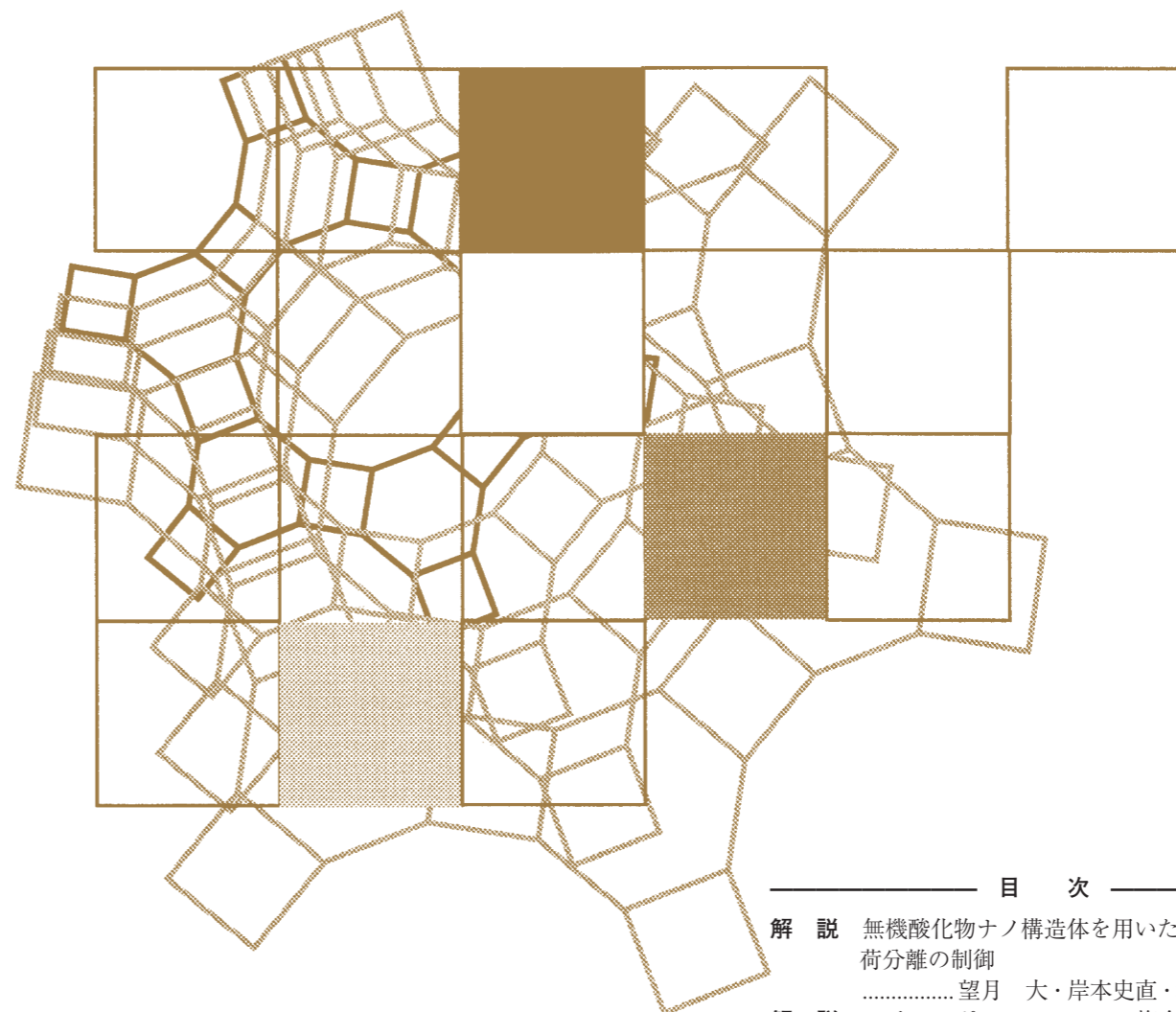


Vol.33
No.4
2016

ゼオライト

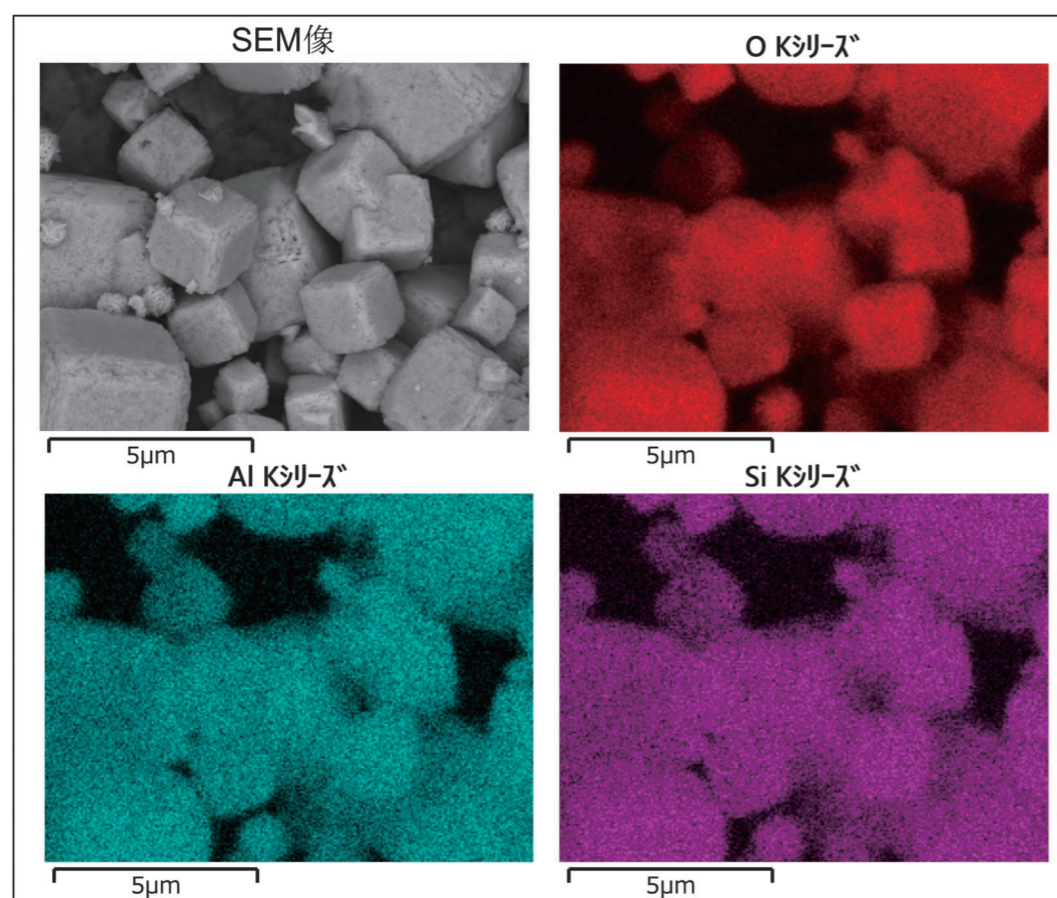
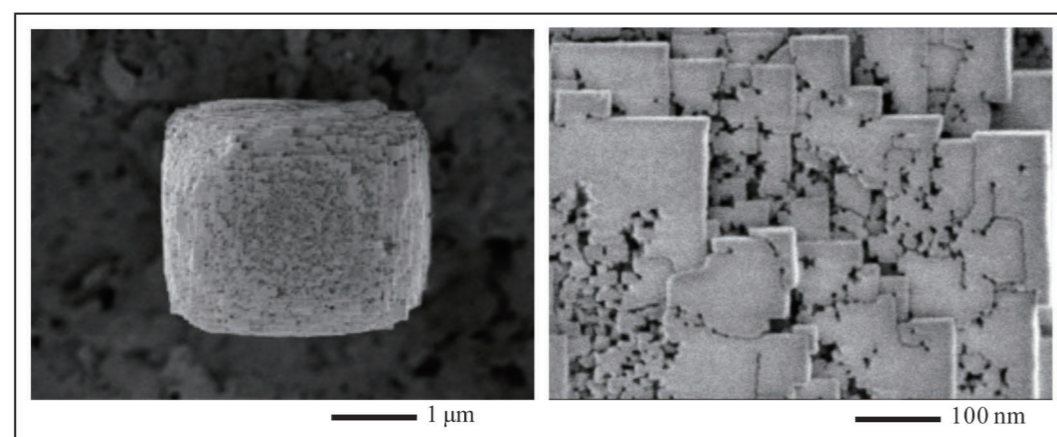


目次

解 説	無機酸化物ナノ構造体を用いた光誘起電荷分離の制御 望月 大・岸本史直・和田雄二 ...101
解 説	マイクロポーラス Mo-V-O 複合酸化物の調製と選択酸化反応への応用 石川理史・村山 徹・上田 渉 ...110
トピックス	島根県産天然フェリエライトを利用した二酸化炭素濃縮装置の開発と農業利用 田島政弘・小村一行 ...121
ゼオゼオ	マサチューセッツ工科大学（アメリカ合衆国・ケンブリッジ）滞在記 伊與木健太 ...127

レポート（131） お知らせ（135）
法人会員名簿（142）

日本ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



メソポーラスゼオライトの極低加速電圧 FE-SEM（入射電圧：0.08 keV）による最表面観察結果（上）及び、
低真空 FE-SEM（入射電圧：5 kV, 試料室真空度 30 Pa）による無蒸着ゼオライトの EDS 分析結果（下）

（写真提供：日本電子株式会社 作田裕介、朝比奈俊輔）

MicrotracBEL

NIKKISO Group

世界唯一の粉粒体総合分析メーカー マイクロトラック・ベル
信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

世界最高峰の吸着装置

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP-maxⅡ

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 吸着等温線から最適な測定条件を自動構築するAMO (Auto Measurement Optimizing) 機能がついに登場
- 高速排気ラインとバルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲：比表面積；0.01m²/g以上 (N₂)、0.0005m²/g以上 (Kr) 細孔分布；0.35～500nm (直径)



固体触媒のキャラクタリゼーションに！

触媒分析装置

BELCATⅡ

- TPD測定による酸／塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲：常温～1,200℃ (オプション-120～1,200℃)
- 使用可能ガス：H₂、O₂、N₂、NO、NH₃等



あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

マイクロトラック® MT3000Ⅱシリーズ

- 測定範囲：0.02～2,800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能



未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

ナノトラック® Nanotrak Waveシリーズ

- 測定範囲：0.8～6,500nm/±200mV/300Da～20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度～高濃度まで安定した測定を実現！
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能



評価項目 粒子径分布、粒子形状観察(画像解析)、個数カウント、スプレー粒子構造解析、スラリー分散性(ゼータ電位/流動電位)、粉塵発生量測定、比表面積/細孔分布、触媒評価(反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、高温高圧熱量測定/密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社 〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL: 06-7166-2161 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-7166-2162

東京営業所
TEL: 03-6756-7391

名古屋営業所
TEL: 052-228-6020

www.microtrac-bel.com
E-mail ad.particle@microtrac-bel.com

2014年10月1日、日機装(株)インダストリアル事業本部 粒子計測機器部と日本ベル(株)の統合により、「マイクロトラック・ベル株式会社」が発足しました。

《 解 説 》

無機酸化物ナノ構造体を用いた光誘起電荷分離の制御

望月 大*・岸本史直**・和田雄二**

光により誘起された励起状態を無機酸化物が創出するナノ空間を利用して操作する手法を開発した。ゼオライトの三次元マイクロ細孔や層状ケイ酸塩の二次元空間を利用することで、イリジウム錯体の電子移動やエネルギー移動を制御することが可能であった。また、異なる金属酸化物種を交互積層させるため、クリック反応を利用した新たな手法を確立した。この手法により合成した交互積層体を利用して、異種の遷移金属酸化物層間での光誘起電荷分離を達成した。

キーワード：層状ケイ酸塩，層状金属酸化物，光触媒，イリジウム錯体

1. はじめに

光エネルギーの有効活用は、エネルギー問題解決に向けた高効率な光触媒、太陽電池、人工光合成への応用の観点から、注目が集まっている。光エネルギーを化学エネルギーへと変換する光触媒・光合成システムには、光によって生成した励起子を効率よく外部に取り出す構造を創製する必要がある。無機と有機をナノレベルで精密に配置したナノ構造体は、ホスト-ゲスト相互作用による機能発現が期待され、吸着材、触媒、化学・生体センサー、光学材料や発光材料などへの応用に向けて多くの興味を集めてきた。無機酸化物をホスト材料として用いる場合には、無機酸化物に特有の高い熱的・機械的安定性をゲスト分子に付与するだけでなく、無機酸化物が形成する精密かつ特異な空間を活用することで新たな機能を創り出すことができる。特に、光エネルギーにより生成した励起子の緩和過程を操作する手法として、固体が創り出す表面や空間の利用は、実用的な観点からも重要である。近年のメソポーラスシリカを契機とした有機化合物を利用した無機化合物のナノ構造制御技術は、無機酸化物の表面や空

間を精密に設計し、分子の光物理的および光化学的性質をつかさどることができるようになりつつあり、研究領域を広げている。

ホスト材料としてゼオライトなどのシリカ材料は、熱的・化学的に安定であり、240 nm以上の光に対して高い透過性を有し、かつナノ細孔構造が、分子やイオンを規則的に導入することが可能なことから、光機能を精緻に制御したナノハイブリッド系を構築することが期待できる。シリカナノ構造中への発光分子・イオンの導入は、レーザー発光モジュールやディスプレイ材料などの光機能材料への応用に向けて、これまでにも多くの研究が行われてきた。これらは、Turro¹⁾やRamamurthy²⁾らの研究から始まり、規則性メソポーラス有機シリカ³⁾などへ展開されてきている。特に、ゼオライト細孔内に有機分子とともに組み込むことによりNd(III)からの近赤外フォトルミネッセンスを可能とする⁴⁾、希土類と光増感分子をゼオライト細孔内に組み込むことによりRGB同時発光を可能とする⁵⁾などの精密なナノ空間を利用した研究が報告されている。これらは、紙幅の都合により詳細を述べることはできないが、これまでにも多くのレビューや解説記事があるので参照していただきたい。

また、層状ケイ酸塩のような層状無機酸化物は、二次元に広がった空間を提供し、ゲスト種が二次元に束縛された状態にあり、ゼオライトなどの三次元細孔とは異なる特異な環境に由来した光エネルギー緩和過程の制御が行われてきた⁶⁾。特に、層状化合物上のゲスト分子の凝集現象・分離現象を制御し、

* 信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所

* 〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1

E-mail: daim@shinshu-u.ac.jp

** 東京工業大学大学院理工学研究科 応用化学専攻

** 〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1

E-mail: yuji-w@apc.titech.ac.jp

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

光化学物性を制御する試みが行われてきている。小川らは、ルテニウム錯体-粘土鉱物複合体の発光特性およびルテニウム錯体の凝集制御について報告している⁷⁾。ポリビニルピロリドン (PVP) を予め導入した合成フッ素四ケイ素雲母 (TSM) をホストに用いたところ、PVPと $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が層間に共存した層間化合物が合成され、この特異な層間環境によりルテニウム錯体の発光ピークが溶液中の発光ピークと比べ低波長に観測された。また、ポルフィリン分子を層間に導入した粘土-ポルフィリン複合体では、ポルフィリンを高担持量で粘土表面上に吸着させても発光効率の低下を招く自己消光現象は観測されないという特異な性質を示した⁸⁾。このサポナイト-ポルフィリン複合体が人工の光捕集システムに適するようポルフィリンの選択、吸着密度、ドナー-アクセプター比の最適化を行ったところ、100%に近いエネルギー移動効率を達成したことを報告した。これらのように、層状化合物へのゲスト分子の凝集・分離現象を精密に制御することで、新たな光機能を付与できると見込まれる。

以上の事例は、無機ナノ材料が創り出す空間を精密に利用することで特異な光励起緩和過程を制御することに成功した例である。本稿では、近年筆者らが報告してきたナノ空間を利用した光励起緩和過程の制御についてまとめた。前半部分は、ゼオライトの細孔内や層状ケイ酸塩層間にイリジウム錯体を導入し、シリケート骨格が錯体の光励起状態の緩和過程、すなわち発光および電子移動に与える影響を明確にする。発光に関しては、同じゼオライト粒子内で二種類のイリジウム錯体を配列させ、同時に発光させることを試みる。光誘起電子移動反応において、ゼオライト粒子内で錯体と電子受容体を配列させ、溶液中の電子受容体への電子移動反応の促進を狙う。後半部分では、新たにチオール-エンクリック反応 (2.2参照) を利用したチタン酸ナノシートとタングステン酸ナノシートの交互積層体を合成し、ナノシート間で起こる光誘起電子移動を扱う。本手法で得られる交互積層体は、層間に導入するアルキル鎖炭素数を変化させることで、ナノシート間の距離のナノメートルオーダーでの精緻な制御が可能である。ナノシート間の距離が、チタン酸ナノシート伝導帯からタングステン酸ナノシート伝導帯への紫外光誘起の電子移動反応に及ぼす影響を明確

にする。更に、交互積層体の層間に色素分子を導入することで、色素分子を介したタングステン酸ナノシートからチタン酸ナノシートへの可視光誘起の電子移動反応が起こることも示す。

2. シリカナノ空間に閉じ込めたイリジウム錯体の励起状態制御

2.1 3次元マイクロポラス内に閉じ込めたイリジウム錯体

FAU型ゼオライトの細孔内では、ルテニウム錯体などのトリスピリジン金属錯体の合成が行われてきた^{1),2)}。これは、トリスピリジンルテニウム錯体は、その分子サイズが直径およそ1 nmであり、FAU型ゼオライトのスーパーケージの直径 (約1.3 nm) とほぼ同程度あるため、スーパーケージ一つに対し、錯体分子を一個だけ入れることができるためである。また、ルテニウム錯体を溶液からイオン交換で導入することは、FAU型ゼオライトのスーパーケージの入り口のサイズが0.7 nmなので不可能であるため、錯体の中心金属と配位子分子をゼオライトの細孔内に導入し、細孔内で配位結合を形成させる ship-in-a-bottle 合成法が開発されてきた。我々は、ship-in-a-bottle 合成法を利用し、トリスオルトメタル化イリジウム錯体をゼオライト細孔内で合成し、光誘起励起状態の制御を試みた^{9),10)}。

イリジウム錯体は、イリジウムの重原子効果により、一重項からの項間交差を促進し、励起寿命の長い三重項励起状態を生成する。この三重項励起状態は、量子効率高く発光するため、有機EL材料などの発光材料としての利用が期待されている。イリジウム錯体の三重項励起状態は、配位子の π 共役系が広がりを変化させることで制御でき、配位子の構造を変えることにより、発光色や励起エネルギー準位を調整できる。また、イリジウム錯体を水の還元による水素生成光触媒として用いることで、従来のルテニウム錯体より量子収率が高いことが報告されている。イリジウム錯体は、励起状態で強い還元力を持つことから、有機化合物の光還元反応に応用されている。このような光還元反応を効果的に進行させるためには、励起状態の失活過程を抑制する必要がある。励起状態の錯体から電子受容体へ電子移動させ、電荷分離させることは、失活過程を抑制する有効な手法の一つであり、錯体と電子受容体とを空間

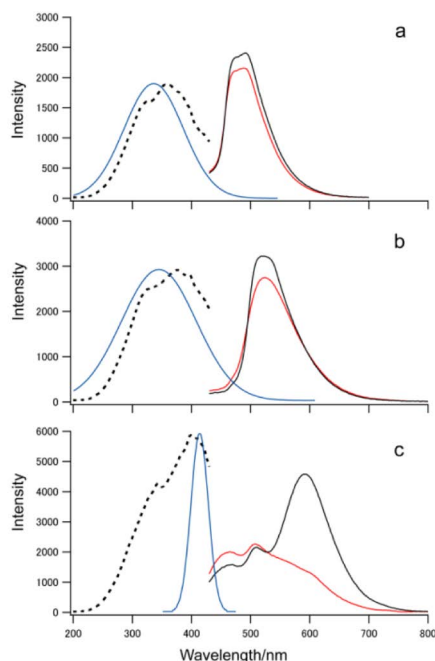


図1 $\text{Ir}(\text{dfppy})_3\text{-X}$ (a), $\text{Ir}(\text{ppy})_3\text{-X}$ (b), $\text{Ir}(\text{phq})_3\text{-X}$ (c) の励起スペクトル (点線) と発光スペクトル (黒線). 赤線は, トルエン洗浄後の発光スペクトル. 青線は拡散反射スペクトル. Adapted and reprinted with permission from Reference.⁹⁾

