の結果、銅イオンの周りに存在する酸素原子の数(配位数 $N$ )は2.7, 距離( $r$ )は $1.965\text{ \AA}$ と見積る(図6(a))ことができた。このデータおよび発光スペクトル、紫外可視・近赤外部の吸収スペクトル、COをプローブ分子と

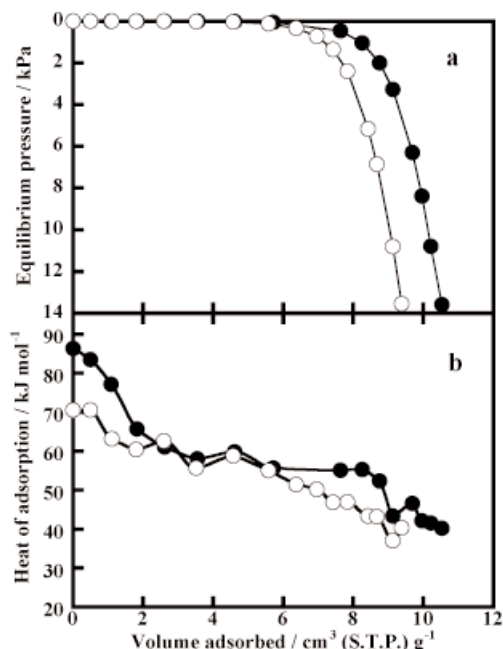


図5 Adsorption isotherms and differential heats of adsorption of  $N_2$  on CuMFI(AAA) at 298 K. Filled and open marks represent the first and second adsorption runs, respectively. The first adsorption was measured for the sample evacuated at 873 K, and then the sample was evacuated at 298 K, followed by the measurement of second adsorption.

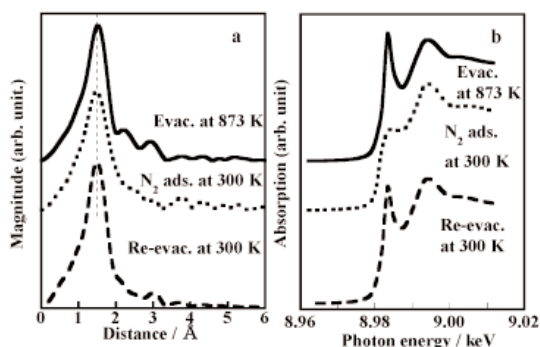


図6 (a) Fourier transform of the EXAFS oscillations at the K-edge of the copper ion exchanged in the CuMFI sample and (b) XANES spectra of CuMFI in the respective stages.

して測定した赤外線吸収スペクトルデータを考慮し、銅イオンには二配位(歪んだ直線型)と三配位(三方晶型)構造を取っている二種類のタイプの銅イオンが存在すると解釈した。873 Kで真空熱処理した

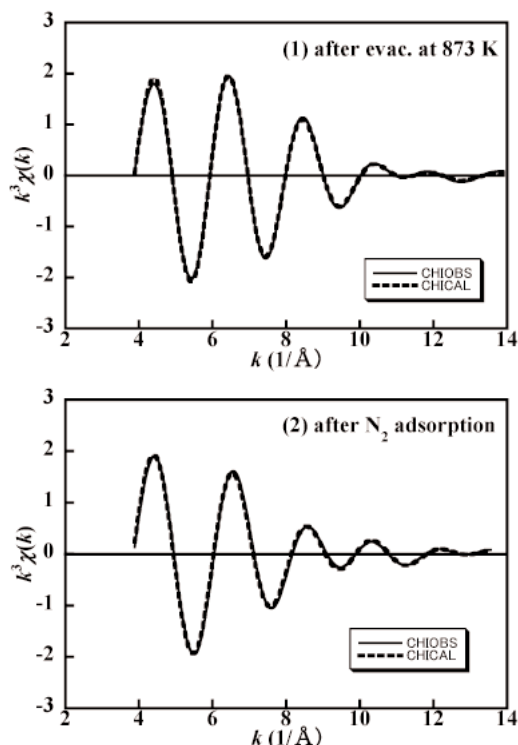


図7 Experimental (solid line) and calculated (dashed line) Fourier-fitted  $k^3$  EXAFS and its Fourier transform for CuMFI: (1) the sample evacuated at 873 K and (2) the sample on which  $N_2$  was adsorbed.

試料のXANES スペクトルにおいて、 $Cu^+$  の  $1s-4p$  遷移に帰属できるバンドが  $8.983 \text{ keV}$  ( $1s-4p_\pi$  遷移) と  $8.995 \text{ keV}$  ( $1s-4p_\sigma$  遷移) の二つの成分に分裂して観測される (図6(b))。この結果は上述の二配位および三配位モデルそれぞれの場合において説明可能である。この試料を室温で窒素ガスにさらすと  $8.983 \text{ keV}$  のバンド強度が著しく減少する。更に、この試料を室温で排気すると  $8.983 \text{ keV}$  のバンド強度はほぼ元の強度まで回復することがわかる。これらの結果から、窒素の吸着サイトはわずかに歪んだ三方晶平面構造 (三配位構造) をとっている  $Cu^+$  であると考えたと現象を矛盾無く説明できる。即ち、この銅イオン上に窒素が吸着して、銅イオンは歪んだ四面体構造をとる結果、 $4p$  軌道エネルギーレベルに変化が生じ、結果として、 $4p$  レベルへの遷移が少し高エネルギー側にシフトしたものと定性的に解釈している。<sup>27)</sup>

この試料の窒素ガス存在下 (室温) でのEXAFS

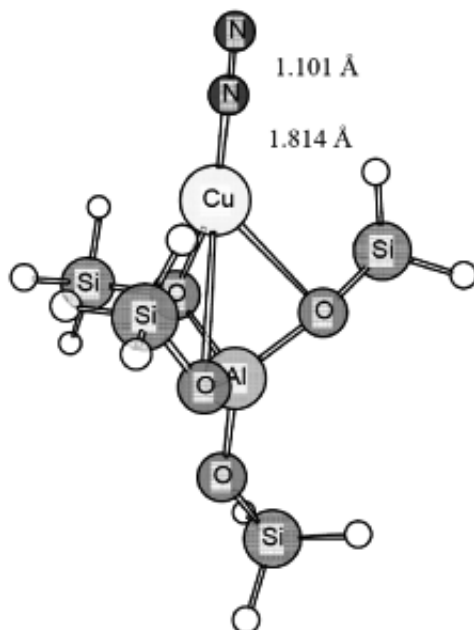


図8 The optimized structure of  $N_2$  species adsorbed on  $Cu^+$  which takes the three-coordination structure. In this calculation, the simple model ( $H_{12}O_4Si_4Al$ ) was used as the model of zeolite lattice.

スペクトルにおいて、第一配位圏によるバンドの幅は広がる。一方、再排気後のスペクトルのバンド幅は窒素吸着前のそれと線幅がほぼ同じであることがわかる。窒素ガス存在下でのスペクトルを酸素原子と吸着窒素の窒素原子からの散乱の寄与が存在すると考え、カーブフィッティングを行った。結果は、図7(2)に示すように、 $N(Cu-O)=2.7 \pm 0.2$ ,  $N(Cu-N)=1.1 \pm 0.1$ ;  $r(Cu-O)=1.97 \pm 0.01 \text{ Å}$ ,  $r(Cu-N)=1.91 \pm 0.01 \text{ Å}$  の二つの原子の存在を仮定することによって、実験データが良く再現されることがわかる。<sup>28)</sup>

密度汎関数法を窒素吸着系に適用し、その状態の吸着窒素の赤外伸縮振動の波数および吸着熱を求めた。その際、ゼオライトのモデルとしては  $H_{12}O_4Si_4Al$  という簡単なモデルを採用した。計算の結果、それぞれ、 $2305 \text{ cm}^{-1}$  および  $101 \text{ kJ mol}^{-1}$  と求まった。それらの値は、実験値と良く一致すると言って良い。これらの結果は、三配位銅イオン上に窒素が end on の状態で吸着するというモデルの妥当性を支持する (図8)。

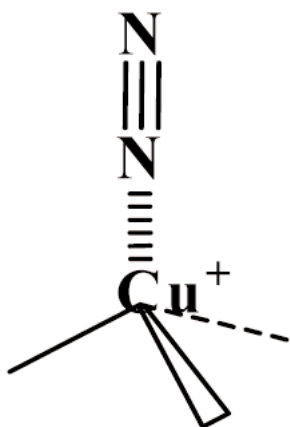


図9 Schematic adsorption model of  $N_2$  on the monovalent copper ion formed in MFI.

以上、窒素吸着に有効なサイトは一価の銅イオンであり、MFI型ゼオライト中で極めて安定な $Cu^+$ 種が形成されることがわかった。更に、 $CuMFI$ 中のある特定のサイトにイオン交換した一価銅イオンが室温での窒素吸着現象に対して活性サイトとして働くことも明らかになった。この銅イオンは三配位の状態をとることも提案した(図8, 図9)。また、このイオン交換サイトに選択的にイオン交換する方法も開発した。この窒素の吸着現象は室温で数十秒以内に起こることも明らかにした。この特異な吸着現象を利用すれば、本試料の産業的な応用も期待できる。

### 3. 室温での $CuMFI$ への水素吸着特性<sup>12,37-42)</sup>

現代社会におけるエネルギー源として、化石燃料への依存度は極めて高く、そのことに由来する環境汚染( $CO_2$ 由来の地球温暖化、大気汚染物質としての $CO$ ,  $CH$ ,  $NO_x$ および浮遊粒子状物質など)が問題となっている。その問題回避のための究極のエネルギー源として水素が注目され、来るべき水素社会を切望する声が高まっている。特に、2003年2月に米国のブッシュ大統領が「水素社会」の実現に向けた大規模プロジェクトの開始を宣言して以来である。しかし、水素をエネルギーとして利用する社会を確立していくためには水素の製造、貯蔵、移動等問題は山積されている。

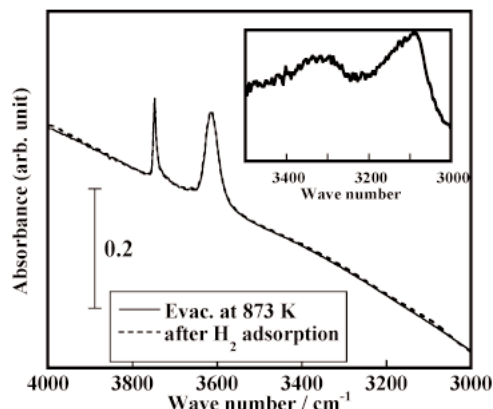


図10 IR spectra of  $CuMFI$  before and after  $H_2$  adsorption at 300 K.

