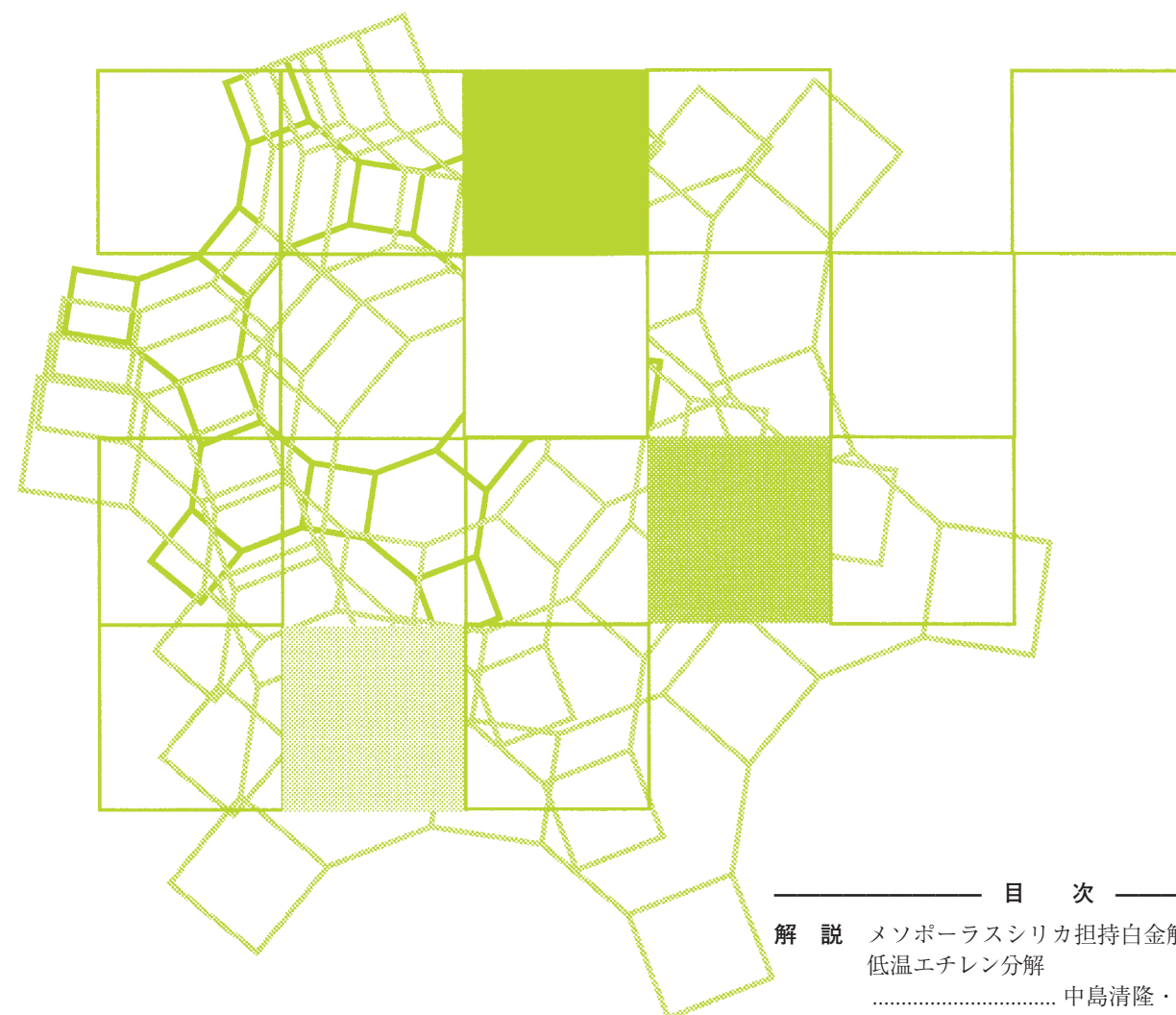


Vol.32
No.4
2015

ゼオライト



目次

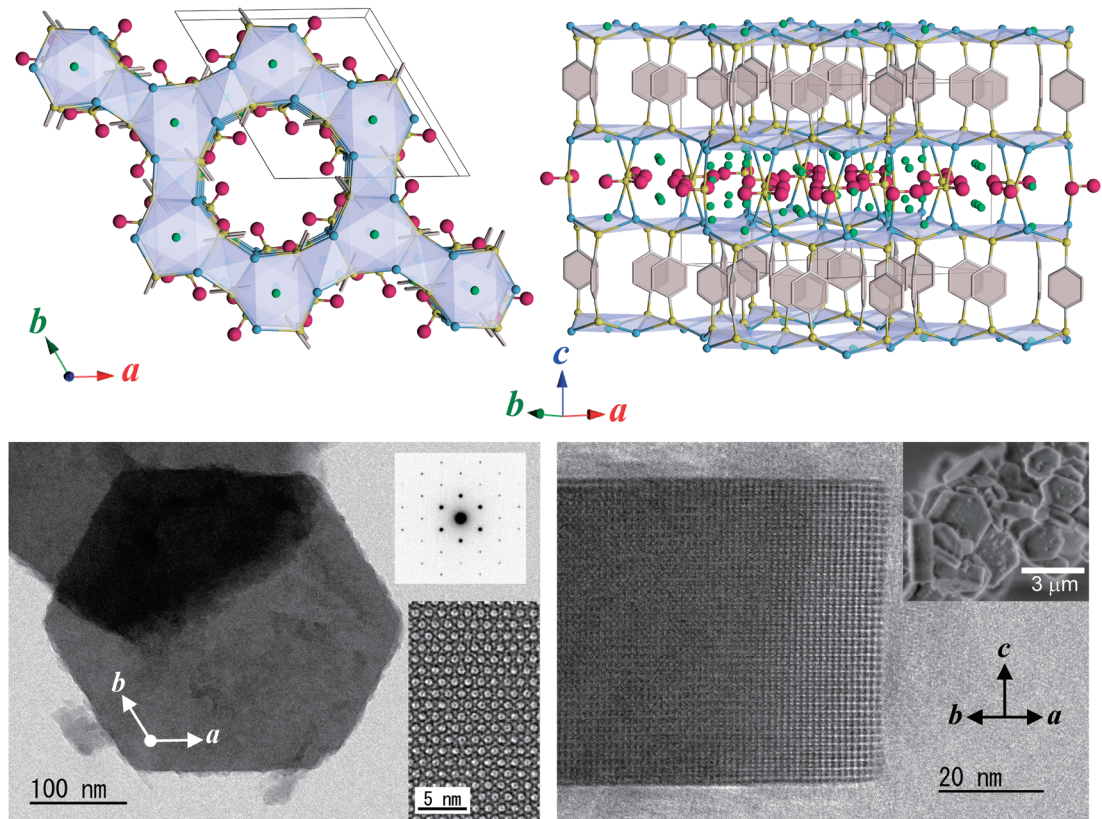
解 説	メソポーラスシリカ担持白金触媒による低温エチレン分解 中島清隆・福岡 淳 ...113
解 説	新規層状ケイ酸塩 HUSs を活用した吸着剤、多孔体および触媒の設計 津野地 直・佐野庸治 ...122
解 説	親油／親水性ナノ空間を併せ持つ結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体 山本勝俊・池田卓史・日吉範人・松浦俊一・小平哲也 ...133
トピックス	ガス吸着に関する IUPAC Technical Report (2015) の紹介 ゼオライト編集委員会 ...141

レポート (144) お知らせ (153) 法人会員名簿 (154)

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

世界唯一の粉粒体の総合分析メーカー

Total Solutions in Particle Characterization



結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体 KCS-2 の結晶構造モデル（上）および TEM 像（下）

（写真提供：産業技術総合研究所 池田卓史，日吉範人）

自動比表面積／細孔分布測定装置 BELSORP-mini II



定容量法により吸脱着等温線を自動測定し、BET多点法による比表面積及び細孔分布を求める装置です。独自の死容積測定法により液体窒素の液面コントロールが不要となり、低価格・コンパクトな専用装置を開発致しました。

- ・全自動吸脱着等温線測定／3検体同時測定／JIS Z 8830対応品
- ・比表面積：0.01m²/g以上、細孔分布：0.7～400nm
- ・吸着ガス：N₂、その他非腐食性ガス（オプション）

低価格・高性能

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置 BELSORP-max

—— 高精度なマイクロ孔解析（超低相対圧 $P/P_0=10^{-8}$ から測定可能） ——



- ・0.013KPa圧力計を搭載し、 $P/P_0=10^{-8}$ の超低相対圧から再現性良く吸脱着等温線を測定
- ・弊社が開発したAFSMTMにより設置環境に依らず、再現性良く測定
- ・比表面積：0.0005m²/g以上（Kr）、細孔分布範囲：0.35～500nm（直径）
- ・測定検体数：最大3検体同時測定
- ・吸着ガス：N₂、Ar、Kr、CO₂、H₂、O₂、NH₃、H₂O、その他有機蒸気
- ・その他：データ解析ソフトにNLDFIT/GCMC細孔分布シミュレーションソフトウェアが付属

全自動多検体比表面積測定装置 BELSORP-MR6



- 流動法により6検体のサンプルを全自動で測定し、BET法により比表面積を求める装置です。前処理と測定を同時に行うことで短時間測定を実現し、ガス混合器（オプション）を用いた多点法による比表面積測定も可能となりました。
- ・測定検体数：6検体
 - ・測定モード：BET1点法、BET多点法（オプション）
 - ・測定相対圧：0.3、0.02～0.9（オプション）
 - ・測定時間：約10分/1検体（前処理時間を除く）

触媒分析装置 BELCAT II



触媒分析装置がBELCAT IIに進化しました。検出器の高感度化やガス混合機能の標準化、蒸気導入機能の低価格オプション化を実現しつつ、コンパクト化にも成功しました。ますます強力に触媒研究をサポートいたします。

- ・測定法：常圧流通法
- ・検出器：熱伝導度検出器（TCD）
- ・温度範囲：-100℃（オプション）～1100℃
- ・測定項目：TPD（昇温脱離）、TPR/TPO（昇温還元/酸化）
パルス法（金属分散度、OSC）、BET比表面積
- ・その他：ガス分析計オプション（BELMass）を使用し、定性分析による触媒反応も可能

新製品！

その他製品ラインナップ

- New** ・ナノセンシング吸着量測定装置 BELQCM —— ngオーダーのガス／蒸気吸着量測定に！
- New** ・多成分高圧ガス吸着量測定装置 BELSORP-VC — 単成分又は最大4成分まで測定可能、最大測定圧 約7MPa
- New** ・多目的吸着量測定装置 BELSORP-PVT —— 吸着等圧線／吸着等量線／PCT曲線測定。
* 圧力と温度を同時に制御します。圧力／温度スイング吸着法（PTSA）、CO₂回収／貯留（CCS）やエネルギー貯蔵（H₂、CH₄）のご研究に！
- ・自動触媒反応装置 BEL-REA-AT —— 検出器との協調制御で全自動測定。ご要望に応じてカスタマイズ。
- ・その他各種分離膜評価装置 —— 貫通孔分布測定装置、ガス／蒸気透過量測定装置（耐腐食性）



NIKKISO Group

マイクロトラック・ベル株式会社

<http://www.microtrac-bel.com>

大阪営業所 TEL 06-6841-2161（本社オフィス）
TEL 06-6452-7672（梅田オフィス）
東京営業所 TEL 03-5638-4271（両国オフィス）
TEL 042-392-3378（東村山オフィス）
名古屋営業所 TEL 052-228-6020

《 解 説 》

メソポーラスシリカ担持白金触媒による
低温エチレン分解

中島清隆・福岡 淳*

北海道大学触媒科学研究所

我々の身の回りにある果物や野菜など様々な植物から放出されるエチレンは、微量ではありながらも果物、野菜、花の腐敗を進める作用をもつため、効率的な除去方法の開発が求められている。特に、果物、野菜、花の鮮度を保って保管や輸送を行う社会的な要請は大きく、室温や0℃などの低温下においてエチレンを除去できる技術の開発は重要である。我々は、メソポーラスシリカ（MCM-41）上に担持したナノサイズの白金微粒子が低温におけるエチレンの酸化除去において優れた能力を有することを見出した。この担持白金触媒は、50 ppmの低濃度エチレンを0℃においても完全に除去することが可能である。本稿では、担持金属触媒を用いたエチレンの酸化分解について、メソポーラスシリカ担持白金触媒を中心とした最近の研究成果を紹介する。

キーワード：エチレン、担持金属触媒、酸化反応、白金ナノ粒子、メソポーラスシリカ

1. 研究背景：固体触媒による低濃度エチレン分解

日本では国内及び海外から調達された年間約9,000万トンの農林水産物が食品として活用されているが、その中の約1,900万トン（食品関連事業者から約800万トン、一般家庭から約1,100万トン）が食品廃棄物として排出されている。食品廃棄物には調理くずなどの食材として適さないものだけでなく、本来は食べられるにもかかわらず廃棄されているものが含まれている。この“食品ロス”は年間約500万～900万トンと推計されており、食用向け農林水産物の約5～10%、食品由来廃棄物の約30～50%を占めると推計されている。世界的な人口増加やアジア諸国の経済発展による食料需要の増大など、世界の食料需給の不安定要因が顕在化する中で、食品ロスの改善は日本のみならず世界的にも大きな課題となっている。

食物の貯蔵および物流技術が目覚ましく発達した現代では、北方の国々でも南国のフルーツが比較的容易に入手できる。一方、長期間にわたる食品輸送および貯蔵の観点からは如何に食品の成熟を抑制して鮮度を保持できるかが重要であり、この課題は食品ロスの問題を解決する上でも大きな命題となっている。植物ホルモンとして知られるエチレンはごく低濃度でも野菜や果物の成熟を促進するため、その除去方法が活発に検討されてきた¹⁻³⁾。エチレンの特徴は非常に高い生理活性にあり、例えば多くの果物（アボガド、バナナ、メロン、マンゴーなど）の成熟促進に必要とされるエチレン濃度は0.1～1.0 $\mu\text{L L}^{-1}$ (ppm) という極めて低濃度である¹⁾。エチレンは貯蔵中の食品自身から発生するため、食品の熟成を抑制するためには保存容器内におけるエチレンの完全分解または吸着除去技術の確立が求められてきた。代表的なエチレン除去方法は、吸着材を利用した吸着分離技術である。活性炭やゼオライトなどの吸着材は他の有機分子と同様にエチレンを吸着する能力を示すが、吸着容量には限界があるため密閉容器内におけるエチレンの定常的な除去方法として利用することは難しい²⁾。量論的な化学反応を

受理日：2015年9月18日

〒001-0021 北海道札幌市北区北21条西10丁目
北海道大学触媒科学研究所 物質変換研究部門

*E-mail: fukuoka@cat.hokudai.ac.jp

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

利用したエチレン分解も報告されているが、この手法の欠点は有効な除去期間が投入する試薬量に依存してしまうことである。

一方、触媒法による酸化分解は定常的にエチレンを除去する技術として有用である。近年、固体触媒による低濃度エチレンの完全分解が検討されている。今中らは、白金粒子を担持した固体酸化物触媒 ($\text{Pt/Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) が1%エチレンガスを65℃にて完全分解できることを報告した⁴⁾。アルミナ担持白金触媒 ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) は145℃以上でエチレンを二酸化炭素と水へ分解するが、アルミナ担体へ酸素吸蔵・放出能を有する $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ をドープすることによって分解温度を大幅に低下させることに成功した。また、Qiao らはメソポーラス酸化コバルト担持金触媒 ($\text{Au}/\text{mesoporous Co}_3\text{O}_4$) が0℃において低濃度エチレン (50 ppm) を効率よく酸化分解 (転化率: 76%) できることを見出した^{5,6)}。さらに、ロッド状酸化コバルトを担体とすることにより担持した金ナノ触媒のエチレン分解活性は94%へと向上した⁷⁾。これらの固体触媒はいずれも有用なエチレンの酸化分解触媒であるが、食品貯蔵への応用という側面では低濃度エチレンを完全分解できる固体触媒の開発が期待されている。

我々はこれまでに、低濃度COの酸化反応に対してメソポーラスシリカ担持白金触媒が高い触媒活性を示すことを見出した。メソポーラスシリカ担持白金触媒の高い触媒活性は、白金粒子とシリカ細孔壁の界面に存在する水酸基がCOとO₂を逐次的に活性化することに起因している^{8,9)}。もしエチレン酸化分解がWacker型反応によって進行した場合、生成したアルデヒドはCOを経てCO₂へと酸化されると考えられる。また、メソポーラスシリカ表面に存在するシラノールの特異的な反応性は、エチレンを含む他の炭化水素類の活性化への寄与も期待できる。そこで我々は、メソポーラスシリカ担持白金触媒を用いて低濃度エチレンの低温酸化分解を検討したところ、0℃において低濃度エチレン (50 ppm) を完全分解することを発見した¹⁰⁾。本稿では、メソポーラスシリカを担持とした金属触媒の合成と構造解析、低濃度エチレンの酸化分解反応に対する触媒活性について概説する。さらに赤外分光分析を用いて、白金ナノ粒子表面におけるエチレン分解の反応メカニズムを解析した結果についても紹介する。

2. メソポーラスシリカ担持金属触媒によるエチレン酸化反応

メソポーラスシリカであるMCM-41を担体とし、4種類の金属ナノ粒子 (Au, Ag, Pd, Pt) を固定した担持金属触媒を調製した。MCM-41に対してそれぞれの水溶性塩化物を用いて5 wt%になるよう金属種を含浸担持し、その後の200℃における水素還元処理によりシリカ表面にナノ粒子を生成させた⁸⁾。シリカ表面に析出した金属粒子の構造をXRDによって評価した (図1)。すべての試料で対応する金属種の面心立方格子 (Face-centered cubic, FCC) 構造に由来する回折パターンが観測された。表1には、これらの回折シグナルとシェラー (Scherrer) 式によって算出した金属の平均粒子径を示す。PdおよびPtの平均粒子径はブロードな回折ピークを反映し、2.4 nmおよび3.7 nmと見積もられた。一方、AuおよびAgは比較的大きな平均粒子径を有しており、細孔サイズの小さなMCM-41の細孔内へは固定できないと考えられる。そこで、金属ナノ粒子による細孔閉塞の影響を確かめるため、窒素吸着測定によって試料の表面積および細孔径を評価した。図2および表1には、試料の吸着等温線と表面積・平均細孔径を示す。すべての試料が典型的なIV型の等温線¹¹⁾を示しており、その表面積は770~920 m² g⁻¹、平均細孔径は2.8~2.9 nmであった。これらの物性値は既報のMCM-41と同等であり、金属粒子を担持後も基本的な細孔特性は保持されていた。XRDで

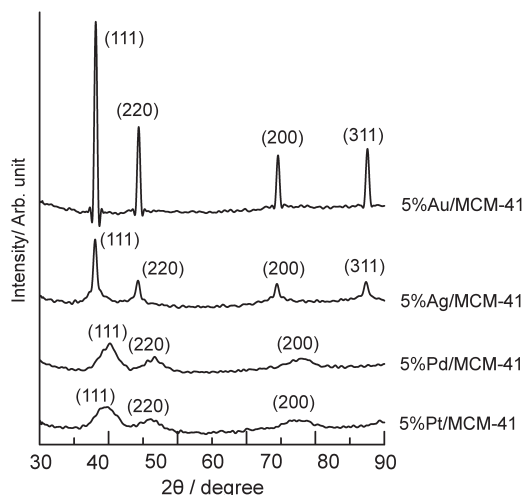
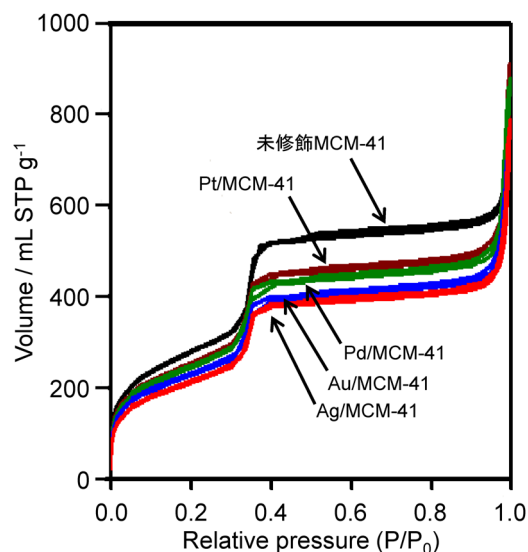


図1 メソポーラスシリカ担持金属触媒のXRDパターン

表1 メソポーラスシリカ担持金属触媒の物性値

触媒	$S_{\text{BET}}^{[a]}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	細孔径 ^[b]	金属粒子径/nm	
			XRD ^[c]	TEM ^[d]
5%Pt/MCM-41	913	2.9	2.4	2.9 ± 0.7
5%Pd/MCM-41	889	2.8	3.7	Not measured
5%Ag/MCM-41	770	2.8	23	Not measured
5%Au/MCM-41	822	2.8	35	Not measured

^[a] BET 表面積, ^[b] BJH 式によって算出した平均メソ細孔径, ^[c] シェラー式を使って XRD 回折パターンから見積もった金属粒子径, ^[d] TEM によって見積もった金属粒子径

図2 メソポーラスシリカ担持金属触媒のN₂吸着等温線

見積もった金属粒子サイズと細孔径を考慮すると、Pt粒子のみが細孔内部に高分散担持されていると考えられる。Pd/MCM-41も細孔径以下の粒子はメソ孔内部に固定されているが、3 nmを上回るサイズの粒子は細孔を閉塞することなく外表面に固定されたと考えられる。一方、大部分の金属粒子が細孔サイズを大幅に上回ったAu/MCM-41およびAg/MCM-41では、大きな金属粒子が閉塞することなく外表面のみに固定された。Pt/MCM-41のPt粒子サイズは透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM) による観察からも算出した。図3に示したPt/MCM-41のTEM写真では、細孔内部に白金ナノ粒子が分散担持されている様子が直接確認された。TEM観察によって見積もったPt粒子サイズは 2.9 ± 0.7 nmとなり、XRD回折から求めた金属粒子径と一致した。