的に精密に配置することが重要な因子となる。我々は、ゼオライト細孔内に固定化されたイリジウム錯体からゼオライト粒子の外部に電荷分離させることが、光エネルギーを化学エネルギーへと変換させるための理想的な環境を提供すると考えた。

イリジウム錯体をゼオライト細孔内に導入するために、イリジウムイオンをあらかじめ細孔内にイオン交換させ、そこに配位子として phenylpyridine (ppy) および 4',6'-difluorophenylpyridine (dfppy) を導入した。その後、マイクロ波加熱を用い、X型ゼオライトのスーパーケージ内でイリジウム錯体を ship-in-a-bottle 合成し、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3\text{-X}$ および $\text{Ir}(\text{dfppy})_3\text{-X}$ を得た。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3\text{-X}$, $\text{Ir}(\text{dfppy})_3\text{-X}$ の紫外可視光拡散反射吸収スペクトルはそれぞれ 330–400 nm 付近に錯体の MLCT に帰属される吸収を示し、発光スペクトルにおいて、それぞれの生成物のピークトップは 520, 490 nm であった (図1(a) および (b))。この結果は、イリジウム錯体の生成を示している。一方で、より π 電子系の広い 2-phenylquinoline (phq) を配位子と

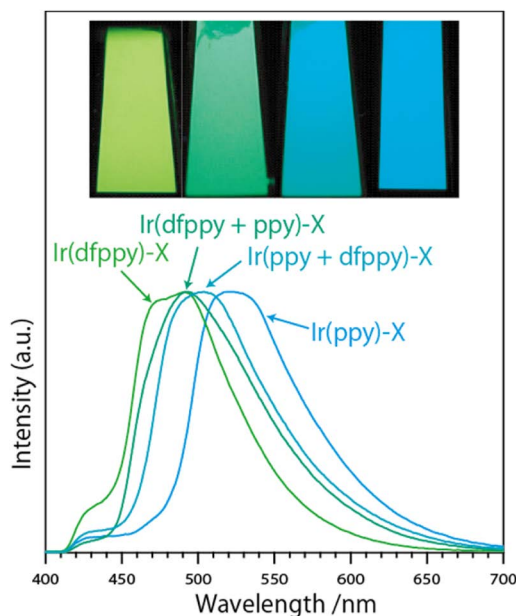


図2 ゼオライト細孔内への導入方法を変化させて合成したイリジウム錯体-ゼオライト複合体の発光スペクトル. Inset: 複合体をブラックライトで照射したときの発光の様子 Adapted and reprinted with permission from Reference.⁹⁾

して反応させた場合、洗浄により拡散反射吸収および発光強度が減少することが確認された (図1(c))。この減少は、 $\text{Ir}(\text{phq})_3$ 錯体がゼオライト粒子の外表面で生成したことを示している。これは、分子サイズの大きい phq がゼオライトの細孔内に導入できず、外表面で生成するためであり、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3\text{-X}$, $\text{Ir}(\text{dfppy})_3\text{-X}$ は、ゼオライトのスーパーケージ内に閉じ込められている状態であることが分かる。

さらに、配位子 dfppy と ppy を順次反応させることにより、二種類の Ir 錯体 $\text{Ir}(\text{dfppy})_3$ と $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ をゼオライト細孔内で共存させた。単独種の Ir 錯体導入ゼオライトと合わせ、これらのサンプルは青色から緑色へ種々の発光色を出すことができた (図2)。また、ppy と dfppy を同時に Ir^{3+} 交換ゼオライトへ導入・錯体化させ、その際 ppy と dfppy の比率を変えることにより、青色から緑色への発光色が変わるイリジウム錯体-ゼオライトの構築に成功した。この細孔内に導入したイリジウム錯体は、室温で比較的高い発光量子収率を示した。

イリジウム錯体の励起状態を化学変換系へ利用するため、ゼオライト細孔内のイリジウム錯体から

ビオローゲン類縁体の光還元を行い、光照射により得られた励起電子を溶液中に取り出すことを試みた¹⁰⁾。ビオローゲン類縁体は、ラジカルカチオンが安定に存在し、そのラジカルカチオンが可視光領域に吸収を持つため、容易に検出される。また、分子構造を設計することでその電荷を制御することができる。Ir(ppy)₃-Xを双性イオンで中性のビオローゲン類縁体である propyl viologen sulfonate (PVS) と水溶液中に共存させた溶液に光照射することで光誘起電荷分離挙動を検討した。370 nmの励起光による520 nmの緑色発光が、PVSの添加量の増加に伴い消光し、溶液中にPVSの還元種であるラジカルアニオンが観測されたことから、イリジウム錯体からPVSへの電子移動が確認された。この電子移動による消光速度は、溶液中での電子移動に比べておよそ300倍程度遅くなっていた。これは、イリジウム錯体がゼオライト細孔内に取り込まれることで、溶液中と比べてPVSと近接する頻度が減少したためと考えている。そこで、電子移動の効率を上げるため、Ir(ppy)₃-Xに対して、カチオン性のビオローゲン類縁体であるジクワットイオン (2DQ²⁺) を反応させ、Ir(ppy)₃が導入されていない細孔内へ2DQ²⁺を導入した。2DQ²⁺を導入することにより、PVSラジカルアニオンの生成速度は、導入前に比べて1.9倍速くなった。これは、2DQ²⁺がゼオライト粒子内部のIr(ppy)₃錯体と外部のPVSの電子移動をリレーする役割を担い、Ir(ppy)₃から溶液中の電子受容体への電子移動を促進させたことを意味している。光励起した電子を、非効率な逆電子移動反応を抑制し、電荷分離状態を形成することは、太陽エネルギーを蓄えるための分子集合体の構築において、ゼオライトナノハイブリッドが重要な役割を果たす可能性を示している。電荷の空間的分離は逆電子移動を抑えるための有効な手段であり、反応物や生成物を選別する能力を有するゼオライトと複合化することで、より理想的な環境が提供され则认为る。

2.2 二次元空間内に閉じ込めたイリジウム錯体

層状ケイ酸塩はゲスト分子を配列させるのに適したホスト物質である。また、Ir(ppy)₃のppy配位子の一つをビピリジン (bpy) 配位子と置換したIr(ppy)₂(bpy)⁺錯イオンは周囲環境に応じ、錯体の幾何構造が変化し、発光特性が変化する性質を持つ。

その結果、層状ケイ酸塩が提供する二次元空間へ配列されたIr(ppy)₂(bpy)⁺錯イオンは、層状ケイ酸層間の環境を反映した発光特性を示すことがわかった¹¹⁾。

層状ケイ酸塩の層間に存在するナトリウムイオンをヘキサデシルトリメチルアンモニウム (C₁₆TMA) イオンとイオン交換し、層間を拡張した層状ケイ酸塩のC₁₆TMAイオン交換によりIr(ppy)₂(bpy)⁺錯イオンを導入した。錯イオン導入量は、イオン交換の温度条件 (室温, 82℃, 120℃) により制御可能であり、それぞれ300, 60, 20 nm³あたり錯イオン一個が導入された。また錯イオン周囲には大量のC₁₆TMAイオンが残存する環境であった。そのため、錯イオンは孤立して存在し、濃度消光などの錯イオン同士の相互作用は無視できる状況にあると予想した。導入量の少ないイリジウム錯イオン-層状ケイ酸塩複合体の発光スペクトル (図3) は、溶液中の発光スペクトルと比較し、大きく短波長シフトすることが確認された。また、複合体の発光スペクトルは、イリジウム錯体導入量が増えるにつれて溶液中の発光スペクトルに近い長波長側へとシフトした。

発光スペクトルのシフトが起こるメカニズムとしては、層間の剛直性がイリジウム錯体の発光過程を変化させたと考察した (図4)。イリジウム錯イオンは、室温下溶液中でMetal to Ligand Charge Trans-

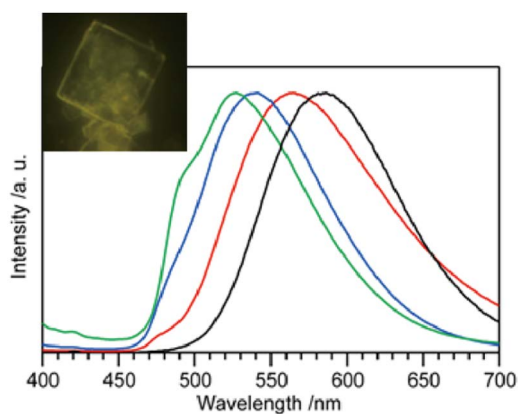


図3 層状ケイ酸塩層間へ異なる量を導入したイリジウム錯体の発光スペクトル (低波長側から) 低導入量, 中導入量, 高導入量, アセトニトリル溶液。Inset: 高導入量のイリジウム錯体-層状ケイ酸塩複合体の蛍光顕微鏡像。Adapted and reprinted with permission from Reference.¹¹⁾

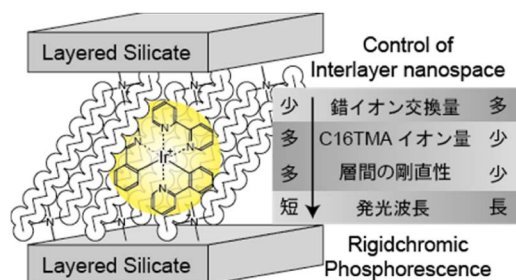


図4 層間環境の制御による発光特性変化のメカニズム. Adapted and reprinted with permission from Reference.¹¹⁾

fer ($^3\text{MLCT}$) から発光するが、77Kで凍結させたマトリックス中では、Ligand to Ligand Charge Transfer ($^3\text{LLCT}$) から大きな低波長シフトを伴って発光する。層間拡張に用いた C_{16}TMA イオンと錯イオンとのイオン交換量が少ない場合には、シリケートの層と層の間に C_{16}TMA イオンが密に存在しているため、層間環境が剛直となり、低温で凍結されたマトリックス中と同様に $^3\text{LLCT}$ からの短波長発光が観測されたと考えた。一方、イオン交換量が増加すると C_{16}TMA イオンの密度が疎となり層間の剛直性が失われ、室温下溶液中と同様にイリジウム錯イオンは $^3\text{MLCT}$ から発光したと考察した。実際、イオン交換量が多い試料に対し、77Kで発光特性を観測すると、イオン交換量が少ないサンプルとはほぼ同程度の短波長シフトが観測され、低温化による周囲環境の剛直化による影響が示された。このように、層間環境の剛直性を変化させることだけで発光特性を大きく変化させることができるのは、層間環境を自在に変化させることのできる二次元空間でのみ発現できる機能といえる。

また、二次元空間の剛直性を活かした短波長の高い発光エネルギーを溶液系へ取り出すため、テトラセン分子へのエネルギー移動について検討を行った。溶液中のイリジウム錯イオンは、室温では長波長発光しかしないため、テトラセン分子への振動の重なりがなく、共鳴エネルギー移動しない。一方、層状ケイ酸塩層間に導入した錯イオンは室温でも短波長発光するため、振動エネルギーの重なりが生じ、テトラセンへのエネルギー移動が観測された。この実験例は、ケイ酸骨格が創り出す空間を利用し、錯体周囲の環境を制御することで、錯体の光励

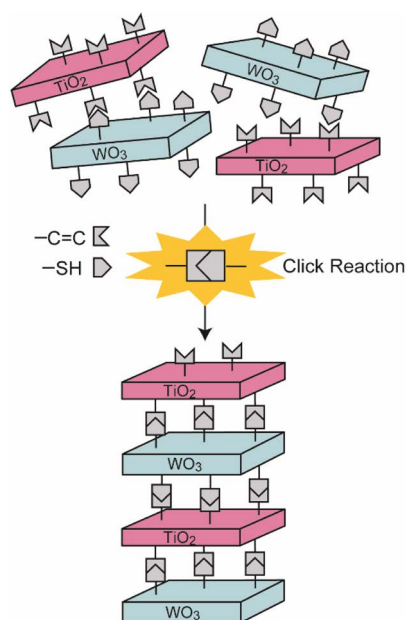


図5 クリック反応を利用した交互積層体の合成スキーム. Adapted and reprinted with permission from Reference.¹²⁾

起緩和過程を自在に操り、光エネルギーを取り出せることを意味している。

3. クリック反応を用いた交互積層金属酸化物による光誘起電荷分離制御

前項は、無機ホストとして、絶縁体であるケイ酸骨格を用い、ケイ酸骨格の創り出す空間を利用して、発光特性や電子移動などを制御した研究例を示した。本項では、無機ホストに酸化チタンのような半導体を用い、半導体ナノ構造を精緻に設計することで光励起電子移動を制御した研究を示す。

光励起による金属酸化物バンド構造の電荷分離状態の制御は、光触媒や人工光合成に重要である。電荷分離制御の一つとして、複数の金属酸化物種のナノメートルでの精密配置がある。我々は、クリック反応を利用した1ステップで交互積層構造を形成する手法を提案する(図5)¹²⁻¹⁴⁾。クリック反応は異種分子を選択的に結合させることができる反応の総称であり、有機高分子などの官能基化に近年広く利用されている。このクリック反応の一種であるチオール-エン反応は、チオール基とアルケン基が高収率に反応するため、官能基を導入したナノシート

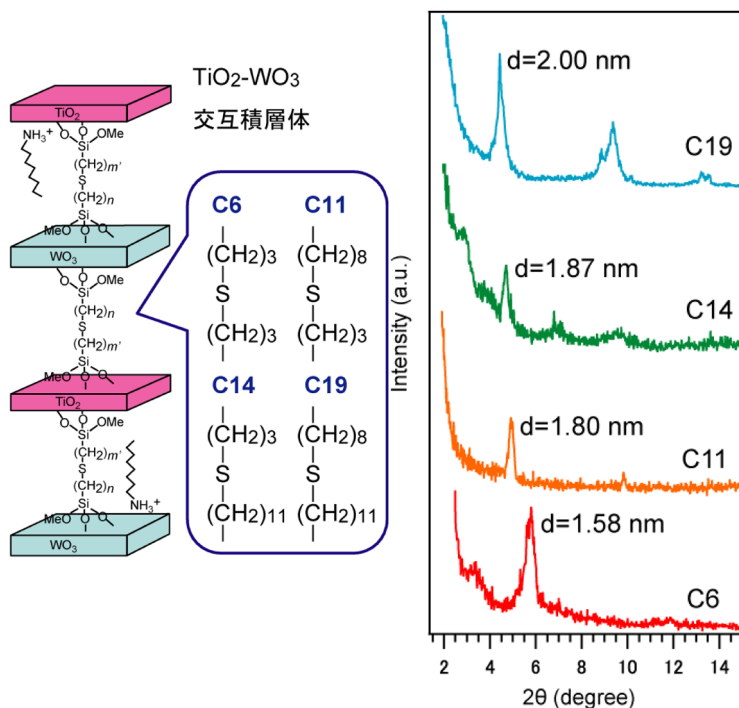


図6 アルキル鎖炭素数の異なる交互積層体のXRDパターン. Adapted and reprinted with permission from Reference.¹²⁾

の交互積層体が形成する。さらに、本手法で得られる交互積層体は、層間に導入するアルキル鎖炭素数を変化させて交互積層体を合成することが可能となる。層間に導入したアルキル鎖炭素数を変化させ、層間距離を任意に制御した交互積層体を合成するとともに、得られた交互積層体の光触媒能や光励起電荷分離状態を評価する。

交互積層構造の合成は、層状チタン酸塩および層状タングステン酸塩を出発物質とした¹²⁾。層状チタン酸塩に対してシランカップリング剤を用いてアルケン基を、層状タングステン酸塩に対してシランカップリング剤を用いてチオール基を修飾した。それぞれの層状化合物を*N,N*-ジメチルホルムアミド中に分散して超音波処理を行うことで、チオール修飾チタン酸ナノシート分散液およびアルケン修飾タングステン酸ナノシート分散液を得た。2種のナノシートが等面積になるように分散液を混合し、ラジカル開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを加えることでチオール-エンクリック反応を進行させ、チタン酸ナノシートとタングステン酸ナノシートの交互積層体を得た。修飾するシランカップリング剤のアルキル鎖炭素数を変化させることで、交互積層

体の層間距離を0.72, 0.94, 1.01, 1.14 nmに制御することに成功した(図6)。

得られた交互積層体中にそれぞれの金属酸化物半導体のバンドギャップ幅以上のエネルギーを持つ紫外光を照射することで、チタン酸とタングステン酸の価電子帯電子は伝導帯に遷移する。チタン酸の伝導帯下端準位は、タングステン酸の伝導帯下端準位よりも負側(高いポテンシャルエネルギー)である。そのため、チタン酸の伝導帯電子はタングステン酸の伝導帯に移動し、電荷分離状態を形成することを予測し、この紫外光誘起電子移動反応が、交互積層体の層間距離に依存することを検証した。タングステン酸伝導帯電子は空気中の酸素を還元できず蓄積されるのに対し、チタン酸の伝導帯電子は空気中の酸素の還元によって消費されてしまう。更に、紫外光照射によって生じた価電子帯のホールは層間に存在する有機分子種によって消費され、タングステン酸伝導帯電子の再結合過程は抑制される。結果として、タングステン酸の伝導帯には、自己光励起および光誘起電子移動反応によって電子が蓄積される。我々は、この蓄積された電子量を近赤外拡散反射分光法によって定量的に観測することで、光誘起電子

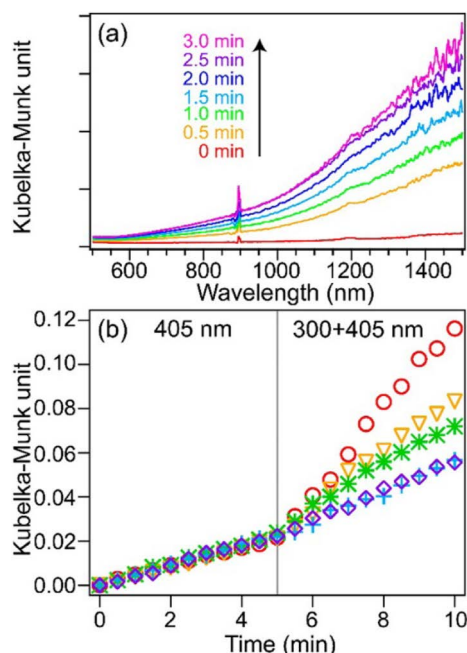


図7 (a) 酸化タングステンへの光照射による近赤外吸収, (b) 炭素鎖長の異なる交互積層体での波長1000 nmの吸光度の時間変化 (C6 (○), C11 (▼), C14 (*), C19 (+)). それぞれのサンプルは405 nmの光を0~5分の間照射し, その後5~10分の間は, 300 nmと405 nmの二つの光を照射した. Adapted and reprinted with permission from Reference.¹³⁾

移動反応の評価を試みた (図7(a)).