#### 3.1 室温での水素吸着現象

臨界温度の低い水素(臨界温度: 33.23 K, 臨界圧力: 12.8 atm)の貯蔵法としては、現在、高圧水素タンク、水素貯蔵合金、および液体水素タンク等の検討がなされている。近年は水素の化学吸着を利用した貯蔵法として、金属水素化物の利用が検討され、より低温で水素と反応し、しかも容易に再生可能である材料の開発をめざした研究がなされている。一方、水素の物理吸着を利用した貯蔵法として金属-有機化合物の骨格からなる化合物やカーボンナノチューブ、ゼオライトなどの無機材料を利用した貯蔵法などが注目されている。我々は最近、銅イオン交換MFI型ゼオライト( $CuMFI$ )の吸着特性の研究過程で、その物質が室温でさえ水素と強く相互作用するという興味深い現象を見出した。前述のように、 $CuMFI$ を873 Kで真空処理するとイオン交換されている二価の銅イオンは一価のイオンとなる。この状態で水素を室温で吸着させると、吸着水素分子による赤外線吸収バンドが3300, 3100  $cm^{-1}$ 付近に観測された(図10)。また、 $CuMFI$ 試料を873 Kで真空排気後、298 Kで $H_2$ の吸着等温線(一次)を測定した。その後298 Kで真空排気し、298 Kで二次吸着等温線(二次)を測定した。まず、室温で水素吸着が起こること、さらに、吸着等温線はLangmuir型に近い等温線であることから、 $CuMFI$ 上に強い水素の吸着サイトが存在することが示唆される。また、一次と二次の等温線の吸着量に差があることは、298 Kでさえ不可逆吸着が起こっている



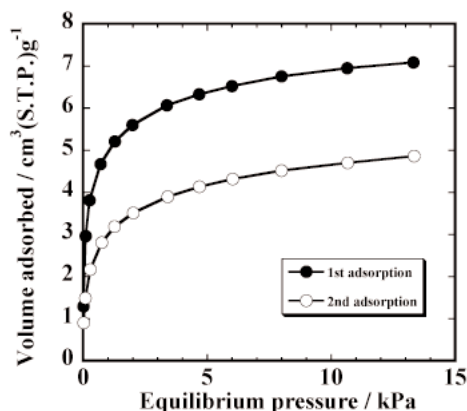


図11 Adsorption isotherms of  $\text{H}_2$  at 298 K on CuMFI(AAA)-136 which had been evacuated at 873 K.

ことを示している。このように、吸着等温線のデータからも水素との強い相互作用が存在することが明らかである (図11)。水素分子の赤外線吸収バンドが観測されること、および吸収波数のシフト値が大きい (約  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) こと等を考慮し、873 K 処理によって形成された一価の銅イオンと水素分子が  $\eta^2$  型の結合種を形成して強く相互作用し、赤外線吸収バンドを与えるものと解釈している。この結論は発光スペクトルやXANESのデータからも示唆された。

### 3.2 水素の活性化現象

873 K で真空排気したCuMFI(AAA)-136に重水素 ( $\text{D}_2$ ) を導入 (3.3 kPa) すると、 $2210 \text{ cm}^{-1}$  付近にバンドが出現した。 $2210 \text{ cm}^{-1}$  に出現するバンドは、CuMFIへの吸着 $\text{H}_2$ 種による吸収バンド ( $3115 \text{ cm}^{-1}$ ) から求めた吸着 $\text{D}_2$ 種の振動波数に一致することから、 $\text{D}_2$ の伸縮振動バンド ( $\nu_{\text{D-D}}$ ) に帰属できる。その後、閉鎖系で反応温度を変化させた過程のIR吸収スペクトルを図12に示す。比較のために、HMFI試料に対して行った同様の実験結果も示した。CuMFI中に存在するブレンステッド酸OH基が吸着 $\text{D}_2$ と同位体交換を起こし、新たにブレンステッド酸点上のO-D伸縮振動にバンドの出現が観測できる (室温でさえ観測され、473 Kではほぼ完全な交換が生じる。一方、HMFIでは、室温においては、H-D交換は生じないことがわかる)。即ち、CuMFI試料中に存在するブ

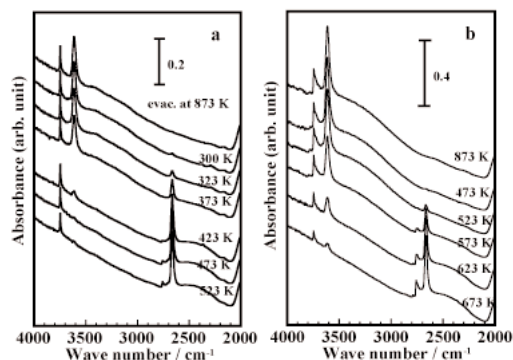
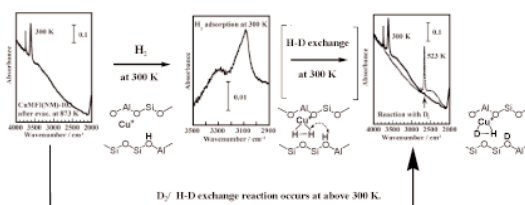


図12 IR spectra during H-D exchange reaction on the (a) CuMFI and (b) HMFI samples. The respective samples were evacuated at 873 K, and then treated with  $\text{D}_2$  gas under the pressure of 3.3 kPa at various temperatures.



Scheme 2 H-D exchange reaction of H of the Brønsted acid sites in CuMFI with adsorbed  $\text{D}_2$  molecules

レンステッド酸点 (-OH) 上の水素と  $\text{D}_2$  との間で H-D 交換が室温でさえ起こり、O-D 伸縮振動バンドが観測されることも分かった。この現象はCuMFI上で活性化された $\text{D}_2$ が試料中を拡散する現象 (スピルオーバー現象) によりCuMFI中に一部存在するブレンステッド酸点のO-Hと $\text{D}_2$ 間でH-D交換が起こっていると解釈している (スキーム2参照)。以上のように、CuMFIと水素が室温で特異な相互作用をすることがわかった。この水素との相互作用は固体表面で起こる特異な化学結合という基礎研究の面から興味深い現象であり、この活性点を明らかにすることができればゼオライトを利用した水素の貯蔵・活性化剤への応用も期待できると考えている。

### 4. おわりに

以上のように、ナノサイズの細孔を利用した新物質触媒による窒素や水素分子の活性化と触媒機能制

御に関して、有益な情報を明らかにできた。また、異なる空間サイズを有するMCM-41試料やTiO<sub>2</sub>試料に金属イオンをイオン交換し、それらの吸着特異性についても研究を行い、興味ある現象も見出している。現在、さらに、X線励起による発光スペクトル(XEOL法:X-ray excited optical luminescence)の解析を行うことによって窒素吸着サイトや水素吸着サイトの詳細な解析の研究も進めている。

以上のような解析結果をふまえてこれらの現象の本質となる銅イオンの状態を解明し、これらの特性を引き出す銅イオンをはじめとした種々の金属イオンを種々の表面上に任意に合成・デザインできるような研究へと展開していきたい。

## 文 献

- 1) 最近の特集論文や参考論文を参照のこと：たとえば *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37.
- 2) M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. J. Kagawa, *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, 77, 1629; M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1272.
- 3) M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today*, **1991**, 10, 57.
- 4) M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3727; M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W. -X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9360.
- 5) M. Iwamoto, H. Yahiro, *Catal. Today* **1994**, 22, 5.
- 6) Y. Kuroda, M. Iwamoto, *Topics in Catal.* **2004**, 28, 111.
- 7) Y. Li, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6145; W. K. Hall, J. Valyon, *Catal. Lett.* **1992**, 15, 311; J. Valyon, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 120; H.-J. Jang, W. K. Hall, J. L. d'Itri, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9416.
- 8) D. -J. Liu, H. J. Robota, *Catal. Lett.* **1993**, 21, 291 *Appl. Catal. B* **1994**, 4, 155.
- 9) M. Shelef, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 209.
- 10) A. W. Aylor, S. C. Larsen, J. A. Reimer A. T. Bell, *J. Catal.* **1995**, 157, 592.
- 11) Y. Kuroda, S. Konno, K. Morimoto, Y. Yoshikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 18.
- 12) Y. Kuroda, T. Okamoto, T. Mori Y. Yoshikawa, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1580.
- 13) Kuroda, Y. Yoshikawa, Y. Konno, S. Hamano, H. Maeda, H. Kumashiro, R. Nagao, M. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 10621.
- 14) Y. Kuroda, H. Maeda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, M. Nagao, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 1312.
- 15) Y. Kuroda, K. Yagi, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, M. Nagao, *Chem. Commun.* **1997**, 2241.
- 16) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Emura, R. Kumashiro, M. Nagao, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2155.
- 17) Y. Kuroda, R. Kumashiro, A. Itadani, Nagao, M. H. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1383.
- 18) G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, F. Geobaldo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91, 3285.
- 19) C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, M. Bellatreccia, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 344.
- 20) C. Dossi, S. Recchia, A. Pozzi, A. Fusi, V. Dalsanto, G. Moretti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 4515.
- 21) S. Recchia, C. Dossi, R. Psaro, A. Fusi, R. Ugo, G. Moretti, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 13326.
- 22) G. Moretti, G. Ferraris, G. Fierro, G. Jacono, M. L. Morpurgo, S. Faticanti, M. J. Catal. **2005**, 232, 476.
- 23) V. B. Kazansky, E. A. Pidko, *Catal. Today* **2005**, 110, 281.
- 24) C. Prestipino, L. Capello, F. D'Acapito, C. Lamberti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 1743.
- 25) A. I. Serykh, M. D. Amiridis, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 94, 320.
- 26) G. Moretti, G. Ferraris, G. Fierro, M. L. Jacono, S. Morpurgo, M. J. Faticanti, *Catal.* **2005**, 232, 476 ; S. Morpurgo, G. Moretti, M. Bossa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 417.
- 27) A. Itadani, M. Tanaka, T. Mori, M. Nagao, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 12011.
- 28) A. Itadani, M. Tanaka, Y. Kuroda, M. Nagao, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1681; A. Itadani, M. Tanaka, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *Photon Factory Activity Reports, as the highlight*, **2007**, 15, 36.
- 29) A. Itadani, H. Sugiyama, M. Tanaka, T. Mori, M. Nagao, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 16701-16705.
- 30) T. Mori, A. Itadani, E. Tabuchi, Y. Sogo, R. Kumashiro, M. Nagao, Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1203.
- 31) M. Iwamoto, Y. Hoshino, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6918.
- 32) H. Yamashita, M. Matsuoka, K. Tsuji, Y. Shioya, M. Anpo, M. Che, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 397.
- 33) D. Nachtigallová, P. Nachtigall, Sierka, M. Sauer, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2019.
- 34) P. Nachtigall, D. Nachtigallová, J. Sauer, *J. Phys.*

- Chem. B* **2000**, 104, 1738.
- 35) D. Nachtigallová, P. Nachtigall, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1552.
- 36) M. Davidová, D. Nachtigallová, R. Bulánek, P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2327.
- 37) X. Solans-Monfort, V. Branchadell, M. Sodupe, C. M. Zicovich-Wilson, E. Gribov, G. Spoto, C. Busco, P. Ugliengo, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8278.
- 38) A. I. Serykh, V. B. Kazansky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5250.
- 39) G. Spoto, E. Gribov, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, *Chem. Commun.* **2004**, 2768.
- 40) V. B. Kazansky, E. A. Pidko, *Catal. Today* **2005**, 110, 281.
- 41) P. A. Georgiev, A. Albinati, B. Mojet, M. J. Ollivier, J. J. Eckert, *Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8086.
- 42) P. A. Georgiev, A. Albinati, J. Eckert, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 449, 182.