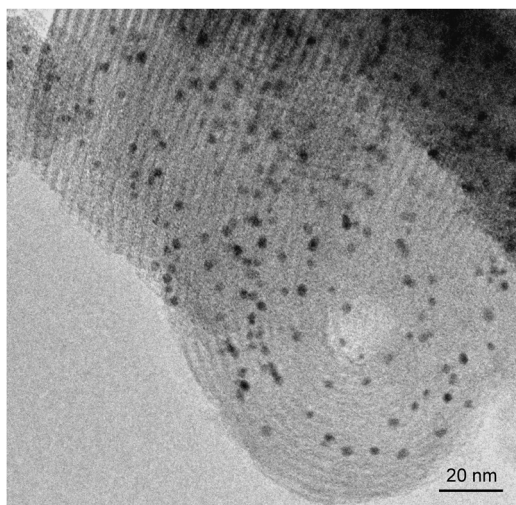


図3 Pt(5 wt%)/MCM-41のTEM写真

試料の触媒活性を、固定床流通反応装置を用いたエチレン酸化反応によって評価した。担持金属触媒 (0.20 g) をステンレス製反応容器に充填し、空間速度 $1500 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (C_2H_4 : 0.32 vol%, O_2 : 20 vol%, N_2 : 5 vol%, He: バランス) の条件にて触媒反応を実施した。図4には、25–200℃における試料のエチレン転化率の変化を示す。Pt/MCM-41は全温度領域において転化率>99.9%を示しており、エチレン酸化反応に対して極めて高い触媒活性を示した。一方、他の担持金属触媒は25–50℃の領域で転化率40%以下となり、50℃以上の反応温度に対する依存性は大きく異なった。Pd/MCM-41は50℃以上から徐々にエチレン転化率が上昇し、125℃以上で転化率>99.9%を示した。Ag/MCM-41は全温度領域で一定の転化率 (約40%) を示したのに対し、Au/MCM-41のエチレン転化率は150℃付近から徐々に上昇し200℃で95%以上となった。よって、メソ

表2 担持白金触媒の物性値

触媒	$S_{\text{BET}}^{[a]}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	金属分散度 ^[b]	金属粒子径/ nm		
			CO吸着 ^[c]	XRD ^[d]	TEM ^[e]
5%Pt/MCM-41	913	0.38	3.0	2.4	2.9 ± 0.7
5%Pt/SiO ₂	270	0.25	4.6	5.8	4.3 ± 1.2
5%Pt/Al ₂ O ₃	143	0.44	2.6	—	2.0 ± 1.0
5%Pt/ZrO ₂	72	0.50	2.3	—	1.2 ± 0.5
5%Pt/TiO ₂	52	0.20	5.7	—	2.8 ± 1.1
1%Pt/MCM-41	820	0.51	2.2	1.7	2.0 ± 0.6

[a] BET 表面積, [b] COパルス測定によって見積もった50℃における金属分散度, [c] 金属粒子径 ($\rho_{\text{calcd}} = 1.13/\text{D}$ (D: CO/Ptから見積もった金属分散度)), [d] シェラー式を使ってXRD回折パターンから見積もった金属粒子径, [e] TEMによって見積もった金属粒子径

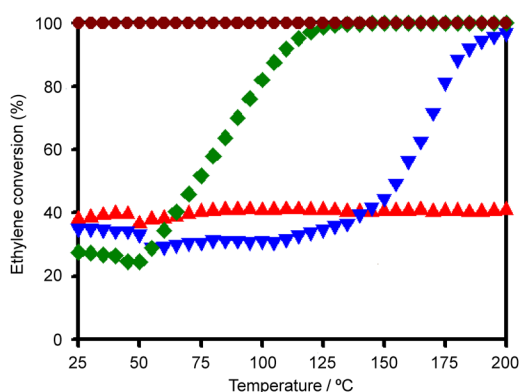


図4 メソポーラスシリカ担持金属触媒の反応温度とエチレン転化率の相関性

●: Pt/MCM-41, ◆: Pd/MCM-41, ▼: Au/MCM-41, ▲: Ag/MCM-41

ポーラスシリカ担持白金触媒がエチレン酸化反応に対して特異的に高い触媒活性を示すことが明らかになった。

3. 担持白金触媒のエチレン酸化に対する担体効果

次に、様々な担体を用いて担持白金触媒を調製し、そのエチレン酸化活性を評価した。非規則多孔性のSiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂に対してMCM-41と同様の含浸法により導入量が5 wt%になるように白金を担持した。図5には得られた試料のXRDパターンを示す。Pt/SiO₂ではPt/MCM41と同様に白金粒子のFCC構造に帰属される回折ピークが見られたのに対し、他の試料ではPt粒子の回折ピークがそれぞれの担体酸化物の結晶構造の回折ピークと重複していた。そのため、酸化物表面に形成された白金粒子径サイズをXRD回折ピークから単に見積もるこ

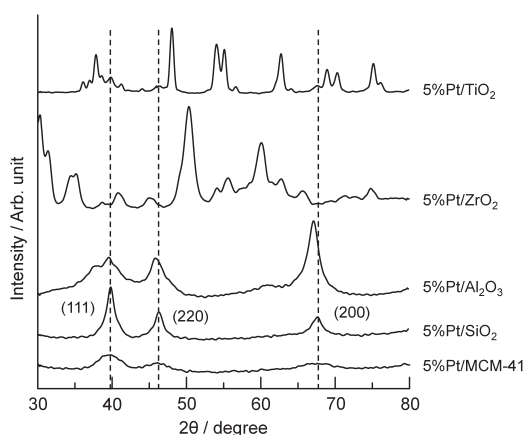


図5 担持白金触媒のXRDパターン

とはできない。よって、COパルス測定およびTEM観察によって形成された白金の粒子径を評価した。表2には、試料のCOパルス測定から得られた金属分散度と平均粒子径をまとめた^{12,13)}。大きな表面積を有するPt/MCM-41は、高い金属分散度(0.38)と小さなPt粒子径(3.0 nm)を示した。4種類の酸化物担体の表面積はMCM-41よりも大幅に小さいが、その分散度と粒子径は表面積には依存しない傾向となった。Pt/SiO₂とPt/TiO₂はMCM-41よりも小さな金属分散度を示しており、試料表面の白金粒子径も約5 nm程度となった。一方、Pt/Al₂O₃およびPt/ZrO₂の表面積はMCM-41の1/6程度であるが、Pt/MCM-41を大きく上回る高い金属分散度を示しており、その白金粒子径は約2.5 nmと見積もられた。図6には試料のTEM写真を示す。すべての試料でバルク酸化物粒子の表面に白金粒子が形成されており、その粒子径はCOパルス測定で見積もられた値を支

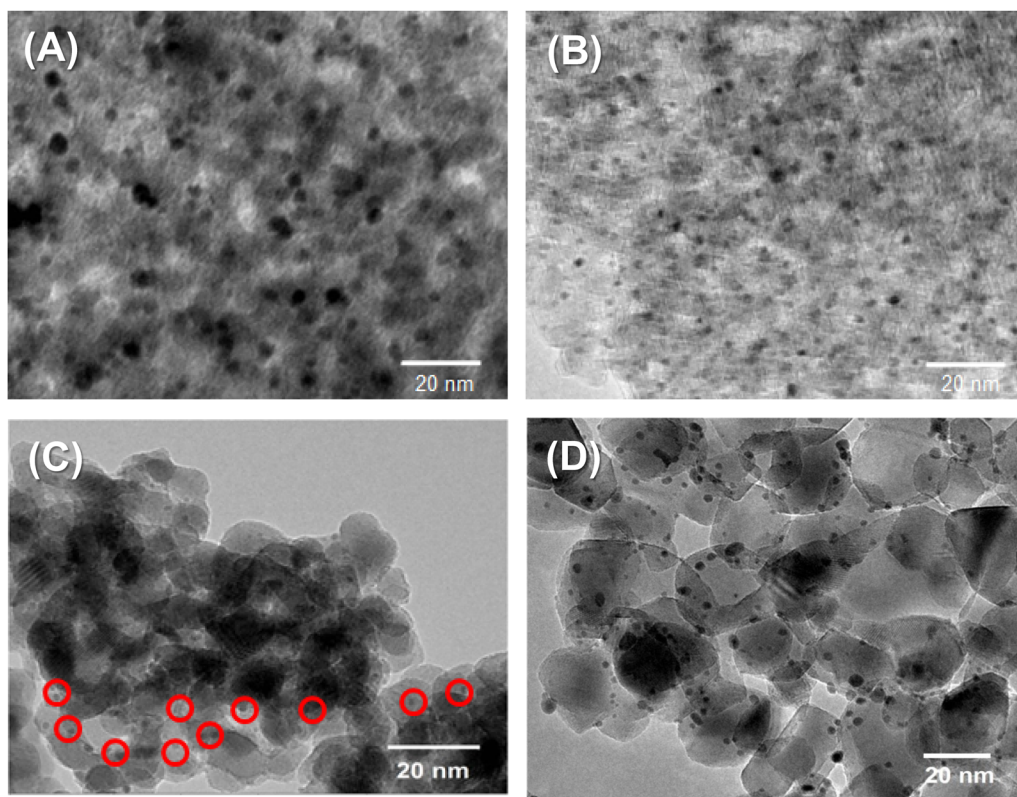


図6 担持白金触媒のTEM写真
(A) Pt/SiO₂, (B) Pt/Al₂O₃, (C) Pt/ZrO₂, (D) Pt/TiO₂

持する結果となった。なお、Pt/SiO₂の白金粒子径はXRDの回折シグナルからシェラー式によって見積もった白金粒子径とも良い一致を示した(表2)。

これらの試料の触媒活性を、固定床流通反応装置を用いたエチレン酸化反応によって評価した。図7には、試料の25–200℃におけるエチレン転化率の変化を示す。すでに示したように、Pt/MCM-41は全温度領域において転化率>99.9%を示した。3種類の担持白金触媒(Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂, Pt/ZrO₂)も125℃以上の温度域では転化率>99.9%を示すが、125℃以下では徐々にエチレン転化率が低下した。Pt/SiO₂は他の触媒に比べて低温領域でも高いエチレン転化率を示し、25℃におけるエチレン転化率は他の担持触媒より高活性(転化率>60%)となった。しかし、25℃においてエチレンの完全分解が可能だったのはPt/MCM-41のみだった。よって白金担持量を1 wt%としたPt/MCM-41を合成し、25℃と0℃における低濃度エチレンの分解活性を詳細に検

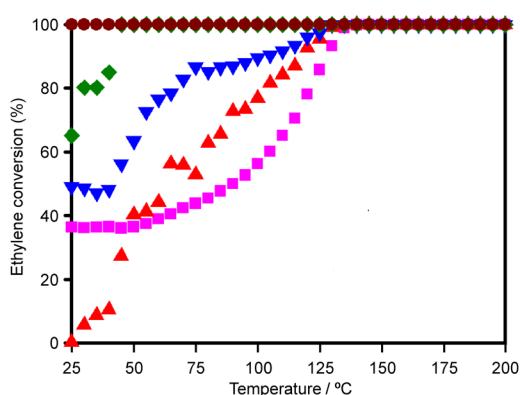


図7 担持白金触媒の反応温度とエチレン転化率の相関性
●: Pt/MCM-41, ◆: Pt/SiO₂, ▼: Pt/Al₂O₃, ▲: Pt/ZrO₂, ■: Pt/TiO₂

討した。合成したPt(1 wt%)/MCM-41はMCM-41特有の細孔体特性(表面積: 820 m² g⁻¹, 細孔径: 2.8 nm)と高い金属分散度(0.51)を有している¹⁴⁾。

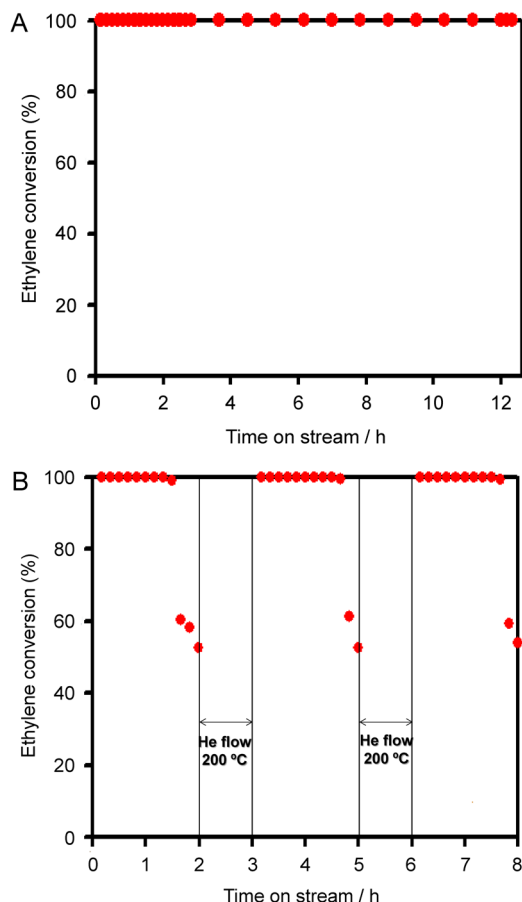


図8 Pt(1 wt%)/MCM-41を用いたエチレン酸化反応の経時変化
(A) 25°C, (B) 0°C

Pt(1 wt%)/MCM-41の白金粒子径は、COパルス測定、XRD測定、TEM観察から約2 nmと見積もられた。また、担持した白金粒子はPt(5 wt%)/MCM-41と同様に細孔内部に高分散担持されていた(図9(A))。図8には、25°Cおよび0°Cにおけるエチレン酸化反応の経時変化を示す。担持金属触媒(0.40 g)をステンレス製反応容器に充填し、空間速度 $1500 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (C_2H_4 : 50 ppm, O_2 : 20 vol%, N_2 : 5 vol%, He: バランス)の条件にてエチレン酸化反応を実施した。Pt(1 wt%)/MCM-41は25°Cにおいて12時間にわたりエチレン転化率>99.9%を保持した。50 ppmという低濃度エチレンに対してPt(1 wt%)/MCM-41は長時間にわたって安定した酸化除去活性を示しており、実用触媒としての高いポテンシャルを示した。そこで、次に反応温度を0°Cに

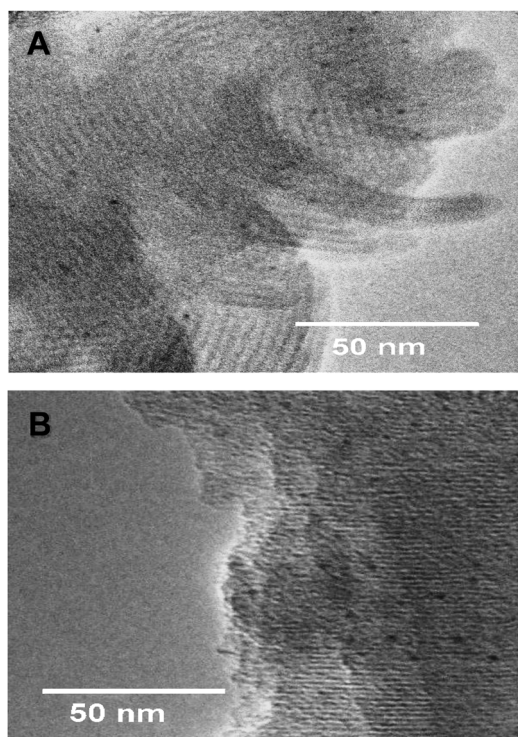


図9 エチレン酸化反応前後のPt(1 wt%)/MCM-41のTEM写真
(A) 反応前, (B) 反応後

設定してPt/MCM-41の触媒活性を評価した。Pt(1 wt%)/MCM-41は反応初期から1時間以上にわたって99.8%以上の高いエチレン転化率を示したが、その活性は徐々に低下した。この活性低下はエチレン酸化によって生成した水分子が白金粒子へ吸着したことに起因している。活性低下した触媒をヘリウム気流下にて200°Cで加熱すると、白金サイトを被毒している吸着水が除去されて初期活性が回復した。再生したPt/MCM-41は長時間にわたって高いエチレン転化率を示し、3回目の繰り返し反応においても活性低下は見られなかった。反応前後の試料の局所構造をTEMによって観察したところ(図9)、細孔構造の規則性低下や白金ナノ粒子の凝集または粒子径の拡大なども確認されなかった。よって、Pt/MCM-41は0°Cにおける低濃度エチレン(50 ppm)の酸化分解に対して安定で高い触媒活性を示す固体触媒である。

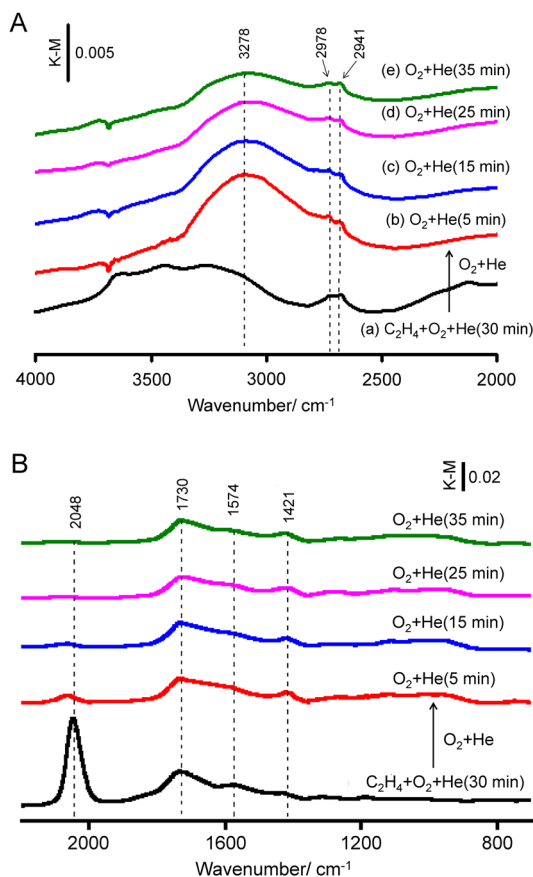


図10 エチレンを吸着したPt(5 wt%)/MCM-41の50℃におけるDRIFTスペクトル

A: 4000–2000 cm^{-1} 領域, B: 2200–700 cm^{-1} 領域

4. Pt/MCM-41におけるエチレン酸化分解のメカニズム解析

メソポーラスシリカ表面に担持した白金ナノ粒子によるエチレン酸化の反応メカニズムを、フーリエ変換赤外拡散反射 (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform, DRIFT) 分光分析によって検討した。水素気流下で200℃, 1時間の前処理をしたPt(5 wt%)/MCM-41に対して, 50℃にてエチレン混合ガス (C_2H_4 : 0.2 mL min^{-1} , O_2 : 4 mL min^{-1} , He: 16 mL min^{-1}) を30分間流通させてIRスペクトルを測定し (図10(a)), さらにその後でエチレンの供給のみを停止して一定間隔にてIRスペクトルを測定した (図10(b)–(e))。図10に示したスペクトルは, ヘリウム雰囲気下で測定したバックグラウンドスペクトルとの差スペクトルである。図10(a)では導入したエチレ

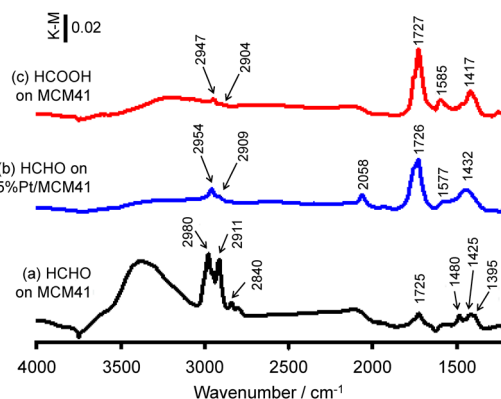


図11 (a) ホルムアルデヒドを吸着させた未修飾MCM-41のDRIFTスペクトル, (b) ホルムアルデヒドを吸着させたPt(5 wt%) MCM-41のDRIFTスペクトル, (c) ギ酸を吸着させたMCM-41のDRIFTスペクトル

ンに帰属される吸収バンドは見られないが, 反応によって形成した水分子 (OH 伸縮振動, 3278 cm^{-1}), ギ酸分子¹⁵⁾ (2978 cm^{-1} : CH 伸縮振動, 1730 cm^{-1} : $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動, 1421 cm^{-1} : $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動), ギ酸塩種¹⁶⁾ (2941 cm^{-1} : CH 伸縮振動, 1574 cm^{-1} : $\text{C}-\text{O}$ 非対称伸縮振動), および白金に吸着した一酸化炭素^{8,9)} (CO 伸縮振動, 2048 cm^{-1}) に由来するシグナルが確認された。ギ酸またはギ酸塩の帰属は, 参照実験として白金を担持していないMCM-41にギ酸を導入した際に観察されるシグナルに基づいている (図11(c))。試料へのエチレンの導入を止めてヘリウム-酸素混合ガスのみを流通させたときのスペクトル変化 (図10(b)–(e)) を見ると, CO 由来のシグナルは速やかに減少したのに対し, ギ酸およびギ酸エステルに由来するシグナルは35分後でも残存していた。

以上のIR測定に加え, エチレン酸化反応で最初に生成するホルムアルデヒドをプローブに用いた吸着実験を実施し, さらに反応機構の解明を進めた。図11には, MCM-41およびPt/MCM-41に対してホルムアルデヒドを導入したときのFTIRスペクトルを示す。MCM-41にホルムアルデヒドを導入したときのIRスペクトル (図11(a)) に見られるシグナルは図10(a)には存在していないため, エチレン酸化反応の中間体と考えられるホルムアルデヒドの生成は直接観察できなかった。注目すべきは, ホルムアルデヒドをPt/MCM-41へ導入したときに得られ