交互積層体の粉末に対して, タングステン酸のみが吸収する405 nmの単色光を5 min間照射し, 30 sごとに試料の近赤外領域の拡散反射スペクトルを測定した。この時の1000 nmにおけるクベルカムンク値は, 光照射時間に対して増大した (図7(b))。このクベルカムンク値の増大は, タングステン酸の光励起による伝導帯電子量の増大に帰属できる。その後, 300 nmと405 nmの単色光を同時に5 min間照射した。このとき, 1000 nmにおけるクベルカムンク値の時間プロットの傾きは増大した。この傾きはチタン酸とタングステン酸の物理混合のものよりも大きかったことから, 層間におけるチタン酸伝導帯からタングステン酸伝導帯への光誘起電子移動反応が起こっていることを支持する結果である。更に, 層間距離の狭い交互積層体ほど, クベルカムンク値の傾きは大きい。したがって, 層間距離が狭いほど,

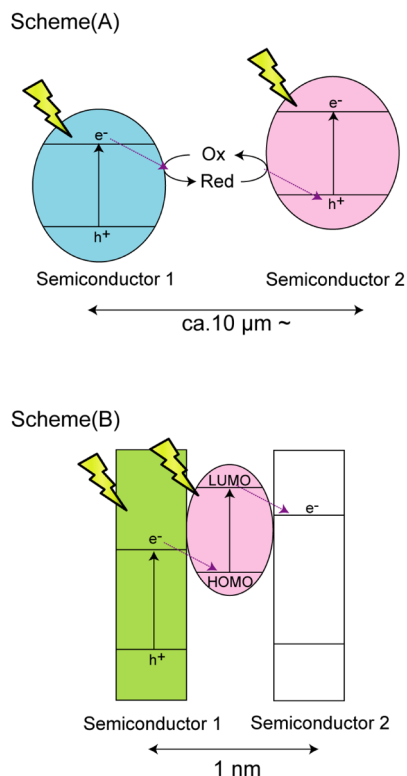


図8 (a) 遷移金属酸化物間での紫外光照射による電荷分離, (b) 交互積層体へ有機色素を導入した可視光照射による電荷分離. Adapted and reprinted with permission from Reference.¹⁴⁾

チタン酸からタングステン酸への光誘起電子移動反応が効率的に起こると結論することができる。

交互積層体の層間距離に依存した光触媒能を確認するために, この交互積層体の層間にメチレンブルーをイオン交換法によって導入し, メチレンブルーの光分解反応を行った。メチレンブルーが層間導入された交互積層体に300 nmと405 nmの光を照射し, メチレンブルーの分解量をUV-Vis吸収スペクトルから見積もった。層間距離の短い交互積層体ほど, より効率的に層間のメチレンブルーを分解することが確認できた。この結果は, 交互積層体のナノ精密空間における光電荷分離過程を制御することで, 交互積層体の光触媒能を向上させることが可能であることを示す。

交互積層体の層間でチタン酸からタングステン酸への紫外光誘起電子移動反応が起こることを示した。(図8(a)) 交互積層体の層間に色素分子を導入

することで、可視光照射によって色素を介したタングステン酸からチタン酸への電子移動反応が起こることを期待した。(図8(b)) 実際に、交互積層体の層間にローダミンBをカチオン交換法によって導入し、可視光を照射することで、タングステン酸とローダミンBが光励起し、タングステン酸の伝導帯電子は光励起状態のローダミンBの空のHOMOレベルに移動し、光励起状態のローダミンBはチタン酸の伝導帯に移動することを検証した。光照射によって生成したタングステン酸の伝導帯電子は、ローダミンBの光励起によって効率的に消費されることを、近赤外拡散反射分光法によって示した。色素からチタン酸伝導帯準位への電子移動反応の実証は達成されていないが、この電子移動反応は典型的な色素増感反応であるため、容易に起こると期待している。

4. おわりに

我々は、無機酸化物が提供するナノ空間・ナノ構造を自在に制御することで、光励起緩和過程を操る手法を開発してきた。ナノ材料を自在に制御する方法は、近年積極的に研究開発が行われ、ナノ空間・構造内にイオン・分子・分子集合体を配列することができるようになってきている。これらの手法を取り入れることにより、より効率的・選択的に光励起緩和過程を操作できると期待される。

また、異種の材料を選択的に配列させることのできるクリック反応を利用したナノ材料設計手法は、その組み合わせの多様性から様々な次元の化合物と

の組み合わせを検討することにより、物質拡散などを二種界面で制御することで光化学応用以外にも触媒や電気化学などでの新たな展開が開けると考えている。

参考文献

- (1) N. J. Turro, C. C. Cheng, L. Abrams, D. R. Corbin, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(8), 2449 (1987).
- (2) V. Ramamurthy, J. V. Caspar, D. F. Eaton, E. W. Kuo, D. R. Corbin, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(10), 3882 (1992).
- (3) (a) S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **48**(22), 4042 (2009), (b) H. Takeda, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, T. Tani, K. Matsumoto, T. Shimada, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **40**, 6032 (2009).
- (4) Y. Wada, T. Okubo, M. Ryo, T. Nakazawa, Y. Hasegawa, S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(35), 8583 (2000).
- (5) Y. Wada, M. Sato, Y. Tsukahara, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **45**(12), 1925 (2006).
- (6) M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.*, **95**(2), 399 (1995).
- (7) N. Kakegawa, M. Ogawa, *Langmuir*, **20**(17), 7004 (2004).
- (8) S. Takagi, D. A. Tryk, H. Inoue, *J. Phys. Chem. B*, **106**(21), 5455 (2002).
- (9) C. Xu, D. Mochizuki, Y. Hashimoto, T. Honda, T. Tsukahara, T. Yamauchi, Y. Wada, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**(19), 3113 (2012).
- (10) C. Xu, D. Mochizuki, M. M. Maitani, Y. Wada, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**(9), 1470 (2014).
- (11) D. Mochizuki, M. Sugiyama, M. M. Maitani, Y. Wada, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**(13), 2324 (2013).
- (12) D. Mochizuki, K. Kumagai, M. M. Maitani, Y. Wada, *Angew. Chemie-Int. Ed.*, **51**, 5452 (2012).
- (13) D. Mochizuki, K. Kumagai, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *J. Phys. Chem. C*, **118**(40), 22968 (2014).
- (14) F. Kishimoto, D. Mochizuki, K. Kumagai, M. M. Maitani, Y. Wada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 872, (2014).

Photoinduced Charge Separation using Inorganic Oxide Nanostructures

Dai Mochizuki*, Fuminao Kishimoto** and Yuji Wada**

*Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University

**Department of Applied Chemistry, Tokyo Institute of Technology

We manipulated the photoinduced relaxation processes in nanospaces using inorganic oxides. The 3-dimensional micropores of zeolites and 2-dimensional interlayer spaces of layered silicates affected the photoinduced relaxation processes of iridium complexes. Furthermore, we developed the new methodology for the synthesis of alternate layered nanostructures of metal oxides using a click chemical reaction. The alternate layered nanostructures showed the photoinduced charge separation between the alternate layers.

Key words: layered silicate, layered metal oxide, photocatalyst, iridium complexes

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《 解 説 》

マイクロポーラス Mo-V-O 複合酸化物の調製と
選択酸化反応への応用

石川理史*・村山 徹**・上田 渉***

* 豊田中央研究所 稲垣特別研究室

** 首都大学東京 都市環境学部分子応用化学コース

*** 神奈川大学 工学部 物質生命化学科

水熱合成法により結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物 (MoVO) を合成した。合成の前駆体溶液中には $[\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\text{O}_{282}(\text{H}_2\text{O})_{56}(\text{SO}_4)_{12}]^{36-}$ ($[\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}]$) ボール型ポリオキシメタレートが形成しており、これが MoVO 形成に必要なビルディングユニットを供給することで結晶形成が進行した。この合成において種結晶を用いると、種結晶が結晶核として機能し、 $[\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}]$ から供給されるビルディングユニットが種結晶上に集積しながら結晶形成が進行することが分かった。MoVO はエタンおよびアクロレインの選択酸化反応に極めて高い触媒活性を示した。これらの反応には構造の 7 員環が深く関与しており、エタン酸化反応では 7 員環内部が、アクロレイン酸化反応では 7 員環表面が反応場として機能することが明らかとなった。エタン酸化反応においては 7 員環近傍の局所構造が触媒活性に大きく影響することが明らかとなり、酸化活性が触媒の部分構造で発現している様子が分子レベルで表現できるようになった。

キーワード：選択酸化反応，結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物，マイクロ細孔，構造依存性，酸化還元

1. 緒言

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物 (MoVO) は $[\text{Mo}_6\text{O}_2]^{6-}$ 5 員環ユニットと $[\text{MO}_6]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}$) 金属酸素八面体が複雑に配列した板 (a - b 面) が c 軸方向に積層して形成する棒状の結晶である¹⁻³⁾。 a - b 面ではこれらのユニットの縮合により構造内に 5, 6, および 7 員環が形成し、このうち 7 員環は直径 0.40 nm のマイクロ細孔として機能する⁴⁾。7 員環細孔径は酸化還元により制御可能である⁵⁻⁶⁾。これはレドックス能に優れた Mo, V を構成元素とすることに由来し、レ

ドックス能の低い Si や Al で構成されるゼオライトや有機物をリンカーとする MOF には見られない興味深い現象である。また、MoVO はアルコール、アルデヒド、低級アルカンの選択酸化反応について、その洗練された触媒構造を反映した極めて高い触媒活性を示す⁷⁻¹¹⁾。このような性質から、MoVO は高い酸化活性を示す八面体モレキュラーシーブとして大きく注目されている。

さらに近年では $[\text{Mo}_6\text{O}_2]^{6-}$ 5 員環ユニットと $[\text{MO}_6]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}$) 金属酸素八面体で構成される同様の組成の棒状結晶で、断面部の構造のみが異なる斜方晶 MoVO、三方晶 MoVO、正方晶 MoVO、および積層方向の配列は規則的であるが断面部がディスオーダーであるアモルファス MoVO の作りわけに成功した¹⁰⁻¹²⁾ (Fig. 1)。これらの結晶相の比較から、触媒反応における結晶面の強い依存性が見て取れた。さらに斜方晶 MoVO についてはエタン選択酸化反応をモデル反応として、その触媒構造と触媒機能に強い関係を見出すことができた¹³⁻¹⁶⁾。本稿で

受理日：2016 年 5 月 10 日

*〒480-1192 愛知県長久手市横道 41 番地の 1

E-mail: s-ishikawa@mosk.tytlabs.co.jp

**〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

E-mail: murayama@tmu.ac.jp

***〒221-8686 神奈川県横浜市中区神奈川区六角橋 3-27-1

E-mail: uedaw@kanagawa-u.ac.jp

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

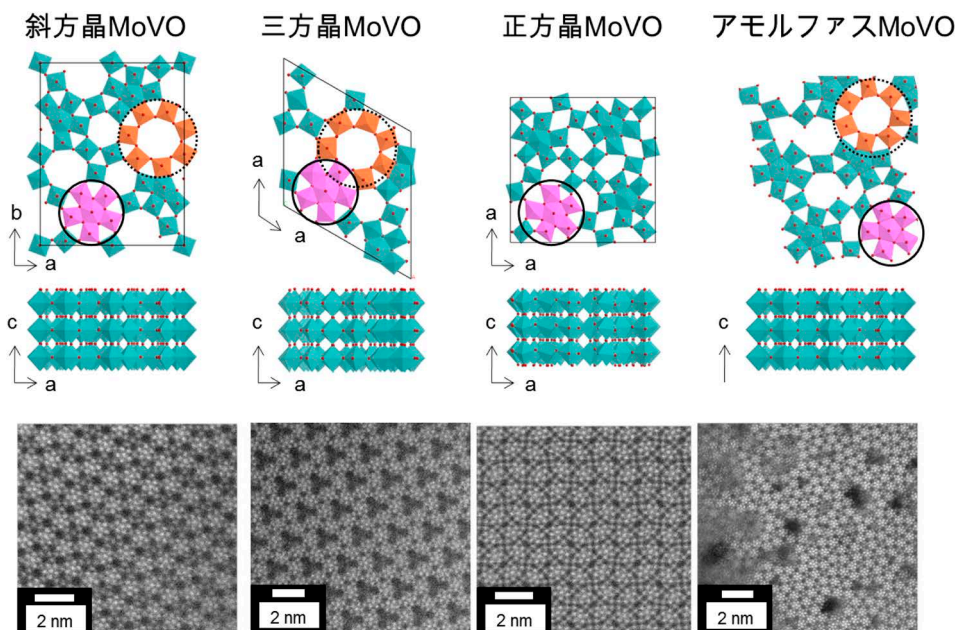


Fig. 1. Structural model and HAADF-STEM images of crystalline Mo_3VO_x oxides. Structural units enclosed by solid and dot circles are a pentagonal $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ unit and a 7-membered ring, respectively.

はMoVOの結晶形成プロセスから触媒機能評価に至るまで、最新の展開も含めて概説する。

2. MoVOの結晶形成プロセス

MoVOは $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AHM) と $\text{VOSO}_4 \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$ の混合溶液を水熱合成することで得られる。この合成において、透明なAHM溶液と青色の VOSO_4 溶液を混ぜ合わせると深い紫色の溶液が得られる。この溶液を溶液Ramanや溶液UVにより検討したところ、溶液内には $[\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\text{O}_{282}(\text{H}_2\text{O})_{56}(\text{SO}_4)_{12}]^{36-}$ ($\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$) が形成しており、 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 中の Mo^{6+} と V^{4+} 間の原子価間電荷移動により紫色に呈色していることが分かった^{11), 16-19)}。前駆体溶液のpHを変えて水熱合成を行ったところ、MoVOの形成はpHに敏感であった。Table 1に溶液UVにより測定した種々pHにおけるMoVO前駆体溶液中の $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 量と形成した結晶の結晶相および収量を示す。

種結晶なしでは前駆体溶液のpHが3.4~4.0のときにはほとんど結晶は得られなかったが (Entry 1, 2), pHを3.2まで低下させると斜方晶MoVO (Orth-MoVO) が形成した (Entry 3)。pHを2.2までさらに低下させると、斜方晶MoVOと同様な組成、構

造ユニットで構成されるがユニットの配列が異なる三方晶MoVO (Tri-MoVO) が形成した (Entry 5)。pHをさらに下げ、1.7とすると、金属酸素八面体のみから成り、構造内に $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5員環ユニットを含まない擬六方晶系の $\text{Mo}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{O}_{2.94}$ 酸化物 (Hex- $\text{Mo}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{O}_{2.94}$) が三方晶MoVOとともに副生した (Entry 6)。pHを1.2とすると擬六方晶 $\text{Mo}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{O}_{2.94}$ のみが得られた (Entry 7)。溶液UVにより前駆体溶液中の $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 量を測定したところ、 $\text{pH}=2.7\sim 4.0$ における $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 量は0.9~1.1 mMほどであった。これは加えたVの51~63%が $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 形成に関与していることを示している。pHを2.2まで下げると $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 量は0.6 mMまで減少し、pHを1.2までさらに下げると同量はほとんど0となった。このとき、溶液中のポリ酸種としては $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ ではなく、より縮合が進行した $\{\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}\}^{8-}$ ($\{\text{Mo}_{36}\}$) ユニットが形成していた。ここまでの結果を総合すると、 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 存在下では $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5員環ユニットを構造内に含む斜方晶および三方晶MoVOが形成し、 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 非存在下では擬六方晶 $\text{Mo}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{O}_{2.94}$ のみが得られた。 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ と斜方晶MoVO、および三方晶MoVOはそれぞれ共通の構造パーツを有

Table 1. pH and concentration of $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ in the precursor solution, and the product amount and their crystal phases after hydrothermal synthesis with or without the seed at 175 °C for 20 h^a.

Entry	pH ^b	Concentration of $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ ^c	$\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ yield ^d	Seed ^e	Crystal structure of the obtained solid	Amount of solid
1	4.0	0.9 mM	51 %	— f)	— g)	0.0 g
2	3.4	1.0 mM	57 %	— f)	Orth-MoVO	0.3 g
3	3.2	1.1 mM	63 %	— f)	Orth-MoVO	1.4 g
4	2.7	1.0 mM	57 %	— f)	Orth-MoVO	—
5	2.2	0.6 mM	35 %	— f)	Tri-MoVO	5.0 g
6	1.7	0.4 mM	23 %	— f)	Hex-Mo _{0.87} V _{0.13} O _{2.94} ^h + Tri-MoVO	—
7	1.2	0.0 mM	0 %	— f)	Hex-Mo _{0.87} V _{0.13} O _{2.94} ^h	6.7 g
8	4.0	0.9 mM	51 %	Orth-MoVO	Orth-MoVO	1.3 g
9	4.0	0.9 mM	51 %	Tri-MoVO	Tri-MoVO	1.7 g
10 ⁱ	4.0	0.9 mM	51 %	Orth-MoVO	Orth-MoVO	0.7 g
11 ^j	4.0	0.9 mM	51 %	Tri-MoVWO	Tri-MoVO	1.8 g
12 ^k	4.0	0.0 mM	0 %	Orth-MoVO	— g)	0.0 g
13	1.2	0.0 mM	0 %	Orth-MoVO	Hex-Mo _{0.87} V _{0.13} O _{2.94} ^h	6.9 g

^a Hydrothermal synthesis was carried out using the precursor solution prepared by $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mo: 50 mmol) and $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (V: 12.5 mmol).

^b pH of the reaction mixture was changed from 1.0 to 4.0 by adding 2 M H_2SO_4 or 10 wt% ammonia.

^c Estimated by UV-Vis.

^d Based on V.

^e Seed amount was 0.3 g.

^f No seed was added.

^g No solid was formed.

^h JCPDF: 00-048-0766.

ⁱ Unground Orth-MoVO seed was added.

^j Tri-MoVWO was used as a seed.

^k V_2O_5 was used as a V source.

している。斜方晶 MoVO では 2 つの $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5 員環ユニットが一つの $\{\text{VO}_6\}$ リンカーで架橋した直線型のユニットであり、三方晶 MoVO では 3 つの $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5 員環ユニットが 3 つの $\{\text{VO}_6\}$ リンカーで架橋した三角形型のユニットである。この事実を鑑み、 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ から供給されるビルディングユニットがそれぞれ縮合し結晶形成が進行するというユニット式結晶形成プロセスを提案した (Fig. 2(a))。高 pH 領域で $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ が存在していても MoVO が形成しなかった事実については、以降に概説する。

続いて、MoVO 前駆体溶液中に粉碎した斜方晶 MoVO や三方晶 MoVO を種結晶として加えて水熱合成を行った²⁰⁾。すると、本来 MoVO が形成しない pH = 4.0 においても、種結晶と同様の結晶構造の MoVO が形成した (Entry 8, 9)。種結晶を粉碎せず、長い棒状結晶のまま用いると結晶収率は大きく低下したことから、棒状結晶を粉碎することで露出する結晶断面 (*a-b* 面) が結晶形成に強く関与している

ことが示唆された (Entry 10)。W を含んだ三方晶 MoVWO を種結晶として用いた場合、三方晶 MoVO を種結晶とした場合とほぼ同収率で三方晶 MoVO が得られた (Entry 11)。Fig. 2(b) に三方晶 MoVWO を種結晶として合成した MoVO の STEM-mapping 像を示す。Mo, V は棒状結晶に均一に分布していたが、W は棒状結晶の真ん中までしか含まれていなかった。この時に合成した MoVO では種結晶のみが W を含んでいることから、MoVO は MoVWO 棒状結晶の断面から形成していることが分かった。以上より、MoVO を種結晶として用いると、MoVO 結晶断面部 (*a-b* 面) から新たな MoVO が形成すると結論した。一方、種結晶を用いた合成においても、 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ は必須であった。同 pH (pH = 4)、同 Mo, V 量で、V 源に NH_4VO_3 を用いて水熱合成を行ったところ (この時 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ は形成していない)、MoVO の結晶形成は観測されなかった (Entry 12)。また、 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ の存在しない pH = 1.2 で水熱合成を行った場合、種

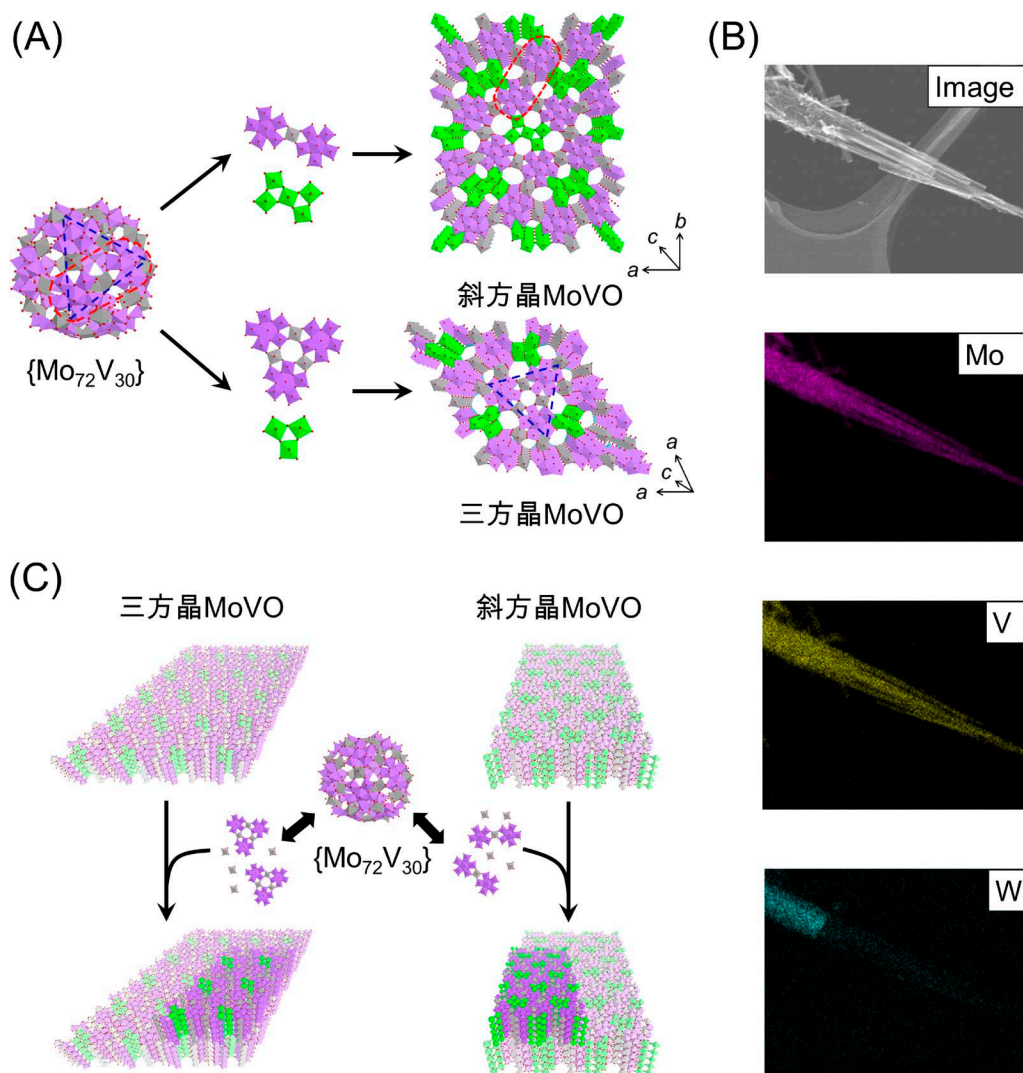


Fig. 2. (A) Crystal formation scheme of orthorhombic MoVO and trigonal MoVO. (B) STEM-mapping image of trigonal MoVO prepared by using trigonal MoVWO as a seed. Formed crystal didn't contain W. (C) Crystal formation scheme of MoVO in the presence of the seeds.