---

## Prominent Adsorption Feature of Copper-Ion-Exchanged Zeolites for Dinitrogen and Dihydrogen Molecules at Room Temperature

Yasushige Kuroda

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

There are few materials that can adsorb dinitrogen ( $N_2$ ) and dihydrogen ( $H_2$ ) molecules easily and safely around room temperature. We found that a copper-ion-exchanged MFI-type zeolite (CuMFI), which exhibits an extremely efficient adsorption feature for both  $N_2$  and  $H_2$  molecules even at room temperature, has been successfully prepared by the ion exchange in an aqueous solution of  $Cu(CH_3COO)_2$  containing a component of  $NH_4CH_3COO$ . The structure of  $N_2$  adsorbed species on  $Cu^+$  in MFI is determined solely by the XAFS measurements and the three-coordinated monovalent copper ions formed in MFI act as the active sites for  $N_2$  adsorption at room temperature;  $N_2$  molecules were adsorbed linearly on it. On the other hand, an  $H_2$  molecule was adsorbed on CuMFI, resulting in the formation of the  $\eta^2$ -type species. The results obtained are expected to provide significant information for the development of materials that function efficiently as  $N_2$ -fixation or as  $N_2$ -activation catalysts, as well as  $H_2$  activation catalyst.

Keywords: dinitrogen and dihydrogen adsorption around 300 K, copper-ion-exchanged MFI-type zeolite, end-on type adsorption of  $N_2$ ,  $\eta^2$ -type adsorption of  $H_2$ , XAFS



## 【ゼオゼオ】

## スウェーデンの規則性多孔材料研究事情

## 1. スtockホルム大学アレニウス研究所

私は2003年9月から2009年3月までスウェーデン・ストックホルムにあるストックホルム大学アレニウス研究所構造化学部門にポスドクとして1年、その後スタッフ（ジュニアリサーチフェロー）として4年半勤務した。その間VR（Swedish Research Council：スウェーデン研究会議）から研究費のサポートも得ることができ、恵まれた環境で研究を行なうことができた。アレニウス研究所は中央駅から地下鉄で15分ほど行ったストックホルム市の北にあるストックホルム大学内に位置し、周りを湖に囲まれた広大な王立公園の中にある。研究所の名前は、ノーベル化学賞受賞者スヴァンテ・アレニウス（Svante August Arrhenius）から来ている。私にとってアレニウス研究所勤務の間に電子顕微鏡センターの設立やEXSELENTプロジェクト（詳細は後述）に携わることができた上、日本も含めた世界中の研究者と交流を行なうことができたことは本当に良い経験だった。また、アレニウス研究所構造化学部門は、規則性多孔材料、特にそれらの電子顕微鏡を用いた構造評価ではスウェーデンのみでなく世界の中で中心的役割を果たして来っており、そこに5年半滞在できたことは非常に勉強になったと思う。ここでは、スウェーデンの規則性多孔材料の研究事情について電子顕微鏡法を用いた構造解析の立場からお話したいと思う。

## 2. スtockホルム大学電子顕微鏡センターと規則性多孔体材料の構造解析

私の所属した学部は、正式名称を「Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry」と呼び3つの部門からなる。ちなみにスウェーデン語では、「Institutionen för fysikalisk kemi oorganisk kemi och strukturkemi: FOOS-kemi」である。この学部には、透過電子顕微鏡（TEM）が5台（加速電圧200kVが3台と300kVが2台）、走査電子顕微鏡（SEM）が3台と各種試料作製装置（FIBやイオ

ンミリング装置）がある。そのうちTEM2台（JEOL JEM-2100FとJEM-2100）、SEM2台（JEOL JSM-7000FとJSM-7401F）、FIB（JEOL JEM-9320FIB）とイオンミリング装置（クロスセクションポリッシャJEOL SM-09010とイオンスライサー JEOL EM-09100IS）は、構造化学部門長である寺崎治教授が中心となって進めているプロジェクトの一環として購入した装置であり、The Knut and Alice Wallenberg 財団からの寄付によって進められている。同財団はスウェーデンで最も大きな財団のひとつであり学術研究への寄付を積極的に行なっており、スウェーデン国内の多くの電子顕微鏡センターがこの財団から支援を受けている。私は幸運にもこのプロジェクトの一員として、機種を選定、納入、立ち上げに関わることができた。2004年末に機種選定を始めてから、2007年夏の電子顕微鏡センターのオープニングまで結局2年半かかってしまったが、スウェーデンをいろいろな意味で良く知るきっかけにもなった。特に苦労したのは顕微鏡の設置室の確保と改装であり、結局部屋の完成までに1年以上の年月がかかってしまった。一番の問題は、設置室の下に地下室があり設置環境テストでも振動がひどく、そのままでは装置をおける環境ではなかったことである。結局、地下室の岩盤の上に直接鉄骨の土台を作り、設置室の床に開けた20 cmほどの穴からその土台を通して、その上に装置を載せることにした。また、空調に関しても多くの時間を費やした、建物の外観に関する制限から室外機を置くことが許されず、これも地下室に水冷式の空調機を設置した。何はともあれ、土台も空調も非常にスウェーデンらしい堅牢な出来で、振動の影響もなく、室温のコントロールも完璧で満足のいく電子顕微鏡室に仕上がったと思う。

この構造化学部門では、規則性多孔材料の構造に関する研究が盛んに行なわれており、電子顕微鏡センターと密接に関わりを持って進められている。部門内では、寺崎教授とXiaodong Zou教授の両グル

ープが特に精力的に規則性多孔材料に関する研究を進めている。

例えば、近年の新規ゼオライトの合成は、構造がより複雑になるとともに、結晶のサイズも小さくなり、単結晶X線回折法を用いることができない上に、粉末X線回折法においてもピーク間の重なりが大きく、X線回折法のみでは適切な解にたどり着けない場合が多くなっている。上記の両グループは、スイス連邦工科大学結晶学研究室 (Laboratory of Crystallography, Swiss Federal Institute of Technology (ETH)) のLynne B. McCusker博士と共同研究を進め、電子顕微鏡法と粉末X線回折法を組み合わせることによってゼオライトの複雑な構造を決定した。そこで報告されているTUN (TNU-9)<sup>1)</sup>とIMF (IM-5)<sup>2)</sup>は、粉末X線回折パターンの80%以上の反射が重なっているため、粉末X線回折法のみでは解析が困難であった。そこで、3方向から撮影された高分解能透過電子顕微鏡像を用い、そこから抽出した位相情報を解析に取り込み、FOCUSやCharge Flipping法などの最新のX線解析法によって構造解析が行なわれた。その結果、両ゼオライトとも単位胞あたり24個のT原子を持った非常に複雑な構造であることが明らかになった。また、制限視野電子回折法と粉末X線回折法を組み合わせることで構造解析を行なった例として、キラルなメソ領域の細孔を持ったITQ-37がある<sup>3)</sup>。このようにゼオライトを中心とした規則性マイクロ孔材料の結晶構造解析に電子顕微鏡法の果たす役割はますます大きくなってきている。さらに、最近報告されたMFIゼオライトナノシート<sup>4)</sup>は、*b*軸方向の結晶の厚さが単位胞の大きさ分しかなく、粉末X線回折パターンでは $[h0l]$ 反射のみが観測されるため、電子顕微鏡法以外の構造評価はほぼ不可能である。規則性メソ孔を持つゼオライトの合成は現在も盛んに行なわれているが、その構造評価にあたって粉末X線回折法のみでは不十分であり、電子顕微鏡法による評価が必須であると思われる。

一方、メソ多孔材料になるとそこは電子顕微鏡法の独壇場となる、それはメソ多孔材料の構造の特殊性によるが、粉末X線回折パターンの低散乱角側に現れる数本の“ブロードな”反射からは構造どころか晶系を決めることも容易ではない。最近の報告では、MCM-48の持つ $1a\bar{3}d$ 構造と同種類の共連続構



造 (bi-continuous/tri-continuous structure) として、AMS-10 ( $Pn\bar{3}m$  構造)<sup>5)</sup>やIBN-9 ( $P6_3/mcm$  構造)<sup>6)</sup>の報告がある。共連続構造は、数学的に記述される極小曲面と非常に関係があり、G-surface (空間群 $1a\bar{3}d$ )、D-surface ( $Pn\bar{3}m$ )、H-surface ( $P6_3/mcm$ )の表面に沿う形でシリカアモルファスの壁が形成されたものがそれぞれMCM-48、AMS-10、IBN-9に相当する。これら3つの極小曲面以外にもう一つD-surface ( $Im\bar{3}m$ )があるが、それに対応するメソ多孔材料は現在のところまだ報告がない。

また、スウェーデン・ルンド大学 Viveka Alfredsson博士のグループでは、クライオ電子顕微鏡法を用い規則性メソ多孔材料の成長メカニズム解明や秩序形成ダイナミクスに関する研究を精力的に行っている。クライオ電子顕微鏡法は、溶液状の試料を液体エタン中に浸けアモルファス状の水の中にサンプルを急速凍結させ、それを液体窒素温度に保ったまま顕微鏡本体に移し観察する方法である。試料作製の特異性からも想像できると思うが、よいサンプルを作るには高度な技術と経験が必要である上、時間のかかる作業であるため忍耐力や慎重さも必要となる。このクライオ電子顕微鏡法は合成過程のメソ構造の情報を直接与えるため、成長メカニズムを議論する上で非常に重要な手法である。

### 3. Berzelii center EXSELENT on porous materials

アレニウス研究所では現在、Berzelii Center プログラムの一つとして、EXSELENT (EXtremely

**SE**lective and **ENanTio**-selective nanoporous materials for controlled sorption and catalysis) プロジェクトが進められている。このプロジェクトは、2007年から10年間VINNOVA (Swedish Agency for Innovation Systems : スウェーデンイノベーションシステム開発庁) とVRの支援のもと、アレニウス研究所内のグループ、Institute for Surface Chemistry (YKI) および企業パートナーから総勢55名の研究者が革新的な規則性多孔材料の応用開発を目指し学際的に研究を進めている。全体の組織は、以下にあげる3つの分野をそれぞれ担当する領域長 (Area Manager), それらを取りまとめるセンター長 (Center Manager) 中心とした運営委員会 (Management Team), EXSELENTセンターに対して提案、助言、承認を行なう理事会 (Steering Board), そして、科学的な見地から提案や助言を行なう科学諮問委員会 (Scientific Advisory Board) からなり、プロジェクトが目的に向けて進むよう密に連絡がとられている。ステージ1 (2007-2008) に引き続き2009年からはステージ2が始まり、総額8000万スウェーデンクローナ (日本円で9億6千万円相当) が3年間に渡って支援される。ステージ2では、(i) 不均一系触媒 (Heterogeneous catalysis), (ii) 気体の分離と貯蔵 (Gas separation and storage), (iii) 生体材料 (Biomaterials) の3つの分野を重点的に研究開発が進められており、どのトピックスも応用上非常に重要な上に、革新的な結果が求められている分野である。プロジェクトの今後の成果が非常に楽しみである。

以上、スウェーデンにおける規則性多孔材料に関する研究事情を私の所属していたストックホルム大学アレニウス研究所を例にお話した。規則性多孔材料は、ゼオライトやメソ多孔材料を中心として今後ますますその研究開発が進められていくと思う。また、その中で電子顕微鏡法も手法の開発や技術革新が進められ高性能化し、その役割はますます高くなっていくことと思われる。最後に、私は2009年4月から大阪府立大学21世紀科学研究機構ナノ科学材料研究センターのティニュアトラック講師として着任し、これまでと同様電子顕微鏡法を中心にした規則性多孔材料の構造に関する研究を進めている。

#### 参考文献

- 1) F. Gramm, C. Baerlocher, L. B. McCusker, S. J. Warrender, P. A. Wright, B. Han, S. B. Hong, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **444** (2006) 79-81.
- 2) C. Baerlocher, F. Gramm, L. Massüger, L. B. McCusker, Z. He, S. Hovmöller, X. Zou, *Science*, **315** (2007) 1113-1116.
- 3) J. Sun, C. Bonneau, Á. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature* **458** (2009) 1154-1157.
- 4) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **461** (2009) 246-249.
- 5) C. Gao, Y. Sakamoto, K. Sakamoto, Osamu Terasaki, Shunai Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 4295-4298.
- 6) Y. Han, D. Zhang, L. L. Chng, J. Sun, L. Zhao, X. Zou, J. Y. Ying, *Nature Chem.*, **1** (2009) 123-127.