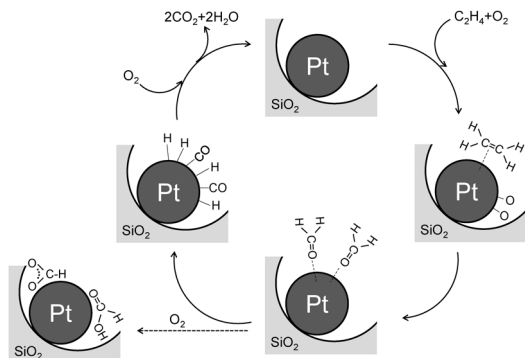


図12 高活性なPt/MCM-41上でのエチレン酸化反応の推定反応機構

たIRスペクトル(図11(b))がエチレン酸化反応で得られたIRスペクトル(図10(a))とよく一致していることである。これは、エチレン酸化によって最初に生成するホルムアルデヒドの分解反応が速いためにIR測定では観察できないが、ホルムアルデヒドが白金粒子上で酸化されギ酸(ギ酸塩)または一酸化炭素へと変換される間接的な証拠である。

以上の結果から、Pt/MCM-41におけるエチレン酸化反応の推定される反応機構を図12に示す。白金粒子上に吸着したエチレンは原子状酸素と速やかに反応してホルムアルデヒドへと変化する。生成したホルムアルデヒドがさらに酸化されることにより一酸化炭素と原子状水素が生成するが、これらは白金上の原子状酸素と逐次的に反応して二酸化炭素と水に変換される。生成したホルムアルデヒドの一部は並行する副反応によってギ酸へと変換され、それらはメソポーラスシリカ表面でギ酸またはギ酸塩種として安定化される。もう一つの重要な知見は、担持白金触媒の担体効果についてである。他の酸化物担体における反応メカニズムを解析したところ、例えばPt/Al₂O₃ではC₂の酢酸塩の吸着種が観測された。Pt/MCM-41では上述のようにC₁のギ酸・ギ酸塩のみが観測されるので、C=C結合が切断されている。従って、Pt/MCM-41の高い触媒活性は、C=C結合の開裂とCO酸化に有利な白金ナノ粒子を高分散担持できるシリカの表面状態と、高い表面積と基質・生成物の拡散に有利なメソ細孔構造をもつことに由来すると考えている。

5. おわりに

メソポーラスシリカ担持白金触媒は、0℃において低濃度エチレンを完全分解できることを見出した。生成した水による活性低下は見られるが、加熱処理によって吸着水を除去すると初期活性が回復して何度も繰り返し使用できる。この高い触媒活性と安定性は冷蔵庫内において野菜・果物から発生する低濃度エチレンの除去技術としても非常に有用であり、実際に実用化触媒として冷蔵庫に搭載された(日立, 2015年8月)。この触媒は、メソポーラスシリカを用いた実用化触媒の最初の開発例になったと考えている。これまでに多様な組成・細孔構造をもつメソ多孔体が開発されてきたが、本当の意味で「メソサイズの細孔」と「規則的な配列構造」が寄与した“メソ多孔体でなければ達成できない技術”というのは極めて少ない。本反応系においても、細孔構造の意義は完全には解明されていない。多様な酸化・還元反応に有用なメソポーラス担持金属触媒を開発するためにも、エチレン酸化反応におけるメソポーラス構造の役割を解明することは重要である。本研究が大きく発展することにより、メソ多孔体をベースとして有用な触媒が開発されることを期待している。

最後に実験を行った江川霞博士、横谷卓郎学士、原賢二准教授(東京工科大学)と共同研究を行った太陽化学(株)、日立アプライアンス(株)に感謝する。

文 献

- 1) 茶珍和雄, 日本食品低温保存学会誌, **15**, 87-93 (1989).
- 2) 久保康隆, 平田治, 稲葉昭次, 中村怜之輔, 日本食品低温保存学会誌, **22**, 79-83 (1996).
- 3) 山下市二, 川嶋浩樹, 近藤康人, 檀和弘, 永田雅靖, 日本食品低温保存学会誌, **22**, 191-197 (1996).
- 4) N. Imanaka, T. Masui, A. Terada, H. Imadzu, *Chem. Lett.* **37**, 42-43 (2008).
- 5) J. J. Li, C. Y. Ma, X. Y. Xu, J. J. Yu, Z. P. Hao, S. Z. Qiao, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8947-8951 (2008).
- 6) C. Y. Ma, Z. Mu, J. J. Li, Y. G. Jin, J. Cheng, G. Q. Lu, Z. P. Hao, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2608-2613 (2010).
- 7) W. J. Xue, Y. F. Wang, P. Li, Z. T. Liu, Z. P. Hao, C. Y. Ma, *Catal. Commun.*, **12**, 1265-1268 (2011).
- 8) S. J. Huang, K. Hara, A. Fukuoka, *Chem. Eur. J.*, **18**, 4738-4747 (2012).
- 9) A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10120-10125 (2007).
- 10) C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**,

- 6265–6268 (2013).
- 11) M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **13**, 3169–3183 (2001).
- 12) J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, New York, 1975, pp. 358–363.
- 13) G. Bergeret, P. Gallezot in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2 (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, 1997, pp. 439–464.
- 14) M. C. Kung, R. J. Davis, H. H. Kung, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11767–11775 (2007).
- 15) G. X. Li, M. J. Ridd, F. P. Larkins, *Aust. J. Chem.*, **44**, 623–626 (1991).
- 16) G. J. Millar, C. H. Rochester, K. C. Waugh, *J. Catal.*, **155**, 52–58 (1995).

Low-Temperature Oxidation of Ethylene over Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica

Kiyotaka Nakajima and Atsushi Fukuoka

Institute for Catalysis, Hokkaido University
Kita 21 Nishi 10, Kita-ku, Sapporo 001–0021, Japan

Ethylene released from fruits and vegetables accelerates their aging even in refrigerators. To oxidatively remove traces of ethylene from a gas mix, supported metal nanoparticles were tested. A Pt catalyst supported on mesoporous silica gave complete conversion of 50 ppm ethylene even at 0°C. IR experiments suggest the facile oxidation of CO over Pt on the silica supports is the key to the catalytic activity.

Key words: Ethylene, Supported metal catalysis, Oxidation, Platinum nanoparticle, Mesoporous silica

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《 解 説 》

新規層状ケイ酸塩 HUSs を活用した
吸着剤、多孔体および触媒の設計

津野地 直・佐野庸治

広島大学大学院工学研究院応用化学専攻

層状ケイ酸塩はゼオライトと高い構造類似性を持つ結晶性シリケートと層間の交換性カチオンから構成され、層間のナノ空間の精密な設計を行うことのできる優れた機能材料母体である。我々は、層状ケイ酸塩の設計手法の多様性から、新規な構造を持つ層状ケイ酸塩が、多様な材料設計の出発点を与え機能設計の可能性を拡大させていく最も有効なファクターであると考え、新規層状ケイ酸塩の合成、その構造解析および応用を精力的に行ってきた。その結果、多彩な構造を持った層状ケイ酸塩 Hiroshima University Silicate (HUSs) の合成に成功した。本解説では層状ケイ酸塩 HUSs の合成、その吸着剤や多孔体、触媒の前駆体としての特性を解説する。

キーワード：層状ケイ酸塩, Hiroshima University Silicate, ゼオライト前駆体, 吸着剤, 触媒

1. はじめに

層状ケイ酸塩は架橋水酸基構造を持つアニオン性シリケートシートと層間の交換性カチオンから成る結晶性の層状化合物の一種である。ケイ素を基礎構成元素とする他のナノ空間材料（例えば、ゼオライト、メソポーラスシリカ）が剛直な3次元の骨格構造を有しているのに対して、2次元構造を有する層状ケイ酸塩は、様々な構造変換を可能とする柔軟な修飾性と機械的、熱的に安定な結晶性骨格の寄与によって、多彩かつ合理的な機能設計が可能となる。

層状ケイ酸塩層表面に存在する架橋水酸基 (SiOH と SiO^- 基のペア) はアルコールや有機シランに代表されるゲスト分子と共有結合を形成することが可能であり、空間的に固定されたゲスト種の寄与によって特異的な機能（例えば分子認識的な吸着作用）の発現が可能となる^{1,2)}。一方で、層状ケイ酸塩のシリケート骨格構造がゼオライトと高い構造類

似性を持つ事実から、架橋水酸基の脱水縮合（幾何学的固相転換：Topotactic conversion）を経由した層状ケイ酸塩からのゼオライト合成に関する研究も精力的に行われてきた。MWWやFERが層状前駆体を経由して得られるゼオライトであることはそれぞれ1994および1996年に報告されたが^{3,4)}、層状ケイ酸塩のみから得られる新規のゼオライト ($\text{CDO}^{5)}$ 、 $\text{NSI}^{6)}$ 、 $\text{RWR}^{7)}$ 、 $\text{RRO}^{8)}$ が報告されたのを皮切りに、層状ケイ酸塩からのゼオライト構築およびその転換過程は詳細に検討され、現在では10種以上のゼオライト骨格が層状構造から合成可能である。

また、層状ケイ酸塩の層間水酸基に対してシリル化剤を作用させることで（層間シリル化）層間に規則的に四面体ピラーを配置した新規細孔構造も構築可能であり、稲垣^{9a)} や池田^{9b)} らの研究が先駆けとなり、これらゼオライト様新規化合物の設計も盛んに行われている。最近では、Čejkaらの研究グループがUTLゼオライト骨格中のゲルマニウムのみを選択的に取り除くことで、2次元構造を持った構造体 (IPC-1P) への転換を報告し、そこからさまざまな新規構造群の設計に成功している^{9c)}。一方で、Ryooらが合成に成功した層状構造を持ったMFIゼオライトは、ゼオライトの機能設計における2次元構造の重要性を再確認させた¹⁰⁾。このような層状

受理日：2015年9月28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院応用化学専攻

E-mail: tnao7373@hiroshima-u.ac.jp

tsano@hiroshima-u.ac.jp

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

Table 1. Synthesis conditions of layered silicates HUSs

Layered silicate	SDA cation	OSDA/SiO ₂ ratio	NaOH/SiO ₂ ratio	H ₂ O/SiO ₂ ratio	Related zeolite type
HUS-1	Tetramethylammonium	0.6	0.2	5.5	AST, SOD
HUS-5	Tetramethylammonium	0.6	0.2	5.5	AST, SOD
HUS-2	Choline	0.4	0.2	5.5	HEU
HUS-3	Choline	0.2	0.2	5.5	CDO
HUS-4	Choline	0.6	0.2	5.5	CDO
HUS-7	Benzyltrimethylammonium	0.2	0.2	5.5	HEU

ケイ酸塩および層状ゼオライト前駆体を用いた材料設計の可能性や多様性を鑑みると、新規な構造を持つ層状ケイ酸塩の合成は、それらを活用した材料設計の出発地であり、機能設計を拡大させていくために最も有効なファクターであるといえる。

この観点から、我々は新規層状ケイ酸塩の合成を精力的に行い、その結果、様々な構造を持つ層状ケイ酸塩群 Hiroshima University Silicates (HUSs) の合成に成功した¹¹⁾。本解説ではこれら HUSs の合成、基礎物性（吸着特性）評価および機能材料前駆体としての応用例を紹介する。

2. 新規層状ケイ酸塩 Hiroshima University Silicate (HUSs) の合成とその構造

層状ケイ酸塩合成はゼオライト合成と類似しており、様々なカチオン源を構造規定剤 (structure-directing agent, SDA) として用いた水熱合成によって成される。カチオン源としては無機のアルカリ金属やゼオライト合成で用いられる構造規定剤（4級アンモニウム塩や環状アミン）が用いられる。しかしながら、カチオンの構造と得られるケイ酸塩骨格の因果関係はゼオライト合成にもまして明確でなく、例えば、FERゼオライト前駆体は異なるカチオン源（カリウム、テトラメチルアンモニウム、コリン等）からの合成が報告されている。

我々は層状ケイ酸塩骨格形成の必要条件が構造規定剤の構造でなく水熱合成の別のパラメータにあると考え、水性ゲル中の水量（H₂O/SiO₂比）に着目した。通常ゼオライトを含む無機化合物の水熱合成はゲルの均一性を保つため、多量の水存在下で行われる（H₂O/SiO₂比30–50）。一方で、一部の層状ケイ酸塩は極めて少ない水量での合成が報告されており、このパラメータが層状ケイ酸塩を合成するうえで重要なファクターであることが予見された。そこ

で、極めて水が少ない系（H₂O/SiO₂比5.5の条件）で様々な構造を持つ4級アンモニウムカチオンを構造規定剤として用いて層状ケイ酸塩の合成を試みた。

Table 1に得られた層状ケイ酸塩 HUSs の合成条件および構造的に関連する（構造類似性があるまたは幾何学的固相転換が可能な）ゼオライトの構造を示す。Figure 1に HUSs の結晶構造を示す。出発水性ゲルの H₂O/SiO₂比のみを変化させて合成を行った場合、いずれの構造規定剤を用いた条件でも多量の水存在下では（H₂O/SiO₂比30–50）、ゲル中のシリカの溶解性が高まり生成物は得られなかった。このことは低い H₂O/SiO₂比という水熱合成条件が層状ケイ酸塩 HUSs を得るために極めて重要なファクターであることを示している。

テトラメチルアンモニウム（TMA）カチオンを用いて得られた層状ケイ酸塩 HUS-1^{11a)} と HUS-5^{11e)} は SOD ゼオライト骨格を分割したような同様のシリケート骨格構造を有するが、HUS-5 は水分子とナトリウムカチオンが層間に存在することでより広い層間距離を持つ。HUS-5 は既存の層状ケイ酸塩 β -HLS¹²⁾ と同様の結晶相であったが、HUS-1 は層間のカチオンおよびシリケートシートの積層規則が異なる新規な結晶構造を有する。この2種の層状ケイ酸塩は可逆的に結晶相の構造変換が可能であり、例えば、HUS-1 を水酸化ナトリウム水溶液で処理すると層間にナトリウムカチオンが挿入され HUS-5 が得られ、一方で、HUS-5 を pH 7 以下の水溶液で洗浄することで層間からナトリウムカチオンが放出され HUS-1 へと転換する。

コリンカチオンを用いた水熱合成によって、層状ケイ酸塩 HUS-2, HUS-3, および HUS-4 が得られた。HUS-3 および HUS-4 はその結晶構造を明らかにすることはできなかったが、空気下で 350℃ の焼成処

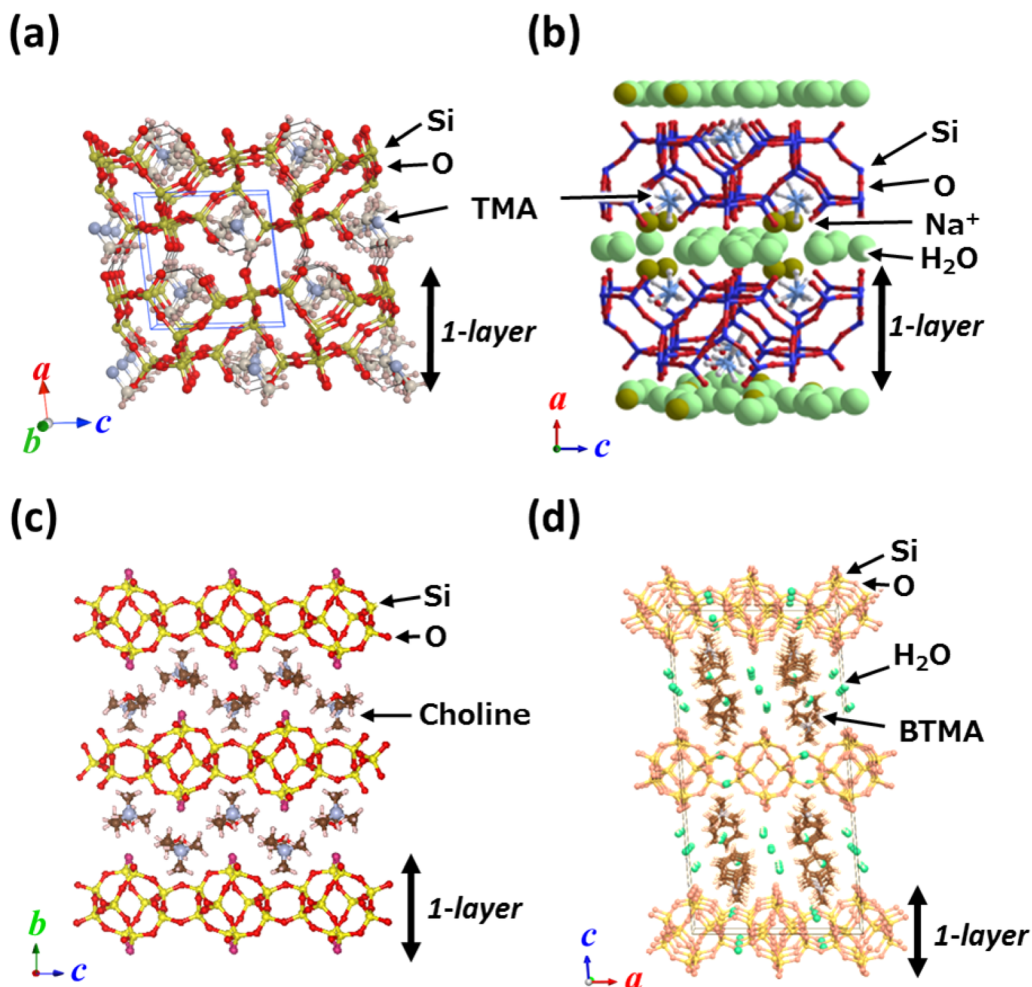


Fig. 1. Crystal structures of layered silicates HUSs; (a) HUS-1, (b) HUS-5, (c) HUS-2, and (d) HUS-7.

理を行うことによってCDOゼオライトへと構造転換が進行したことから、PREFERやPLS-1などと類似したシリケート骨格構造を持つと予想された。一方で、MAS NMRおよび粉末X線回折を用いたリートベルト解析によって、層状ケイ酸塩HUS-2の結晶構造解析には成功し、HUS-2は既存にはない新規なシリケート骨格構造を持つことを明らかにした。HUS-2の骨格構造は bre (10T) 型のコンボジットビルディングユニットを持つHEUゼオライトと酷似しており、4-, 5-, 6-員環構造をシリケートシート内部に有する。また、層間のコリンカチオンを電荷補償している架橋水酸基は結晶格子の a 軸方向に向かって平行に結合方向を向けて配列しており、シリケートシート間で水酸基が架橋する層状ケイ酸塩

PLS-1⁵⁾、水酸基の向きが層表面で交差しているHUS-1など他の層状ケイ酸塩と比べても特異なことがわかる^{11b)}。

ベンジルトリメチルアンモニウム (BTMA) カチオンを構造規定剤として用いた場合は層状ケイ酸塩HUS-7が得られる。構造規定剤の構造や大きさが異なるにもかかわらずHUS-7はHUS-2と同様のシリケート骨格を持っており、このことからゼオライト合成に比べて、層状ケイ酸塩の骨格構造形成に構造規定剤の構造の寄与が少ないことが伺える。ただしHUS-2とHUS-7の結晶構造は大きく異なり、HUS-2のシリケートシートが比較的狭い距離で積層しているのに対し、HUS-7の基本面間隔は約1.7 nmと非常に広く、さらに層間の有機カチオンは層状ケ

イ酸塩RUB-51¹³⁾に見られるようなベンゼン環同士のパッキングによって配列しているのではなく、層間の水和水とともに結晶格子の b 軸方向に向かって複数のBTMAカチオンが集合した状態で配列している。

3. HUSの吸着剤としての応用

3.1 HUS-1を用いた海水からの Ni^{2+} の濃集^{11f)}

井出らは天然にも存在する層状ケイ酸塩（層状アルカリシリケート）であるマガディアイトが海水から Zn^{2+} イオンを濃集することを報告した¹⁴⁾。マガディアイトは選択的かつ効率的に Zn^{2+} イオン吸着したが、異なるシリケート骨格構造を持つアルカリシリケート（オクトシリケート）はほとんど Zn^{2+} を吸着せず、層状ケイ酸塩の骨格構造の違いが特定のイオンの選択的吸着を進行させていることが予想された。そこで、HUS-1を用いて海水からの Ni^{2+} イオンの濃集を試みた。また、層状ケイ酸塩（マガディアイト）、粘土鉱物（Na型モンモリロナイト）、MORゼオライトも比較吸着剤として用い、吸着実験には Ni^{2+} イオンを含有（10–300 ppm）した海水の組成を模した電解質溶液を用いた。Figure 2に電解質溶液からの Ni^{2+} の吸着等温線を示す。 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、および Ca^{2+} などの他のカチオン濃度が Ni^{2+}

の濃度と比べて非常に高いにもかかわらず（例えば Na^+ は約4000 ppm）、HUS-1の Ni 吸着等温線は低濃度で急激な吸着量の増加が観察されるH型¹⁵⁾であり、これは Ni^{2+} とHUS-1の間の強い相互作用を示している。また、吸着したカチオン組成を調査したところ、HUS-1からは Ni^{2+} 以外の元素はほとんど検出されず（吸着したカチオンの約90%が Ni^{2+} ）、選択的かつ効率的な Ni^{2+} の吸着が進行していることが確認できた。一方で、他の吸着剤には一定量の Ni^{2+} の吸着は観察されたものの多量の海水含有成分の存在が観察され、HUS-1の Ni^{2+} 濃縮材料としての有用性が示された。

TG-DTAによって見積もった吸着前後で脱離した層間カチオン量、吸着前後のXRD、²⁹Si MASNMR、SEM/EDXマッピングの結果から、HUS-1への Ni^{2+} の吸着は層間のTMAとのイオン交換によって進行し、さらにイオン交換中HUS-1の結晶構造にほとんど変化がないことが分かった（シリケートシートがイオン交換によって拡張していない）。海水に含まれているイオンの大きさと、水和エネルギーから（イオン直径： $\text{Na}^+ = 0.19 \text{ nm}$, $\text{K}^+ = 0.26 \text{ nm}$, $\text{Mg}^{2+} = 0.13 \text{ nm}$, $\text{Ca}^{2+} = 0.20 \text{ nm}$, $\text{Ni}^{2+} = 0.14 \text{ nm}$, 水和エネルギー： $\text{Na}^+ = 114 \text{ kcal g}^{-1} \text{ ion}^{-1}$, $\text{K}^+ = 94 \text{ kcal g}^{-1} \text{ ion}^{-1}$, $\text{Mg}^{2+} = 490 \text{ kcal g}^{-1} \text{ ion}^{-1}$, $\text{Ca}^{2+} = 410 \text{ kcal g}^{-1} \text{ ion}^{-1}$, $\text{Ni}^{2+} = 516 \text{ kcal g}^{-1} \text{ ion}^{-1}$ ）、 Ni^{2+} は比較的小さいイオンであり、なおかつ非常に高い水和エネルギーを持っていることが分かる。また、HUS-1には Ni^{2+} と同程度のイオン直径、水和エネルギーを持つ Mg^{2+} も比較的选择的に吸着したことから、HUS-1の非常に狭い層間距離（0.15 nm）が、小さなイオンである Ni^{2+} の選択的な吸着を促したと考察した。

3.2 HUS-7の可逆的かつ選択的なフェノール吸着挙動^{11g)}

層状ケイ酸塩HUS-7の層間にはBTMAカチオンの集合体からなるピラーと層表面の架橋水酸基が交互に配列している（Figure 1d）。小川らは層状ケイ酸塩層間に2種類の親和性の異なるゲスト種が存在した際の選択的吸着挙動を報告した。彼らは、層状ケイ酸塩層間に空間的に固定された機能ユニットと吸着分子の間に相互的な吸着作用が生じることで選択的吸着特性が生じると結論づけている。このような観点から、HUS-7層間の特異的な分子配列が有機

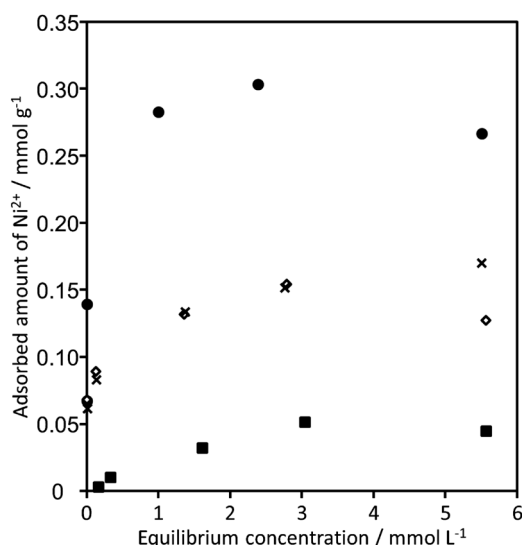


Fig. 2. Adsorption isotherms of Ni^{2+} from seawater on (●) HUS-1, (◇) magadiite, (×) montmorillonite, and (■) mordenite.