結晶の添加の有無にかかわらず, $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ 5員環ユニットを含まない擬六方晶系の $\text{Mo}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{O}_{2.94}$ 酸化物しか得られなかった (Entry 13)。以上の結果を総合すると, 種結晶を用いた MoVO 合成においては, 種結晶の結晶断面 (a - b 面) が結晶核として機能し, $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ が構造ユニット供給を担っていることが理解できる (Fig. 2(c))。pH=4.0 で種結晶を用いない場合に MoVO が形成しなかった結果は, この pH において $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ が結晶核を形成できなかったことに起因すると考えられる。ゼオライト合成にお

ける種結晶添加法では, ゼオライト合成の前駆体溶液中に種結晶が有する構造ユニットが含まれているときに, 新たなゼオライトが形成する²¹⁻²³⁾。MoVO と $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ が共通の構造ユニットを有していることを考えると, 種結晶を用いた MoVO 結晶形成プロセスはゼオライトのそれと類似している。金属酸素八面体をベースとした MoVO と TO_4 四面体 ($\text{T} = \text{Si, Al}$ などの元素) をベースとしたゼオライトが類似した機構で結晶形成する事実は大変興味深い。

以上, MoVO は前駆体溶液中に存在する $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$

から供給されるビルディングユニットを基盤としたユニット式の結晶形成プロセスにより形成することが明らかとなった。MoVO種結晶が存在すると、 $[\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}]$ と共通の構造ユニットを有する種結晶断面部にビルディングユニットが集積し、新たなMoVOが形成していくことが分かった。

3. 7員環と触媒活性の関係^[10-11]

我々はこれまでに、水熱合成条件の制御、適切な熱処理により、同様の組成で構造ユニットの配列のみが異なる、斜方晶、三方晶、正方晶、および積層方向の配列は規則的であるが面方向が不規則な配列をしているアモルファスMoVOの合成に成功している (Fig. 1)。これらはいずれも、Mo, V金属を中心とした酸素八面体の複雑な配列により形成した a - b 面が、 c 軸方向に頂点共有して積み重なった層状構造体である。 a - b 面は、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ 5員環ユニットが酸素八面体を介してネットワーク状に連結し、斜方晶、三方晶、およびアモルファスでは6, 7員環が形成され、正方晶では5, 6員環が形成する。Fig. 1に示したこれらの結晶構造の妥当性は、HAADF-STEM像から明らかである。Table 2にこれら4つの結晶の N_2 吸着測定および触媒反応結果を示す。4つの結晶について、 100 nm^2 当たりの7員環数を結晶構造モデルやHAADF-STEM像から見積もったところ、斜方晶MoVOでは73個、三方晶MoVOでは68個、アモルファスMoVOでは10~30個、正方晶では0個であった。これらを用いて窒素吸着測定を行ったところ、7員環を有する斜方晶、三方晶、アモルファスはマイクロ細孔吸着を示したが、正方晶で

は示さなかった。このことから構造中の7員環がマイクロ細孔として機能していることは明らかである。

これらを用いてエタンおよびアクロレイン選択酸化反応を行った。斜方晶、三方晶、アモルファスはエタンおよびアクロレインの転化に活性を示したが、正方晶では活性を示さなかった (Table 2)。エタン、アクロレイン選択酸化反応において触媒活性の強い構造依存性が見て取れた。これらの触媒の違いは構造中の7員環の有無のみであったことから、7員環がエタン、アクロレインの転化に関与していることは明らかであろう。

エタン選択酸化活性は斜方晶MoVO > 三方晶MoVO > アモルファスMoVO > 正方晶MoVOであった。この序列は触媒の表面積 (斜方晶: $7.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 三方晶: $18.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 正方晶: $2.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, アモルファス: $5.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) や 100 nm^2 当たりの7員環数 (斜方晶: 73個, 三方晶: 68個, 正方晶: 0個, アモルファス: 10~30個) と関係せず、 N_2 吸着測定から求めた7員環に由来するミクロ孔容積 (斜方晶: $14.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 三方晶: $4.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 正方晶: $0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, アモルファス: $2.8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) の序列と一致していた。これはエタンが7員環表面でなく7員環細孔内で転化していることを示唆している。一方でアクロレイン選択酸化活性は三方晶MoVO > 斜方晶MoVO > アモルファスMoVO > 正方晶MoVOであり、エタン酸化活性とは異なる序列となった。この活性の序列は触媒の表面積と 100 nm^2 当たりの7員環の数を考えるとよく理解できる。この事実はアクロレインが7員環の表面で転化していることを示唆している。これらの詳細については次項で詳しく解説する。

Table 2. Relationship between micropore and catalytic activity.

Catalyst	Elemental composition ^a (V/Mo)	Number of 7-membered ring/100 nm ²	External surface area ^b /m ² g ⁻¹	Micropore volume ^b /cm ³ g ⁻¹	Ethane conv. ^c /%	ACR conv. ^d /%
Orth-MoVO	0.38	73	7.2	14.0	42.2	53.8
Tri-MoVO	0.32	68	18.0	4.0	25.2	99.8
Tet-MoVO	0.38	0	2.7	0	<1	<1
Amor-MoVO	0.38	10~30	5.7	2.8	5.9	9.7

^a Determined by ICP.

^b Measured by N_2 adsorption at liquid N_2 temperature and estimated by t-plot method.

^c Reaction condition: catalyst amount, 0.5 g; reaction gas feed, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2 = 5/5/40 \text{ ml min}^{-1}$; reaction temperature, 313~319 °C.

^d Reaction condition: catalyst amount, 0.25 g, reaction gas feed, $\text{ACR}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{He} = 2.5/8.0/27.1/39.5/30.5 \text{ ml min}^{-1}$; reaction temperature, 217~218 °C. ACR represents acrolein.

4. 7員環の選択酸化活性への関与¹³⁻¹⁴⁾

4つの異なる結晶相のMoVOの触媒活性を比較することで、エタンとアクロレインはMoVOの7員環部位で転化することは明らかである。一方、エタンとアクロレインでは基質活性化部位が異なることが示唆されている。エタン、アクロレイン選択酸化反応における基質活性化部位を明らかにするため、マイクロ細孔容積が同じで外表面積の異なる種々のMoVOを合成し、触媒活性の外表面積依存性を検討した。もし基質が7員環表面で転化してれば、触媒活性は外表面積の変化に依存するはずである。一方、基質がマイクロ細孔内で転化しているとすれば、活性は外表面積に依存しないはずである。MoVOの外表面積を制御するため、界面活性剤 (Sodium dodecyl sulfonate, SDS) の添加や水熱合成温度の制御を行うことで、結晶核形成速度および結晶成長速度を変化させ、MoVOの結晶サイズ制御を試みた。SDSの添加量は仕込み比で $\text{SDS} [\text{mol}]/(\text{Mo} + \text{V}) [\text{mol}] = x$

($x = 0, 0.15, 0.30, 0.60$) とし、合成温度は175℃または230℃とした。以下、合成した触媒を MoVO-SDS_x (175 or 230) で表す。合成した試料はいずれも同様の組成のMoVOであった。これらの触媒の諸物性 (組成、結晶構造、外表面積等) は反応前後でほとんど変化しなかったため、以下のキャラクターゼーションは触媒反応の影響を受けた後の、反応後の試料について行った。Fig. 3にエタン反応後の代表的な試料のSEM像および各棒状結晶の軸径、軸長の平均値を示す。

Fig. 3に示すように、SDSの添加や水熱合成温度の制御によって、MoVOの結晶サイズを大きく変化させることができた。175℃で合成した試料では、SDSを過剰に転化したとき ($\text{MoVO-SDS}_{0.60}$ (175)), 棒状結晶の軸径平均 (100個の結晶を測定) はSDSを添加していない場合の $0.40 \mu\text{m}$ から $0.21 \mu\text{m}$ まで減少した。230℃で合成した試料は、軸径平均が $0.76 \mu\text{m}$ へと大きく増大した (MoVO-SDS_0 (230))。

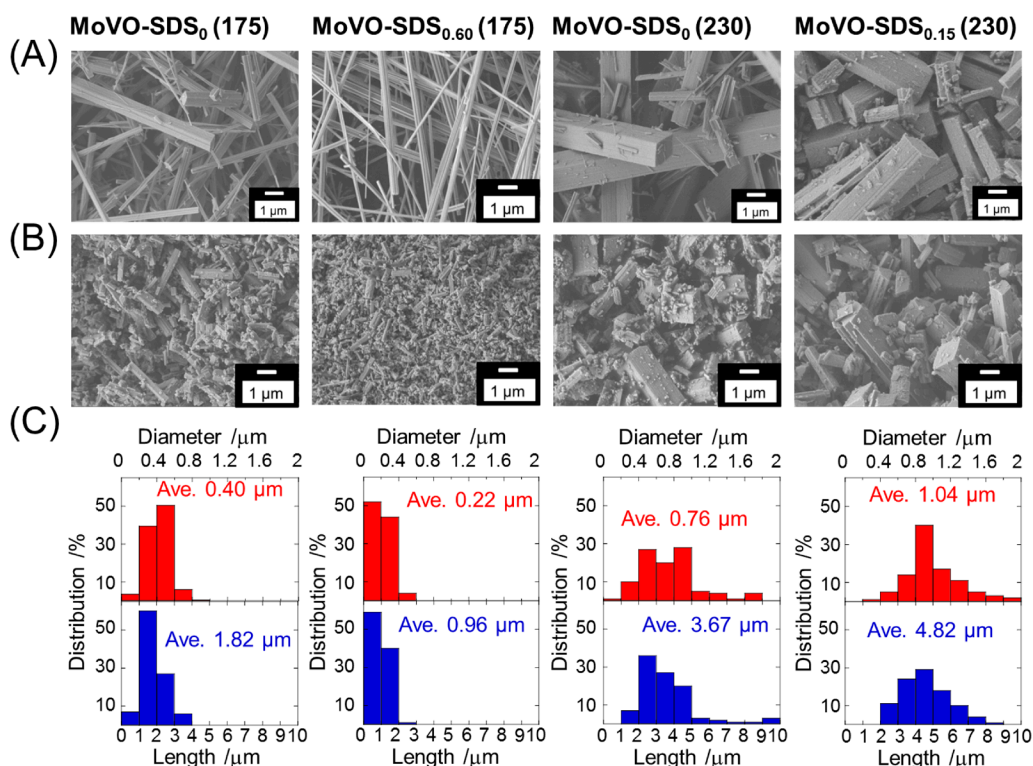


Fig. 3. SEM image of MoVO crystals. (A) Before the grind treatment. (B) After the ethane oxidation (after the grinding). (C) Histogram of the diameter (top) and length (bottom) of rod-shaped crystal measured after the ethane oxidation. Values shown on the histogram represent the average of 100 crystallites.

この温度で $x=0.15$ となるようにSDSを添加すると(MoVO-SDS_{0.15}(230)), 軸径平均は $1.04\text{ }\mu\text{m}$ へとさらに大きく増大した。一方, これらの結晶の軸長に対する軸径の比(アスペクト比)は結晶サイズに関係なく, ほとんど同様であった。この事実, 合成した試料が相似形であることを示している。以上, SDSの添加や合成温度の制御により, 結晶核生成速度や結晶成長速度が変化し, 相似形で異なるサイズの結晶が得られたと結論した。結晶サイズの変化による外表面積の変化は N_2 吸着測定の結果からも明らかであり, $1.2\sim 14.0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ の範囲で触媒の外表面積を制御することができた。続いて, エタン酸化反応後の各MoVOに対しエタン吸着測定を行ったところ, 結晶サイズに関係なく, これらはいずれもほぼ同様のエタン吸着量を示した($16.1\sim 18.8\times 10^{-3}\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$)。結晶構造から見積もられるマイクロ細孔容積の理論値は $22.4\times 10^{-3}\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ である。観測されたエタン吸着量は理論値と比べて若干小さい値となったが, それでも合成した試料がエタンを吸着できる7員環を有することは明らかである。以上の実験から, 合成した試料は結晶構造, 組成, 結晶形状, およびマイクロ細孔容積がほぼ同様で外表面積のみが異なるMoVOであると結論した。Fig. 4にこれらが示したエタンおよびアクロレイン転化率と触媒の外表面積との関係を示す。触媒反応条件はFig. 4の脚注に示した。生成物選択性は各MoVOで変化はなく, エタン選択酸化反応では, エチレンが90%程度の選択率で生成し, 残りは酢酸, CO_x であった。アクロレイン選択酸化反応では95%程度の選択率でアクリル酸が生成し, 残りは酢酸, CO_x であった。

アクロレインを基質に用いた場合, アクロレイン転化率は触媒の外表面積に大きく依存した。この事実は, アクロレインが触媒表面で転化していることを示している。MoVO-SDS₀(175)に粉碎処理を行わなかった場合(MoVO-SDS₀(175, ng)), アクロレイン転化率は大きく減少した。この事実は粉碎処理によって露出した結晶断面(a - b 面)がアクロレインの転化に寄与していることを示している。前述した4つの結晶相におけるアクロレイン選択酸化活性の比較も考慮し, アクロレインは触媒表面に位置する7員環で転化していると結論した。反応性の高いアルデヒド基が7員環表面に効率的にトラップされ, 活性化されたと考えられる。一方, エタンを基

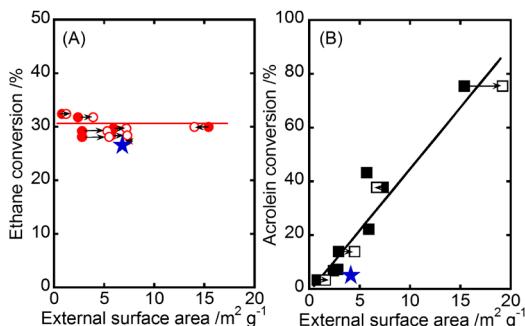


Fig. 4. Ethane (A) and acrolein (B) conversion as a function of the external surface area of MoVO catalysts. External surface area before (closed symbols) and after (open symbols) the reactions are plotted. Reaction condition of ethane oxidation: reaction temperature, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$; catalyst amount, 0.50 g ; reaction gas, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2=5/5/40\text{ ml min}^{-1}$. Reaction condition of acrolein oxidation: reaction temperature, $220\text{ }^{\circ}\text{C}$; catalyst amount, 0.13 g ; reaction gas, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}/\text{O}_2/(\text{N}_2+\text{He})/\text{H}_2\text{O}=2.5/8.0/71.0/18.5\text{ ml min}^{-1}$. Star represents the catalytic activity of MoVO-SDS₀(175, ng). External surface area of MoVO-SDS₀(175, ng) after the reaction was plotted.