(大阪府立大学 阪本 康弘)

## 《 レポート 》

## 「平成21年度ゼオライトフォーラム」報告

北海道大学大学院工学研究科 中坂 佑太

本年度のゼオライトフォーラムは、平成21年6月19日（金）に宮城県仙台市の産業技術総合研究所・東北センターにて開催されました。今回は「シリケート科学の新しい展開」という副題の元に、ご活躍中の4名の先生方にご講演頂きました。当日の参加者数は55名に達し、本フォーラムは大盛況でありました。

本フォーラムは産業技術総合研究所・東北センターの花岡副センター長の開会挨拶に続き、東京工業大学大学院理工学研究科の望月大先生が「層状ケイ酸塩のシリル化を利用したナノ空間設計」との題目で、層状ケイ酸塩のシリル化により調製した無機有機複合体、層間縮合型ゼオライト類似骨格構造、層間架橋型無機有機ナノハイブリッド、結晶性メソポーラスシリカの特性についてご紹介されました。

次に、産業技術総合研究所・東北センター、材料プロセッシングチーム長の蛭名武雄先生が「フィロシリケートを配向させた自立膜の機能化」と題してご講演され、『クレースト』の開発に至った経緯から、クレーストが持つ特徴的な性質、さらにはクレーストの特性を活用した多様な材料開発事例や今後の展開と幅広くご説明頂き興味深くお伺いできました。

2件のご講演の後、休憩を挟み、後半のご講演では、東北大学多元物質科学研究所の手束聡子先生が「ハイドロタルサイト様化合物の合成と環境保全への応用」と題してご講演されました。アニオン交換能を有する層状化合物であるハイドロタルサイト様化合物を用いた水環境からの硝酸イオンの選択吸着技術に関し、層間静電的引力によるハイドロタルサイト様化合物の面間隔の変化、溶液pHによる硝酸イオン吸着特性など詳細にご紹介されました。最後に、産業技術総合研究所・東北センター、ナノ空間設計チームの伊藤徹二先生が「メソポーラスシリカを利用する酵素の安定化とその性質」との題目で、タンパク質・規則性メソ多孔体のハイブリッド化に

よるタンパク質の安定化に関し、大口径のメソポーラスシリカの合成から、メソ細孔内でのヘムタンパク質の安定化についてご講演されました。また、このハイブリッド材料を用いることで、さまざまな物質に対し高感度、高選択性を実現した長期利用可能なセンサーとしての応用利用についてご紹介頂きました。

今回のフォーラムでは、先生方にはそれぞれの研究に関し、基礎的な部分から今後の展開を交えた非常に有用な技術について丁寧にご紹介頂くと共に、活発な質疑応答で盛り上がりました。また、講演会終了後には談話室にて講師の先生方を交え懇親会が開かれ、さらなる意見交換、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。



講師の先生方（左上より、望月、蛭名、手束、伊藤氏）



## 「第17回ゼオライト夏の学校」参加報告

東京工業大学 資源化学研究所 嶋 寿

2009年9月10, 11日の2日間, 福井県小浜市にある国立若狭湾青少年自然の家で第17回ゼオライト夏の学校が開催されました。参加者は講師の方々を含めて約40人ほどでした。小浜市はアメリカのオバマ大統領の名前と読みが同じという縁で, 彼が大統領候補のときに, エールを送り話題になったことで皆さんの記憶に新しいと思います。また, 2年ほど前のNHKの連続テレビ小説「ちりとてちん」の舞台となり, 一躍有名になった所です。自然の家の方によりますと, この施設は, 主として, シーカヤック, スノーケリング等の海洋, 海浜活動やハイキング, キャンプ等の野外活動を通じた青少年育成活動のための施設であり, 今回の様な学術活動に利用されたことは初めてだそうです。

今回の夏の学校では, 産学から5名の著名な先生方の講演を受講しました。

ゼオライトの基礎に関する講演の1人目は, 豊田中央研究所の大砂哲先生による「透過電子顕微鏡でみるゼオライト」と題した講演でした。透過電子顕微鏡(TEM)の基本原理やTEMを用いたゼオライトの観察法やゼオライトの欠陥とその生成メカニズムについて, 実際の観察結果を基に直感的にわかりやすい解説をしていただきました。

2人目は, 京都大学工学研究科の田中庸裕先生に

よる「入門XAFS-XAFSを使うと触媒のどういうことがわかるのか」と題した講演で, XAFSの原理や研究の歴史に始まり, XAFSの登場が触媒の構造の決定にどれほど大きな役割を果たしたか, 触媒研究にどのように応用されているかを初学者に易しく, また詳しく説明していただきました。

3人目は, 広島大学大学院工学研究科の近江靖則先生による「ゼオライト合成」と題した講演で, 層状ケイ酸塩からのゼオライト合成や, 近江先生の研究室で研究されているFAU型ゼオライトから得られる構造ユニットをナノパーツとして用いた新しいゼオライト合成について詳しく解説していただきました。

最近のトピックスに関する講演として, 太陽化学株式会社の南部宏暢先生から「メソポーラスシリカ(TMPS)の工業生産化とその応用」と題した講演をしていただきました。元々は界面活性剤の合成を専門としていた太陽化学がメソポーラス材料の合成を行うようになった経緯に始まり, 新規に合成したメソポーラス材料・TMPS(Taiyo Kagaku Mesoporous Silicas)の量産化・プラント設立とその機能性有機分子の修飾によるハイブリット材料化や, そのメソ孔を利用した金属ナノ粒子やナノワイヤーの構築等, TMPSを利用した多岐にわたる分野への応用研究について説明していただきました。



2番目のトピックスは、日本ベル株式会社開発部の仲井和之先生による「気体吸着によるMFIゼオライトの相転移」という話題でした。MFIは分子吸着により相転移することは以前から知られていましたが、今回は窒素、アルゴンの吸着測定結果とX線構造解析を併せて、ストレートチャンネルの構造変化を考察したものでした。また、このトピックスと併せて、ガス吸着による多孔質体の比表面積・細孔分布の評価についての説明もあり、ゼオライトの細孔特性化を行う際の注意事項を学ぶことが出来ました。

講演の他には、ポスター発表があり、それぞれのポスターで闊達な議論がなされておりました。発表者の中には、今回が外部での初めての発表だった学生も多数おり、今後の学会発表の練習として、良い経験になったものと思われます。

1日目の夕食・懇親会の際には、施設の方が特別に、福井県の名物である鯖寿司や焼鯖などの魚料理

を振舞って下さいました。さらに、その日に施設の方が釣ったばかりの新鮮な鯛の刺身を御馳走して下さいました。懇親会後は、情報交換会（2次会）が開かれ、参加者全員が親睦を深めることができました。

2日目は、朝6時に起床し、施設の清掃の後に、施設の宿泊者全員が参加する、朝の集いが開催され、それぞれの団体の代表者による団体紹介の後にラジオ体操が行われました。

今回の夏の学校は去年よりも1日短い1泊2日の日程であったため、自由時間があまり無く、非常にタイトなスケジュールでしたが、その分密度が濃い有意義な時間を過ごすことができたものと思います。最後に、講義をしていただいた5名の先生方、開催の準備をくださった世話人の先生方およびその学生の方々に心より感謝申し上げます。

## ZMPC2009 概要報告

### ZMPC2009 組織委員会

黒田一幸, 大久保達也 (文責), 福岡淳, 松方正彦, 窪田好浩, 西山憲和

#### 1. はじめに

ZMPC 2009 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2009)は, 2009年8月3日(月)から7日(金)まで東京都新宿区の早稲田大学早稲田キャンパスにおいて開催された。黒田委員長(早大)のもと, 大久保(東大, 総務), 福岡(北大, 財務), 松方(早大, プログラム), 窪田(横国大, プログラム), 西山(阪大, プログラム)をコメンターとして, 2007年春より準備を開始した。最終的には64名の国内組織委員会, 46名のInternational Advisory Board (IAB)を組織して, 学会の準備を進めた。また今回はゼオライト学会と早稲田大学のグローバルCOEプログラム(「実践的化学知」教育研究拠点)が主催し, 井上科学振興財団, 泉科学技術振興財団より援助を, 20学協会より共催・協賛をいただいた。詳細はホームページ(<http://www.zmpc.org>)を参照されたい。

何とか無事, 学会を終了し, 11月の理事会・総会で報告することで, 我々の任務は完了する予定である。ここでは, 反省や今後の課題を含めて,

ZMPC2009の概要を報告する。なお諸氏による学会参加報告も本号に掲載されているので, あわせてこちらも参照されたい。

ZMPCはゼオライト学会が主催する国際会議である。記念すべき第1回はCMPC (Chemistry of Microporous Crystals) 1990として東京で開催された。これまでZMPC 1993 (名古屋), ZMPC 1997 (東京), ZMPC 2000 (仙台), ZMPC 2006 (米子)とSARSの影響で中止をした2003年をのぞき, ほぼ3年毎に開催されてきており, 今回はその第6回となった。最近では, 国際ゼオライト学会が主催するIZC, 欧州ゼオライト連合が主催するFEZA, 我々が主催するZMPCがそれぞれ3年ごとに, 重ならない年に開催されている。諸先輩のご尽力により, ZMPCは世界の関係者から主要なゼオライト国際会議として高い評価をいただいている。

表1 参加者数上位10カ国

ZMPC2006 (Yonago)		ZMPC2009 (Tokyo)	
Total	446	Total	387
1 Japan	251	1 Japan	236
2 USA	29	2 Korea	34
3 China	28	3 China	26
4 Korea	21	4 Taiwan	13
5 Germany	13	5 USA	10
6 Taiwan	12	5 Germany	8
7 Italy	8	7 France	7
8 Sweden	7	7 UK	5
9 France	6	9 Italy	4
9 Czech	6	10 Czech	4
9 Thailand	6	10 The Netherlands	4
		10 Switzerland	4