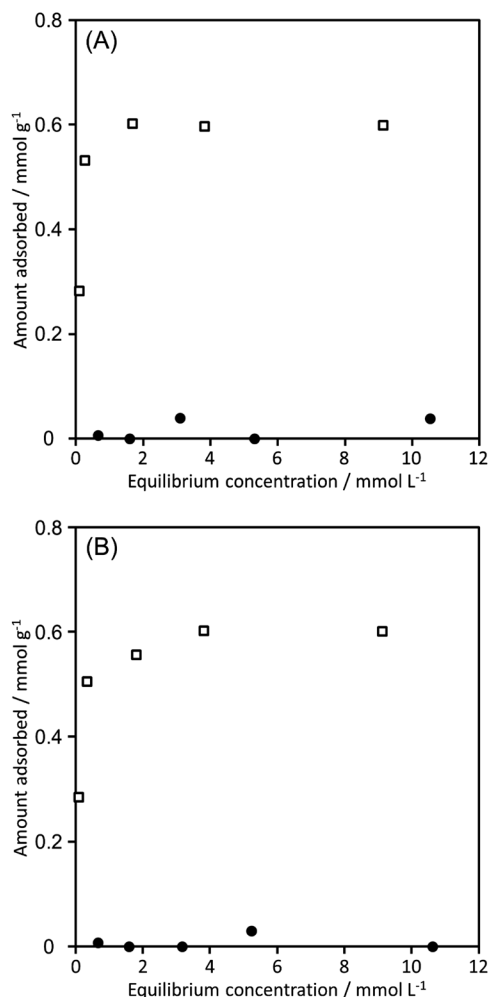


Fig. 3. Adsorption isotherms of (●) benzene and (□) phenol on HUS-7 from (A) single- and (B) binary-component acetonitrile solutions.

分子の吸着に与える影響を調査した。吸着させる有機分子にはベンゼンとフェノールを選択し、アセトニトリル中で混合系および単成分の吸着実験を行った。Figure 3Aにはアセトニトリルからのベンゼンおよびフェノールの単成分の吸着等温線を示す。ベンゼンはHUS-7にいずれの濃度でも吸着しなかったのに対して、フェノールの吸着等温線は低濃度でも多量の吸着を示し、HUS-7は 0.60 mmol g^{-1} のフェノール吸着容量を示した。Figure 3Bのフェノール/ベンゼン混合系の吸着結果から明らかなように(フェノール:ベンゼン存在比=1:1)、単成分と混合成分での吸着挙動に違いは全くなく、混合系にお

いてベンゼンはフェノールの吸着を全く阻害していないことがわかる。吸着後のHUS-7の評価をXRD, MAS NMR, CHN 元素分析から行ったところHUS-7は吸着後も層間距離を維持していること、結晶中にフェノールとBTMA カチオンの存在が確認されたことから、フェノールの吸着はBTMA以外の分子、つまり水分子との交換で進行していることが示唆された。

そこで、吸着したフェノールをHUS-7から除去するために様々な溶媒での洗浄を試みた。アセトンやエタノールで洗浄を行った際にはフェノールはHUS-7中に残存したままだったが、水での洗浄によってフェノールの完全な除去が可能であった。水洗前後においても層間距離の変化はないことは確認されたが、高角度領域のXRDパターンは、「フェノールの吸着によってわずかに変化」→「水洗後は吸着前と同様の回折パターン」という挙動を示し、フェノールと水分子の交換によってHUS-7の結晶構造がわずかに変化していることが示唆された。水洗したHUS-7を再度フェノールの吸着に用いたところ、一回目の吸着実験と遜色ないフェノール吸着容量 (0.61 mmol g^{-1}) を示した。層間にBTMA カチオンを有するがその配列がHUS-7と異なる層状ケイ酸塩RUB-51にはベンゼンおよびフェノールとも吸着しなかったことを考慮すると(フェノールおよびベンゼンの吸着量はそれぞれ 0.08 mmol g^{-1} および 0.06 mmol g^{-1})、この特異的なフェノール吸着挙動はBTMAと表面水酸基が空間的に配置されたHUS-7の特徴的な結晶構造に由来していると考えられる。

上述した以外にも、現在までに、HUS-1のシリル化誘導体によるTMAの選択的吸着^{11c)}、およびHUS-2のプロピオン酸に対する分子認識の吸着作用^{11d)}など、新規層状ケイ酸塩の選択的吸着剤としての可能性を明らかにしている。

4. HUSの多孔体前駆体としての活用

4.1 層状ケイ酸塩HUS-5イオン交換体を前駆体とした新規ナノポーラスシリカHUS-6の合成^{11e)}

層状ケイ酸塩を用いたメソポーラスシリカの合成は黒田らの研究グループによって精力的に行われてきた¹⁶⁾。FSM-16型のメソポーラスシリカは、高pH条件下でアルキルトリメチルアンモニウムカチオン

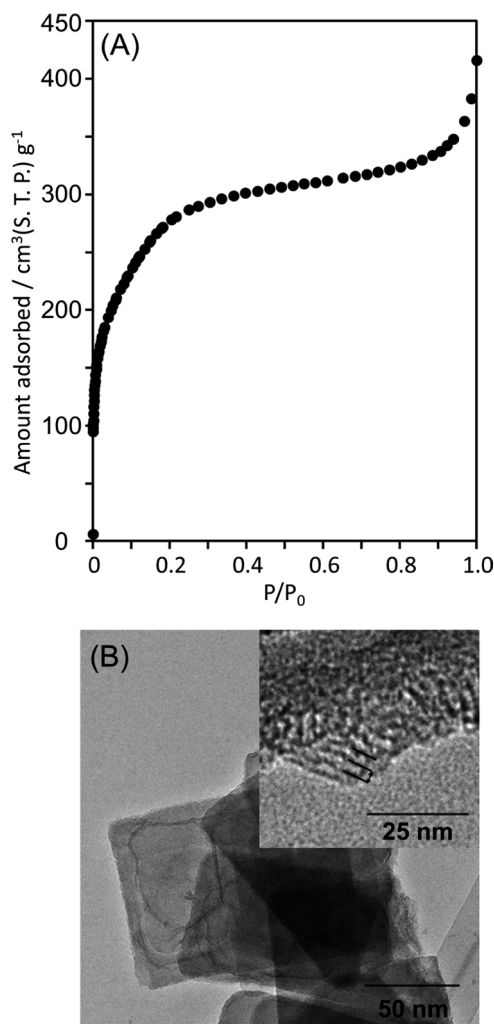


Fig. 4. (A) N_2 adsorption isotherm and (B) TEM image of novel nanoporous silica HUS-6.

でイオン交換を行った層状ケイ酸塩カネマイトを前駆体として得られる¹⁷⁻¹⁹⁾。一方、同様の層状ケイ酸塩前駆体でも、酸条件で処理を行うことで「シリケートシートの湾曲」→「層表面の水酸基の縮合」という構造転換を介して異なる細孔構造を持つKSW-2が得られる²⁰⁾。しかし、メソポーラスシリカの前駆体としてカネマイト以外の層状ケイ酸塩が用いられた例は少なく、異なる骨格構造を持つ層状ケイ酸塩からどのような多孔質シリカが得られるかは大変興味深い。

そこで、ポーラスシリカ合成の前駆体としてHUS-1の合成過程で得られた結晶構造の異なる層状

ケイ酸塩HUS-5を用いた。HUS-5の結晶構造がHUS-1と異なることは前述したが、HUS-1がその狭い層間距離と層同士の強い相互作用から層間に嵩高いアルキルアンモニウムカチオンを挿入できないのに対して、HUS-5はヘキサデシルトリメチルアンモニウム (C_{16} TMA) カチオンなどの嵩高いアンモニウムカチオンによるイオン交換によって容易な層間拡張が可能である。この層状ケイ酸塩HUS-5の C_{16} TMA イオン交換体に対して様々な後処理を加えることで新規ナノポーラスシリカの合成を試みた。その結果、約1.5 nmの均一な細孔径と約 $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の高い比表面積を持つナノポーラスシリカHUS-6の合成に成功した。Figure 4にHUS-6の窒素吸着等温線およびTEM写真を示す。HUS-6はHUS-5イオン交換体の「酸処理」→「焼成」によって得られる。細孔構造構築過程におけるXRD, ^{13}C CP MAS NMR, CHN 元素分析結果から、層間の有機物が酸処理後も一部残存していること、さらに ^{29}Si MAS NMRから酸および焼成処理によって Q^3 ピーク強度の著しい低下が観察されたことから、この構造転換は「層状ケイ酸塩のシリケートシートの湾曲」→「層表面間での水酸基の縮合」→「層間のアンモニウムカチオンの燃焼による空孔形成」という過程を経ていると予想された。またHUS-6はX線回折による短周期の規則構造を示さず細孔壁は非晶質だと考えられるが、 ^{29}Si MAS NMRにはシリケート骨格が極度に開裂したことを示す Q^2 ピークはほとんど観察されなかった。そのため、構造転換過程でHUS-5のシリケート骨格は局所的には保持されている。また、HUS-6の構造は類似した手法で得られるメソポーラスシリカKSW-2とは細孔径および構造とも大きく異なっているため、カネマイトとHUS-5のシリケートシート構造の差によって異なる細孔構造が得られたと考えられる。

4.2 層状ケイ酸塩HUS-2の層間シリル化によるミクロ多孔質シリカHUS-10の設計¹¹⁾

層状ケイ酸塩HUS-2は今までにないシリケート骨格構造を持つ新規の層状ケイ酸塩である。そのため、HUS-2を用いた幾何学的固相転換によるゼオライト化の可能性や層間シリル化によるゼオライト類縁体の設計は興味深い。今のところシリケートの積層規則の最適化や酸処理および焼成条件の詳細な検

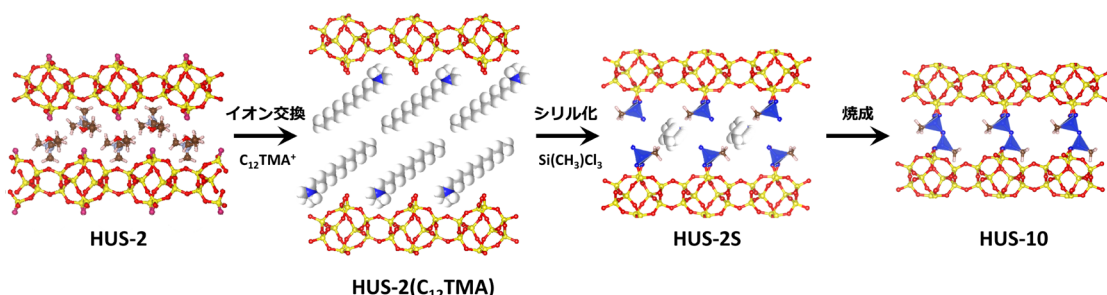


Fig. 5. formation scheme of microporous material HUS-10 from HUS-2.

討を行ったが、HUS-2からゼオライトへの直接的な構造転換は行っていない。しかし、HUS-2へ「イオン交換」→「トリクロロメチルシランによる層間シリル化」→「焼成」という多段階の処理を行うことで規則的マイクロ細孔を有する新規マイクロ多孔質シリカHUS-10の合成に成功した。

Figure 5には層状ケイ酸塩HUS-2からHUS-10への構造転換過程を示す。まず、HUS-2をドデシルトリメチルアンモニウムカチオンでイオン交換した前駆体をトリクロロメチルシランでシリル化する。導入されたシリル化剤由来の四面体ユニットは層表面の水酸基二つと共有結合（Si-O-Si結合）を形成し、層表面の四面体ユニット上にメチル基と、クロロ基の水和の結果生じたシラノール基が残存する。この残存シラノール基を焼成によって脱水縮合させることで、層間で四面体ユニット同士を共有結合（ピラー形成）させ、新規マイクロ多孔質シリカHUS-10を得る。XRD, ^{29}Si MAS NMR, CHN 元素分析結果より、上述した転換がHUS-2のシリケート骨格構造の崩壊無しに進行していること、ほぼすべての表面水酸基が四面体ユニットで被覆されていることが確認できた。さらに、得られた基礎物性値を元にDFT計算によってHUS-10の構造を予測した。想定されたマイクロ多孔質シリカHUS-10の骨格構造は12員環と8員環が交錯した2次元細孔構造を持ち、細孔の交差部分の12員環には四面体ユニット由来のメチル基または焼成時にその加水分解によって生じた水酸基が存在する。

HUS-10の分子ふるい能は分子径の異なるガス成分の吸着等温線を解析することにより確認した。Figure 6にはDA法により各ガスの吸着等温線から得られたマイクロ細孔容積と吸着分子の分子径の関係を示す。比較的高い分子（イソブタンやn-ブタン）

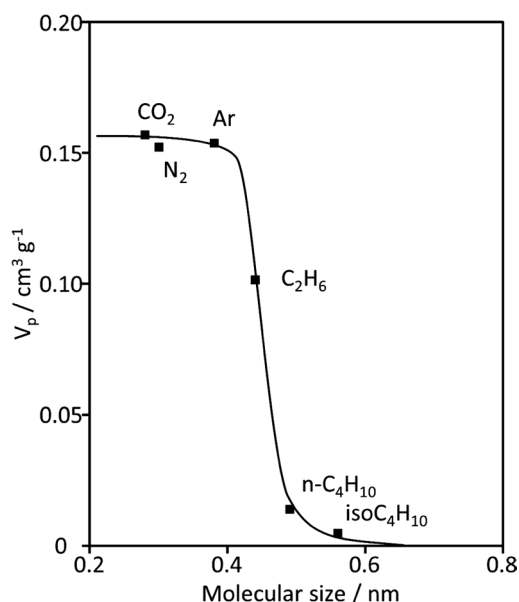


Fig. 6. Relationship between micropore volume of HUS-10 and molecular size of probe molecule.

はほとんど吸着せず、極めて低いマイクロ細孔容積しか得られなかった。しかし、エタンから求めたマイクロ細孔容積は著しく増加し、さらに、それ以下のサイズの分子の細孔容積は一定の値を示した。このことはHUS-10がエタンより小さな分子を吸着できる分子ふるい能をもつことを示している。すなわち、層状ケイ酸塩HUS-2の層間シリル化を介した精密な構造設計によってゼオライトのような分子ふるい機能を創出できた。

5. HUSを用いた触媒設計

5.1 HUS-2層間へのヘテロポリ酸の挿入による固体酸触媒の調製^{11h)}

ヘテロポリ酸は強酸性および高い酸化活性を持つ

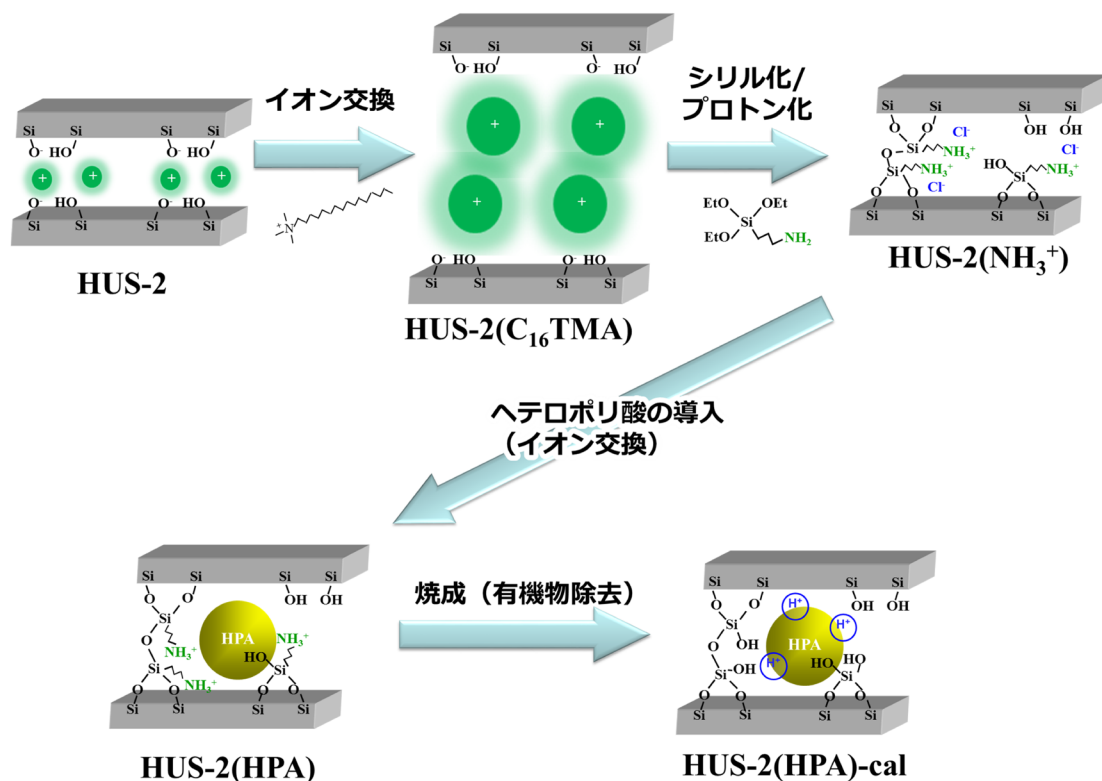


Fig. 7. Immobilization of heteropolyacid onto the interlayer surface of HUS-2.

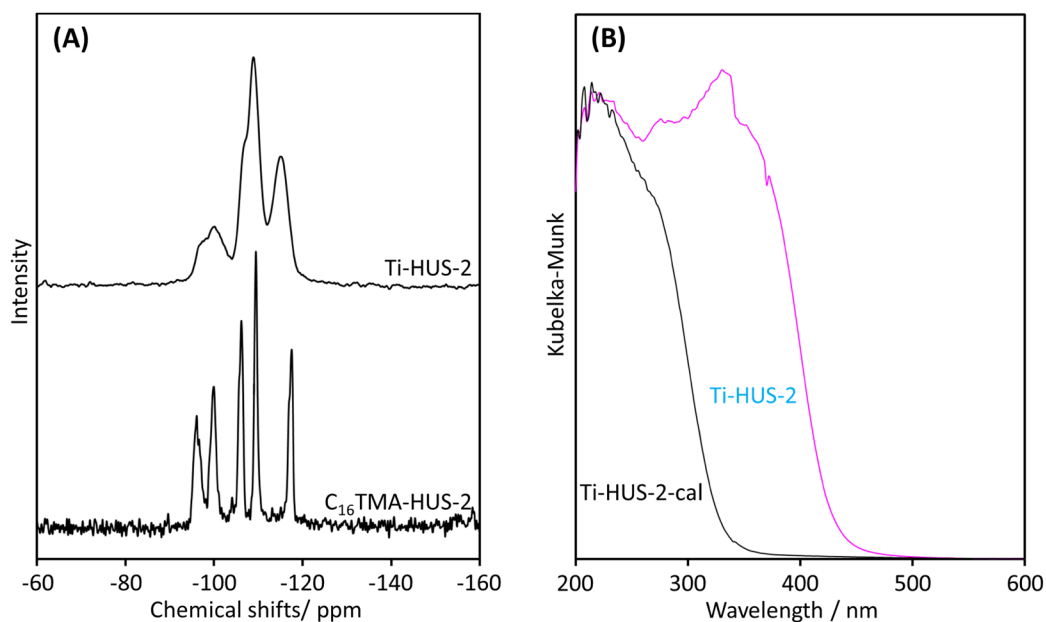


Fig. 8. (A) ²⁹Si MAS NMR and (B) UV-vis spectra of HUS-2 ion-exchanged with hexadecyltrimethylammonium (C₁₆TMA-HUS-2), Ti-incorporated HUS-2 (Ti-HUS-2), and calcined Ti-incorporated HUS-2 (Ti-HUS-2-cal).