質に用いた場合, エタンの転化率は触媒の外表面積と関係なく, ほとんど同様であった。これはエタンが触媒表面で転化していないことを意味している。前述した4つの結晶相におけるエタン選択酸化活性の比較から, エタンの転化に7員環が必須であることは明らかである。一方, MoVO-SDS₀(175, ng)がMoVO-SDS₀(175)とほぼ同様の活性を示したことから, 粉碎処理により露出した a - b 面はほぼ反応に関与しないことが分かる。さらに, 本実験で用いた反応条件において, 7員環が異元素で占有されている触媒がほとんど活性を示さないことも別途実験により明らかにしている²⁴⁾。また, 拡散の影響を評価するために, 結晶サイズの大きく異なる3つの触媒(軸径平均: $0.21\text{ }\mu\text{m}$, $0.40\text{ }\mu\text{m}$, $1.04\text{ }\mu\text{m}$)を用いて触媒活性の接触時間依存性を評価した。その結果, これらの触媒の活性はいずれの接触時間においてもほとんど同様であった。以上の結果から, MoVOは7員環マイクロ細孔内で拡散の影響なくエタンを活性化し, エチレンを与えることが明らかになった。ここまでで得られた結果は, エタン選択酸化反応において, 7員環マイクロ細孔内が7員環表面に比べて明

らかに優位な触媒反応場として機能していることを示している。これにはマイクロ細孔中の電場の勾配による基質のC-H結合分極や、基質濃度の部分的な増大が関与していると思われる²⁵⁻²⁶⁾。

5. 7員環周りの局所構造とエタン選択酸化活性の関係¹⁵⁻¹⁶⁾

これまでの研究から、MoVOの7員環マイクロ細孔径が酸化還元処理により、連続的に、かつ可逆的に制御可能であることが明らかになっている。ここまでの7員環はエタンを内部に取り込み活性化していることは明らかなので、7員環細孔径はエタン酸化活性に大きく影響することが考えられる。そこで、MoVOに酸化還元処理を行うことによってマイクロ細孔性質を変化させ、マイクロ細孔性質がエタン選択酸化活性に及ぼす影響を検討した。この目的のため、構造ユニット内からの格子酸素脱離量が異なる種々MoVOを調製し、キャラクターゼーションを行った。格子酸素脱離量の測定にはTPR, TGを用いた。以下、調製した試料をMoVO (δ) (δ は $\text{Mo}_{29}\text{V}_{11}\text{O}_{112}$ からの酸素脱離量)とする。MoVO (0) は水熱合成後のMoVOを400℃で2h空気焼成を行うことで得た。還元処理後に同じ条件で空気焼成を行うことで得た試料は、試料名の末尾にACを付けて表記している。酸化還元処理による不純物の生成は、XRD, IR, およびRaman測定では観測されなかった。種々解析の結果、還元によって優先的に構造から脱離し、再酸化しても構造内に戻らない格子酸素と、還元によって連続的に脱離し、可逆的に構造内に戻る格子酸素が存在することが分かった。以下、前者を α 酸素、後者を β 酸素とする。TPRスペクトルから、MoVO (4.2) までの還元で α 酸素は構造から脱離し終えることが示されている。Fig. 5にMoVOの構造モデル、Rietveld解析によって得られた構造モデルから算出した7員環マイクロ細孔の長軸径、短軸径、および種々還元度の異なるMoVOのエタン吸着量を示す。種々解析の結果、 α 酸素は7員環に面したペンタマーユニット内の架橋酸素、 β 酸素は c 軸に結合したアキシャル酸素であることが分かった。エタン吸着量はMoVO (0)~MoVO (4.2) では $15.8 \sim 22.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であり、有意な差は観測されなかった。一方、MoVO (5.4) 以上に還元した試料では、エタン吸着がほとんど観測されなかった。Riet-

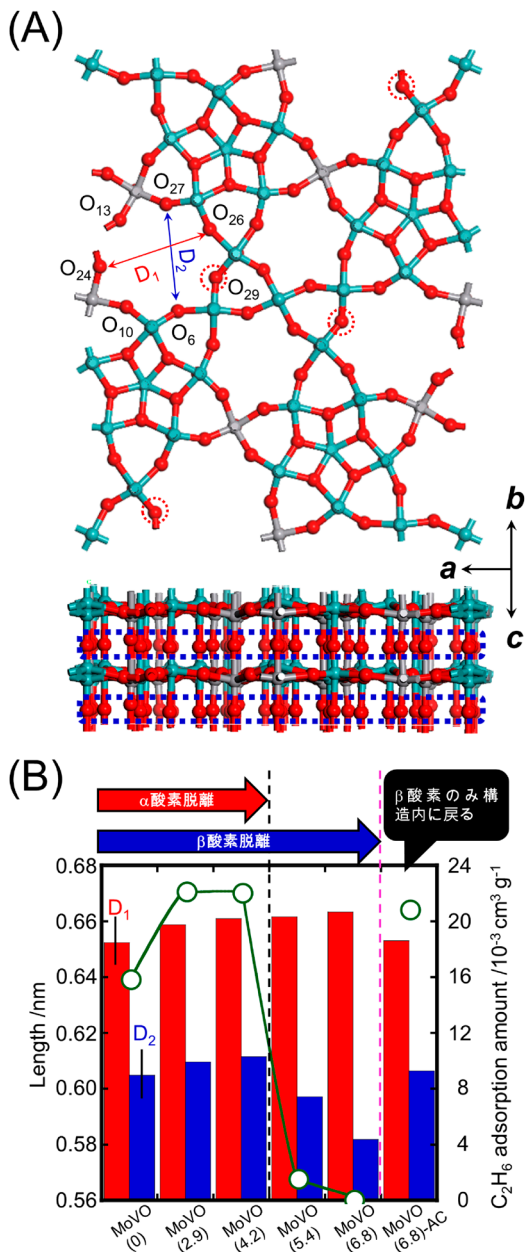


Fig. 5. (A) Crystal structure of MoVO. α oxygen (O₂₉) is marked with dot circle. β oxygen is marked with dot rectangle. (B) Left side: diameters of the heptagonal channel. Diameters were determined on the basis of the atomic positions of oxygen. Left bar, long axis (O₂₄-O₂₆, D₁); Right bar, short axis (O₆-O₂₇, D₂). Right side: ethane adsorption amount of MoVO with each reduction state measured by C₂H₆ adsorption and estimated by the Dubinin-Astakhov (DA) method (open circle).

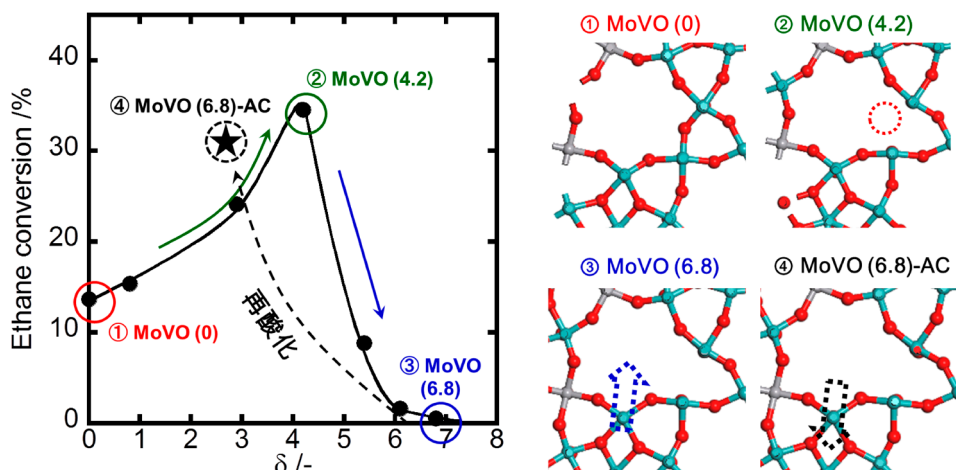


Fig. 6. Relationship between the crystal structure and ethane conversion measured at 10 min from the start of the reaction.

veld解析後の構造モデルから算出した7員環ミクロ細孔径について、7員環長軸径は還元に伴って連続的に増大した。一方、7員環短軸径はMoVO (4.2) までの還元では連続的に増大したにもかかわらず、以降の還元で大きく減少した。

XRD, IR, Raman測定により、MoVO (5.4) 以上の還元で、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ 5員環ユニットの膨張に伴う a - b 面の局所構造変化が観測された。このことから、MoVO (5.4) 以上の還元によって観測されるエタン吸着量の減少は、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ 5員環ユニットが膨張することで7員環が圧迫され、エタンが7員環細孔内にアクセスできなくなったことによると結論した。再酸化処理を行ったMoVO (6.8)-ACでは、7員環細孔径は還元前のMoVO (0) とほぼ同様となった。実際、IR, Raman測定でも、再酸化処理によって $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ 5員環ユニットが収縮することが示されている。再酸化処理を行うと α 酸素は構造内に戻らないまま、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ 5員環ユニットが収縮することで7員環径が増大すると結論した。以上の実験により、還元度の異なる種々MoVOの構造モデルが得られた。Fig. 6に還元度の異なるMoVOを用いた反応開始10 min時点でのエタン転化率と δ の関係を示す。

MoVO (0) のエタン転化率は13%程度であった。還元処理を行ったMoVO (2.9) では、エタン転化率は24%程度に増大した。さらに還元が進行したMoVO (4.2) ではエタン転化率は35%程度へと大きく増大した。しかし、これ以上の還元により、MoVO

(5.4) では9%程度、MoVO (6.1), MoVO (6.8) ではほとんど0%と、エタン転化率は大きく減少した。エタン吸着実験から、MoVO (5.4) 以上の還元によって7員環細孔径が収縮し、エタンが細孔内にアクセスできなくなることが分かっている。エタンは7員環細孔内で転化することから、MoVO (5.4) 以上の還元で観測されたエタン酸化活性の減少は、エタンが細孔内にアクセスできなくなったことに起因する。MoVO (6.8)-ACのエタン転化率はMoVO (0) よりもはるかに高く、31%程度であった。MoVO (0) とMoVO (6.8)-ACでは結晶構造、組成、および酸化状態がほぼ同じであり、両者の違いは α 酸素の有無のみである。このことから、 α 酸素が脱離することでエタン酸化活性が大きく増大することが明らかであろう。MoVO (0) とMoVO (6.8)-ACを用いてアレニウスプロットを取ったところ、 α 酸素の脱離は活性化エネルギーに影響せず、反応頻度因子のみを増大させることが分かった。この結果は α 酸素が脱離した構造がエタン転化における活性点構造であることを示している。以上の結果を総合し、MoVOを用いたエタンの酸化に関してFig. 7に示す反応スキームを提案した。

エタンと酸素は反応中、同時にミクロ細孔に取り込まれる。この時、 α 酸素欠損部位が存在するとエタンからのC-H引き抜きに活性な酸素種が形成し、効率的にエタンがエチレンへ転化する。以上より、7員環近傍の局所構造変化とエタン選択酸化反応における触媒活性の関係が明らかになった。

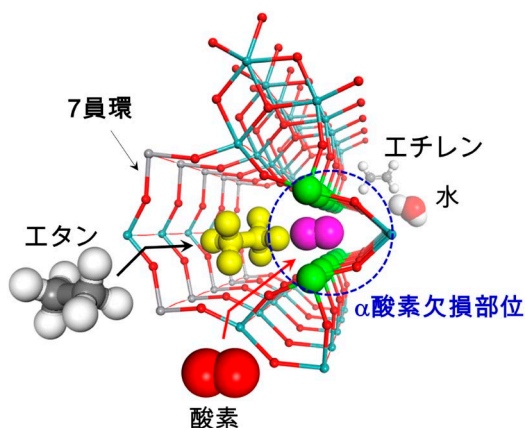


Fig. 7. Reaction image of ethane to ethene inside the heptagonal channel. Oxygen is activated at the α oxygen defect.

6. おわりに

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物 (MoVO) の触媒調製から触媒反応に至るまで、最近の進歩を概説した。 MoVO は水熱条件下、巨大ボール型ポリオキシメタレートから供給されるビルディングユニットの自己組織化によって洗練された結晶構造を形成する。その結晶構造中には低級アルカンがちょうど取り込めるほどの大きさのマイクロ細孔が形成し、5つの金属酸素八面体で構成されるペンタマーユニットがこれに隣接する。エタン選択酸化反応においては、エタンはマイクロ細孔中に取り込まれ、細孔中の電場勾配により C-H 結合が分極する。同時に、マイクロ細孔に隣接したペンタマーユニット内に形成している酸素欠陥が分子酸素を適度に活性化し、活性化されたエタンから水素原子を引き抜く。このように、 MoVO の極めて高い触媒機能はマイクロ細孔に隣接した触媒活性点が高密度に周期的に配列していることに由来し、これは見事なまでに緻密に制御された結晶構造によってはじめて成し遂げられる。ナノスケールな視点で触媒反応を俯瞰すると、高活性な触媒創出のためには触媒活性点の構造設計が決定的に重要と思われる。触媒設計論は議論百出であろうが、結晶構造をベースとした議論は常に心に留めておくべきであろう。

文献

- 1) T. Katou, D. Vitry, W. Ueda, *Chem. Lett.*, **32**, 1028 (2003).
- 2) W. D. Pyrz, D. A. Blom, M. Sadakane, K. Kodato, W. Ueda, T. Vogt, D. J. Buttrey, *Chem. Mater.*, **22**, 2033 (2010).
- 3) T. Lunkenbein, F. Girgsdies, A. Wernbacher, J. Noack, G. Auffermann, A. Yasuhara, A. K. Hoffmann, W. Ueda, M. Eichelbaum, A. Trunschke, R. Schlögl, M. G. Willinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 6828 (2015).
- 4) M. Sadakane, K. Kodato, T. Kuranishi, Y. Nodasaka, K. Sugawara, N. Sakaguchi, T. Nagai, Y. Matsui, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2493 (2008).
- 5) M. Sadakane, S. Ohmura, K. Kodato, T. Fujisawa, K. Kato, K. Shimidzu, T. Murayama, W. Ueda, *Chem. Commun.*, **47**, 10821 (2011).
- 6) W. Ueda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, 122 (2013).
- 7) F. Wang, W. Ueda, *Appl. Catal., A*, **346**, 155 (2008).
- 8) N. Watanabe, W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 607 (2006).
- 9) C. Qiu, C. Chen, S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, *Top. Catal.*, **57**, 1163 (2014).
- 10) C. Chen, K. Nakatani, T. Murayama, W. Ueda, *ChemCatChem*, **5**, 2869 (2013).
- 11) T. Konya, T. Katou, T. Murayama, S. Ishikawa, M. Sadakane, D. Buttrey, W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 380 (2013).
- 12) M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, W. Ueda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1493 (2007).
- 13) S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, W. Ueda, *Appl. Catal., A*, **474**, 10 (2014).
- 14) S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, W. Ueda, *Catal. Today*, **238**, 35 (2014).
- 15) S. Ishikawa, D. Kobayashi, T. Konya, S. Ohmura, T. Murayama, N. Yasuda, M. Sadakane, W. Ueda, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 7195 (2015).
- 16) S. Ishikawa, W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 617 (2016).
- 17) M. Sadakane, K. Endo, K. Kodato, S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **10–11**, 1731 (2013).
- 18) R. Canioni, M. Roch, L. Laronze, M. Haouas, F. Taulèlle, J. Marrot, S. Paul, C. Lamonier, F. Paul, S. Loridant, M. M. J. Millet, E. Cadot, *Chem. Commun.*, **47**, 6413 (2011).
- 19) M. S. Sanchez, F. Girgsdies, M. Jastak, P. Kube, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 7196 (2012).
- 20) S. Ishikawa, M. Tashiro, T. Murayama, W. Ueda, *Cryst. Growth Des.*, **14**, 4553 (2014).
- 21) K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11542 (2012).
- 22) K. Iyoki, K. Itabashi, W. Chaikititilp, S. P. Elangovan, T. Wakihara, S. Kohara, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **26**, 1957 (2014).
- 23) S. Goel, S. I. Zones, E. Iglesia, *Chem. Mater.*, **27**, 2056 (2015).
- 24) S. Ishikawa, T. Murayama, M. Kumaki, M. Tashiro, Z. Zhang, A. Yoshida, W. Ueda, *Submitted*.
- 25) G. Sastre, A. Corma, *J. Mol. Catal. A -Chem.*, **305**, 3 (2009).
- 26) C. M. Z. Wilson, A. Corma, P. Viruela, *J. Phys. Chem.*, **98**, 10863 (1994).

Synthesis of microporous crystalline Mo-V-Oxide and its application for selective oxidations

Satoshi ISHIKAWA*, Toru MURAYAMA** and Wataru UEDA***

*Toyota Central R&D Labs., Inc., Nagakute, Aichi 480-1192, Japan

**Department of Applied Chemistry, Graduate School of Urban Environmental Sciences,
Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-osawa, Hachioji, Tokyo, 192-0397, Japan

***Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27,
Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-8686, Japan

Recent development of microporous crystalline Mo-V mixed oxides (MoVO) are reviewed. MoVO is formed by a self-assembly of structural units supplied by the boll-shaped large polyoxometalate, $[\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\text{O}_{282}(\text{H}_2\text{O})_{56}(\text{SO}_4)_{12}]^{36-}$ ($\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$), resulting in the formation of a sophisticated crystal structure. Addition of MoVO seed crystal into the precursor solution of MoVO induced the crystal formation of MoVO having the same crystal structure with the seed crystal. Comparison of catalytic activities of 4 distinct MoVO catalysts with the same elemental composition and with different crystal structure clearly demonstrated a strong dependence of the crystal structure on the catalytic activity for the selective oxidation of ethane and acrolein. Then, catalysis field of MoVO for selective oxidations were investigated by using MoVO catalysts with the same microporosity and with the difference external surface area. It was proved that ethane, accessible into the micropore, is converted to ethene inside the micropore without diffusion effect. On the other hand, acrolein which is inaccessible into the micropore is converted to acrylic acid at the mouth of the micropore. Proper redox treatment for MoVO leaded a partial structural change around the micropore which strongly affected its microporosity and the catalytic performance of the ethane oxidation. The significant role of the micropore for the selective oxidation of ethane was observed. On the basis of the comprehensive studies, molecular-level insight of the selective oxidation by using MoVO could be obtained.

Key words: Selective oxidation, Crystalline Mo_3VO_x , Micropore, Structure-activity relationship, redox

《 トピックス 》

島根県産天然フェリエライトを利用した
二酸化炭素濃縮装置の開発と農業利用

田島政弘*・小村一行**

* 島根県産業技術センター 環境技術科

** 大福工業株式会社 環境部

1. はじめに

島根県は、グリーンタフ地域であり、西日本有数の天然ゼオライトの産地となっている。島根県では、モルデナイトおよびクリノプチロライトが主に産出するが、一部の地域に世界的にも珍しいフェリエライトの鉱床が見つかった。我々は、このフェリエライトの特徴である、他のゼオライトに比べて非常に硬く、粉化しにくいという特徴を利用して、大気中の二酸化炭素を濃縮回収する装置を開発した。

本稿では、島根県のフェリエライト（以下、朝倉フェリエライトと記す）について、および朝倉フェリエライトを利用して製造した二酸化炭素濃縮装置について紹介する。

2. 朝倉フェリエライトについて¹⁾

朝倉フェリエライトは、島根県大田市朝山町内に分布し、その存在については、当センターの調査により、1980年に確認されていた¹⁾。島根県大田市北部地区には沸石鉱物が分布している。西側には主にクリノプチロライトが分布しているが、東側にはモルデナイトが分布し、その一部にフェリエライトが存在している。図1は、朝倉フェリエライト鉱床が存在する朝山町朝倉地区の地質図である。左右の安

山岩岩脈に挟まれた小山にのみフェリエライトが存在している。さらに、1980年調査時は、露頭岩の調査であったため、フェリエライトの分布は山全体に広がっていると推測していたが、2011年～2014年にかけての大福工業(株)によるボーリング調査の結果、朝倉フェリエライトの鉱脈は、山頂部と山の北部斜面から南方向に伸びていることが確認された。

フェリエライトは、モルデナイトの鉱床中に数10 cmの岩塊として産出することが多く、朝倉フェリエライトのように、巨大な鉱脈として存在することが珍しい^{2), 3)}。図2は、朝倉フェリエライトの中でもフェリエライト濃度が高い岩塊のX線回折図である。フェリエライトの結晶にわずかにあるがモルデナイトが存在している。朝倉フェリエライトにおいて、まったくモルデナイトが存在しない場所はなく、モルデナイトの鉱床の一部にフェリエライト鉱床が存在している状態である。

朝倉フェリエライトの化学組成は、他の産地と同様にマグネシウムが濃縮された状態である。表1に、朝倉フェリエライトおよび島根産ゼオライトの化学組成を示した。フェリエライト結晶部は、図3に示すフェリエライト結晶周辺部の元素分析結果である。フェリエライト結晶部は、 Na_2O が少なく、 MgO が他のゼオライトより高濃度であった。しかし、フェリエライトを含む岩塊を粉末化したものでは、 Na_2O が高く、 MgO が少なかった。朝倉フェリエライトには、モルデナイト以外に長石、石英等が含まれており、それらが Na_2O を多く含むためと考えられた。島根産のモルデナイト1およびモルデナイト2は産地が異なるため、 Na_2O 、 MgO の濃度が異なっている。モルデナイト2およびクリノプチロ