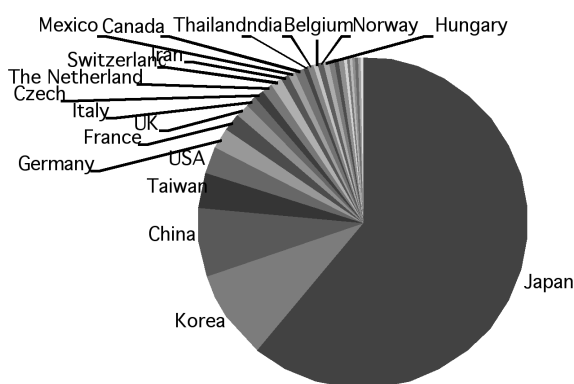


図1 参加者国別構成



表2 招待講演のリスト

講師	所属, 国	題目
PL-1 Rutger A. Van Santen	Eindhoven University of Technology, The Netherlands	Computational Modeling of Zeolite Synthesis and Catalysis
PL-2 Lynne B. McCusker	ETH Zurich, Switzerland	Recent Advances in Zeolite Structure Analysis
PL-3 Clément Sanchez	CNRS, France	Advanced Strategies for the Design of Nanoporous Thin films and Powders
PL-4 Alexandra Navrotsky	University of California, Davis, USA	Thermodynamic Stability of Open Framework Materials
PL-5 Susumu Kitagawa	Kyoto University, Japan	Chemistry and Application of Porous Coordination Polymers
PL-6 Gion Calzaferri	University of Bern, Switzerland	Nanochannels for Supramolecular Organization of Luminescent Dyes and Complexes
PL-7 Miki Niwa	Tottori University, Japan	Measurements of Zeolite Acidity by Temperature Programmed Desorption of Ammonia and the Catalytic Cracking Activity
KN-1 Suk Bong Hong	POSTECH, Korea	Recent Advances in Gallosilicate Zeolite Chemistry
KN-2 Bert M. Weckhuysen	Utrecht University, The Netherlands	An eye on the inside of zeolite crystals in the act: Studying Brønsted acidity with in-situ micro-spectroscopy
KN-3 Michael W. Anderson	The University of Manchester, UK	Fundamental Understanding of Crystal Growth in Nanoporous Materials
KN-4 Victor S.-Y. Lin	Iowa State University, USA	Multifunctional Mesoporous Catalysts for Selective Conversions of Biological Feedstocks to Biodiesel and Ethanol
KN-5 Hirokatsu Miyata	Canon Inc., Japan	Macroscopic control of Nano-spaces and Resultant Anisotropic Properties
KN-6 Jihong Yu	Jilin University, P. R. China	Molecular Engineering of Zeolites and Microporous Crystals
KN-7 Kyung Byung Yoon	Sogang University, Korea	New Insights into ETS-10
KN-8 Jirí Čejka	Academy of Science of the Czech Republic, Czech Republic	Highly selective acylation of ferrocene over micro and mesoporous molecular sieves
KN-9 Stefan Ernst	University of Kaiserslautern Germany	Catalytic Hydrocarbon Conversion over Zeolites with Unusual Pore Architectures
KN-10 Minoru Miyahara	Kyoto University, Japan	Adsorption-Induced Lattice Transition of MOFs with Flexible Structures: Free-Energy Analysis based on Molecular Simulation
KN-11 Valentin Valtchev	CNRS, France	Stabilization of Germanium-rich Zeotypes via Wet Chemical Treatment
KN-12 Jun Yamamoto	Sumitomo Chemical Co., Japan	A New Production Process of Propylene Oxide
KN-13 Kei Inumaru	Hiroshima University, Japan	Catalysts and Particles-Mesoporous Silica Composites
KN-14 Hong-Xin Li	Zeolyst International, USA	Applications of Zeolites in Automotive Exhaust Catalysts
KN-15 Shinji Inagaki	Toyota Central R&D Labs., Inc., Japan	Synthesis of Light-Harvesting PMOs and Their Applications to Photoreaction Systems
KN-16 Hugh W. Hillhouse	Purdue University, USA	The Road to Low-Cost and High-Efficiency Solar Cells via Nanomaterials

## 2. 発表・参加募集

準備を進める中、2008 年秋には世界的な経済危機が起き、発表者・参加者の減少を憂慮せざるを得なくなりましたが、大盛況であった前回よりは減ってしまったものの最終的には387名（うち国内236、海外151）（招待26、会員170、一般92、学生88、同伴11）が参加する大規模な学会となった。ちなみに前回のZMPC2006の参加者は446名（国内251、海外195）（招待19、会員116、一般193、学生94、同伴24）であった。参加国別の構成を図1と表1に示す。

表1を参照いただければわかるように、国内及び米国からの参加者が減少し、韓国からの参加者が増加した。また東京で開催されたためか、国内の会員の登録数の増加が顕著であった。

組織委員およびIABメンバーより推薦をいただき、これをもとに、最終的にPlenary Lecture (PL) 7件（うち日本2件）、Keynote Lecture (KN) 16件（うち日本5件）を決定した。表2に一覧を示す。

印刷物としてはFirst Circular/Call for Papersのみを3,000部作成し、これを国内外の学会等で配布す

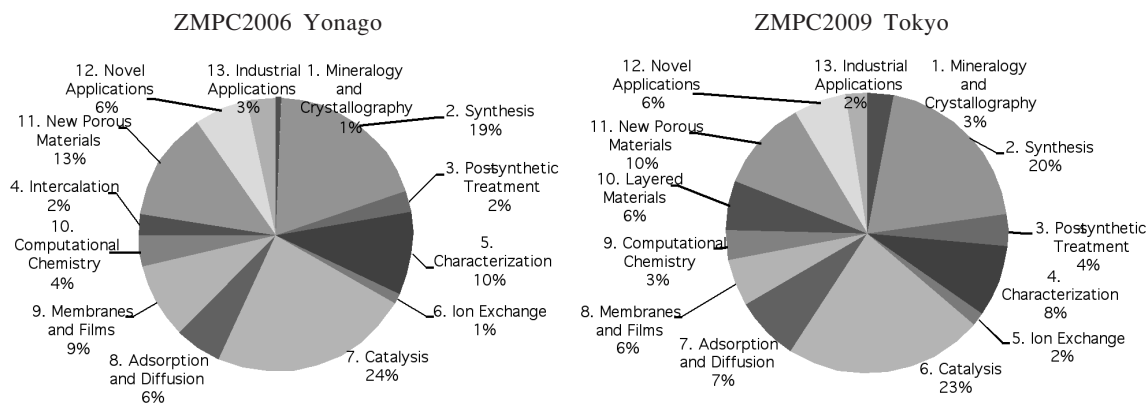


図2 発表の分野別構成

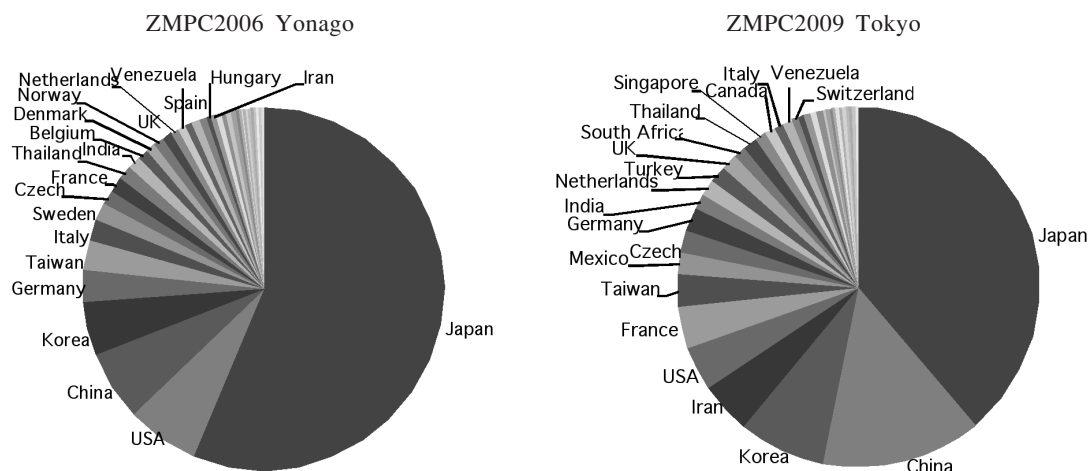


図3 発表の国別構成 (Plenary, Keynote Lecture, RRRなどをすべて含む)

ることとし、並行してホームページと電子メールを使って発表・参加を募った。その結果、口頭 87 件 (うち日本38件) ポスター 210件 (72件)、Recent Research Report (RRR) 28 件 (18 件)、計348 件 (135 件) でプログラムを作成した。残念ながら、少なからぬ発表キャンセルが発生し、最終的な発表数は、口頭 82 件、ポスター & RRR 159 件、計241 件となり、今後に課題を残した。ちなみに前回の ZMPC2006 では445 件の発表申込みがあり、当日キャンセル分をのぞいた発表件数は口頭 85 件、ポスター & RRR 223 件、計 308 件であった。

分野別発表件数を図2に示す。発表分野の構成は、前回とほぼ同じであった。次に発表の国別分布を図3に示す。今回は、海外からの発表の割合が増加し

た。参加者の国別分布と同様、前回に比べ、米国の発表が減り、韓国の発表が増加した。

### 3. 学会準備

学会の運営に際しては、日本旅行と契約し、発表・参加申込みの受付も同社のシステムを利用することとした。これまでの学会と異なり、Abstractを添付ファイルとしてやりとりすることが不要となったために、事務的な負担は大きく低減された。

会場に関しては、予算的なこともあり、当初より早稲田大学で実施することを想定して準備を進めてきた。夏休み中ではあったが、オープンキャンパスや国家試験と重なったため、2009 年春の段階でも、具体的にどの建物で実施するかを確定することがで

きなかった。最終的には最新の設備が整った11号館(商学部)の教室をメインの会場として、大隈講堂を前半のPL会場に、国際会議場をポスターセッション会場に利用することとした。受付やPLの会場が日によって変更となるため、参加者には会場移動のご不便をかけてしまったが、現地スタッフや学生アルバイトの奮闘により、大きな混乱なく進行することができたものと考えている。なお、学会のTシャツを作製し、現地スタッフと学生アルバイトにはこれを着用してもらうこととした。

最近のZMPCでは日曜に開始し、水曜に終了する形態を取っていたが、そのために多数のポスター発表が並行して行われていた。そこで今回は月曜から金曜の5日間で開催することとし、ポスターセッションを3回に分け、またエキスカージョンの時間も余裕をもてるようにプログラムを工夫した。口頭発表はこれまでの形式を踏襲し、3会場とした。3会場とも同じフロアにあり、相互のアクセスは容易であった。ただしC会場のみが少々小さく、前方からしか出入りができなかったため、一部の発表で立ち見が出てしまい、発表者、参加者にご迷惑をかけてしまった。口頭発表の時間は質疑を含めて20分、KNは30分、PLは50分とした。従来通り、PLの時間帯は他の発表をいれずにプログラムを編成した。またこれまではKNを3会場同じ時間帯にセットしていたが、KNを3つに1つしか聞けないことになるため、今回は会場毎にKNの時間をずらした編成とした。

ポスター発表は口頭発表とは別の建物(国際会議場)で実施した。比較的スペースを空けてポスターボードを設置した。またポスター発表時にはビール、ワイン、ソフトドリンクを提供した。インターネットサービスとクロークは口頭発表会場と同じフロアに設置した。受付とブースは建物の1階に設置し、コーヒープレーク時にはここでソフトドリンクを提供した。なおスペースの関係でブースは7社しか受け入れることができなかった。コーヒースerviceとポスター発表時のドリンクサービスはスポンサーをお願いして実施した。

Book of Abstractsのみを印刷・製本し、参加登録者に配布した。Extended Abstractは従来のCDでは



図4 開会式におけるProf. M. W. Andersonのスピーチ



図5 集合写真

なく、再利用が可能なUSBメモリーに保存して提供した。またカンファレンスバッグは、以前評判がよかった2006年のTOCATのものと同じデザインで色違いのものを選んだ。今でもご利用いただいている様子をたまに見かけ、うれしく思っている次第である。

当初配布物は余裕をもって作製したつもりであったが、当日足りなくなりそうになり、学会中にBook of Abstractsの増刷を手配することとなった。会期中に、倉庫の中から段ボール箱分が見つかり、増刷をキャンセルし、事なきを得た。とはいえ、一部の参加者の方々には学会終了後に一式を郵送することとなり、大変なご迷惑をかけてしまった。この場を借りて再度お詫び申し上げます。

### Academic Program

前回からのやり方を踏襲し、学会初日はPLの直後に、Welcome Receptionを設け、オープニングセレモニーは二日目の朝に実施することとした。初日のみ受付を国際会議場とし、大隈講堂でPL-1、大隈ガーデンハウスでWelcome Receptionを行った。地下鉄早稲田駅からのアクセスを主たるルートとして紹介したため、初日の国際会議場へのアクセスはトラブルが予想され、道案内を増強し対応することとした。PL-1のProf. Rutger A. van Santenの講演には多くの観客が集まり、実行委員一同ホッと一息をついた。その後のWelcome Receptionでは早くも大いに盛り上がりを見せた。

翌日は大久保の司会でオープニングセレモニーを行った。黒田委員長の歓迎の挨拶の後、IZA Council Member (Secretary)である Prof. Michael W.