金属酸化物クラスターであり、工業的に有用な触媒である²¹⁾。しかし、その極性溶媒への高い溶解性のために触媒反応系からの回収が難しく、高比表面積を有する様々な無機担体へのヘテロポリ酸の担持／導入による不均一系のヘテロポリ酸触媒開発は注目されている。層状ケイ酸塩はその高い耐熱性、耐薬品性および修飾性から触媒担体としても有望であるが、層状ケイ酸塩を用いたヘテロポリ酸含有不均一系触媒の調製はいまだ成されていない。そこで、HUSのうち特に熱安定性の高く、イオン交換による層間の拡張も容易なHUS-2を用い、ヘテロポリ酸を固定した固体酸触媒の設計を試みた。導入するヘテロポリ酸にはKeggin型 ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) およびPreyssler型 ($\text{H}_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_3\text{O}_{110}]$) のリンタングステン酸を選択した。

Figure 7にはHUS-2層間へのヘテロポリ酸固定化手法を示す。層状ケイ酸塩の骨格はアニオン性である。そのため、ヘテロポリアニオンをイオン交換により導入するために、3-アミノプロピトリエトキシシランによるシリル化、およびその後のプロトン化処理によって層表面にカチオン性のプロピルアンモニウム基を固定化し、ヘテロポリ酸をイオン交換により導入する。最後に、層間の有機物を焼成によって取り除き、固体酸触媒を調製した。

XRD, MAS NMR, SEM/EDXの結果から、Keggin型ヘテロポリ酸がHUS-2層間に挿入されていることが確認でき、焼成後のBET比表面積およびマイクロ細孔容積はそれぞれ $206 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ および $0.08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と、層間のヘテロポリ酸がシリケートシートを支えている多孔質構造を持つことが分かった。一方、Preyssler型ヘテロポリ酸はその熱安定性の低さから、焼成後その構造を安定な状態で保持できなかった。

得られたKeggin型ヘテロポリ酸含有HUS-2の酸触媒特性を流通式の反応装置を用いたエタノールの脱水反応により評価したところ、反応温度 300°C で、約86%のエチレン収率を示し、選択的な脱水触媒として有用であることがわかった。

5.2 層状ケイ酸塩HUS-2への金属アセチルアセチルアセトナートのグラフティングによるチタノシリケート触媒の設計⁽¹¹⁾

ゼオライトやメソポーラスシリカの骨格中に4配

位状態の遷移金属（チタンやバナジウム）が存在するメタロシリケートはその特異的な触媒活性から有益な選択的酸化触媒として用いられてきた²²⁾。触媒活性点となる4配位遷移金属種の量を増加させることはメタロシリケートの触媒活性を向上させる最も単純な手法である。しかしながら、触媒中の遷移金属種量を顕著に増加させると、選択的な触媒活性を示さない酸化物種（6配位遷移金属種から成るチタニアやバナジア）が必ず生成する。

我々はこのような触媒調製の限界を突破するために、層状ケイ酸塩を活用した触媒設計を試みた。我々は層状ケイ酸塩のポスト処理の一つであるグラフティングに着目した。グラフティングは層状ケイ酸塩ホスト表面へシリル化剤やアルコールなどのゲスト化合物種を共有結合（例えば Si-O-R 結合）で固定化する反応である。本研究では触媒設計のホストとして層状ケイ酸塩HUS-2を、固定するゲスト主としてチタニウムアセチルアセトナートを選択し、それらを利用してチタノシリケート触媒を設計した。

Figure 8にはチタン導入前後の層状ケイ酸塩HUS-2のキャラクタリゼーション結果を示す。

チタニウムアセチルアセトナートの固定化を容易にするため層状ケイ酸塩HUS-2の層間カチオンを嵩高いアルキルアンモニウムカチオン（ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオン）により交換した ($\text{C}_{16}\text{TMA-HUS-2}$)。グラフティング前の ^{29}Si MAS NMRには、 -100 ppm 付近に架橋水酸基に由来する Q^3 ピークがはっきりと観察されているが、グラフティング処理後 (Ti-HUS-2) にこのピークの強度が減少していることがわかる。これは層表面の水酸基とアセチルアセトナートリガンドの縮合反応によって層表面で Si-O-Ti 共有結合が形成されたためである（事実グラフティング前後の Q^3/Q^4 ピーク比から表面水酸基の約半分が被覆されていた）。しかし、グラフティング後もUV-Visスペクトルにチタン上のアセチルアセトナートリガンドの存在を示唆する吸収バンドが $300\text{--}400 \text{ nm}$ に観察されたため、層間のチタン種への拡散を容易にするためにサンプルを焼成処理した (Ti-HUS-2-cal)。焼成後サンプルのUV-VisおよびXPSスペクトルおよびTEM観察からはサンプル中でのチタニアの生成はほとんど観察されず、UV-visスペクトルには4配位状態のチタン

種に由来する吸収バンドが220 nmにはっきりと観察された。焼成した触媒のチタン含有量は約8 wt%と既存のチタノシリケート触媒 (TS-1, 約2 wt%) と比較して極めて高かった。

本触媒を溶媒中の飽和酸素を酸化剤とする疑似太陽光照射下のシクロヘキサンの酸化反応に応用した。本反応に対して4配位チタン種を含有するTS-1は選択的にシクロヘキサンの部分酸化物 (シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノール) を生成した。一方, HUS-2を活用した触媒は, 完全酸化物である二酸化炭素をまったく生成せずに, その高いチタン含有量が反映され, TS-1の4倍もの部分酸化物収率を示した。このことから, 層状ケイ酸塩を用いた本触媒設計手法が優れたチタノシリケート合成法として極めて有用であることが分かった。また, このチタニウムアセチルアセトナート錯体はメソポーラスシリカチタノシリケート触媒の調製に対しても有用であることも明らかにしている²³⁾。

6. おわりに

テトラメチルアンモニウム, コリンおよびベンジルトリメチルアンモニウムカチオンを構造規定剤として用いることで, 様々な骨格構造を持つ層状ケイ酸塩HUSsの合成に成功した。

得られたHUSsの吸着剤としての応用を試みたところ, 「海水からの Ni^{2+} 濃縮」, 「フェノールの可逆的/選択的吸着」などを含む, 他の層状ケイ酸塩および他の材料には成し得ない特異な吸着挙動を発揮した。

HUS-5およびHUS-2を多孔体前駆体として用い, 珍しい細孔領域を持つ新規ナノポーラスシリカHUS-6およびゼオライトのような分子ふるい能を持つマイクロ多孔質シリカHUS-10の設計/合成に成功した。

HUSsを活用し, 酸触媒およびチタノシリケート触媒の設計を試みた。新たな戦略によるヘテロポリ酸固定化触媒およびチタニウムアセチルアセトナート錯体と層状ケイ酸塩の組み合わせによる高チタン含有量を有するチタノシリケートの設計法を提案した。

層状ケイ酸塩はその修飾性に注目するだけでも優れた材料といえるが, それよりも層骨格構造を構造設計の選択肢に入れることができるのが, 本構造

群の最大の利点だと考えている。層状ケイ酸塩層表面の結合可能ポイント (表面水酸基) のバリエーションは層状ケイ酸塩のシリケート骨格構造に由来して任意に変更可能である。今後, 安定な骨格と柔軟な修飾性を併せ持つ層状ケイ酸塩のうま味を最大限生かした革新的な材料設計を行っていくためには, 材料設計目標に則した最適なシリケートシートの選択が最も重要になるだろう。

謝 辞

本研究を進めるにあたって, 以下の方々にご協力頂いた。井出祐介博士 (物材機構), 佐々木優吉博士 (JFCC), 吉田要博士 (JFCC), 関川みゆき博士 (JFCC), 近江靖則准教授 (岐阜大), 早川慎二郎教授 (広島大), 定金正洋准教授 (広島大)。中でも, HUSsの構造解析に関しては池田卓史博士 (産総研) に多大なご助力を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。なお, 本研究はJSPS特別研究員奨励費25・1966の助成を受けて行われた。

文 献

- 1) N. Takahashi and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14336 (2011).
- 2) T. Okada, Y. Ide and M. Ogawa, *Chem.-Asian J.*, **7**, 1980 (2012).
- 3) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton and M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
- 4) L. Schreyeck, P. Cautlet, J. C. Mougenel, J. L. Guth and B. Marler, *Microporous Mater.*, **6**, 259 (1996).
- 5) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai and F. Mizukami, *Angew. Chem.*, **116**, 5000 (2004).
- 6) S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani and A. Corma, V. Fornes and M. Brunelli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4933 (2004).
- 7) B. Marler, N. Stroter and H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.*, **83**, 201 (2005).
- 8) Y. X. Wang, H. Gies, B. Marler and U. Muller, *Chem. Mater.*, **17**, 43 (2005).
- 9) (a) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 5188 (2007); (b) T. Ikeda, S. Kayamori, Y. Oumi and F. Mizukami, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3466 (2010); (c) W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Položij, A. Zukal, O. Shvets and J. Čejka, *J. Nat. Chem.*, **5**, 628 (2013).
- 10) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki and R. Ryoo *Nature*, **461**, 246 (2009).
- 11) (a) T. Ikeda, Y. Oumi, K. Honda, T. Sano, K. Momma and F. Izumi, *Inorg. Chem.*, **50**, 2294 (2011); (b) N. Tsunaji, T. Ikeda, Y. Ide, M. Sadakane and T. Sano, *J. Mater. Chem.*, **22**, 13682 (2012); (c) Y. Ide, M. Torii, N. Tsunaji, M. Sada-

- kane and T. Sano, *Chem. Commun.*, **48**, 7073 (2012); (d) N. Tsunoji, Y. Ide, M. Torii, M. Sadakane and T. Sano, *Chem. Lett.*, **42**, 244 (2013); (e) N. Tsunoji, M. Fukuda, K. Yoshida, Y. Sasaki, T. Ikeda, Y. Ide, M. Sadakane and T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 9680 (2013); (f) K. Honda, Y. Ide, N. Tsunoji, M. Torii, M. Sadakane and T. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 160 (2014); (g) N. Tsunoji, T. Ikeda, M. Sadakane and T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3372 (2014); (h) N. Tsunoji, K. Takahashi, M. Sadakane and T. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 1379 (2014); (i) N. Tsunoji, Y. Ide, Y. Yagenji, M. Sadakane and T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4616 (2014); (j) N. Tsunoji, S. Yuki, Y. Oumi, M. Sekikawa, Y. Sasaki, M. Sadakane and T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1021/acsami.5b07996.
- 12) Y. Akiyama, F. Mizukami, Y. Kiyozumi, K. Maeda, H. Izutsu and K. Sakaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1420, (1999).
- 13) Z. Li, B. Marler and H. Gies, *Chem. Mater.*, **20**, 1896 (2008).
- 14) Y. Ide, N. Ochi and M. Ogawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 654 (2011).
- 15) H. Muraishi and A. Matsuo, *Nendo Kagaku* **46**, 61 (2007).
- 16) T. Kimura and K. Kuroda, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 511 (2009).
- 17) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 18) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **25**, 680 (1993).
- 19) S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 20) T. Kimura, T. Kamata, M. Fuziwara, Y. Takano, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara and K. Kuroda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3855 (2000).
- 21) T. Okuhara, N. Mizuno and M. Misono, *Adv. Catal.*, **41**, 113 (1996).
- 22) B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 343 (1991).
- 23) M. Fukuda, N. Tsunoji, Y. Yagenji, Y. Ide, S. Hayakawa, M. Sadakane and T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 15280 (2015).

Design of Adsorbent, Porous Material, and Catalyst Utilizing Novel Layered Silicate Hiroshima University Silicates (HUSs)

Nao Tsunoji and Tsuneji Sano

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan

Layered silicates, consist of silicate layer with high structural similarity with zeolite and interlayer exchangeable cation, have attracted interest in many applications such as catalysis and adsorption. From such viewpoints, we have investigated the syntheses and structural analyses of new layered silicates, Hiroshima University Silicates (HUSs), which were synthesized using various types of alkylammonium cations as structure-directing agents. In this paper, we reported their adsorption and ion-exchange properties and the potential as precursors for catalyst and porous material.

Key words: Layered silicate, Hiroshima University Silicate, zeolite precursor, adsorbent, catalyst

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《 解 説 》

親油／親水性ナノ空間を併せ持つ
結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体

山本勝俊*・池田卓史**・日吉範人**・

松浦俊一**・小平哲也***

*北九州市立大学国際環境工学部

, *産業技術総合研究所化学プロセス研究部門

特異な構造・物性を持つ有機-無機ハイブリッド型多孔体の開発に成功した。この多孔体は、架橋型有機シランである bis (triethoxysilyl) benzene と tetraethyl orthosilicate, アルミナの自己組織化により合成され、フェニレン基で架橋された親油的なシリケート層と Q² ケイ素 (−Si(OH)₂−) で架橋された親水的なシリケート層が交互に積層した、あたかも Langmuir-Blodgett 膜を結晶化させたような構造をとる。この積層したシリケート層を酸素 12 員環大細孔が垂直に貫き、親油的なナノ空間と親水的なナノ空間を作りだしており、そのためこの多孔体は有機物と水の両者に対して大きな吸着容量を示す。またこの物質は、酵素の外表面吸着や結晶骨格内のフェニレン基の蛍光などに特異な挙動を示した。

キーワード：有機-無機ハイブリッド、架橋型有機シラン、脂質二重層、両親媒性、酵素固定

1. はじめに

新たな機能の賦与や表面特性の制御を目的とした多孔質材料の有機-無機ハイブリッド化が盛んに研究されている。有機-無機ハイブリッド化には様々な方法があり、それぞれに長所、短所があるが、2つのケイ素原子を有機基が繋ぐ架橋型有機シランを原料に用いる直接合成法は、比較的単純な操作で合成可能であり、構造欠陥を作ることなく多くの有機基の導入が期待できるという利点がある。このハイブリッド化手法はメソポーラス物質に対して用いられることが多いが、マイクロポーラス物質への適用も増えてきている。

Shea と Loy はフェニレン基のようなかさ高い架橋基を持つ有機シランを原料に、sol-gel 法により bridged silsesquioxane^{1,2)} を合成した。これらの物質では、架橋基がシリカの壁をこじ開けるようにしてマイクロ孔が穿たれている。架橋基の大きさを反映した、比較的揃った大きさの細孔を有しているが、細孔壁の構造は非晶質である。一方、辰巳らが合成した ZOL (Zeolite containing Organic Lattice)³⁻⁶⁾ は結晶性物質であるゼオライトの骨格酸素原子の一部をメチレン基に置き換えたハイブリッド型多孔体である。架橋メチレン基を持つ有機シランから通常のゼオライトと同様の条件で容易に合成でき、高い構造安定性と親油的な表面特性を示す特異な材料である。しかし、メチレン基以外の有機基はゼオライト骨格の酸素原子を置換するには大きすぎるため、有機基の選択に自由度はない。イタリアの企業 Eni は架橋型有機シランに加えアルミニウムを骨格元素に持つ ECS (Eni Carbon Silicate)⁷⁻¹⁰⁾ を合成した。様々な有機基が導入された、多様な結晶構造を持つ ECS 物質がこれまでに報告されているが、それらは共通して層状アルミノシリケートの層間に有機基が架橋

受理日：2015年9月30日

*〒808-0135 北九州市若松区ひびきの1-1

北九州市立大学国際環境工学部

E-mail: katz@kitakyu-u.ac.jp

**〒883-8551 仙台市宮城野区苦竹4-2-1

***〒305-8565 つくば市東1-1-1 中央第5

産業技術総合研究所化学プロセス研究部門

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

した構造を持っている。架橋有機基のサイズの変化は層間距離の変化で吸収できるため、様々な架橋有機基の導入が期待できる。

我々はこの架橋型有機シランのひとつである bis (triethoxysilyl) benzene (BTEB) とともに tetraethyl orthosilicate (TEOS) をケイ素源に用いることにより、新しいタイプの有機-無機ハイブリッド型シリケート物質 KCS-2 を合成することに成功した^{11,12)}。

この物質の興味深い構造、特異な物性について、以下に紹介する。

2. 有機無機ハイブリッド物質 KCS-2 の構造

KCS-2 の構造について図 1 にまとめた。粉末 X 線構造解析により決定された結晶構造モデル (図 1 中央) が示すように、KCS-2 は異なる 2 種類の層構造が交互に積層した構造をとっている。ひとつは 2 つ

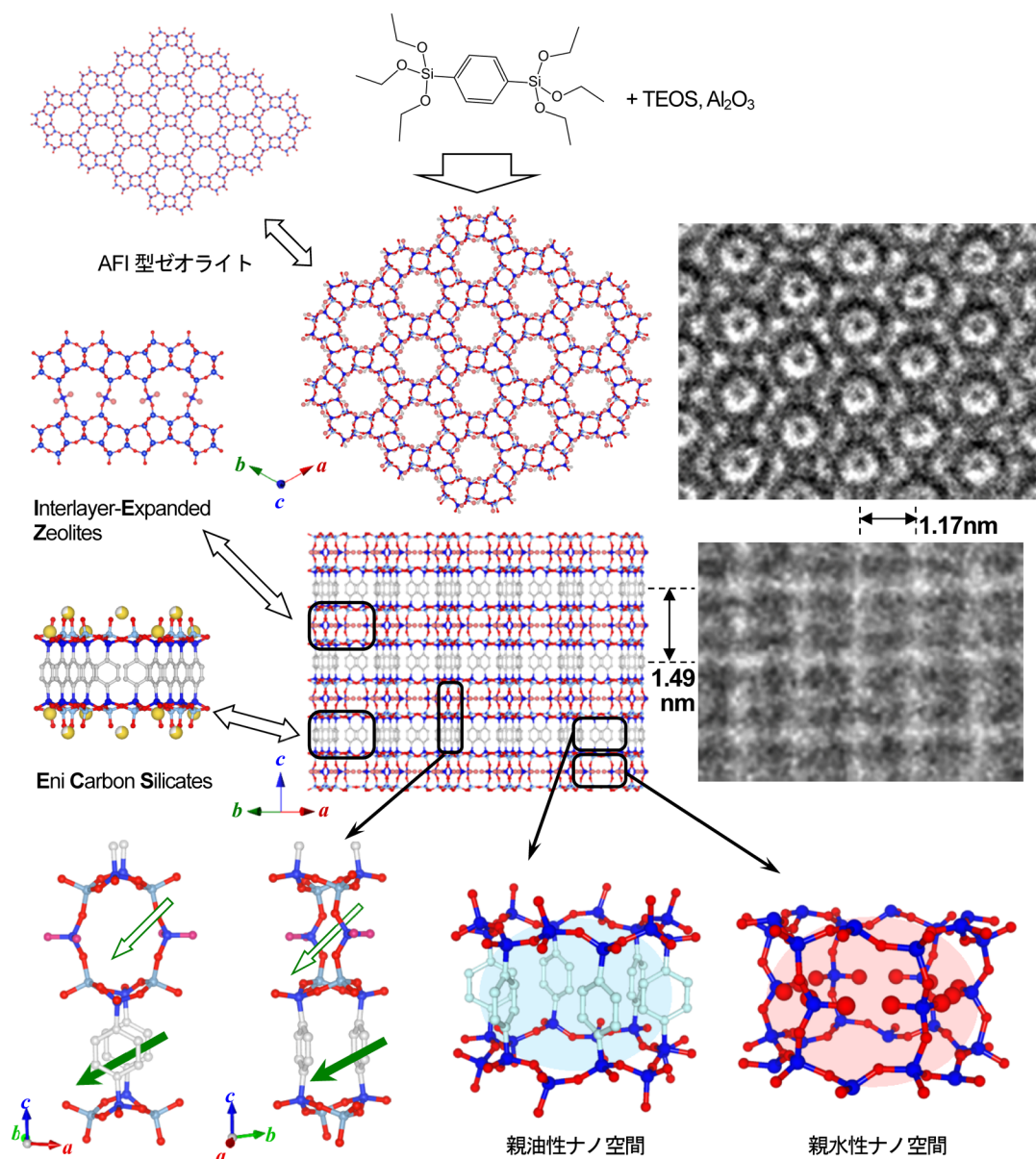


図1 結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体KCS-2の構造的特徴

のアルミノシリケート層がフェニレン基により架橋されている層構造であり、Eniが合成した一連のECS物質⁷⁻¹⁰⁾に類似の局所構造が見られる。もうひとつは Q^2 ケイ素種 ($-\text{Si}(\text{OH})_2-$)により架橋されている層構造であり、層状のゼオライト前駆体を金属アルコキサイドでポストシンセシスのに架橋した物質 (Interlayer-Expanded Zeolite)¹³⁻¹⁷⁾に同様の局所構造が見られる。これらが交互に積層したものを酸素12員環大細孔が垂直に貫いている。この12員環細孔は二次元六方晶型に配列しており、上 (c 軸方向) から見たトポロジーは、ちょうどAFI型ゼオライトのそれと同じである。ECS化合物のひとつであるECS-14も同様の12員環大細孔を持つアルミノシリケート層から成るが、ECS-14が層間にナトリウムカチオンを持つ層状物質であるのに対し、KCS-2では Q^2 ケイ素との共有結合を作りながら積層し、三次元構造を形成しているところが異なる。

前述のように12員環細孔は2種類の層を貫いているが、それぞれの層を架橋しているフェニレン基およびシラノール基を持つ Q^2 ケイ素種はこの細孔に面している。そのため、12員環細孔の内表面には親油的な部分と親水的な部分が繰り返し現れることになる。言い換えれば、親油性ナノ空間と親水性ナノ空間 (図1右下) を交互に積み重ねて1次元細孔空間を形作っているとみなすことができる。このように対照的な表面親和性を持つ内表面が1つの細孔内に共存しているため、細孔内に吸着している水分子や骨格外ナトリウムカチオンは、ほぼ Q^2 ケイ素により架橋された親水層のみに局在していることが