受理日：2016年4月4日

〒690-0816 島根県松江市北陵町1番地

E-mail: tajima-masahiro@pref.shimane.lg.jp

〒693-0017 島根県出雲市大津町2番地7

E-mail: k.omura@daifuku-izumo.co.jp

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

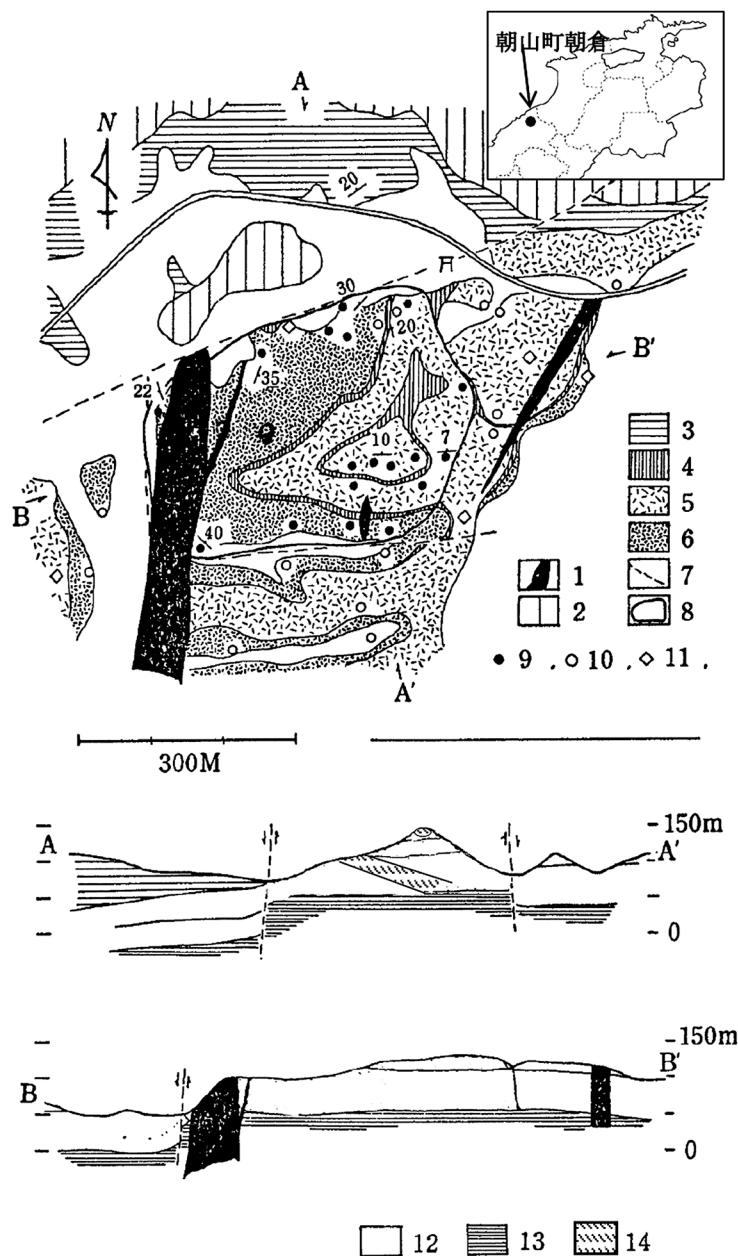


図1 朝山町朝倉周辺の地質および変質鉱物の分布図

1. 安山岩脈, 2. 大森累層, 3. 上部泥岩, 4. はさみの泥岩, 5. 上川内タフ, 6. 朝倉タフ, 7. 推定断層, 8. D帯の範囲, 9. フェリエライト・モルデナイト, 10. モルデナイト, 11. モンモリロナイト, 12. 上川内タフ・朝倉タフ, 13. 下部泥岩, 14. フェリエライト帯

ライトはMgOが高いが、フェリエライトが産出する朝倉地区とは約15 km離れており、地質的に同一ではなく、偶然であると考えている。

朝倉フェリエライトの結晶は、図3に示すように、

板状結晶、柱状結晶、および針状結晶が混在していた。この結晶はフェリエライト岩塊中の空洞に生成したもので、新潟県の村上産フェリエライトと酷似していた²⁾。しかし、ほとんどのフェリエライト岩

塊では、このように結晶が認められることは希であり、電子顕微鏡で観察しても判別できなかった。

3. 二酸化炭素濃縮装置の開発

冬のハウス栽培では、植物の光合成により二酸化炭素が消費され、日中には200 ppm以下になることも珍しくなく、二酸化炭素飢餓により植物の生育が抑制される。そこで、光合成が盛んな日中に二酸化炭素施用することにより、野菜の増収効果が得られている^{4), 5)}。しかし、二酸化炭素の供給には、液化炭酸ガスまたは灯油等の燃焼ガスが使用されている

が、炭酸ガスボンベの入れ替えや、燃料補給等の手間がかかり、さらに、山間地では、ボンベや燃料の輸送が大変で、注文してもすぐには届くとは限らず、電気だけで二酸化炭素を濃縮回収できる装置は、非常に魅力的である。

我々は、島根で産出されるフェリエライトが、モルデナイトより硬く、粉化しにくいことを確認したことから、圧力スイング吸着法 (PSA 法) を利用した大気中の二酸化炭素を濃縮回収する装置を開発した。PSA 法による二酸化炭素濃縮は、窒素濃縮装置と同様に、加圧下で吸着剤であるゼオライトが二酸化炭素を吸着し、減圧により吸着した二酸化炭素を取り出すことにより、高濃度二酸化炭素を得る方法である。二酸化炭素は、窒素よりもゼオライトに吸着しやすいため、PSA 法により二酸化炭素を濃縮することが可能であった。しかし、大気中の二酸化炭素濃度は、400 ppm 以下であり、回収量が少なくなることが問題点である。吸着剤として使用した朝倉フェリエライトは、前処理として400℃で水分を除去したものを使用し、さらに使用中も水分が吸着しないようにするため、吸着塔の前段階に脱水工程を設けた。

朝倉フェリエライトの二酸化炭素濃縮性能の評価は、1塔式吸着装置を使用した。コンプレッサーで圧縮空気を供給し、脱水塔で脱水後に朝倉フェリエライトを詰めたカラムに通すことにより、大気中の二酸化炭素を吸着した。吸着後、入口側および排出側のバルブを閉じて、真空ポンプで減圧することにより吸着した二酸化炭素を脱離させて回収した。朝倉フェリエライト2 Lをカラムに詰めて、空気流量20 L/min、吸着圧2 kg/cm²、脱着圧0.2 kPa、サイクルタイム10分、および回収量10 Lという条件で二酸化炭素濃縮試験をおこなった結果、二酸化炭素の濃縮倍率11倍という高い値が出た。つまり、大気中の二酸化炭素を約4000 ppmに濃縮できた。こ

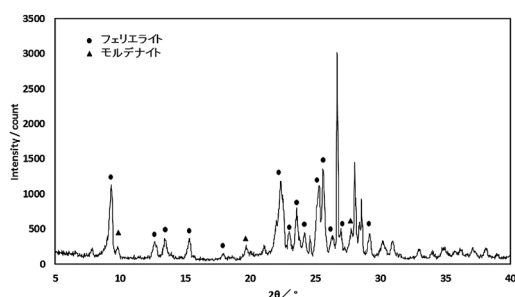


図2 朝倉フェリエライトのX線回折図

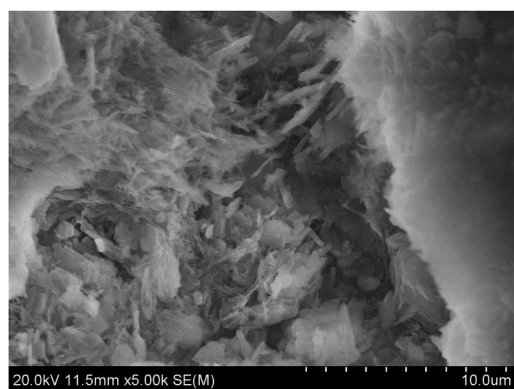


図3 朝倉フェリエライトの結晶

表1 島根県産ゼオライトの化学組成

ゼオライト	化学組成 (wt%)						
	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
フェリエライト結晶部	0.38	1.55	3.63	1.25	13.24	77.99	1.96
フェリエライト (粉末)	1.21	0.84	3.84	0.88	14.19	73.05	6.00
モルデナイト1 (粉末)	2.02	0.47	3.92	1.93	14.52	72.871	4.27
モルデナイト2 (粉末)	1.15	1.02	2.95	2.05	13.68	75.68	3.48
クリノプチロライト (粉末)	1.78	0.95	2.02	2.34	12.50	74.52	5.89

表2 二酸化炭素濃縮装置のスペック

	小型装置	大型装置
ゼオライト量	2 kg／塔	8 kg／塔
吸着・脱着サイクル	10分	3分
出口二酸化炭素濃度	8000 ppm以上	4000 ppm以上
二酸化炭素供給量	1 L/min	7 L/min
対象面積	10 アール以下	30 アール

表3 イチゴへのCO₂施用の効果

	CO ₂ 施用あり	CO ₂ 施用なし
開花時期	42 日後	57
収穫量	13.7 kg	10.1 kg
糖度	10.7 度	9.3 度



図4 イチゴ栽培における二酸化炭素施用の効果

ここで、サイクルタイムが10分と長いのは、大気中の二酸化炭素濃度が400 ppm以下と低く、吸着が破過するのに時間がかかるためである。朝倉フェリエライトカラムを通過した総空気量は200 Lであることから、回収された二酸化炭素は供給空気中に含まれていた量の約半分であった。

このデータを基に、交互運転できるように2 Lの朝倉フェリエライトカラムを2塔備え、さらに脱水塔およびバッファータンクを備えた小型装置を開発した。装置性能は、表2に示すように、濃縮後の二酸化炭素濃度として8000 ppm以上、濃縮ガス供給量1 L/分であった。しかし、実用的なハウスは1000 m²以上が多く、開発した小型装置では能力が足りなかった。そこで、1塔当たりのフェリエライト量を8 Lに増加した大型装置を製造した。水分除去の効率を上げるために、サイクルタイムを3分と

したことで、出口側の二酸化炭素濃度は約4000 ppmとなったが7 L/min以上の量で供給できるようになった。以下に、これらの二酸化炭素濃縮装置によるハウスでの実証試験の結果を示す。

4. ハウス栽培での実証試験

開発した小型の二酸化炭素濃縮装置を100 m²程度の小型ハウスでイチゴ栽培に利用した結果について報告する。外気を二酸化炭素濃縮装置へ導入し、8000 ppm以上の濃縮ガスをハウス内へ直接供給するのではなく、チューブで葉部分に供給した。このチューブで供給する方法を採用したことにより、ハウス全体の二酸化炭素濃度を高めることなく、イチゴの生育に効果を与えることに成功した。表3および図4に、イチゴ栽培における二酸化炭素施用区と対照区の比較を示す。二酸化炭素施用により、開花



図5 トマト栽培への二酸化炭素施用の効果



図6 大型二酸化炭素濃縮装置

時期が早くなり、イチゴの収穫量および糖度が増加した。イチゴの栽培では、同一ハウス内で、片方だけ二酸化炭素施用をおこなったが、はっきりと違いが認められた。よって、少量であっても、高濃度の二酸化炭素を葉部分へ部分施用することは、十分に効果があると言える。

また、トマトの栽培においても、二酸化炭素施用の効果を確認した。図5に示すように、苗の植え付け後4週間で成長の差が大きく認められた。トマトの場合は、ハウスを2棟使用し、7月から開始し、

片方のハウスに二酸化炭素施用をおこなった。日中は、気温が上がるため、ハウスに風を通すようにしていた。したがって、密閉状態でないハウスにおいても、二酸化炭素施用をおこなうことで、植物の育成を促進させる効果があることが確認できた。

さらに、現在、大型の二酸化炭素供給装置により、本格的な1000 m²のハウスを3棟つなげた大型ハウスでイチゴ栽培の実証試験を行っている。1棟につき4列栽培し、全部で12列栽培している。図6に、大型の二酸化炭素濃縮装置を示す。装置の能力は、表2に示すように製造炭酸ガス濃度4000 ppm、生産量7 L/minであるが、さらに約800 Lのタンクに貯めた後、約1000 ppmに希釈してイチゴに供給している。これは、3000 m²の広大なハウス全体にチューブで二酸化炭素ガスを供給するには、装置の出口圧だけでは足りないためである。

図7に、この大型ハウス内における曇りの日（平成28年2月20日）および晴れの日（平成28年2月11日）の照度と二酸化炭素濃度の変化を示す。大型の二酸化炭素濃縮装置は、8時～17時の間稼働させた。また、ハウス内は、ネポン社製温風暖房機（燃料：灯油）で室温が15℃以上になるように制御したが、温風暖房機の排ガスは屋外へ排気した。

図7に示すように、二酸化炭素濃度は、夜間に植物の呼吸により約600 ppmまで増加した。曇りの日は、昼間わずかの光しかなく、光合成で使用する二酸化炭素量が少ないため、ハウス内の二酸化炭素濃度の低下はわずかであった。しかし、晴れの日、

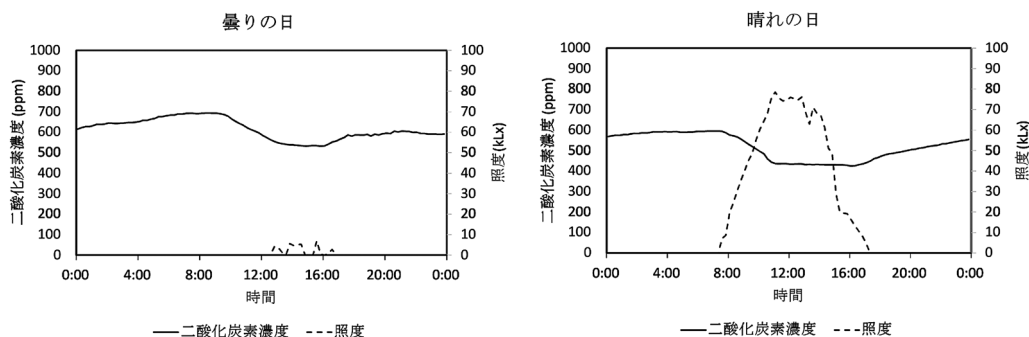


図7 大型ハウス内の照度と二酸化炭素濃度の関係

光合成が盛んにおこなわれるため、朝から急激に二酸化炭素濃度が低下して、約400 ppmで安定した。二酸化炭素濃縮装置がなければ300 ppm以下まで低下するので、大気中から回収した二酸化炭素だけでハウス内の二酸化炭素濃度を大気中と同じ濃度に保つことができた。

5. おわりに

最近では、1000 ppm以上の高濃度の二酸化炭素施用よりも、大気中と同じ約400 ppmの二酸化炭素濃度施用で十分であるとの意見もある⁴⁾。高濃度の二酸化炭素施用には、液化炭酸ガスまたは燃焼ガスが必要であり、本稿で紹介した二酸化炭素濃縮装置

では能力が足りないが、大気中と同程度の二酸化炭素濃度であれば、本装置で対応可能である。実証試験をととして、装置の有効性を確認し、ハウス栽培だけでなく、植物工場への適用も目指していきたい。

参考文献

- 1) 酒井禮男, 井上多津男, 飯塚信之, 鳥根県立工業センター研究報告, 17号, 52-61 (1980).
- 2) 吉村尚久, 石塚雄人, 粘土科学, **29**, 179-186 (1989).
- 3) 歌田 実, 粘土科学, **30**, 52-56 (1990).
- 4) 川城英夫, 土屋 和, 崎山 一, 宇田川雄二, 園芸学研究, **8**, 445-449 (2009).
- 5) 高橋能彦, 佐藤 巧, 伊部 歩, 柴崎則久, 野水幸一, 伊藤道秋, 新潟大学農学部研究報告, **58**, 97-102 (2006).

《 ゼオゼオ 》

マサチューセッツ工科大学
(アメリカ合衆国・ケンブリッジ) 滞在記

伊與木健太

東京大学大学院工学系研究科

筆者は2014年4月から2016年3月までの2年間、日本学術振興会の海外特別研究員としてアメリカ合衆国のマサチューセッツ工科大学（以下、MIT）へ派遣され、Yuriy Román-Leshkov先生のグループにて研究する機会を得た。これから海外での研究活動を考えている方の参考となれればと思い、本稿にてその間の経験について紹介する。

1. ケンブリッジとボストン

MITはアメリカの東海岸、マサチューセッツ州ケンブリッジ市に位置している。ケンブリッジ市はMITに加えてハーバード大学も有する大学都市であり、イギリスの同名都市が由来となっている。世界有数の有名大学が約1.5 km、地下鉄の駅にしてわずか2駅という距離にあるという環境は世界中を探しても稀有なものではないだろうか。ケンブリッジ市自体は人口10万人、総面積18.5 km²ほどと大きくはないが、周辺の市と合わせたボストン大都市圏に含まれる。

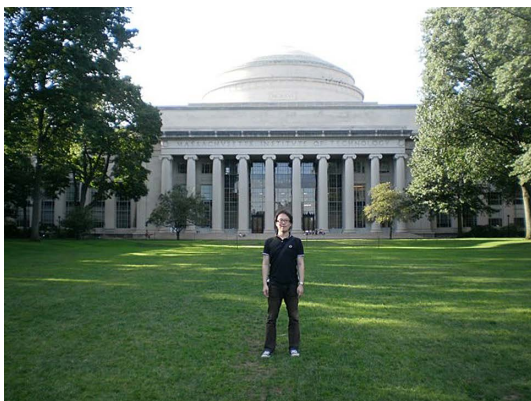


写真1 MITのシンボルとなっているドームの前で。

ボストン市は、ケンブリッジ市からチャールズ川に隔てられた対岸に位置し、文化的・経済的にニューイングランド地方の中心都市である。芸術やスポーツが大変盛んであり、疎い筆者ですら、ボストンポップスオーケストラやボストンバレエ、ボストン美術館などの素晴らしさに息を飲み、レッドソックスを応援し、ペイトリオッツのスーパーボール制覇に歓喜した。

都市内の移動は主にTと呼ばれる地下鉄かバスであり、公共交通機関が充実しているため自家用車は必要なかった。筆者が通勤に利用していた地下鉄のレッドラインは治安もよく、(期間限定の試験的ではあったが)深夜の2時過ぎまで営業しており、最寄り駅周辺は深夜に女性が1人で歩いている様子も見られた。

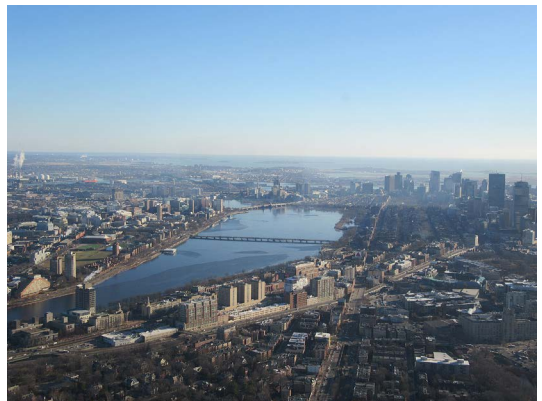


写真2 ケンブリッジ(左)とボストン(右)の街並み、中央を流れているのがチャールズ川

2. Román研究室

Department of Chemical Engineeringに属するRomán研究室は、15名程度の大学院生と数名のポスドクが在籍していた。Principal Investigator (PI, 研究室責任者) のRomán-Leshkov先生は、筆者の滞在中にAssistant ProfessorからAssociate Professorに昇進されている。学部生についてはUndergraduate Research Opportunity Program (UROP) などにより在籍していることもあったが、院生が中心である。院生それぞれに安全管理、ウェブマスター、消耗品管理、廃棄物管理などの役割を割り当て、装置ごとの担当者も決められていたのは多くの研究室において共通することかと思う。

ゼオライトに限らず広く触媒を扱っている研究室には、反応装置とガスクロマトグラフが何台もあり、およそ2,3人でひとつを共有していた。その他、水熱合成装置や吸着装置、赤外分光装置などがあり、個々人にそれぞれ割り当てられた作業スペースは十分な広さがあった。X線回折装置は、Department of ChemistryのMircea Dincă先生のグループで管理しているものを共用していた（代わりにRomán研では熱分析装置を管理して共用）。Dincă先生の研究室とはPI同士の仲が大変良いことに加え、前述のようにお互いの装置を共有していたので、お互いの学科の懇親会に参加するなどよく交流があった。同じく学科を越えて仲が良かったのはYogesh Surendranath先生（Department of Chemistry）のグループが挙げられ、これら3研究室全てに所属しているポスドクもいた。



写真3 Román研のメンバー（筆者の送別会の時の写真。右端がRomán先生、中央でもらったMITトレーナーを着ているのが筆者）。

3. 研究活動

筆者の在籍時、Román研究室に於いて研究の中心トピックはおおまかに分けて2つあった。ひとつは、スズやジルコニウム、ハフニウムを導入したルイス酸として機能する疎水性ゼオライトであり、一方はタングステンなどの炭化物をナノ粒子化したもので、これらを触媒として用いる研究が精力的に進められていた。これら以外にもトピックは色々あったが、割いている人員以上にこの2つが印象的であったのは、どちらも用いている材料に独自性・特色があるという点である。ある時Román先生にどのようにして研究の方針やターゲットを決めているのかと訊いたことがあったが、その時の答えは“Material”であった。ゼオライト合成を学生時代に学び、次は触媒反応を学びたいと考えていた筆者にとって、反応を見出す際の特色を材料としていた点は嬉しい驚きであった。