Andersonよりスピーチをいただいた(図4)。その後撮影した集合写真を図5に示す(ここに掲載した写真はいずれもホームページ<http://www.zmpc.org>よりダウンロード可能)。この日午前のPL-2 Dr. Lynne B. McCusker, PL-3 Prof. Clément Sanchezは引き続き大隈講堂で行われた。午後からは会場を11号館に移動し、以後のPLs 3-7はすべてA会場で実施し、その映像はB会場に同時中継された。以後はPL, KNおよび口頭発表は11号館で、またポスターセッションは国際会議場で行われた。口頭及びポスター発表のスナップショットを図6に示す。発表内容については、学会参加報告をあわせて参照されたい。

今回の学会は酷暑のもとでの開催が想定されたため、ノーネクタイ等カジュアルなドレスでの参加を呼びかけた。ホームページでも最も目立つ場所にこのアナウンスを掲載した。

### Social Program

学会3日目は昼食後にポスター発表を開始し、その後にエクスカーションを実施した。バス6台を使って、車中から皇居や都内風景を見ながら、西麻布の串焼きの店「権八」に移動した。車中ではガイドさんが英語で見所を説明してくださり、外国人はもとより日本人にも好評であった。「権八」は外国人に人気のお店であるが、小泉総理・ブッシュ大統領(ともに当時)が会食をしたことで、一躍その名を知られることとなった。当日は2時間貸し切りとすることで、非常にアクティブな交流が行われた。会食終了後は、東京タワーやお台場の夜景を見ながら

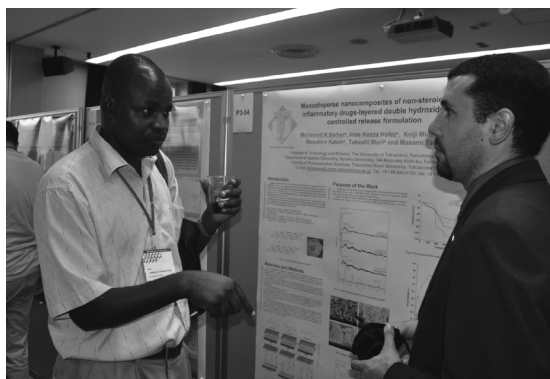


図6 口頭及びポスター発表のスナップショット



ホテルまでバス輸送を手配したが、少なからぬ参加者が徒歩で西麻布から六本木に場所を移し、二次会を楽しんだようである。スナップショットを図7に示す。

学会4日目の夜にリーガロイヤルホテル東京においてバンケットを実施した。東大 小倉賢先生の司会のもと、黒田委員長、橋本周司 早稲田大学理工学術院長のご挨拶の後、ゼオライト学会およびZMPCの創始者のおひとりである小野嘉夫 元会長（東京工業大学名誉教授）の乾杯で開宴となった。前日とは異なり、和やかな雰囲気の良い宴となった。スナップショットを図8に示す。

バンケットと同じ時間帯にバンケットを申し込んでいない学生参加者とアルバイト学生のための懇親

交流会を大隈ガーデンパウスで開催した。

昼食はチケットを事前に配布し、学会2～4日目に大隈ガーデンハウスで、ビュッフェ形式で提供した。学会期間中は貸し切りにしていただいた。

なお今回は同伴参加者が少なかったため、プリセットした同伴者プログラムは用意せずに個別に日本旅行に対応を依頼することとした。

### ブレ・ポストシンポジウム

ブレは韓国仁川（Organizer Prof. Sang-Eon Park, Prof. Jiri Čejka）と山梨県の河口湖（同：小倉賢、里川重夫先生）で、ポストは北海道の洞爺湖（同、増田隆夫先生、共催：北大GCOE）で実施した。それぞれ78名（仁川）、32名（河口湖）、41名（洞爺



図7 エクスカーションのスナップショット



図8 バンケットのスナップショット

湖)の参加で活発な発表・議論が繰り広げられたと報告をいただいている。

#### 財務について

詳細は理事会で報告させていただくが、収入は約2,100万円となり、支出がこれより数十万円超過した。支出の超過分は、ゼオライト学会国際交流基金から補填していただいた。

予算を組む段階で見込まれたのは、収入の減少である。すなわち、金融危機の影響で参加者が減少する、外部団体からの補助金が減少する、ことが予想された。また東京開催のため経費の単価が増加することも見込まれた。このため、登録費の値上げ、会場費の軽減、議事録(Proceedings)出版費の軽減、等で対応することとした。特に、登録費の値上げに関しては参加者の負担増になるので実行委員会でも慎重に議論したが、登録費を前回よりも値上げせざるを得なかった。具体的には、事前登録費を2段階にして、当日登録費も含め3段階の料金とした。

実際に、予想通り参加者は数十名の減、補助金は減、諸経費は割高にかかった。しかし、幸いにも、支出超過が大きくならなかった要因としては、上記の対応策が功を奏したものと考えている。特に、早稲田大学GCOEとの共催により会場費がかからなかったのは大きく寄与した。また、今回は議事録(Proceedings)を出版せずに、論文投稿希望者はMicroporous and Mesoporous Materials誌への通常投稿としてもらったので、議事録出版費がかからなかったことも大きい。

なお、厳しい経済状況のなかで、井上科学振興財団、泉科学技術振興財団、日本化学工業株式会社、日本ベル株式会社、Quantachrome社、株式会社島津製作所からは大変貴重な補助をいただいた。ここに深く感謝する。また、ブース出展していただいた、株式会社島津製作所、日立造船株式会社、富士通株式会社、シスメックス株式会社、東ソー株式会社、

日本化学工業株式会社、日本ベル株式会社、にも感謝する。

#### おわりに

以上、ZMPC2009の概要を述べた。学会会期中にはIABと組織委員に出席いただき、ランチョンミーティングを実施し、開催・運営について様々なアドバイスをいただいた。これらを含め、次回に向けた教訓・反省点等を以下にまとめる。

- ・KNを重複しないようにプログラムを編成したことは好評であったが、各会場のブレイク後の開始時間をずらしてもよいので、KN終了後の次の発表の開始時間はあわせてほしいとの要望が寄せられた。

- ・最大の課題は膨大な発表キャンセルに対する対応である。今回の学会においても、口頭5件、ポスター&RRRで79件の発表がキャンセルとなった。一部事前連絡があったものもあるが、多くは無断でのキャンセルである。今回は3段階の料金設定とすることで、事前申し込みを促進し、事前支払いの済んでいない発表者には電子メールで連絡を取る等の対応をしたが、最初からキャンセルするつもりでいる確信犯には有効な対策にはならないであろう。事前支払いを発表の条件にすることが、最も効果的な対策となる。我々に限らず、国際会議を行う際には常につきまとう課題であるが、次回ZMPCに向けて、何らかの対応が不可欠であろう。

最後になりましたが、助成をいただきました財団ならびにスポンサーとなっていました関係各社、IAB・組織委員の皆様、プレ・ポストシンポジウムのオーガナイザーの皆様、そして実際の運営に際しご尽力いただいた現地スタッフの皆様(東大:小倉賢, 下嶋敦, 茂木堯彦, 早大:澤村健一, 那須慎太郎, 北大:原賢二の各氏)に、この場を借りて感謝の意を述べさせていただきます。

## ZMPC2009 参加リポート

東京工業大学 資源化学研究所 今井裕之

The International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2009) が8月3日から7日までの5日間、早稲田大学で開催された。本会に先立ってプレシンポジウムが富士山の直ぐ側と韓国のインハ大学に於いて開催された。共にポーラス材料についての研究発表であったが、日本では新進気鋭の若手研究者による講演ということで、若手ならでの視点・研究内容での発表、討論となった。

本会には31カ国から387名もの参加者が集まった。日本での開催ということもあり、日本を始め韓国、中国といったアジア地域からの参加者が多かったが、アメリカやヨーロッパといった遠方からも多数の方々为本会に参加された。研究発表は、7件のPlenary Lectures, 16件のKeynote Lecturesが行われ、多数の口頭発表、ポスター発表、更にはポスター形式での最新研究発表が連日行われた。会期中は、連日朝早くから夕方まで各会場に多数の聴者が集まって、活発な議論、討論がなされ、この分野における研究者の研究に対する高い意欲と興味が伺い知れた。また、本会の熱気が天に伝わったのか、この時期の東京にしては珍しく、会期中はずっと好天に恵まれることになった。研究内容としては、本会の名

称でもあるゼオライトやマイクロポーラス材料が多いものの、メソポーラス材料、層状構造物、更には有機-無機複合体と幅広い範囲の材料が対象となり、研究自体も新規構造体の創製・構造制御・構造解明・材料形成機構のような基礎的な研究から、触媒反応・膜や吸着材への応用・工業化への応用といった材料の応用研究まで種々の発表がなされ、参加者にとってはいずれも興味深く、また有意義な時間を過ごすことができたものと思われる。

エクスカージョンでは外国人観光者に最近流行のバス観光が催され、東京の主要スポットを一回りした後、やきとり店で懇親会が開かれ、参加者は美味しい食事と酒を片手に交流を楽しんでいた。また、バンケットでは三味線とヴァイオリンのコラボ生演奏が披露された。日本の伝統芸能で現代音楽をアレンジした演奏が眼前で行われ、日本人参加者を始め諸外国の方々も共に大いに盛り上がっていた。

本会翌日からはポストシンポジウムが北海道洞爺湖にて開催され、洞爺湖を眼前に眺望しつつ講演が行われ、こちらも盛況のうちに閉幕した。

次回のZMPC2012は、2012年に広島での開催が予定されている。



講演会場の風景



本大会看板



## ZMPC2009 プレシンポジウム参加報告

成蹊大学理工学部 本郷照久

“Sunrise from Mt. Fuji”と題し、A pre-symposium on ZMPC2009が2009年8月1日～3日の期間に静岡県富士河口湖町の宿泊施設・宿ポプラにて開催された。筆者を含めほとんどの参加者は8月1日の正午に新宿駅高速バス乗り場へ集合し、乗合バスに乗り開催地へと向かった。この日の東京の最高気温は29℃と例年に比べ比較的暑さが穏やかであった。高速道路は渋滞することもなく、2時間ほどで目的地へと着くことができた。参加者は合計で32人と前回(A pre-symposium on ZMPC2006)の半数以下であったが、海外からは前回は上回る14人(アメリカ、カナダ、中国、スウェーデン、インド、イギリス)の参加者が集まった。サブタイトルは“*Young scientists forum on porous materials*”というもので、現在多孔材料分野で活躍中の若手研究者の貴重な公演を拝聴することができた。