X線結晶構造解析から明らかになっている。

KCS-2に存在するのは12員環大細孔だけでなく、細孔径 0.34×0.35 nmの8員環小細孔がアルミノシリケート層と架橋 Q^2 ケイ素により形成され、さらにそれと同程度の大きさ (0.31×0.45 nm) の細孔が層と架橋フェニレン基により形成されている (図1左下)。これらの小細孔は12員環大細孔と交差し、擬3次元的細孔空間を形成している。そのため、KCS-2の細孔分布は、12員環細孔径に相当する単一のピークを持つような単純なものではなく、広い分布を持っている (図2)。

以上のように、KCS-2は既存の結晶性多孔質材料に見られる局所構造を巧みに組み合わせたような構造を持っている。この精緻に設計されたかのような構造が自己組織化により得られるとはにはわかには信じられないかもしれないが、透過型電子顕微鏡による高分解能観察 (図1右) においても二次元六方晶型に配列された細孔や、層状シリケートの積層構造がみられ、粉末X線構造解析で得られた結晶構造を直接的に裏付けている。なお、電子顕微鏡像にみられる紙面水平方向の層間隔は約1.49 nmと c 軸方向の格子定数に一致しており、垂直方向に見られる縞の間隔1.17 nmは12員環細孔の中心距離 ($a = 1.41$ nm) の $\sin(\pi/3)$ 倍に相当している。

KCS-2の細孔内に吸着した水分子は昇温により可逆的に脱離するが、図3に示す高温XRD測定結果からわかるように、KCS-2の結晶構造は500 K程度まで安定であり大きな劣化は見られない。しかしさらに高い温度領域では、フェニレン基の燃焼や Q^2

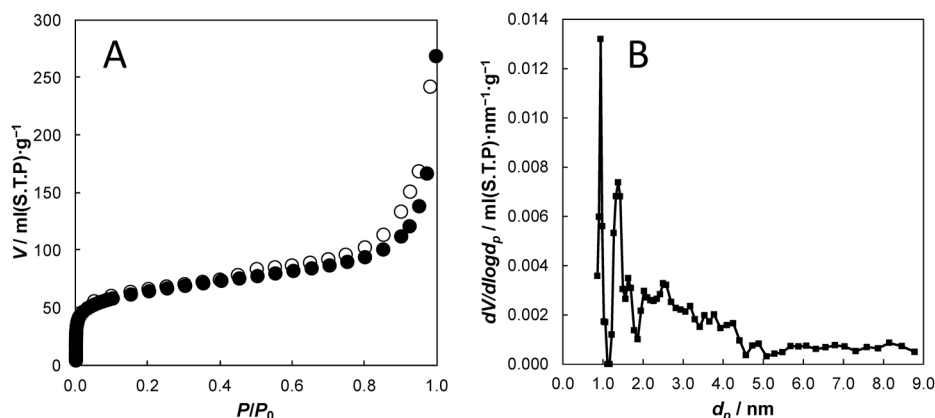


図2 77 KにおけるKCS-2への窒素の吸着等温線 (A) およびその細孔分布図 (B)

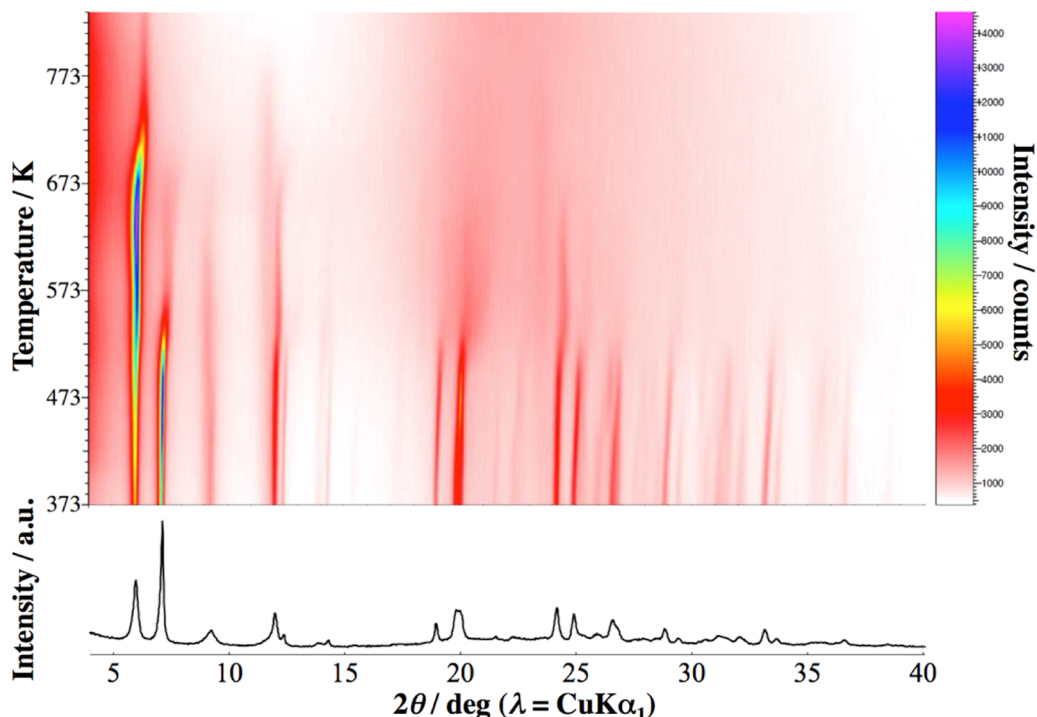


図3 KCS-2の粉末X線回折パターン (RT) と高温測定2Dプロット

ケイ素が持つシラノール基の脱水縮合が起こり、結晶構造は徐々に劣化し、800 Kまでに完全に崩壊する。

3. KCS-2の合成

KCS-2の精巧な構造は原料物質の自己組織化により築かれるが、単に原料を混合し、水熱処理するだけではうまく合成できない。KCS-2の典型的な合成では、まずBTEBと水酸化ナトリウム水溶液を室温で2日間加水分解させた後、TEOSを加えさらに室温で2日間加水分解させる。ここにヒュームドアルミナ粉を加え、373 Kで7日間、静置下で水熱処理することによりKCS-2が得られる。BTEBはTEOSに比べて加水分解速度が遅いため、予めBTEBを加水分解させておくほうが結晶性の良いKCS-2が選択的に得られる。しかし、長過ぎる加水分解時間も結晶性の低下を引き起こす。

BTEBを加水分解させると、疎水的なフェニレン基を内側に、シラノール基を含む親水部を外側にしながら、脂質二重層のような会合体をつくると考えられる (図4)。この会合体の外側にある親水部が

TEOS、アルミナとともにアルミノシリケート層を形成し、疎水層と親水層が積層したような結晶を構築すると考えている。ここで、結晶化前の会合体ではフェニレン基を平行にするのが最も安定だと考えられるのに対し、KCS-2の構造をみるとすべてのフェニレン基が平行に配置されているわけではないことから、シリケート層形成過程でフェニレン基の再配置が起こっていると推測される。

KCS-2の組成は $[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}(\text{OH})_{12}(\text{C}_6\text{H}_4)_6]$ であることを考えると、ケイ素源のモル比はBTEB:TEOS=1:1が良いはずである。しかし、実際の合成はBTEB:TEOS=0.475:0.05と大きく異なるモル比で行っており、これよりTEOSを増やすとソーダライトが副生してしまう。長い加水分解時間をとっているにもかかわらず水熱処理前にBTEBは完全には加水分解しておらず、KCS-2の結晶化に寄与しないBTEBがかなり多いと考えられる。このBTEBはアモルファス物質となり不純物として副生するが、酢酸で洗浄することにより取り除くことができる。

水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウムや水

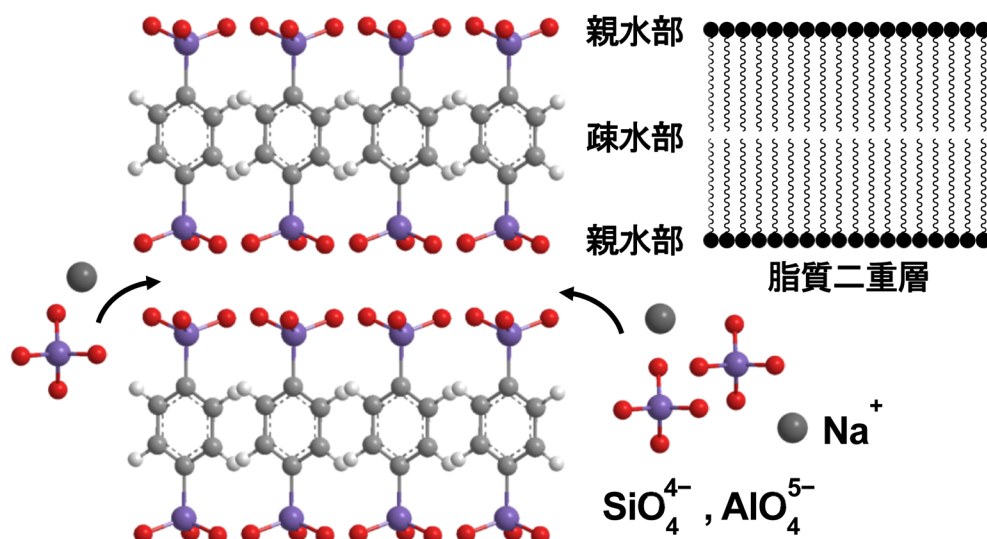


図4 想定しているKCS-2の結晶化スキーム

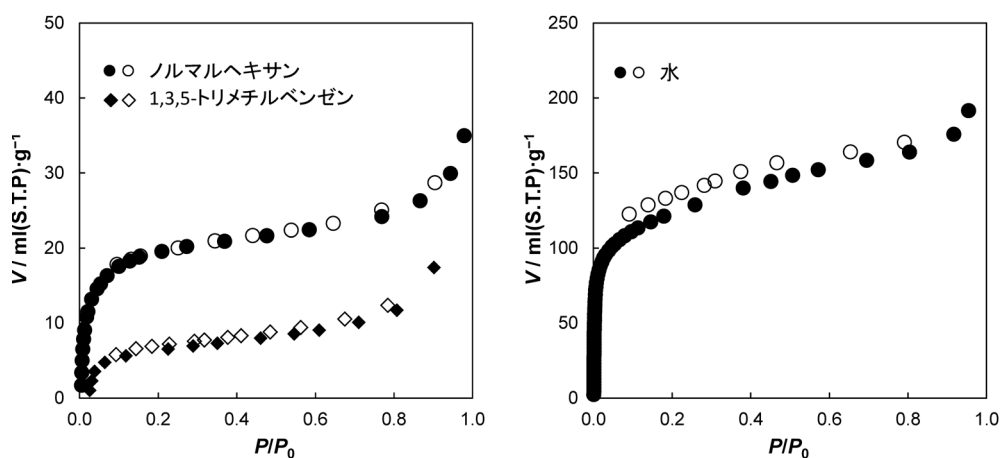


図5 298 KにおけるKCS-2への様々な吸着質の吸着等温線

酸化リチウムを用いた場合にはKCS-2は得られないことから、ナトリウムイオンはAFI型ゼオライトに類似した構造を持つアルミノシリケート層の形成に寄与していると考えられる。ただし、ケイ素源にTEOSのみを用いてKCS-2と同じ条件で合成を行っても、AFI型ゼオライトが得られる訳ではない（因みにこの場合はGIS型ゼオライトが得られる）。

4. KCS-2の物性

4.1 吸着特性

前述のようにKCS-2には親油的なナノ空間と親水的なナノ空間が共存している。そのため、KCS-2

は親油的分子と親水的分子の両者に対して高い親和性を持ち、図5に示す吸着等温線に見られるように、ノルマルヘキサン分子と水分子の両者に対して大きな吸着量を示した。それらの吸着量はともに相対圧0付近で急激に増加しており、細孔内表面での吸着が起こっていることが示唆される。一方、かさ高い1,3,5-トリメチルベンゼンを吸着質に用いた場合には相対圧0付近での吸着が見られず、この形状選択的な吸着挙動からもKCS-2への吸着は主としてミクロ孔内部での吸着であることがわかる。

KCS-2の外表面も特異な吸着能を示すことがわかった。図6Aは様々な多孔質材料に対する酵素（リ

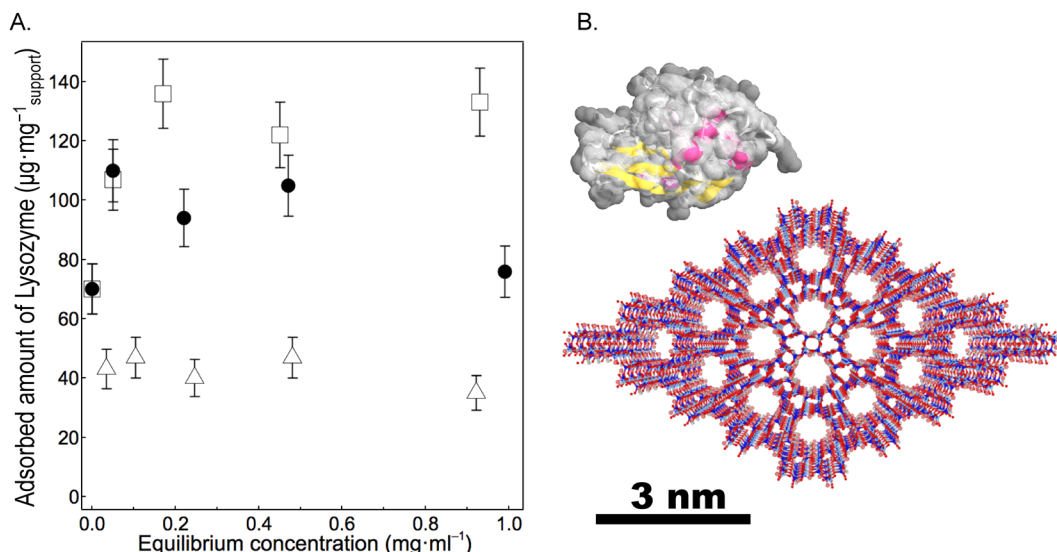


図6 A. 様々な多孔質材料への卵白リゾチームの液相吸着等温線。● KCS-2, □ FSM-16, △ SBA-15. B. 卵白リゾチーム (上) と KCS-2 (下) の比較

ゾチーム) の液相吸着実験結果を示す。酵素の吸着、固定化はドラッグデリバリーや触媒反応への応用を目指して近年さかんに研究されており¹⁸⁾, 吸着剤として多孔質材料の利用が検討されている^{19,20)}。これらの用途には、低濃度領域でも大きな吸着量を示す吸着剤が望ましいが、KCS-2はリゾチーム濃度が低い領域で高い平衡吸着量を示しており、さらに吸着されたリゾチームは安定で、20 mM トリス塩酸緩衝液 (pH=7.5) で三回洗浄しても脱離は見られなかった。分子サイズが $3.0\text{ nm} \times 3.0\text{ nm} \times 4.5\text{ nm}$ 程度とされるリゾチーム²¹⁾ は、もちろん KCS-2 の細孔サイズよりも大きく (図6B), 外表面に吸着しているはずである。しかしその吸着量はメソ細孔内への吸着が期待できる SBA-15 より大きく、FSM-16 と同程度であり、この高い吸着能は KCS-2 の特異な表面特性によるものであると考えている。

4.2 光学特性

KCS-2 は次に述べるフェニレン基からの蛍光が強く、その影響を除去して粉末 KCS-2 の拡散反射スペクトルを測定する必要がある。これを Kubelka-Munk 関数 (K-M) により変換した紫外可視吸収スペクトルには、250–285 nm および 210–235 nm に吸収バンドが見られた (図7)。250–285 nm の吸収バンドは KCS-2 の層間を架橋するフェニレン基の $\pi\text{-}\pi^*$

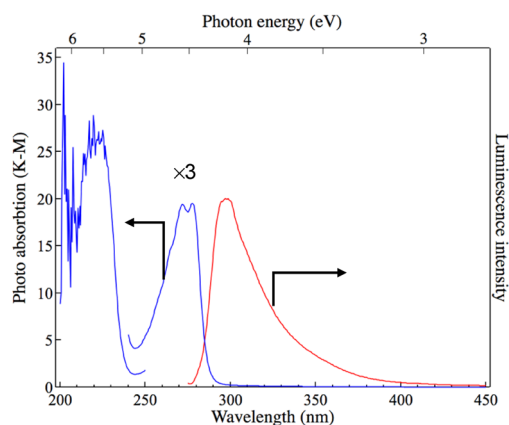


図7 KCS-2 の吸収スペクトル (Kubelka-Munk 変換) および蛍光スペクトル (励起波長 270 nm)

遷移の $^1\text{L}_b$ モード²²⁾ に、210–235 nm の吸収バンドはその $^1\text{L}_a$ モードにそれぞれ帰属され、これらの吸収バンドは同じく架橋フェニレン基を有する ECS-14 にも見られる。その蛍光スペクトル (励起波長 270 nm) には 296 nm にピークが見られた (図7)。芳香族化合物の蛍光ピークは一般に吸収ピークより長波長側に見られるが (ストークスシフト²³⁾), KCS-2 の蛍光スペクトルでもこのストークスシフトが見られることがわかる。一方、この蛍光は $\pi^*\text{-}\pi$ 遷移に由来し、アントラセン分子などの単純な芳香族

化合物では、ベンゼン環内のC-H伸縮振動に起因する複数のピークが見られる²³⁾が、KCS-2の蛍光スペクトルにはそのような複数のピークは観測できなかった。これは三次元的な結晶構造を形成したシリケート内にあるフェニレン基と一般的な芳香族化合物では、蛍光を起こす際のC-H伸縮振動の寄与が異なることを示唆している。

5. 最後に

新しく開発した有機-無機ハイブリッド型多孔性物質の構造、合成、物性について簡単に解説した。架橋型有機シランを用いた多孔体合成にはすでに多くの例があるが、表面親和性の異なる2種類の細孔空間を併せ持つ多孔体の合成はまだ始まったばかりである。多様な有機架橋基の導入による細孔径制御、無機あるいは有機structure-directing agentを用いた結晶構造制御や、合成手法の最適化などの今後の進展を期待したい。

応用面では、酵素固定や波長変換素子など、これまでの成果をもとにした材料開発への展開はもちろんだが、「親油性空間と親水性空間が積層して形成された細孔空間」という、この物質の最大の特徴を十分に活かすことができる応用先の探索が重要となる。この特異な細孔空間を反応場や吸着場、イオン交換場として利用することにより、親油性空間のみ、あるいは親水性空間のみを持つ既存の多孔性物質には実現できない材料の開発に繋がられるよう研究を進めていきたい。

謝 辞

本研究の一部は旭硝子財団（研究奨励）の助成を受けて行われた。この場を借りて深くお礼申し上げる。

文 献

- 1) K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**,

- 6700 (1992).
- 2) D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995).
- 3) K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, *Science*, **300**, 470 (2003).
- 4) K. Yamamoto, Y. Nohara, Y. Domon, Y. Takahashi, Y. Sakata, J. Plévert, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **17**, 3913 (2005).
- 5) K. Yamamoto, Y. Sakata, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12119 (2007).
- 6) K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **20**, 972 (2008).
- 7) G. Bellussi, A. Carati, E. D. Paola, R. Millini, W. O. Parker Jr., C. Rizzo, S. Zanardi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **113**, 252 (2008).
- 8) G. Bellussi, E. Montanari, E. D. Paola, R. Millini, A. Carati, C. Rizzo, W. O. Parker Jr., M. Gemmi, E. Mugnaioli, U. Kolb, S. Zanardi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 666 (2012).
- 9) G. Bellussi, R. Millini, E. Montanari, A. Carati, C. Rizzo, W. O. Parker Jr., G. Cruciani, A. de Angelis, L. Bonoldia, S. Zanardi, *Chem. Commun.*, **48**, 7356 (2012).
- 10) M. Bellettato, L. Bonoldi, G. Cruciani, C. Flego, S. Guidetti, R. Millini, E. Montanari, W. O. Parker Jr., S. Zanardi, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 7458 (2014).
- 11) K. Yamamoto, A. Irisa, M. Kawano, T. Ikeda, *Chem. Lett.*, **43**, 376 (2014).
- 12) T. Ikeda, N. Hiyoshi, S. Matsuura, T. Kodaira, T. Nakaoka, A. Irisa, M. Kawano, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 7994 (2015).
- 13) W. Fan, P. Wu, S. Namba, T. Tatsumi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 236 (2003).
- 14) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 5188 (2007).
- 15) H. Gies, U. Müller, B. Yilmaz, T. Tatsumi, B. Xie, F.-S. Xiao, X. Bao, W. Zhang, D. De Vos, *Chem. Mater.*, **23**, 2545 (2011).
- 16) T. Ikeda, S. Kayamori, Y. Oumi, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3466 (2010).
- 17) J. Jiang, L. Jia, B. Yang, H. Xu, P. Wu, *Chem. Mater.*, **25**, 4710 (2013).
- 18) L. Cao, R. D. Schmid, *Carrier-bound Immobilized Enzymes: Principles, Application and Design*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, p.1.
- 19) S. Hudson, J. Cooney, E. Magner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8582 (2008).
- 20) C.-H. Lee, T.-S. Lin, C.-Y. Mou, *Nano Today*, **4**, 165 (2009).
- 21) R. Diamond, *J. Mol. Biol.*, **82**, 371 (1974).
- 22) J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 484 (1949).
- 23) T. Nakatsubo, S. Nagasaka, T. Yoshinari, Y. Takahashi, A. Yamamoto, T. Goto, A. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **11**, 3015 (2004).