実際の研究はこれらの内容に関わるものを並列して進めていたが、始めは目標設定が高かったこともあり、なかなか成果が出ずあっという間に半年が過ぎてしまったのを覚えている。さらに追い打ちをかけたのは、半年経った10月から12月まで、研究室の建物の建て替え工事のために実験がほぼ止まってしまったことである。一応、同じ学科の他研究室に



写真4 研究室があった建物。三角柱のような形をしている。

間借りして一部の装置を稼働させてはいたが、ほとんど実験ができなかった。しかし、この期間は悶々としてはいたものの、今までで一番落ち着いて論文を読み、自身の研究の方向性について整理できた期間でもあったので、悪いことばかりでもなかったように思う。その後、研究の方針を大きく変更したり、新しい研究テーマに関わったりと紆余曲折を経たが、どうにか成果を幾つかもって帰国することができた。

4. その他印象的だった物事

・セミナー (ChemE Seminar Series)

学期中は学科が催しているセミナーがほぼ毎週あり、新進気鋭の若手の方から著名な大先生まで様々な方の講演を拝聴することができた。筆者は出来る限り毎回参加するようにしていたが、セミナーはいつも人気で、開始時間を忘れて油断しているとすぐに席が埋まってしまう、立ち見になることもしばしばであった。また、セミナーやグループミーティングの際に必ずピザやお菓子類が用意されているのも初めは物珍しく、ものを食べながら人の話を聴くことには当初若干の抵抗があった。しかしながら、すぐに慣れてしまうとあるのが当然であるかのような気になり、さらにはピザ目当てに専門外のセミナーに参加することもあった（筆者は入っていなかったが、MITには食べ物してもらえるイベントやセミナーの情報ばかりが流れるフリーフードメーリングリストがあったらしい）。

・シェアハウス

ボストン近郊の家賃は東京と比べても高いほどである上、日本でよく見られる1Rや1Kといった間取りはほとんどなく、一人暮らし用には大きな部屋や家を何人かでシェアするのが一般的であった。筆者も一軒家を12人ほどでシェア（地階、1階、2階、3階に3人ずつ）していた。日本人も数人いたが住んでいる人のバラエティは豊かで様々なバックグラウンドを持った人が入り混じって生活し、機会があればパーティを開いている環境はとても楽しかった。

・ボストンの気候

一般的に、ボストンは寒いと言われることが多いと思う。1月～3月くらいには街中でも雪が降り、筆者が滞在していた2014-2015シーズンには最高降雪量の記録を更新した（約110インチ、280センチ



写真5 崩壊した部屋の天井

メートル)。スノーストームが来ると地下鉄も止まり、大学の閉鎖も数回あった。しかし、極めて個人的な感想で恐縮だが、北海道旭川市（最低気温記録-41℃、平均年間降雪量700センチほど）出身の筆者にとってはボストンの冬はそれほど寒くならない上に雪も少なく、大変過ごしやすい気候であった。スキー場も多く、近いところでは車で1時間ほどで行けたこともあり、ボストンの冬は楽しめた。ただし、侮っていると、シェアハウスの中のひとりが水道管の凍結防止用においていたヒーターを動かしてしまい、水道管が破裂、筆者の部屋の天井が溢れた水の重さに耐えられず崩壊するということがあったので油断大敵であると学ぶことになった。

・ボストン日本人研究者交流会

ボストンに住んでいる日本語話者向けに定期的なセミナーを開催しており、毎回100名程度の参加者があった。参加者は研究者に限らず様々であり、参加者の中から選ぶ講演者も産学の研究者、官僚、スポーツ選手、アーティストなど多種多様であった。海外に来ているにも関わらず日本人で集まるのは良くないという意見ももっともである（実際筆者も積極的に日本人以外のコミュニティでも遊びにいかうとしたし、それが良かったと思っている）が、見方を変えたと海外であるからこそ、日本人というだけで日本国内にいたのではなかなか接点のない方に出会え、仲良くなれるという利点もあると感じた。この会で知り合った方々とは帰国後も交流がある。

5. おわりに

とりとめのない話になってしまったが、いち若手研究者の経験談として読んでいただければ幸いである。もちろん縁もゆかりもない海外で生活を始める

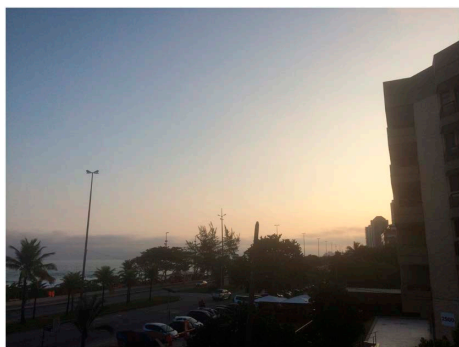
には苦労もあったが、滞在していた2年間は実り多く楽しい期間であったと思っている。滞在中お世話になった多くの方に謝意を示し、結びの文章とさせていただきます。

《 レポート 》

18th International Zeolite Conference (18th IZC) 参加報告

早稲田大学 先進理工学部 応用化学科
瀬下雅博
酒井 求

2016年6月19から24日にかけて、Rio de Janeiro (Brazil) で18th IZCが開催されました。8月にオリンピックが開催されることもありブラジルへの入国査証は不要で、面倒な手続きをする必要もありませんでした。また治安面では、夜ひとりで出歩くことを避ければ、心配していたほどではなかったように思います（ブラジルに行く前は、本当に治安が心配でした）。



学会会場からの景色

発表件数は合計で591件、その内訳はPlenary Lecture が5件（Prof. Gabriele Centi, Dr. Matthias Thommes, Prof. Notker Rösch, Prof. Wilhelm Schwieger, Prof. Takashi Tatsumi）、Keynote Lecture が13件、口頭発表が185件、ポスター発表がRecent Research Report 含め388件と17th IZC@Moscowの発表件数と比較すると少なくなっているものの、数多くの研究発表がなされました。口頭発表は、“Zeolites and Zeotypes”, “Zeolite membranes”, “Mesoporous, hierarchical”, “Catalysis (oil & petrochemistry)”, “Catalysis (non-oil)”, “Adsorption, separation, CCS”, “Theory and modeling”, “Characterization”, “Mechanism, in situ operando”, “Industrial”, “Hybrids and composites”, “Novel applications”, “Young investigator”の13のカテゴリーに分別され、4会場で平行に発表が行われました。

Posterも同様のカテゴリーで2日間、1会場で発表が行われました。ゼオライトやメソ多孔体の合成、触媒活性、吸着分離、およびそれらのキャラクターゼーション手法、さらには応用研究などの研究発表があり、ゼオライトおよびメソ多孔体の研究分野がいに幅広く、いに重要であるかを再認識しました。ゼオライト膜の研究を行っている我々としては膜分離関連の発表が少なかったことは少々残念ではありますが、今後のゼオライト膜を用いた膜分離研究のさらなる活性化の一助となれるよう、精進していく所存であります。



Plenary Lectureの様子



Poster会場の様子

IZA General Assemblyでは委員会からの報告や委員会メンバーの投票（早大・松方正彦教授がメンバーの一人に決定）、および20th IZCの開催地の選出が行われました（開催地はValenciaに決定）。

発表会場が複数あったことや自身の発表があったため、全ての発表を聞くことができなかったのは非常に残念ではありますが、多くの参加者とのディス

カッションや自身の研究についてのアドバイスを頂けたことは非常に貴重な経験でした。おわりに、18th International Zeolite Conferenceを開催していただいた関係者各位および学会でディスカッションやアドバイスをいただいた皆様に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

ゼオライト夏の学校 報告

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 藤埴大裕

第24回ゼオライト夏の学校は2016年8月30日～9月1日に東京都八王子市、大学セミナーハウスにて開催されました。台風接近の影響が心配される中、6名の講師の先生方を含む60名（うち学生41名）が参加し、ゼオライトの基礎から応用まで幅広い内容の講演が行われました。

初日、最初は東京工業大学の多湖輝興先生が「ゼオライト触媒による反応を反応工学に基づき解析・考察する」と題して、触媒反応における反応速度解析の方法についてご講演くださいました。細孔内の拡散抵抗や境膜の物質移動抵抗を身近な例を交えながらお話くださり、とても分かりやすく感じました。

次に「天然ガスを原料とする化学プロセス・触媒の開発動向」という題目で日揮株式会社の本田一規先生が石油化学製品の単産プロセスの開発動向についてプロセス評価の実例を含めてご講演くださいました。実用化触媒の設計方針は普段の研究にはないアイデアであり大変興味深かったです。

初日の夕食後には懇親会が行われました。他大学の学生や先生方、また企業の方々とお話しする機会を頂き、親睦を深めることができました。

2日目は、まず横浜国立大学の窪田好浩先生が「有機の構造規定剤を用いるゼオライト合成の基礎知識」という題名で、ゼオライトやメソポーラスシリカの合成法や有機構造規定剤による構造制御について詳細にお話しくださいました。合成過程での微視的

な挙動や有機構造規定剤設計の今後の展望について詳細にまとめられたお話を拝聴し非常に感銘を受けました。

次に産業総合技術研究所の遠藤明先生が「ガスおよび蒸気吸着によるナノ多孔質材料の細孔特性評価」と題して、ガス吸着における実験操作の注意点および解析法をIUPACの最新情報とともにご講演くださいました。前処理や死容積測定の手順によってごく低圧部の吸着挙動が大きく変わるというお話がとても印象的でした。

午後からは学生による32件のポスター発表が開かれ、会場のいたるところで活発な議論が交わされておりました。発表を通して得られた意見や提案は研究活動のモチベーション向上につながったことと思います。参加者の投票によるポスター賞（高石賞）には横浜国立大学の中澤直人さん、広島大学の山崎義貴さんが選ばれました。

3日目は、始めに「XAFSによる多孔体の構造解析—Y型ゼオライトの包接化合物を例に一」と題して工学院大学の奥村和先生が、XAFSの測定・解析について基礎的な話や貴金属担持ゼオライトを用いた測定例、さらには最近取り組まれている研究についてご講演くださいました。測定手法やその長所・短所を丁寧に解説いただき、本法に疎い筆者にとっても非常にわかりやすく、大変勉強になりました。

次に、芝浦工業大学の野村幹弘先生が「実用化に



向けたゼオライト膜の基礎から最前線」という題名で、蒸留・膜分離に関する基礎から分離膜の特性評価などについてご講演くださりました。分離膜の透過機構についてのお話はもちろんのこと研究の進め方や俯瞰的視野を持つことの重要性など若い研究者に向けた熱いお言葉がとても印象深かったです。

本夏の学校では、ゼオライトの合成・分析・利用

に関する幅広い知見を講演や懇親会を通じ学ぶことができ大変充実した時間を過ごすことができました。講演して下さった6名の講師の方々、運営に携われた方々、また参加された皆様のおかげで非常に有意義な経験をすることができました。本当にありがとうございました。

お知らせ

第32回ゼオライト研究発表会

「第32回ゼオライト研究発表会」は、東京都江戸川区の「タワーホール船堀」で開催いたします。例年、ゼオライト、メソ多孔体、およびそれら類縁化合物に関連した最新の研究成果が発表され、活発な討論の場になっております。今年も多数の研究者・技術者のご参加をお待ちしております。なお、最新の情報は日本ゼオライト学会のWEBページ (<http://www.jaz-online.org/>) をご参照ください。

主 催：日本ゼオライト学会

協 賛：化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会、日本吸着学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本膜学会、有機合成化学協会（予定）

会 期：2016年12月1日（木）～12月2日（金）

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

※会場内の発表場所は予め学会WEBページ (<http://www.jaz-online.org/>) でご確認ください。

特別講演：

池田 昭 先生（株式会社 東芝）

「福島第一原子力発電所汚染水処理の概要と吸着材の活用（仮題）」

発表での使用機器：液晶プロジェクターのみとします。パソコンは各自でご用意下さい。発表者は講演開始前や休憩時間に必ず試写を行って下さい。データ損傷等により発表不可能となった場合にも、主催者側では一切責任を負いかねますのでご了承下さい。

予稿原稿締切：10月28日（金）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：zeolite2@cc.tuat.ac.jp

参加登録費：会員（主催ならびに協賛の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）5,000円、シニア会員・学生2,000円、非会員10,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）
なお、今年の熊本地震でご自身またはご家族が被災された学生に対し、第32回ゼオライト研究発表会への参加登録料を免除します。申請方法はHPをご覧ください。

若手優秀講演賞：本年より設けられる若手優秀講演賞（学生部門及び一般部門）の受賞者については、研究発表会終了後に学会WEBページ上でお知らせします。

懇親会：12月1日（木）講演終了後、同館内にて。参加費5,000円（シニア会員・学生3,000円）の予定分

問合先：前田和之（東京農工大学大学院工学研究院）

Tel/FAX: 042-388-7040, E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

プログラム
第1日目 12月1日 (木)

午前の部		
A会場	B会場	C会場
10:30～	10:30～	10:50～
A1 ヘテロ原子含有AEI型ゼオライトの合成と触媒特性 (東工大 ^A ・JSTさきがけ ^B) ○國武祐輔 ^A ・吉岡真人 ^A ・ 野村淳子 ^{AB} ・横井俊之 ^{AB}	B1 メタノールからパラキシレンの直接合成に向けたコア- シェル型ゼオライト触媒の開発 (阪大基礎工 ^A ・JSTさきがけ ^B) ○三宅浩史 ^A ・廣田 雄一朗 ^A ・内田幸明 ^{AB} ・西山憲和 ^A	C1 ルテニウム錯体系光増感剤を表面固定したメソポー ラス有機シリカによる光触媒特性 (豊田中研) ○脇稔・前川佳史・山田有理・稲垣伸二
A2 中空構造を保持した高分散メソポーラス有機シリカ ナノ粒子の粒径制御および生成メカニズムの検討 (東大院工 ^A ・ユニセオ ^B) ○小池夏萌 ^A ・Watcharop Chaikitititip ^A ・伊東木健太 ^A ・Shanmugam Palani Elangovan ^{AB} ・坂橋慶治 ^{AB} ・大久保達也 ^A	B2 MTW型フェリシリケートを用いた2-メチルナフタレ ンのメチル化反応の速度解析 (北大院工 ^A ・東大院理工 ^B) ○渡部岳 ^A ・中坂佑太 ^A ・ 谷口太一 ^A ・吉川琢也 ^A ・多湖輝興 ^B ・増田隆夫 ^A	C2 マイクログエマルジョンを鋳型とした酸化チタン内包 中空シリカ粒子の合成とその光触媒特性評価 (阪大院工 ^A ・京大触媒電池 ^B) ○桑原泰隆 ^{AB} ・住田 裕樹 ^A ・山下弘巳 ^{AB}
A3 FAUゼオライト水熱転換によるCHAゼオライトへの ヘテロ金属の導入 (広大 ^A ・東ソー ^B) ○高田知佳 ^A ・高光泰之 ^B ・津野 地直 ^A ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	B3 アルカリ金属イオンを含有するゼオライトの非晶質 化による塩基触媒性能の向上 (横国大院工) ○櫻井宏樹・岡村牙・稲垣怜史・窪田 好浩	
休憩 (10分)		
11:40～	11:40～	11:40～
A4 出発原料がCHA型アルミノシリケートゼオライトの AI分布に及ぼす影響 (東工大 ^A ・JSTさきがけ ^B) ○西鳥羽俊貴 ^A ・吉岡真 人 ^A ・野村淳子 ^{AB} ・横井俊之 ^{AB}	B4 Pdナノ粒子とアミノポリマーを内包した中空シリカ 構造体の合成と選択的アルキン水素化反応への応用 (阪大院工 ^A ・京大触媒電池 ^B) ○寒河裕人 ^A ・桑原泰 隆 ^{AB} ・山下弘巳 ^{AB}	C3 粘土鉱物アロフフェンを用いたアルデヒドの分解 (信州大工 ^A ・ハットリ ^B ・ユニオン昭和 ^C ・昭和電工 ^D) ○錦織広昌 ^A ・中村祐介 ^B ・松倉実 ^C ・三林正幸 ^D
A5 理論計算支援による有機構造規定剤のゼオライト骨 格中AI位置制御性能の検討 (東大院工) ○村岡恒輝・Watcharop Chaikitititip・大 久保達也	B5 エマルション法による金属超微粒子を内包したMFI 型ゼオライトの合成 (東工大 ^A ・北大 ^B) ○古屋貴章 ^A ・高田重志 ^B ・藤墳 大裕 ^A ・吉川琢也 ^B ・中坂佑太 ^B ・増田隆夫 ^B ・多湖輝 興 ^A	C4 膨潤・剥離させた層状ケイ酸塩層表面の有効利用によ る高活性塩基触媒の設計 (広大 ^A ・IITRAM ^B) ○津野地直 ^A ・薬研地裕也 ^A ・ 西田英央 ^A ・Mahuya Bandyopadhyay ^{AB} ・定金正洋 ^A ・ 佐野庸治 ^A
A6総 CON型アルミノシリケートの合成と触媒反応特性 (東工大) ○吉岡真人・辰巳敬・横井俊之	B6 Keggin型モリブドバドリン酸を担持したZSM-5の 構造とグリセロール脱水酸化に対する触媒活性 (鳥取大工) ○久住拓也・梅谷孝太郎・菅沼孝史・辻 祝司・片田直伸	C5 1価アミン・2価アミンを有する層状ポリシルセスキ オキサン ¹ の合成と銅イオン (II) の吸着に関する研 究 (横国大院工) ○高木哲平・吉武英昭

午後の部		
A会場		B会場
14:00～	14:00～	14:00～
A7 種結晶添加法による有機構造規定剤を用いないMW型ゼオライトの合成とその特性 (産総研 ^A ・ユニゼオ ^B ・東大院工 ^C) ○上村佳大 ^A ・板橋慶治 ^{BC} ・今喜裕 ^A ・遠藤明 ^A ・大久保達也 ^C	B7 メカノケミカル処理によるゼオライト触媒粒子の表面修飾 (横国大工) ○稲垣恒史・福岡拓也・松本昌之・西井麻衣・林俊祐・山田愛実・韓希・窪田好浩	C6 プレステッド酸点によるSAPO-5単結晶中のアントラセン分子の特有な電子状態 (産総研 ^A ・横国大工 ^B) ○小平哲也 ^A ・井上俊一 ^A ・桐原和夫 ^A ・関川知宏 ^B ・関谷隆夫 ^B
A8 二段階のゲル調製を経由したハイシリカCHAゼオライトの効率的合成法の開拓 (広大院工) ○城一洋子・津野地直・定金正洋・佐野庸治	B8 MSE型ゼオライトの脱Al機構と酸点分布 (東工大 ^A ・北大 ^B) ○大友亮一 ^{AB} ・野村淳子 ^A ・神谷裕一 ^B ・横井俊之 ^A	C7 ゼオライト骨格中ヘテロ原子の原子分解能STEM観察 (JST さきがけ ^A ・阪大院理 ^B ・北大院 ^C ・東工大化学生命研 ^D) ○阪本康弘 ^{AB} ・大友亮一 ^C ・横井俊之 ^D
A9 最適な結晶成長場の構築によるFAU・ナノLEVゼオライト水熱転換 (広大院工) ○船瀬菜摘・山崎義貴・津野地直・定金正洋・佐野庸治	B9 リン修飾MFI型ゼオライトによるナフサのスチームクラッキング (北大院工 ^A ・東工大院理工 ^B) ○村本健太 ^A ・吉川琢也 ^A ・中坂佑太 ^A ・多湖輝興 ^B ・増田隆夫 ^A	C8 高角度反射電子による表面修飾ゼオライトの組成分布観察 (産総研 ^A ・日立ハイテクノロジーズ ^B ・Chomam National Univ. ^C ・Univ. of South Australia ^D) ○遠藤明 ^A ・檀紫 ^B ・杉義弘 ^C ・金鍾鎬 ^D
休憩 (10分)		
15:10～	15:10～	15:10～
A10 混合テンプレート法を用いたゼオライト水熱転換法による小細孔ゼオライトの高機能化 (広大院工 ^A ・東ソー ^B) ○山崎義貴 ^A ・津野地直 ^A ・高光泰之 ^B ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	B10 Y型ゼオライトへのトリフェニルホスフィン・アミン類の直接導入と触媒作用 (工学院大) ○奥村和・高橋宏紀・古賀唯斗	C9 キラルジアミンを用いたAlPO ₄ -34ゼオライト前駆体の合成・構造・キャタクターゼーション (産総研 ^A ・岐阜大工 ^B) ○池田卓史 ^A ・堀部優規子 ^B ・矢嶋宏旭 ^B ・日吉範人 ^A ・小村賢一 ^B
A11 Rational Seed-Directed Synthesis of MSE-type Zeolite using Simple Organic Structure-Directing Agent by Extending Composite Building Unit Hypothesis (東大院工 ^A ・ユニゼオ ^B ・横国大院工 ^C) ○Sibel Sogukkanli ^A ・Shannmugam P. Elangovan ^{AB} ・板橋慶治 ^{AB} ・伊與木健太 ^A ・高野美育 ^C ・劉振東 ^A ・稲垣伶史 ^C ・脇原徹 ^A ・窪田好浩 ^C ・大久保達也 ^A	B11 遷移金属イオン交換ゼオライトによるゼオライト/炭素複合体の合成と金属イオンの酸化還元性能評価 (東大生研) ○渡部健・小倉賢	C10 房総半島南端に分布するゼオライトの特異な組み合わせとその成因について (東大院理) ○萩原成輝
A12総 低コスト化・低環境負荷化を目指したゼオライト合成法: OSDAフリー法、リサイクル法および置換法 (東大院工 ^A ・ユニゼオ ^B ・MIT ^C) ○伊與木健太 ^{AC} ・板橋慶治 ^{AB} ・Yury Roman-Leshkov ^C ・大久保達也 ^A	B12 ゼオライト含有メソ多孔性複合体担持NiMo系触媒によるn-ヘプタンからの芳香族生成 (三重大院工) ○石原篤・小田光介・伊藤晃寛・橋本忠範・那須弘行	
休憩		
16:40～ 特別講演 (A会場) 「福島第一原子力発電所汚染水処理の概要と吸着材の活用 (仮題)」(東芝) 池田昭		
18:00～ 懇親会 (瑞雲)		