初日は16時から小倉先生(東京大学)の開会の辞に始まり、続いて横井先生(東京工業大学)がシリカを中心としたメソポーラス物質についてご講演された。夕食の後は筆者を含めた9名がポスター発表を行い、その後は懇親会が行われ夜遅くまで楽しく時間を過ごすことができた。

二日目は午前中にKleitz先生(Laval Univ.)、Burton博士(Chevron)、古川博士(UCLA)によりメソポーラスシリカ、ゼオライト、MOFの合成から応用まで詳しくご講演頂いた。この日はお昼頃に

激しい雨に見舞われたが、バスに分乗し富士河口湖町の老舗店まで山梨県の郷土料理である“ほうとう”を食べに行った。日本人だけでなく、海外からの参加者も美味しく頂いていたようであった。昼休みを挟んで午後は、Zhu先生(Jilin Univ.)によりメソポーラス物質によるガス貯蔵への応用について、さらに西山先生(大阪大学)によりコア・シェル型ゼオライト複合触媒についてご講演頂いた。この日の夜にはバーベキューが行われ、宿に戻った後は宴会を楽しんだ。

最終日である三日目は朝食後すぐに宿を出発し、富士山五合目へと向かった。途中、山頂付近はずっと厚い雲に覆われていたが、私たちが五合目に到着すると少しの間ではあったが雲の間から山頂が顔を出し、絶好の記念撮影タイムとなった。五合目ではフリータイムが設けられていたため、各々ちょっとしたハイキングや買い物を楽しんでいただようであった。下山後は河口湖のほとりで昼食を取り、そのままZMPC本会議の会場である東京・早稲田大学へとバスで向かった。

以上のように、今回のプレシンポジウムでは、各講演に刺激を受け、また各イベントを満喫することができた。最後に、すばらしいプレシンポジウムの企画・運営をされた、Organizerの小倉先生と里川先生(成蹊大学)に謝意を表します。



講演中のFreddy Kleitz 先生



富士山五合目での集合写真

# Applications of Nanoporous Materials

## (INHA workshop) 参加レポート

関西大学 環境都市工学部 田中俊輔

Applications of Nanoporous Materials (INHA workshop)がInternational Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2009のPre-symposiumとして2009年7月30日から8月1日の会期で韓国のIncheon（仁川）において開催されました。本会議は、Korea Science and Engineering FoundationならびにINHA大学のサポートを受けて、INHA大学のSang-Eon Park先生、Academy of Sciences of the Czech RepublicのJiri Cejka先生のお世話で運営されました。会場はINHA大学で行われる予定でしたが、開催一週間前にHarbor Parkホテルへの会場変更のメール（[URGENT] moving place for Pre-ZMPC 2009）が届きました。予約しているホテルをキャンセルしてHarbor Parkホテルに宿泊することを『強く』お勧めするという内容の連絡でしたが、余裕のなかった筆者は勝手に大したことではないと判断し、当初の予定通りに韓国仁川へ出発しました。Harbor ParkホテルはINHA大学からタクシーで15分程度の距離にあります。筆者はINHA大学からも少し離れたところに宿をとっていたため、変更後の会場へは30分程度タクシーに乗ることになりました。また、Harbor Parkホテルは新しくできたばかりで、タクシーの運転手がホテルを知らないという有様でした。Harbor Parkホテルの近くにParadiseホテルがあり、二日目からは運

転手に「Paradise!!」と伝えて会場に向かいました。急遽会場となったHarbor Parkホテルは講演会場に効率的な設備を備えており、また最上階のスカイラウンジからは仁川の西に広がる海が展望できる快適なロケーションでした。

ワークショップの目的はゼオライト、メソポーラス材料に加えて、近年盛んに研究が行われているMOFの産業的利用に焦点を当てるというものでしたが、残念ながらMOFを主題にした研究発表はありませんでした。日本からの稲垣先生（豊田中研）、山下先生（大阪大学）、Vinu先生（NIMS）の講演を含む12件のLecture講演と11件の口頭発表、42件のポスター発表がなされました。口頭発表者もポスターを掲示し、口頭発表前にポスター発表を行うという変則的な形式で、多くの研究者と議論することができました。Lecture講演は、まさに講義的な内容と最新の研究成果にわたるものでした。本会議の特徴として、学生および若手研究者の参加人数が多いことが挙げられます。ゼオライト、メソポーラス材料のこれまでの展開を鳥瞰し、これからの研究指針を策定する上で有意義であったのは筆者だけではないだろうと思われます。なお、Lecture講演ならびに口頭発表の中から14件の論文がTopics in Catalysisにspecial issueとして掲載される予定です。

## 「Post conference of ZMPC 2009」報告

北海道大学大学院 工学研究科 中坂 佑太

2009年8月3日から7日に早稲田大学で開催された International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2009 (ZMPC2009) を受け、Post conference of ZMPC 2009が北海道大学グローバルCOEプログラム「触媒が先導する物質科学イノベーション」のサマーセミナーと共同で2009年8月8日から9日の2日間、北海道洞爺湖町の洞爺湖万世閣において開催された。洞爺湖町は札幌から車で約2時間南へ下ったところに位置しており、『蝦夷富士』と呼ばれる羊蹄山や、有珠山、昭和新山に囲まれた温泉地として有名であることから、北海道の三大景観の一つに数えられている。また、2008年7月には洞爺湖町でG8サミットが開催されている。会議は、北海道大学大学院工学研究科の増田先生がChairを務められ、約40名の参加があった。初日はバスで北海道大学を出発し、新千歳空港にて北海道外からの参加者と合流した。この後、エクスカーションとして、有珠山西口火口へ向かった。有珠山は2000年3月に噴火したばかりの世界的にも活発な火山の一つである。火口からは未だに噴煙が立ち上り、火口周辺は地面の起伏が激しく噴火の爪あとが見られ、火山噴火の恐ろしさが間近で感じられた。

2日目は朝9:00より、辰巳先生（東京工業大学）、J. Čejka先生（J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech）、金子先生（千葉大学）、上田先生（北海道大学）、F. Kapteijn先生（Delft University of Technology, The Netherlands）による5件の招待講演が行われ、ゼオライト、細孔構造を有するカーボン材料や金属酸化物、有機-無機複合多孔体に関して、先生方の最近の研究成果に関してご講演をして頂いた。招待講演の後、16:30からポスターセッションが開かれた。ポスターセッションでは13件の発表があった。ゼオライトやハニカム状物質を始めとする多孔体の合成やその応用に関する研究発表に加え、電極材料や均一系触媒に関する研究発表など多孔質材料に限らず多岐に渡る発表がなされ、グローバルCOEプログラムとの共同開催ならではのと言えるポスターセッションであった。



集合写真



講演された先生方（左上より右へ、辰巳先生、Čejka先生、金子先生、上田先生、Kapteijn先生）  
およびポスターセッションの様子

ポスターセッション後は、鳥取大学の丹羽先生の挨拶を皮切りに、19:00より招待講演の先生方を囲んでバンケットが開かれた。バンケットの後半には、会場の明かりを落とし、洞爺湖温泉湖畔で夏の期間、毎日開催されている『洞爺湖ロングラン花火大会』を観賞した。1日あたり約20分と短い花火大会ではあったが、この時ばかりはバンケットの賑わいが嘘のように静まりかえり、参加者のほとんどが花火に見入っておられた。

## お知らせ

# 13th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis (ICTAC-13)

主 催：ICTAC-13 実行委員会

共 催：ゼオライト学会ほか

会 期：2010年6月21日（月）～25日（金）

会 場：松島温泉 松島一の坊ホテル（宮城県宮城郡  
松島町高城字浜1-4）

<http://www.ichinobo.com/matsushima>

発表申込方法：

[http://www.kubo.rift.mech.tohoku.ac.jp/ICTAC-13/abstract\\_submission.html](http://www.kubo.rift.mech.tohoku.ac.jp/ICTAC-13/abstract_submission.html)

から申し込みを行ってください。

発表申込締切：2010年2月15日（月）

発表形式：口頭発表とポスター発表

参加費：一般85,000円，学生60,000円（いずれも  
ホテル宿泊費，朝食・昼食・夕食，Welcome  
Party，Banquet，Excursion，松島湾のサンセッ  
トディナークルーズを含む）

参加申込方法：

<http://www.kubo.rift.mech.tohoku.ac.jp/ICTAC-13/registration.html> から申し込みを行ってくだ  
さい。

早期参加申込締切：2010年4月12日（月）

参加申込締切：2010年5月10日（月）（当日会場で  
の参加申込は受け付けておりません）

基調講演（一部交渉中）：

Prof. Akira Miyamoto (Tohoku University, Japan),  
Prof. C. Richard A. Catlow (University College  
London, UK), Prof. Ewa Broclawik (Institute of  
Catalysis and Surface Chemistry, Poland), Prof.  
Francesc Illas (University of Barcelona, Spain),  
Prof. Joachim Sauer (Humboldt University,  
Germany), Prof. Klaus Hermann (Fritz Haber  
Institute, Germany), Prof. Malgorzata Witko  
(Institute of Catalysis and Surface Chemistry,  
Poland), Prof. Per E.M. Siegbahn (Stockholm

University, Sweden), Prof. Rutger A. van Santen  
(Eindhoven University of Technology, The  
Netherlands)

問合せ：〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青  
葉6-6-11-701 東北大学大学院工学研究科附属エネ  
ルギー安全科学国際研究センター 久保百司  
TEL. 022-795-6930, FAX. 022-795-6931  
E-mail: ictac13@rift.mech.tohoku.ac.jp  
<http://www.kubo.rift.mech.tohoku.ac.jp/ICTAC-13>

## Zeolite '10

### The 8th International Conference of INZA on the Occurrence, Properties and Utilization of the Natural Zeolite, 2010

主 催：International Natural Zeolite Association

会 期：2010年7月10日（土）～18日（日）  
including field-trip：16～18

会 場：Kempinski Hotel Zografski Sofia（Sofia,  
Bulgaria, 5ツ星ホテル）

Scope：

Zeolite 2010 will focus on the progress in various  
aspects of natural zeolite science and technology  
and provide opportunity for the scientists,  
engineers, and businessmen to present papers,  
resent achievements, and meet their colleagues  
from around the world.

The program of the conference includes plenary  
lectures, oral and poster presentations, round-table  
discussions, and an industrial exhibition of zeolite  
products, advertising materials and technologies.

Main topics

The scientific program of Zeolite 2010 will cover  
the following main sessions:

Zeolite Formation, Occurrence, Deposits;

Mineralogy of Natural Zeolites;

Synthesis and Characterization of Natural Zeolite  
Analogues;

New and Innovative Zeolite Applications;

Modeling of Zeolite Surfaces and Processes;

Thermodynamics, Ion exchange, and Characterization;  
Environmental Applications of Zeolites;  
Zeolites in Agriculture and Animal Nutrition;  
Zeolites in Radioactive Waste Control;  
Biomedical Applications of Natural Zeolites.