Alternately Stacked Lipophilic and Hydrophilic Nanospaces in a Novel Crystalline Organic–Inorganic Hybrid Microporous Silicate

Katsutoshi Yamamoto^{*}, Takuji Ikeda^{**}, Norihito Hiyoshi^{**},
Shun-ichi Matsuura^{**} and Tetsuya Kodaira^{***}

^{*}Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu

^{**}, ^{***}Research Institute for Chemical Process Technology,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

A novel crystalline organic–inorganic hybrid microporous silicate material has been successfully synthesized. This microporous material is synthesized through the self-organization of a bridged organosilane, bis(triethoxysilyl)benzene, tetraethyl orthosilicate, and alumina and constructed from a lipophilic silicate layer bridged with phenylene groups and a hydrophilic layer bridged with Q² silicon species. This unique structure can be called a crystallized Langmuir-Blodgett film. Hexagonally arrayed 12-ring large pores penetrate the layered silicates to form alternately stacked lipophilic and hydrophilic nanospaces, so this microporous material has large adsorption capacities for both an organic compound and water. In addition, this material shows a large adsorption capacity for an enzyme and unique fluorescence behavior.

Key words: Organic–inorganic hybrid, bridged organosilane, lipid bilayer, amphiphilicity, enzyme immobilization

Copyright © 2015 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《トピックス》

ガス吸着に関する IUPAC Technical Report (2015) の紹介

ゼオライト編集委員会 (執筆：遠藤明・稲垣怜史)

ゼオライトをはじめとする多孔質材料のキャラクタリゼーション手法の一つとして、ガスないし蒸気の吸着等温線を測定・解析するアプローチが多用されている。1985年にIUPACから吸着等温線について定義・分類などが定められた¹⁾。その後、改訂の検討が進められ、2015年8月(アクセプトは同年4月)に発行されたIUPAC Technical Report²⁾の内容から、主な4つの変更点を順に解説していく。

①細孔の分類：「nanopore」の定義の追加

細孔はそのサイズ(直径やスリット幅)により、(1)ミクロ孔(micropore): 細孔直径 $d < 2$ nm; (2)メソ孔(mesopore): $d = 2 \sim 50$ nm; (3)マクロ孔(macropore): $d > 50$ nmと分類されている。今回の改訂では新たに「ナノ孔(nanopore): $d < 100$ nm」という定義も追加された。すなわち、ミクロ孔・メソ孔・100 nm以下のマクロ孔をすべてまとめてナノ孔と呼ぶこととなった。

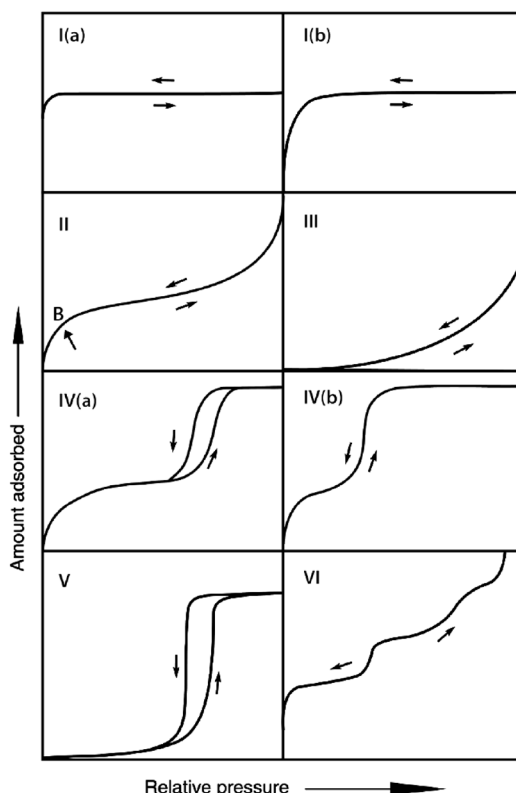
②吸着等温線の分類の変更と解釈

吸着等温線の形状は1985年のIUPAC Recommendation¹⁾によりI型～VI型の6つの形に分類されていた。今回の改訂では、基本は従来の6分類と同じであるが、I型がI(a)型とI(b)型に、IV型がIV(a)型とIV(b)型に分かれ、合計8つの形に分類されている。ここではI型とIV型について説明する。

I型等温線は、低相対圧($p/p_0 < 0.1$)で急激に吸着量が増加した後、飽和してほぼ一定になる形状であり、比較的小さな外表面をもつミクロ多孔体(ゼオライト、活性炭、MOF/PCPなど)への N_2 吸着やAr吸着で観測される。これはミクロ孔内では細孔内壁の距離が近くポテンシャルが重なりあい、吸着質-表面相互作用が平面の場合と比較して強くなるために低圧での吸着が起こり、細孔がすべて吸着分子で満たされるミクロ細孔充填(micropore filling)が起こるからである。I(a)型は主に細孔径が1 nm以下の小さな細孔を有するミクロ多孔体の場合、I(b)型は1 nm以上の大きなミクロ孔や2.5 nm未満

のメソ孔などI(a)型の場合よりも広い範囲に細孔を有する場合に観測される。

IV型等温線は、低相対圧においてII型と同じ形状であるが、中相対圧($0.1 < p/p_0 < 0.9$)以上で吸着質が細孔内へ凝縮(毛管凝縮)することによって吸着量の急激な増加が起こり、高相対圧($p/p_0 > 0.9$)で飽和する形状を示す。この形状は、MCM-41やSBA-15などのメソポーラスシリカの等温線によくみられ、細孔径の違いにより「吸着ヒステリシス」が見られる場合とそうでない場合がある。IV(a)型では、脱着側と吸着側の等温線が一致しないヒステリシスが見られるが、これは、メソ孔のサイズがあ

図1 吸着等温線の新たな8つの分類²⁾

る臨界値（これは吸着質と吸着温度に依存する）を超えると見られる現象である。一方、メソ孔径が臨界値以下となるとヒステリシスは消失し、IV(b)型のように完全に可逆な等温線が得られる。IV型等温線はメソ多孔体へのガス吸着でよく観測され、細孔径分布が狭いほど吸着等温線の立ち上がりがシャープになる。

③ヒステリシスの分類の変更と解釈

吸着ヒステリシスとは、吸脱着等温線の吸着側と脱着側が重ならない現象で、主に吸着ガスのメソ孔への毛管凝縮（脱着側は毛管蒸発）することと関係がある。ヒステリシスが生じる原因は、現時点でも完全に結論が下されたわけではないが、吸着側の疑似平衡（metastability）とネットワーク効果（network effect）によるものがあると考えられている。

ヒステリシスの形状の分類は従来、4通り（H1～H4型）であったものが、今回、図2に示すように6種類に分類された。H2型がH2(a)型とH2(b)型に分けられ、新たにH5型が加わった。ここではH2型とH5型を説明する。

H2型はbottle-neck構造をもつ材料によく見られるヒステリシスの形状であり、吸着枝はなだらかな形状をもつのに対して、脱着枝の傾きは非常に急峻になる。脱着が起こる圧力はbottle-neck径に依存し、

bottle-neck径が均一であるとH2(a)型、bottle-neck径が比較的広い分布を持つ場合にはH2(b)型となる。H2(a)型は、SBA-16 ($Im\bar{3}m$ 構造) やKIT-5 ($Fm\bar{3}m$ 構造) などのメソポーラスシリカ、H2(b)型はmesocellular silica foams (MCF) などに見られる。なお、脱着の起こる相対圧は、bottle-neckのサイズがある値（臨界径）以上ではbottle-neck径に依存するが、bottle-neck径が臨界径以下になると、「キャビテーション（圧力差により孔内で急激に泡の発生が起こる現象）」が起こるためbottle-neck径によらず同じ相対圧となるが知られている³⁾。

H5型の事例は少ないが、部分的に細くなったシリンドー状メソ孔をもつシリカ（plugged hexagonal template silicas）など、特殊な細孔構造の場合に見られる。

④BET法のゼオライトへの適用についての注意

Brunauer, Emmett, TellerはLangmuirの単分子吸着理論を多分子層吸着に拡張することで理論的な吸着等温線を導出した⁴⁾。この理論は3人の頭文字をとって「BET理論」と呼ばれている。BET理論は、Langmuir理論と同じく大胆な仮定の上に成り立っているが、それでも実用的な比表面積の算出法として80年来、利用され続けてきている。ここでBET理論による比表面積の算出において、ゼオライトな

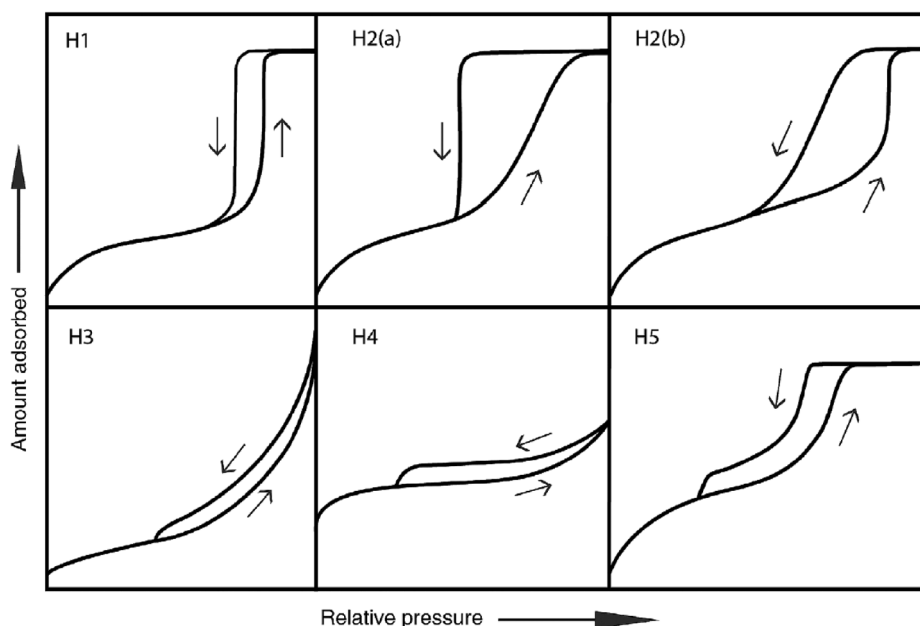


図2 吸着ヒステリシスの新たな6つの分類²⁾

どのミクロ多孔体を扱う際に注意すべき点がある。すなわち「ミクロ多孔体にBET理論を適用してよいのか」という問題⁴⁾である。

BET理論に基づく吸着等温式は以下のように表わされる。

$$\frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} = \frac{c-1}{cn_m} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{cn_m}$$

n_a : 吸着平衡圧力 p における吸着量

p_0 : 飽和蒸気圧

n_m : 単分子層吸着量

ここで c は単分子層の吸着エネルギーに関する定数であり、 c 値が小さいときにはIII型、 c 値が大きくなるとII型の等温線となる。 c 値はその物理的意味から必ず正の値となるべきであるが、ゼオライトの N_2 吸着等温線からBETプロットを描き、直線の傾きと切片を求めると切片の値が負になってしまうことがしばしばある。ミクロ多孔体の場合、等温線の形状はI型になるが、BET理論で仮定している多分子層吸着ではなく、ミクロ細孔充填が起こっているため、このような場合にBET式を当てはめて解析することに物理的な意味はないと言える。一方で、そのような場合でも何らかの「指標」として計算値を用いたいというニーズもあり、Rouquérolらは解決策として以下の解析法を手案している^{5,6)}。

- BET式を変形して、 p/p_0 に対して $n_a/(p_0-p)$ をプロットする
- $n_a/(p_0-p)$ が p/p_0 に対して単調増加する圧力範囲を求める
- 極大を与える圧力を「BET range limit」といい、それ以下の圧力範囲において直線の傾きと切片を求める

ただし、この方法で求めた値は先にも述べたとおり物理的には意味がないので、この値は「BET surface area」ではなく単に「BET area」という用語を用いるのが適切である。またBET値を表記する際には、どのような圧力範囲で直線を引いて求めた値であるか記すことも推奨されている²⁾。

参考文献

- 1) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603.
- 2) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodriguez-Reinoso, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051.
- 3) L. D. Sarkisov, P. A. Monson, *Langmuir*, 2001, **17**, 7600.
- 4) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
- 5) J. Rouquérol, P. Llewellyn, F. Rouquérol, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **160**, 49.
- 6) ISO 9277:2010(E) ANNEX C. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9277:ed-2:v1:en>

《 レポート 》

ZMPC2015 概要報告

ZMPC2015 組織委員会

増田隆夫・山下弘巳・神谷裕一・窪田好浩・
近江靖則・片田直伸・小倉 賢

1. はじめに

ZMPC2015 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2015) が、2015年6月28日(日)から7月2日(木)まで札幌市の札幌コンベンションセンターで開催された。増田委員長(北大)のもと、山下(阪大, 副委員長), 神谷(北大, 総務), 窪田(横国大, 財務), 近江(岐阜大, 広報), 片田(鳥取大, プログラム), 小倉(東大, プログラム)をコアメンバーとして、2013年秋より準備を開始した。最終的には68名の国内組織委員会, 56名の International Advisory Board (IAB) を組織して、学会の準備を進めた。また、15学協会より協賛を頂いた。詳細はホームページ (<http://www.knt.co.jp/ec/2015/zmpc/index.html>) を参照されたい。

同時期に分野が一部重複する国際会議がアジア圏で開催されたため、講演者・参加者が集まるか心配されたが、何とか無事に学会を終了し、11月の理事会・総会で報告することで、我々の任務は完了した。ここでは、反省や今後の課題も含めて、ZMPC2015の概要を報告する。なお諸氏による学会参加報告が、すでに本誌ゼオライト Vol. 32, No. 3に掲載されているので、あわせてそちらも参照されたい。

ZMPCの第1回は、1990年に東京で開催された。当時はZMPCではなくCMPC (Chemistry of Microporous Crystals) と呼ばれていた。その後、ZMPC1993(名古屋), ZMPC1997(東京), ZMPC2000(仙台), ZMPC2006(米子), ZMPC2009(早稲田), ZMPC2012(広島)とほぼ3年ごとに開催され、今回はその第8回となった。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, ゼオライト学会が主催するZMPCがそれぞれ3年ごとに、重ならないように開催されている。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。2003年に札幌で開催予定であったZMPC2003はSARSの影響で中止となり、それから10余年を経て今回、ZMPC2015として札幌で開催できたことを、組織委員として非常に嬉しく思う。

2. 発表・参加募集

前述したように同時期にアジアで分野が重なる国際会議があることが判明し、発表者・参加者が集まるか心配された。また、前回ZMPC2012の参加者数が過去最大(464名)であったことも、組織委員会としてプレッシャーを感じた。そのような中において広報活動に多くの力を注ぎ、最終的に435名(うち海外209人, 国内226名)(招待・協賛61名, 会員・一般249名, 学生109名, 同伴16名)の方に参加して頂いた。前回には及ばなかったものの、400名の大台を超え組織委員会としては安堵した。参加国別の構成を表1に示す。ZMPC2012と比べて国内参加者数が減少した(273名→226名)。一方、中国からの参加者が大幅に増えており(17名→53名)、これが全体の参加数者の確保に大きく貢献した。しかし、欧米諸国からの参加者数はやや減少しており、次回の組織運営および広報活動において解決すべき課題である。

組織委員および International Advisory Board メンバーからの推薦をもとに、最終的に Plenary Lecture (PL) 6件(うち国内2件)と Keynote Lecture (KN) 17件(うち国内5件)を決定した。表2に一覧を示す。なお、ZMPC2015に合わせて来日された IZA アンバサダーの François Fajula 博士 (CNRS, フランス) に特別講演 (SL) をお願いし、懇親会直前に講演して頂いた。Fajula 博士の来日中の様子は、本誌ゼオラ

表1 国別参加者数

オーストラリア	1 (1)	スロバキア	1 (0)	ノルウェー	1 (2)	ブルガリア	1 (3)
ポルトガル	2 (0)	フィンランド	2 (0)	ロシア	3 (4)	デンマーク	3 (1)
ベルギー	3 (4)	イギリス	4 (9)	トルコ	4 (0)	スペイン	4 (3)
ポーランド	4 (5)	オランダ	5 (6)	イタリア	5 (5)	チェコ	5 (16)
フランス	6 (8)	ドイツ	7 (9)	スウェーデン	12 (8)	サウジアラビア	1 (4)
UAE	3 (0)	エジプト	0 (2)	アメリカ	15 (20)	カナダ	0 (2)
ブラジル	1 (0)	メキシコ	1 (2)	インド	5 (3)	インドネシア	3 (0)
フィリピン	1 (0)	台湾	23 (27)	韓国	30 (24)	中国	53 (17)
日本	226 (273)	その他	0 (6)				

合計435人(海外209人)．※カッコ内の数字は、前回(ZMPC2012)の参加者数

イト Vol. 32, No. 3に掲載されているので、そちらを参照されたい。

広報活動として、First Circular/Call for papers (2000部)を国内外の学会等で配布した。また、ホームページならびに電子メールを使い参加と発表を呼びかけた。電子メールによる広報活動は、過去のZMPC参加者に加えて、過去数年のMicropor. Mesopor. Mater. 誌, J.Porous Mater. 誌, FEZA 要旨集の責任著者に対しても行った。ZMPCと深く関係したこれらの責任著者への広報活動により、ZMPC2015において最近のホットな話題をいくつか提供でき、また新規参加者を開拓できたのではないかと考えている。

最終的な発表件数は、基調講演(PL, 6件)、特別講演(SL, 1件)、招待講演(KN, 17件)、口頭発表(94件)、ポスター&RRR発表(177件)の計295件となった。過去最大の発表件数(347件)であった前回には及ばなかったが、ZMPC2009, 2006と同等の発表件数を確保することができた。なお、発表者が事前参加登録を行わないと発表がキャンセルになるようにしたため、当日のキャンセルはほぼゼロであった。ただし、事前参加登録を行わずにキャンセルとなった発表が55件発生し、催促や登録状況の確認など事務局の負担は大きかった。同様の問題は他の国際会議からも聞いており、発表申込者のモラル向上が求められる。発表分野の構成を図1に示す。発表分野の構成は前回とほぼ同じであった。

3. 学会準備と運営

学会の運営に際しては近畿日本ツーリスト北海道

と契約し、参加申込みの受付だけでなく、発表申込みとアブストラクトの審査も同社のシステムを利用した。同社の投稿・審査システムは過去に札幌で開催された数回の国際会議での使用実績があり、その都度、ブラッシュアップされてきているので、片田先生・小倉先生の両プログラム委員長の指揮の元、大きな混乱もなく審査が行えたと思う。また、会場の準備なども多くの部分を同社が行い、組織委員の仕事は大きく軽減された。予算的には北海道大学での開催が望ましいが、全参加者を一度に収容できる規模の会場を確保できないため、全日程を札幌コンベンションセンターで開催した。コンベンションセンター内の4会場を同一フロアーに確保し、基調講演とバンケットを特別会議場で、それ以外の講演・発表を隣接したA～C会場の3室で行った。A～C会場は非常に広く、部屋の前半分は口頭発表用に机と椅子を配置し、後ろ半分はポスター会場として使用した。空間的に余裕を持ってポスターボードを配置できたため、ポスター発表特有の窮屈さもなく、発表者・聴講者とも発表に集中できたと思う。前回と同様にスタッフTシャツを作成し、学生アルバイトと一部スタッフも着用した。Tシャツ背面には筆書きで「ぜおらいと」と印刷し、袖にはZMPCのロゴマークを付した。

タイムテーブルは基本的に前回は踏襲し、初日受付の混雑緩和のため初日(6月28日)は参加登録とウェルカムパーティーのみとし、翌日からの3日半に講演を集中させた。質疑応答も含め、口頭発表は20分、招待講演と特別講演は30分、基調講演は60

表2 招待講演のリスト

	講師	所属, 国	題目
PL-1	Giuseppe Bellussi	Eni S.p.A., Italy	Hybrid organic-inorganic, crystalline or pseudo-ordered, porous silicates
PL-2	Michael Tsapatsis	University of Minnesota, USA	2-dimensional zeoltes: from high-quality exfoliated nanosheets for thin film formation to self-pillared nanosheets for catalysis and adsorption
PL-3	Qianjun Chen	UOP, USA	Innovations in Zeolite Synthesis and Applications at UOP
PL-4	Minoru Miyahara	Kyoto University, Japan	Fluids in Nanopores and Adsorption-driven Structure Transition of Compliant Crystals
PL-5	Ferdi Schüth	Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany	Porous polymers as catalysts and catalyst supports
PL-6	Tsuneji Sano	Hiroshima University, Japan	High potential of interzeolite conversion as an alternative method for zeolite synthesis
SL	François Fajula	CNRS. University of Montpellier, France	Green Sustainable Science and Technology Supported by Worldwide Researchers' Community for Micro- and Meso-porous Materials
KN-1	Yuriy Roman	Massachusetts Institute of Technology, USA	Lewis acid zeolites for biomass conversion: insights on reactivity, characterization, and stability
KN-2	Yoshihiro Kubota	Yokohama National University, Japan	Preparation of high-performance zeolite catalysts through the control of defect sites
KN-3	Cong-Yan Chen	Chevron Energy Technology Co., USA	Investigation of Shape Selective Properties of SSZ-87 and Other Zeolites via Hydrocarbon Adsorption and Catalytic Test Reactions
KN-4	Naonobu Katada	Tottori University, Japan	Variation of Brønsted Acid Strength of Aluminosilicates: Measurements and Analysis of Its Origin
KN-5	Emiel J.M. Hensen	Eindhoven University of Technology, The Netherlands	On the role of defects in the deactivation of zeolite SSZ-13 in the methanol-to-olefins reaction
KN-6	Zhongmin Liu	Chinese Academy of Sciences, China	Recent progress on fundamental researches of MTO reaction
KN-7	Fernando Rey	Instituto de Tecnología Química, Spain	New Organic Structure Directing Agents for Synthesis of Zeolites
KN-8	Feng-Shou Xiao	Zhejiang University, China	Green routes for synthesis of zeolite catalysts
KN-9	Manuel Moliner	Instituto de Tecnología Química, Spain	Rationalizing the synthesis of small pore zeolites with large cavities
KN-10	Furio Cora	University College London, UK	Structure and catalytic activity of transition metal doped AIPOs – a computational perspective
KN-11	Raul Lobo	University of Delaware, USA	Novel Active Sites and New Opportunities in Zeolite Catalysis
KN-12	Masaru Ogura	University of Tokyo, Japan	Purification of Diesel Engine Exhaust using Zeolite Catalysts
KN-13	Masahiko Matsukata	Waseda University, Japan	Microporous Membrane Technologies for Energy and Chemicals Production
KN-14	Matthias Thommes	Quantachrome Instruments, USA	Progress and challenges in the physical adsorption characterization of mesoporous zeolites
KN-15	Jorge Gascon	Delft University of Technology, The Netherlands	Rational design of structured catalysts and membranes
KN-16	Christian Serre	Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, France	From synthesis to applications of stable MOFs
KN-17	Hiroto Nishihara	Tohoku University, Japan	Zeolite-templated carbons and their applications