第2日目 12月2日(金)					
午前の部					
A会場		B会場	C会場		
10:00~		10:00~		10:00~	
A13	ビビリジン基架橋シリカナノチューブの合成 (豊田中研)○後藤康友・堀井満正・前川佳史・猪飼正道・脇松・稲垣伸二	B13	アルカリ金属で修飾したSn-Betaの構造と酸塩基性質 (東工大 ^A ・北大 ^B)○大友亮 ^{A,B} ・大須賀達太 ^A ・野村淳子 ^A ・神谷裕一 ^B ・横井俊之 ^A	C11	レアアースフリー銀含有ゼオライト蛍光体の開発 (レンゴ- ^A ・ユニオン昭和 ^B ・シナネンゼオミック ^C ・東大院工 ^D ・山梨大院工 ^E)○藤永伸爾 ^A ・杉山公寿 ^A ・松倉実 ^B ・谷口明男 ^C ・脇原徹 ^D ・阪根英人 ^E
A14	シリカナノ粒子の基板上への集積による粒子間空間の配列および配向の制御 (早大理工 ^A ・早大高等研 ^B ・JST さきがけ ^C ・阪大理工 ^D ・早大材研 ^E)○新保洋介 ^A ・黒田義之 ^B ・阪本康弘 ^{C,D} ・下嶋敦 ^A ・和田宏明 ^A ・黒田一幸 ^{A,E}	B14	さまざまな方法で調製したSn-Beta. Hf-betaの触媒特性 (北大院)○染谷巧・大友亮 ^A ・神谷裕一 ^B	C12	ゼオライトによる大気中の微量有機ケイ素化合物の除去 (成蹊大 ^A ・リッツ ^B)○里川重夫 ^A ・沖住彩香 ^A ・霜田直宏 ^A ・入江雄太 ^B ・茂田誠 ^B ・近藤雅也 ^B ・永田雅彦 ^B
A15	シリカノール基を修飾したかご型シロキサンの水素結合による結晶性3次元骨格の構築 (早大理工 ^A ・早大高等研 ^B ・早大材研 ^C)○佐藤尚人 ^A ・黒田義之 ^B ・和田宏明 ^A ・下嶋敦 ^A ・黒田一幸 ^{A,C}	B15	調製法の異なるMSE型チタノシリケートを触媒とするフェノールの過酸化水素酸化 (横国大院工)○池原悠哉・高野美育・大野祐那・稲垣怜史・窪田好浩	C13	AIPO4-18膜の合成および小分子混合物の分離に関する検討 (早大先進理工 ^A ・早大理工研 ^B) 酒井求 ^A ・吉原慶 ^A ・松方正彦 ^{A,B}
休憩 (10分)					
11:10~		11:00~		11:10~	
A16	新規多孔体iMOF (inorganic-metal-organic framework) (物材機構 ^A ・早大理工 ^B ・広工大 ^C ・SPRING-8 ^D)○井出裕介 ^{A,B} ・富中悟史 ^A ・奥山泰樹 ^A ・津野地直 ^C ・尾原幸治 ^D ・長谷川琴音 ^A ・三留正則 ^A ・板東義雄 ^A ・Dmitri Golberg ^A ・佐野庸治 ^C ・菅原義之 ^B	B16	合成原料の異なるMSE型ゼオライトの酸触媒特性 (横国大院工)○高野美育・稲垣怜史・窪田好浩	C14	多孔質支持体外表面に生成したZSM-5層の膜分離特性への影響 (早大先進理工 ^A ・早大理工研 ^B)○松本亘平 ^A ・松方正彦 ^{A,B} ・瀬下雅博 ^A
A17	ピフェニルテトラキスメチレンホスホン酸を用いた金属ホスホネートオーブンフレームワークの合成 (東農工大院工)○首藤大輝・近藤篤・前田和之	B17	ゼオライト複合Cu系触媒によるジメチルエーテル水蒸気改質 (成蹊大理工)○霜田直宏・田中佑佳・渡部賢志・里川重夫	C15	粉砕種結晶を用いた親水性ゼオライト膜の作製 (東大院工 ^A ・東芝 ^B)○清水亮智 ^A ・Watcharop Chaikitsilp ^A ・斉藤ひとみ ^B ・末永誠一 ^B ・脇原徹 ^A ・大久保達也 ^A
A18総	三脚型配位子により修飾された層状金属水酸化物の直接合成 (早大高等研 ^A ・早大理工 ^B ・早大材研 ^C)○黒田義之 ^A ・小市竜之 ^B ・村松佳祐 ^B ・下嶋敦 ^B ・和田宏明 ^B ・黒田一幸 ^{B,C}	B18	NH ₃ -SCR用ゼオライト触媒の探索 (第1報) (東大生研 ^A ・東大院工 ^B ・横国大院工 ^C ・広大院工 ^D ・北大理工 ^E ・早大先進理工 ^F ・東工大化学生命研 ^G)○大西武士 ^A ・嶋田由美子 ^A ・大久保達也 ^B ・窪田好浩 ^C ・佐野庸治 ^D ・増田隆夫 ^E ・松方正彦 ^F ・横井俊之 ^G ・小倉賢 ^A	C16総	Silicalite-1膜の合成および浸透気化特性評価 (岐阜大院工 ^A ・産総研 ^B ・住友電工 ^C ・岐阜大工 ^D ・岐阜大生命セ ^E)○上野恭平 ^A ・根岸秀之 ^B ・奥野拓也 ^C ・斎藤崇広 ^C ・俵山博匡 ^C ・石川真二 ^C ・宮本学 ^D ・上宮成之 ^D ・近江靖則 ^E
		12:20~	ランチャニンミーティング (AICE プロジェクト報告と来期活動への参加依頼)		

午前の部		
A会場		B会場
C会場		
13:30~		
A19	ドライゲルを用いたペーパ型ゼオライトの結晶化学 動 (名工大) ○本多沢雄・中嶋健人・吉田健人・大幸裕 介・岩本雄二	軌道間相互作用がゼオライト酸点の脱プロトン化エ ネルギーへ及ぼす影響 (東工大物質理工) ○林慶浩・宮地輝光・志賀昭信・ 馬場俊秀
A20	新規骨格ゼオライト YNU-5 の合成 (横国大院工 ^A ・産総研 ^B) ○中澤直人 ^A ・池田卓史 ^B ・ 日吉範人 ^B ・吉田友香 ^A ・稲垣怜史 ^A ・窪田好浩 ^A	H-ZSM-5 プレンスレッド酸点の脱プロトン化エネル ギー値の DFT 計算 (東工大物質理工) ○志賀昭信・林慶浩・宮地輝光・ 馬場俊秀
A21	新規アルミノシリケートゼオライト YNU-5 の結晶構 造 (産総研 ^A ・横国大院工 ^B) ○池田卓史 ^A ・中澤直人 ^B ・日 吉範人 ^A ・稲垣怜史 ^B ・窪田好浩 ^B	アルカンの同位体交換反応を用いた高温におけるゼ オライト酸性水酸基の直接観測 (東工大) ○大須賀基太・横井俊之・野村淳子
休憩 (10分)		
14:40~		
A22	SAPO-5 合成における有機構造規定剤の粒子成長への 影響 (北九州市大) ○今井裕之・加藤政也・寺坂一沙・黎 曉紅	チタノシリケート触媒の Ti 活性点の状態の違いとオレ フィンのエポキシ化/アリル位酸化選択性の相関 (横国大院工) ○中川慎子・田中秀俊・菊地あづさ・ 稲垣怜史・窪田好浩
A23	結晶表面に SiO ₂ ドメインを有する SAPO-18 結晶の合 成 (早大先進理工 ^A ・早大理工研 ^B) 瀬下雅博 ^A ・○本倉 奎 ^A ・石黒創之介 ^A ・松方正彦 ^{A,B}	細孔内 Ti 分布の異なるチタノシリケートの合成と評 価 (東工大 ^A ・北大 ^B ・JST さきがけ ^C) 藤井翼 ^A ・大友亮 一 ^B ・野村淳子 ^{A,C} ・○横井俊之 ^{A,C}
A24	層状 ALPO を前駆体とする AFY 型 MeAPO 合成条件 の検討 (東農工大院工) ○涌井健太郎・近藤篤・前田和之	チタノシリケートの局所的な親疎水性の評価 (横国大院工 ^A ・産総研 ^B) ○金田みどり ^A ・中川慎子 ^A ・ 池原悠哉 ^A ・遠藤明 ^B ・稲垣怜史 ^A ・窪田好浩 ^A

お知らせ

第32回日本イオン交換研究発表会

- 主催** 催：日本イオン交換学会
- 協賛** 賛：日本化学会，化学工学会，環境科学会，高分子学会，資源・素材学会，電気化学会，日本海水学会，日本吸着学会，日本原子力学会，日本生物工学会，日本溶媒抽出学会，日本ゼオライト学会，日本分析化学会，日本膜学会，日本薬学会，無機マテリアル学会，分離技術会，日本ポーラログラフ学会（依頼中を含む）
- 日時** 時：2016年10月27日（木）～10月28日（金）
- 会場** 所：関西大学 千里山キャンパス 100周年記念会館（下記ホームページ参照）
〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35 Tel：06-6368-1121（大代表）
アクセスは，関西大学ホームページ <http://www.kansai-u.ac.jp/global/guide/access.html> を参照
- プログラム**：第1日目（10月27日）
10:00～12:15（一般講演）
13:15～14:15（特別講演）川崎直人（近畿大・薬）
14:30～16:00（ポスター発表）
16:15～17:45（理事会・総会，表彰式）
18:00～20:00（懇親会）
第2日目（10月28日）
9:30～11:15（一般講演）
11:30～12:15（受賞講演）熊田伸弘（山梨大院・総合）
13:15～15:15（一般講演）

参加申込

本学会ホームページ（<http://www.jaie.gr.jp>）のトップページ「研究発表会」からお申込みください。

指定の書式に従って必要事項を入力，送信してください。

- ・締切：2016年10月15日（金，予約）予約外は開催当日に受付で

- ・参加費（予約）：予約 会員・協賛学会員（6,000円），学生（1,000円），会員外（7,000円）
当日 会員・協賛学会員（7,000円），学生（2,000円），会員外（8,000円）
要旨集のみ（6,000円）

懇親会

- ・日時：2016年10月27日（木）18:00～20:00
- ・申込締切：2016年10月15日（金，予約）
予約外は開催当日に受付で
- ・場所：関西大学 千里山キャンパス内 レストラン法文坂
- ・申込方法：本学会ホームページ（<http://www.jaie.gr.jp>）の「研究発表会」からお申込ください。
- ・懇親会費：予約 一般（5,000円），学生（2,000円）
当日 一般・学生とも6,000円
- ・支払方法：【郵便振替の場合】
加入者番号：00120-3-450975
加入者名：イオン交換研究発表会
【銀行からの場合】
銀行名：ゆうちょ銀行
支店名：〇一九（ゼロイチキウウ）店（019）
預金種目：当座
口座名称（漢）：イオン交換研究発表会
口座名称（カナ）：イオンコウカンケンキウウハッピーウカイ
口座番号：0450975
詳細はホームページ（<http://www.jaie.gr.jp>）にも掲載

問い合わせ先

実行副委員長 田中耕一
（関西大学化学生命工学部）

Tel：06-6368-0861 E-mail：ktanaka@kansai-u.ac.jp

実行副委員長 野上雅伸
（近畿大学理工学部）

Tel：06-4307-3494

E-mail：mnogami@ele.kindai.ac.jp

日本セラミックス協会 横断的研究体
「水資源の確保と保全に向けた
浄化材料と技術に関する研究体」
キックオフシンポジウム

協賛(予定)：日本ゼオライト学会，日本化学会，日本イオン交換学会，無機マテリアル学会，日本粘土学会，日本水環境学会，日本防菌防黴学会

日時：平成28年11月23日(水) 13:30～16:30
場所：東京工業大学日野キャンパス，キャンパスイノベーションセンター2階多目的室1
<http://www.cictokyo.jp/index.html>

参加登録費：無料

プログラム

司会：亀島欣一（岡山大学），笹井 亮（島根大学）

13:30～13:40 「開会挨拶，本研究体の概要」

中島 章（東京工業大学）

13:40～14:10 講演1「水浄化への層状物質への吸着の利用の可能性と課題」

小川 誠（Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology）

14:10～14:40 講演2「中圧水銀紫外線ランプによる水中微生物の不活化および有機物分解の可能性について」

佐藤利夫（島根大学）

14:40～14:50 休憩

14:50～15:20 講演3「住空間の防汚抗菌技術」
井須紀文（LIXIL）

15:20～15:50 講演4「無機吸着材によるヒ素の除去法と簡易定量法の検討」

蛭名武雄（産業技術総合研究所）

15:50～16:20 講演5「紫外線照射による酸化チタン表面の濡れ性と摩擦力の変化」

中島 章（東京工業大学）

16:20～16:30 「今後の研究体の活動について」

武井貴弘（山梨大学）

参加登録

URL（http://www.ceramic.or.jp/ihensyub/gyoji/2016_09web.html）からお願いいたします。

7th FEZA Conference
“The ZEOLITES: Materials with
Engineered Properties”

2017, July 3–7, Sofia (Bulgaria)

The 7th International FEZA Conference is organized by Bulgarian Zeolite Association under the auspices of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA).

The conference will be held in the period July 3–7, 2017, in the National Palace of Culture in Sofia. FEZA school will be organized immediately after the conference.

Key dates

2016

September 20: Call for abstracts submission

December 20: Deadline for abstracts submission

2017

February 28: Notification for abstracts acceptance

March 15: Deadline for Recent Research Reports (RRR)

March 30: Notification for RRR acceptance

April 1: FEZA school registration

April 15: Early bird registration

May 15: Final Conference Program

Chair: Georgi Vayssilov

Conference website: www.feza2017.org

FEZA 2017 Post-conference school

July 08–10, 2017

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成28年10月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|-------------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ(株) | 20. 太陽化学(株) |
| 2. 出光興産(株) | 21. 太陽日酸(株) |
| 3. イビデン(株) | 22. 千代田化工建設(株) |
| 4. (株)インパクト | 23. 帝人(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 24. 東ソー(株) |
| 6. (株)エア・ウォーター総合開発研究所 | 25. (株)豊田中央研究所 |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 26. 日揮(株) |
| 8. 花王(株)素材開発研究所 | 27. 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 | 28. 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 10. (株)キャタラー | 29. 日本ガイシ(株) |
| 11. クラリアント触媒(株) | 30. 日本ケッチェン(株) |
| 12. コスモ石油(株)中央研究所 | 31. 日立造船(株) |
| 13. JFE スチール(株) | 32. 富士化学(株) |
| 14. JX エネルギー(株)中央技術研究所 | 33. マイクロトラック・ベル(株) |
| 15. (株)シナネンゼオミック | 34. マイクロメリティックスジャパン合同会社 |
| 16. (株)島津製作所 | 35. 水澤化学工業(株) |
| 17. 昭和電気(株)研究開発センター | 36. 三井化学(株) |
| 18. 新東北化学工業(株) | 37. 三菱化学(株) |
| 19. 住友化学(株) | 38. ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

メソポーラスゼオライト LTA の極低加速電圧 FE-SEM (入射電圧: 0.08 keV) による最表面観察結果 (上) 及び、
低真空 FE-SEM (入射電圧: 5 kV, 試料室真空度 30 Pa) による無蒸着ゼオライトの EDS 分析結果 (下)

(写真提供: 日本電子株式会社 作田裕介, 朝比奈俊輔)

メソ孔を有するゼオライト LTA の解析例を示す。上図では、0.08 keV と極低入射電圧条件で観察をすることにより帯電や電子線照射ダメージを抑制し、ナノメートルオーダーのメソ孔の存在を観察できている。下図から、新しい低真空法技術により、絶縁物であるゼオライトであっても、高い空間分解能で観察から特性 X 線による元素分析を無蒸着で行うことができることがわかる。

編集後記

昨年夏から、編集委員として参加させて頂いております。ゼオライトに関しては、分離膜の研究について以前から学会等で発表を聞いておりましたが、自分の研究では扱ったことがありませんでした。最近になって、新規材料である金属有機構造体（MOF）を用いた分離膜の研究を始めた次第です。ゼオライトとMOFは双方とも規則性多孔材料であることから、編集委員にお声かけ頂き、お手伝いさせて頂いております。

分離膜材料に利用される無機多孔材料としては、ゼオライト、シリカ、炭素、そしてMOFが挙げられます。中でもゼオライトは分離膜の素材として大きく先行しており、脱水分離膜から始まり、気体分離膜として二酸化炭素分離用途へ、そして最近では難易度が極めて高いオレフィン／パラフィン分離の研究も進められています。MOF膜の歴史はまだ10年以下であり、ゼオライト膜を先行研究としながら、膜形成技術の開発とMOF独自の吸着・拡散特性を生かした適用用途の探索を進めている段階です。編集委員の一員として、多孔材料のカテゴリーからMOFを始めとする様々な新規材料にも注目したいと考えております。今後ともどうぞよろしくお願い申し上げます。

(N. H.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

西山憲和（大阪大）

Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (Osaka University, Toyonaka)

幹事

稲垣怜史（横浜国大）

Managing Editor

Satoshi Inagaki (Yokohama National University, Yokohama)

近江靖則（岐阜大）

Yasunori Oumi (Gifu University, Gifu)

奥村 和（工学院大）

Kazu Okumura (Kogakuin University, Tokyo)

上村佳大（産総研）

Yoshihiro Kamimura (AIST, Tsukuba)

杉田修一（ユニオン昭和）

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

鈴木哲生（住友化学）

Tetsuo Suzuki (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Chiba)

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)

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)

平野 茂（東ソー）

Shigeru Hirano (TOSOH Corp., Shunan)

深澤 峻（出光興産）

Shun Fukazawa (Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura)

望月 大（信州大）

Dai Mochizuki (Shinshu University, Ueda)

山崎淳司（早稲田大）

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 33, No. 4 平成28年10月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒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 株式会社 国際文献社