#### IMPORTANT DATES AND DEADLINES

Call for Special Session proposals - May 1, 2009

Second Circular - May 15, 2009

Early Registration - January 31, 2010

Abstract Submission - March 1, 2010

Third Circular - March 30, 2010

Late registration - May 30, 2010

Paper submission ~ July 2010 (end of Zeolite 2010)

問合せ先：九州国際大学経済学部地学研究室 岡本真琴

TEL & FAX: 093-671-9008

E-mail: okamoto@econ.kiu.ac.jp

Web site: [http:// www.zeolite2010.org](http://www.zeolite2010.org)

---

### TOCAT6/APCAT5 2010

#### Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis

July 18 - 23, 2010

Sapporo Convention Center

Higashi-Sapporo 6-jo 1-chome, Shiroishi-ku, Sapporo  
003-0006, Japan

Organized by Catalysis Society of Japan

<http://www.shokubai.org/intern/tocat/>

#### Youth session:

Youth session will be held as a part of APCAT for young scientists and students who were born on January 1st, 1975 or later. The session will include oral and poster presentations, and Best Presentation (or Poster) Award will be given

among the presentations. Further information will be shown on our website.

#### Scientific Program

The scientific program will consist of plenary lectures for overall sessions, invited lectures for parallel sessions, oral presentations for each session and posters. Plenary Lectures are listed below.

Prof. Kazunari Domen (University of Tokyo)

“Toward a Large Scale Solar Fuel Production Based on Photocatalytic Materials”

Prof. Charles T. Campbell (University of Washington)

“ Surface Science Studies in Catalysis: Mechanisms, Microkinetics, Thermodynamics, and Materials”

Prof. Noritaka Mizuno (University of Tokyo)

“Molecular Design of Polyoxometalate-Based Compounds for Environmentally-Friendly Functional Group Transformations

-From Molecular Catalysts to Heterogeneous Catalysts- “

Prof. Johannes Lercher (Technical University Munich)

“Hydrocarbon Transport, Activation and Catalytic Conversion in Confined Space”

Dr. Terunori Fujita (Mitsui Chemicals, Inc.)

“Development of New Olefin Polymerization Catalysts and Their Applications to Novel Olefin-based Materials”

Prof. Jean-Marie Basset (CPE Lyon)

“Single Site Catalysts via Surface Organometallic Chemistry: A Predictive Approach of Heterogeneous Catalysis?”

Dr. M. Lakshmi Kantam (Indian Institute of Chemical Technology)

“Recent Developments on Catalytic Applications of Nano-Crystalline Metal Oxides”

Prof. Yoshihito Watanabe (Nagoya University)

“Construction of Metalloenzymes: New Approach for the Preparation of Catalytic Systems”

#### Abstracts

Those who wish to present paper in the sessions are requested to submit a short abstract (A4



size, half page) and an extended abstract (A4 size, 2 pages). The format of the abstracts will be shown on our website in due course. Desirable mode of presentation (oral or poster) should be indicated at the upper right corner of the first page. Selection of paper and the mode of presentation will be decided by the Organizing Committee based on the extended abstracts. The short abstracts will be printed in a brochure, and the extended ones in a CD. The abstracts must be received on our website by December 25, 2009. Notice of acceptance will be sent by the Organizing Committee to the authors by February 28, 2010. The detailed information of the submission will be announced on the website.

#### **Publication**

The contributors will be invited to submit a paper to Catalysis Today appearing in a special issue devoted to the Conference. The manuscripts should be submitted on line through the website. All manuscripts will be peer reviewed following a standard procedure and the acceptance will be decided by the Editors.

#### **Registration Fee**

Advance Registration (by May 31, 2010)

Participant 60,000 JPY

Students 10,000 JPY

Late Registration (after May 31, 2010)

Participant 70,000 JPY

Students 12,000 JPY

#### **Pre-conferences**

A pre-conference will be held in Sapporo, at Catalysis Research Center, Hokkaido University.

Another pre-conference will also be held in Tokyo.

#### **Organizing Committee**

Chairmen (TOCAT/APCAT): W. Ueda (Hokkaido

Univ.) /

M. Iwamoto (Tokyo Tech)

Vice-chairmen (TOCAT/APCAT): K. Eguchi (Kyoto Univ.) /

H. Yamashita (Osaka Univ.)

Secretary: A. Fukuoka (Hokkaido Univ.)

Treasurer: B. Ohtani (Hokkaido Univ.)

Local Arrangement: Y. Kamiya (Hokkaido Univ.), K. Hara (Hokkaido Univ.), R. Abe (Hokkaido Univ.), F. Amano (Hokkaido Univ.), H. Kobayashi (Hokkaido Univ.)

Program & Publication: M. Akita (Tokyo Tech), K. Asakura (Hokkaido Univ.), T. Ishihara (Kyushu Univ.), M. Matsukata (Waseda Univ.), S. Nakamura (Tokyo Tech), A. Satsuma (Nagoya Univ., APCAT)

Industrial: T. Atoguchi (UBE Industries), T. Aoki (Asahi Kasei Chemicals), M. Hatano (Nissan Motor Co., Ltd.), S. Hatanaka (Nippon Oil Corporation), K. Tsuji (Showa Denko K.K.), T. Setoyama (Mitsubishi Chemical Corporation), H. Shinjoh (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

Website: A. Muramatsu (Tohoku Univ.)

#### **Key Dates**

Deadline for extended abstracts December 25, 2009

Notice of acceptance of papers February 28, 2010

Distribution of final circular March 31, 2010

#### **Correspondence**

Prof. Atsushi Fukuoka

Secretary, TOCAT6/APCAT5

Catalysis Research Center, Hokkaido University  
N-21 W-10, Kita-ku, Sapporo 001-0021, Japan

Phone: +81-11-706-9140

Fax: +81-11-706-9139

E-mail: toapcat@cat.hokudai.ac.jp

URL: <http://www.shokubai.org/intern/tocat/>

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成21年12月現在, 五十音順)

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

## 表紙裏写真の説明

## MFI ゼオライトナノシートの低加速電圧HRSEM像

(大阪府立大学・阪本康弘, Minkee Choi, Ryong Ryoo・KAIST, ストックホルム大学・寺崎治)

均一なメソとマイクロスケールの細孔構造を同時にもつゼオライトMFIのナノシートは、バルクMFIと比べて高い触媒活性、熱的安定性と水熱安定性を持ち、長寿命である。一方、ゼオライトは絶縁体であるため、チャージアップの影響によりその高分解能SE観察(HRSEM)は容易ではない。減速法(陰極レンズ方式)は、加速電圧を高く保ったまま、負のバイアス電圧をステージにかけることによって、試料への入射エネルギーを低くする手法である。この手法によって分解能を高く保ったまま、チャージアップの影響を抑えゼオライトのHRSEM観察が可能となった。

## 編集後記

まず始めに8月に開催されたZMPC2009に参加した際の雑感を述べたいと思います。最初に印象的だったのは予稿集がUSBメモリーに収められていた事。つい数年前まではUSBメモリーは高価で大容量のものは買うのを躊躇したほどののに、学会で個人個人に配布できるほどに価格が下がったのには驚きです。ふたつ目は会場の設備が素晴らしかった事。広い会場には液晶モニターが何台も天井から吊り下げられ、どこに座ってもパワーポイントで綺麗に作成されたスライドの細かい所まで見る事が出来ました。私が学生だった頃は白黒のOHPシートに透明のカラーシールを貼り付けた程度のスライドがほとんどで、スクリーンの近くに座らないと細かい字が読めずに苦勞したことをおもうと、隔世の感を禁じえません。ほんとにIT技術の進歩は速い。

一方、ゼオライトの研究は時間がかかります。触媒の分析法や分析機器の進歩により以前に比べて開発のスピードが速くなってきているとはいえ、ゼオライトの種類が多いことに加え、合成には数日から数週間かかります。検討すべきパラメーターも多く、触媒寿命評価となると数ヶ月を要することもしばしばです。しかし当たり前のことですが時間がかかるからといってゼオライトの研究がIT技術の開発に劣っている訳ではありません。地道なデータの積み重ねが重要であることや、研究者の強い思いがイノベーションを生むところなど本質は同じだと思います。IT技術の急速な進歩についていけない私でもゼオライト研究のペースには何とかついていける。それもゼオライトの多様性のおかげです。だからゼオライトは面白い。

昨年から本誌の編集に携わっていますが、ゼオライトの面白さを少しでも世の中に発信できるよう微力ながら頑張りたいと思っています。

(J. Y.)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

## 委員長

里川重夫 (成蹊大)

## Editor-in-Chief

Shigeo Satokawa (Seikei University, Musashino)

## 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 (岐阜大)

Yasunori Oumi (Gifu University, Gifu)

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)

# 水熱合成反応装置

## Zeolites 合成反応装置

### ☆仕様条件

- ・設計圧力：3MPa 設計温度：210℃
- ・リアクター材質：外筒SUS304、内筒PTFE

### ☆主な特徴

- ・リアクターを加熱装置内に設置して回転させる攪拌方式
- ・合成反応中の温度均一性及び内容物の剥離性を重視
- ・異なる試料を同時に（2-12 種）実験することができ、比較実験に最適
- ・初めての方にも容易に扱える操作性



特注：2 段式



外筒：SUS304 内筒：PTFE

横浜支社 住所：〒231-0013 横浜市中区住吉町 5-64-1

電話：045-350-3436 FAX：045-350-3438

本 社 住所：横浜市港南区大久保 2 丁目 2 番 2 6 号

E-MAIL：[info@hiro-company.co.jp](mailto:info@hiro-company.co.jp) HP：<http://www.hiro-company.co.jp>

H I R O C O M P A N Y



# 高温加圧酸分解容器

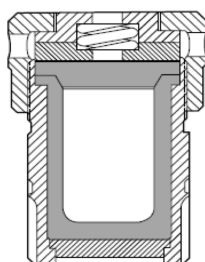
## ACID DIGESTION BOMBS



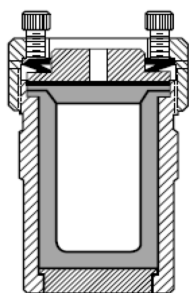
### 迅速処理

Parr 社製高温加圧酸分解容器は分析用サンプルの前処理に適しています。薬品耐性の高い密閉式 PTFE ライナーとシール性の高い圧力容器を組み合わせることにより、従来のサンプル前処理と比較して様々な利点があり、迅速なサンプルの可溶化や分解可能にします。強酸や強アルカリを通常の沸点よりも高い温度で維持することにより、次の様な利点が生じます。

- ・ 大気圧下では分解速度が遅いサンプルを、迅速に酸分解処理が可能
- ・ フッ化水素や王水などの強酸の使用に耐性有
- ・ 検査物質のロスや容器自身からのコンタミの無い分析サンプルの可溶化
- ・ 処理時間の大幅短縮を可能にする活発な化学反応促進
- ・ 他の方法では困難であったサンプルの分解



Model 4749



Model 4748

### 製品ラインナップ

### 安全破裂ディスク（ラブチャーディスク）

高内圧による破裂や危険性から容器や使用者を保護するために、殆どの機種では安全破裂ディスクが装着されております。

Model	4745	4749	4744	4746	4748
内容積(ml)	23	23	45	23	125
推奨最高温度(°C)	150	250	250	275	250
最大圧力(psi)	1200	1800	1800	5000	1900
ラブチャーディスク	無し	あり	あり	あり	あり
締付方法	手締め	スパナ	スパナ	手締め	スクリュー

### ユニダックス 株式会社

東京都武蔵野市境南町 5-1-21

特販営業グループ 島崎明

TEL: 0422-31-4250 FAX: 0422-33-1621



## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol.26, No.4 平成21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