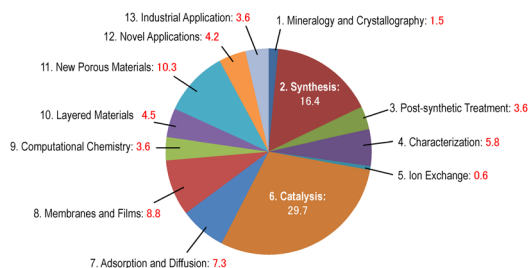


図1 発表の分野構成

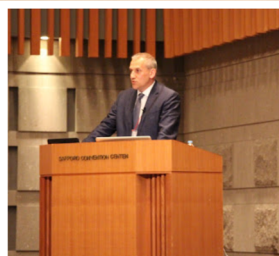


図2 講演の様子とZMPC2015立看板



図3 ポスター発表の様子



図4 エクスカーションの様子

分とした。プログラム委員会はアブストラクトの質を最大限に重視しつつ、研究グループの重複、分野と地域のバランスを考慮して口頭発表の採択を決定した。ポスター発表は2回に分け、しっかりと議論ができるよう十分な時間を確保した(図2,3)。

前回と同様、参加者にはプログラム付Abstract集の冊子体とExtended Abstractが保存されたUSBメモリーを配布した。また、カンファレンスバッグは不織布で制作した簡易的なものを用意し、Tシャツと同じ「ぜおらいと」の文字とロゴが印刷されたオリジナルデザインのものを配布した。

Social Program

学会3日目の午後にエクスカーションを実施した。北海道の文化を学ぶコースと自然を知るコースの2コースを用意し、参加者は事前にコースを選択

した。文化を学ぶコースは、NHK朝の連続ドラマ「まっさん」で話題となった余市ニッカウスキー余市蒸溜所と小樽運河を回った。一方、自然を知るコースは、活火山がほとんど無い欧米からの参加者を意識して洞爺湖有珠山ジオパークの見学をメインとし、昭和新山周辺の散策を取り入れた。参加者の割合は2:3程度であった。約半数のバスに英語通訳を付け、海外からの参加者にも楽しんでもらうよう配慮した。あいにく小雨交じりの天候であり、北海道の雄大な景色を楽しむことは難しかったようであるが、参加者には楽しんで頂けたと思っている(図4)。最終的に札幌ビール園に全参加者が集結し、ジンギスカンと札幌ビールを十分に堪能してもらった。「これぞ札幌」を感じてもらえたと思う。ホールを貸し切った400人による大ジンギスパーティー



図5 バンケットの様子



図6 スチューデントパーティーのひとコマ

は、バンケットとは異なりカジュアルな雰囲気に包まれ、参加者の友好が大いにはかられたようである。直前まで各コースの参加者数が確定しない中でも緻密に計画を立てて頂いた近畿日本ツーリスト北海道と現場スタッフ、ツアーガイド役の学生アルバイトに感謝する。

学会4日目の夜に、札幌コンベンションセンター特別会議場においてバンケットを行った。現地実行委員荻野（北大）の司会のもと、最初に増田委員長が挨拶し、北海道大学総長 山口佳三先生、IZA会長 Giuseppe Bellussi 博士、北海道庁経済部佐藤和哉様から祝辞を頂いた後、ゼオライト学会元会長 小野嘉夫先生の乾杯で開宴となった。北寄貝など道産食材を使った欧風料理を提供させて頂いた。宴の途中で女太鼓士による迫力ある和太鼓が演奏されるなど、終始、和やかな楽しい会となった（図5）。バンケットと同じ時間帯に学生を対象としたスチュー

デントパーティーをビアレストランで開催した。司会、誘導など学生が主体となってパーティーを取り仕切った。英会話もままならない日本人学生も、外国からの参加者と打ち解けることができたようで安心した（図6）。

今回、新たな試みとして日本企業の技術力を紹介するランチョンセミナーを3日間、開催した。初日はリファイナリー、2日目はペトロケミカル、3日目は触媒・分析機器とテーマを設定し、各日、3～4社に会社と自社技術を紹介してもらった。ランチョンセミナー参加者には弁当を配布した。連日、セミナーチケットは全て無くなるほど大盛況であった。各社15分程度の持ち時間は、丁寧に説明するには足りず逆に自社ビデオを流すには長く、やや中途半端の感があった。これは反省事項である。

プレシンポジウム

プレシンポジウムは、小倉賢先生が委員長となり本体直前の6月26、27日に東京（東大、生産技術研究所）で開催した。“Zeolite for SCR”をテーマとした招待講演があり、参加者は61名であった。参加報告が本誌ゼオライト Vol. 32, No.3に掲載されているので、詳しくはそちらを参照されたい。

財務

参加者数によっては赤字の恐れもあったため、慎重に予算を組むとともに、余分な支出の削減に努めた。会期前に収入の目処をつけるため、また発表のキャンセル対策も兼ねて、事前参加登録を強く推奨した。具体的には、早期登録（Early bird）を安く設定し、通常登録（Regular）と当日登録（On-site）が割高になるようにした。その結果、当日登録は数名であった。これは、予算管理の上で極めて有効であった。

近年、札幌では国際会議が多く開催されるため、道や市の助成を得ることは年々、難しくなっている。また、動き出しが遅かったせいもあるが、ZMPC2015では外部団体からの助成金も得られなかった。このような状況の中で助成して頂いた、北海道大学工学部には深く感謝する。また、ゼオライトに関連する企業からも、展示、ランチョンセミナー、広告、協賛として多くの支援を頂いた。最終的な収入は約2700万円となり、様々な削減努力と

適切な支出管理によって、約50万円が黒字になりゼオライト学会国際交流基金に返金した。収入が不確定な状況では、赤字を恐れるために積極的な支出をすることがためられるが、前述のように今回は会期前に収入の目処が立った中でのハンドリングであったため、安心して運営することができた。

なお、ZMPC2015の開催にあたりご支援いただいた、北海道大学工学部、旭化成ケミカルズ(株)、出光興産(株)、カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン(合)、クラリアント触媒(株)、JX日鉱日石エネルギー(株)、住友化学(株)、ダッソー・システムズ・バイオビオ(株)、東ソー(株)、(株)ヒロ、日揮(株)、日揮触媒化成(株)、(株)日本触媒、(株)ノリタケカンパニーリミテド、マイクロトラック・ベル(株)、マイクロメリティックスジャパン(合)、三井化学(株)、(株)三菱化学科学技術センター、三菱レイヨン(株)に心より感謝する。

4. おわりに

以上、ZMPC2015の概要を説明した。IZA会長のBellussi博士を始めとするIZA council memberから、プログラム構成、発表の質ともに問題なく、この状態を維持し継続した国際会議にして欲しいとの要望を受けた。また、IZAアンバサダーのFajula博士から頂いた「perfect」のお褒めの言葉は、組織委員として大いに励みになった。

最後になりますが、助成を頂いた北海道大学ならびに様々な形で支援頂きました関係各社、IAB・組織委員の皆様、運営にあたり献身的に働いて頂いた近畿日本ツーリスト 岡本氏に感謝いたします。また、実際の運営に尽力いただいた現地実行委員の皆様(北大：清水研一、荻野勲、岩佐信弘、小林広和、中坂佑太、阿久津和代、室工大：神田康晴、東工大：多湖輝興、首都大：村山徹)ならびに学生スタッフの皆様に、心より感謝する。

《 レポート 》

第23回ゼオライト夏の学校参加報告

北海道大学大学院総合化学院 博士後期課程2年 渡部 岳

2015年9月3日から5日にかけて第23回ゼオライト夏の学校が神奈川県三浦市、マホロバ・マイنز三浦にて開催されました。今回の夏の学校は6名の講師の先生方を含めて56名（うち学生43名）が参加し、ゼオライトの基礎から応用までの幅広い内容を学びました。

初日、最初の講義は産業技術総合研究所の遠藤明先生に「ガス吸着および蒸気吸着によるナノ多孔質材料の細孔特性評価」という題目でご講演いただきました。ガス吸着を用いて細孔特性を評価する上で知っておくべきことを測定編と解析編に分け、イメージ図を用いながら基礎からご解説いただきました。ゼオライトの特性評価を行う上で、不可欠な細孔特性評価について、原理から復習するとてもいい機会でした。続いて、東ソー株式会社の小川宏先生による「合成ゼオライトの製法と工業化」と題したご講演でした。ラボスケールでのゼオライト合成では、結晶化因子を整理しながらご解説されました。さらに、後半部では、工業化における変動因子（4M因子：原料（Material）、機械（Machine）、人（Man）、方法（Method））の明確化の重要性について理解が深まりました。

講演終了後の懇親会では、三浦海岸の魚介類に舌鼓を打ちながら、研究室ごとに研究室紹介を行い、

参加者同士の親睦を深めることができました。

2日目、最初の講義は国立科学博物館の門間綱一先生による「天然シリカクラスレート結晶構造解析」という題目でご講演いただきました。ご講演では門間先生自身が発見した千葉石、房総石を中心として広義のゼオライトの一種であるクラスラシルの結晶構造解析についてご紹介いただきました。メラノフロジャイト、千葉石、房総石それぞれが有する結晶構造について、分子動力学的シミュレーションを用いながらも、地質学的なアプローチを行っていることが非常に新鮮でした。続いて、「固体酸性質の解析」という題目で鳥取大学の片田直伸先生にご講演いただきました。ゼオライトの大きな特徴である固体酸性について、その定量的な測定法と解析原理をご解説いただきました。特に、結晶構造と酸性質の関連性では、数式だけではなく、アニメーションを用いてご説明いただけたので、視覚的にも理解を深めることができました。

2日目の講演終了後は、ポスターセッションが開かれました。計27件のポスターボードの前には人が群がり、非常に活発な議論が交わされました。特に、参加者の大半を占めていた学部4年生、修士1年生にとって、発表する経験を得ることができた非常に有意義な時間だったのではと思います。参加者



懇親会の様子



ポスター発表の様子

の投票により、ポスター賞（高石賞）は北海道大学の中岡尚太さんと横浜国立大学の福岡拓也さんの2名に贈られました。

最終日の朝は北海道大学の増田隆夫先生に「ナフサ接触分解の触媒反応工学的研究」と題し、ご講演いただきました。ゼオライトを触媒反応に用いる上で課題となる分子の細孔内拡散に対する結晶の微小化の有用性を反応工学に基づいてご解説いただきました。ナフサ接触分解を例に挙げ、ゼオライトの酸点上における反応速度と細孔内における分子の拡散係数によって決まる *Thiele* 数、触媒有効係数を用いながらご説明され、触媒設計の指針となる重要な知見を得ることができました。最後に、JX 日鉱日石エネルギー株式会社の早坂和章先生に「ゼオライト触媒を使用した石油精製プロセス開発」という題目でご講演いただきました。分子レベルでの反応を制御しながらも、スケールアップの際に生じる問題の解決について反応工学的にご解説いただきました。特に、通常の流動接触分解（FCC）プロセスとは逆にダウンフローで原料を供給する高過酷度流動接触分解（HS-FCC）では、反応器内における流体の滞留時間が均一化され、水素移行や熱分解などの二次的に発生する反応を抑制し、ライトオレフィンを効



参加者の集合写真

率的に生産されるお話しが印象に残っています。

2泊3日の第23回ゼオライト夏の学校は、講演や懇親会などを通してゼオライトの設計・合成・解析に関する知見を得ることができ、充実した時間を過ごすことができました。一方で、他大学の学生、先生の方々と交流することができ大変良い経験となりました。最後になりますが、ご多用中の所、興味深いご講演を頂きました講師の先生方、および企画・運営頂きました皆様にこの場をお借りし厚く御礼申し上げます。

《 レポート 》

2015年ゼオライトフォーラム参加報告

横浜国立大学大学院工学府機能発現工学専攻
博士課程後期3年 朴 成植

2015年ゼオライトフォーラムが10月5日、東京工業大学大岡山キャンパスの蔵前会館ロイヤルブルーホールで行われました。本会には講師4名の他に大学・公的研究機関や企業から64名が参加しました。多孔体分野でご活躍中の先生方の講演と、企業からは多孔体の構造評価に関する最新の研究発表を聞くことができ、非常に貴重な時間を過ごすことができました。

フォーラムのタイトルは「新規な多孔性物質と観測手法」で、はじめに広島大学の佐野庸治先生に「ゼオライト水熱転換法を利用した8員環ゼオライト合成」という題で、ゼオライトを原料に用いたゼオライト合成と触媒性能評価について講演いただきました。ゼオライト結晶成長のメカニズムについてわかりやすく説明していただき、またゼオライト水熱転換法がゼオライト合成の新たな合成手法として今後の展開が期待できると感じました。

次に東京大学の内田さやか先生に「メソポーラスイオンの階層的配列制御による分子の吸着・反応場の創製」と題して講演いただきました。アニオン性のポリオキシメタレートと様々な対カチオンによって新たな結晶構造が形成することや、得られたナノ構造体は触媒材料のみならず、吸着・分離材料、水素吸蔵材料、電極材料として応用できることを伺いました。得られた結晶の構造解析に際して、幾度も挫折しそうになったが最後まで諦めずにチャレンジして構造を解くことに成功したエピソードが特に印象的でした。

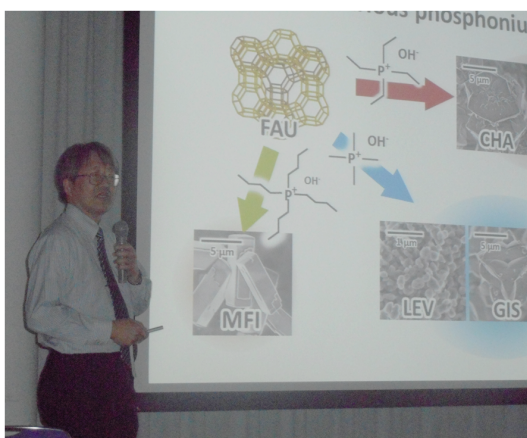
次は大阪大学の阪本康弘先生に「ゼオライトの超高分解能STEM観察」と題して講演いただきました。透過型電子顕微鏡の構造と原理についてわかりやすく説明してくださいました。多孔体はその構造の特異性からTEMによる評価が不可欠であること

を改めて認識することができました。また、阪本先生が原子レベルでの多孔質構造の解析・評価技術の構築が重要課題であることを講演の中で特に強調されていました。

最後に日本電子株式会社・SM事業研究ユニットから朝比奈俊輔氏に「走査電子顕微鏡法によるナノ多孔質材料の解析」というタイトルで講演いただきました。電界放出電子銃を搭載した超高分解能SEMに減速法を導入することによって、数百V以下の低加速電圧での観察が可能になり、数nmの分解能が得られることを知ることができました。講演では実際に観察した美しいSEM画像がいくつも紹介されあり、たいへん印象的でした。

講演会終了後に懇親会が開催され、引き続き有意義な議論が交わされました。

最後に、このような素晴らしい機会を提供して下さったホストの野村淳子先生（東京工業大学）をはじめとする関係者の方々に心より感謝申し上げます。



広島大学・佐野先生による講演の様子

お知らせ

2016ゼオライトフォーラム 一般社団法人日本ゼオライト学会設立総会のご案内

1984年にゼオライト研究会として発足しました現在のゼオライト学会は2016年3月31日をもって解散し、4月1日より新たに一般社団法人日本ゼオライト学会を発足させる運びとなりました。新法人の発足にあたり、記念ゼオライトフォーラム、設立総会及び設立記念交流会を開催致します。会員の皆様のご出席を賜りますようお願い申し上げます。

【日 時】 2016年4月15日（金） 13:00～19:00

【場 所】 早稲田大学西早稲田キャンパス（東京都新宿区大久保3-4-1）

【内 容】

第1部：2016ゼオライトフォーラム（13:00～16:30）

1. ゼオライト学会の歴史（仮題）／講師交渉中
2. ゼオライトのビジネス展開（仮題）／中野雅雄先生（東ソー）
3. ゼオライトの化学プロセスへの応用展開（仮題）／松方正彦先生（早稲田大）
4. メソポーラス材料への展開（仮題）／黒田一幸先生（早稲田大）
5. ゼオライトサイエンスの進展（仮題）／佐々木優吉先生（JFCC）

第2部：一般社団法人日本ゼオライト学会設立総会（16:30～17:00）

第3部：設立記念交流会（17:00～19:00）

※詳細につきましては決まり次第、学会ホームページでご案内させていただきます。

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

【会 費】

ゼオライトフォーラム：一般5,000円、シニア・学生1,000円

設立記念交流会：一般5,000円、シニア・学生3,000円

※事前の申し込みをお願いいたします。参加者のご所属、お名前、連絡先（メール等）を明記の上、2016年4月8日までに下記申し込み先までメール又はFAXでお申込み下さい。

【問合・申込先】

〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1 成蹊大学理工学部 里川重夫

電話：0422-37-3749, FAX: 0422-37-3871

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

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成27年12月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|--------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ(株) | 19. 太陽化学(株) |
| 2. 出光興産(株) | 20. 太陽日酸(株) |
| 3. イビデン(株) | 21. 千代田化工建設(株) |
| 4. (株)インパクト | 22. 帝人(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 23. 東ソー(株) |
| 6. (株)エア・ウォーター総合開発研究所 | 24. (株)豊田中央研究所 |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25. 日揮(株) |
| 8. 花王(株)素材開発研究所 | 26. 日揮触媒化成(株) |
| 9. カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン
合同会社 | 27. 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 10. クラリアント触媒(株) | 28. 日本ガイシ(株) |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所 | 29. 日本ケッチェン(株) |
| 12. JFE スチール(株) | 30. 日立造船(株) |
| 13. JX 日鉱日石エネルギー(株)中央技術研究所 | 31. 富士化学(株) |
| 14. (株)シナネンゼオミック | 32. マイクロトラック・ベル(株) |
| 15. (株)島津製作所 | 33. 水澤化学工業(株) |
| 16. 昭和電工(株)研究開発センター | 34. 三井化学(株) |
| 17. 新東北化学工業(株) | 35. 三菱化学(株) |
| 18. 住友化学(株) | 36. ユニオン昭和(株) |

編集委員会からのお知らせ

●次号より本誌の発行日を以下の通りに変更させていただきます。

従来、各巻1号を3月10日に発行としておりましたところを4月15日に33巻1-2合併号として発行させていただきます。また、3号を7月・4号を10月・1号を1月・2号を4月の発行とさせていただきます。

●本誌に掲載されております記事のカラーPDF版が本学会会員限定でweb閲覧可能ですのでぜひご活用ください。

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

ログイン時の学会会員IDおよびパスワードが不明の方は、ゼオライト学会事務局(sec@zeo-japan.com)までお問い合わせください。

表紙裏写真の説明

結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体KCS-2の結晶構造モデル(上)およびTEM像(下)

写真提供: 産業技術総合研究所 池田卓史, 日吉範人

六角柱状の一次粒子(右下図内のSEM像参照)の上方向(c軸方向)からはAFI型ゼオライトと同様に配列した12員環大細孔が、横方向からは積層構造が見られる。

編集後記

今年度から編集委員として参加させて頂くことになりました。

皆様のお役に立てるよう、尽力させていただく所存であります。

ゼオライトと出会って20年近く経ちましたが、改めてゼオライト誌を読み直してみると、忘れかけていたことや知らなかったことが多くあることに気づかされており、とても勉強になっています。

一方において、合成に関する研究は非常に発展していることがよく分かるのですが、触媒などの応用例に関する記事がバランスよく盛り込まれても良いのではないかとの感想を抱いております。

今後は、新しいコンセプトに基づいたゼオライトや類縁物質の利用に関する記事が、企業を含めた幅広いフィールドから多く出されることを期待しているところです。

ところで今回はトピックスとして吸着についてのIUPAC Recommendationの記事が掲載されていますが、これは研究室や会社に入ってきた新人を読者として想定したものであり、今後はこのような内容で基礎講座として連載することを計画していますので、是非ご期待ください。

(K. O.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

清住嘉道 (産総研)

Editor-in-Chief

Yoshimichi Kiyozumi (AIST, Sendai)

幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

Managing Editor

Satoshi Inagaki (Yokohama National University, Yokohama)

阿部川弘明 (住友化学)

Hiroaki Abekawa (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Chiba)

遠藤 明 (産総研)

Akira Endo (AIST, Tsukuba)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (Gifu University, Gifu)

小川 宏 (東ソー)

Hiroshi Ogawa (TOSOH Corp., Tokyo)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (Kogakuin University, Tokyo)

杉田修一 (ユニオン昭和)

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

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (JGC Catal. Chem., Kitakyushu)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (NGK Insulators, Ltd., Nagoya)

西山憲和 (大阪大)

Norikazu Nishiyama (Osaka University, Toyonaka)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (AIST, Tsukuba)

原 雅寛 (三菱化学科学技術研究センター)

Masahiro Hara (Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc., Yokohama)

宮治孝行 (エヌ・イー ケムキャット)

Takayuki Miyaji (N. E. CHEMCAT Corp., Numazu)

望月 大 (信州大)

Dai Mochizuki (Shinshu University, Ueda)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

涌井顕一 (出光興産)

Kenichi Wakui (Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura)