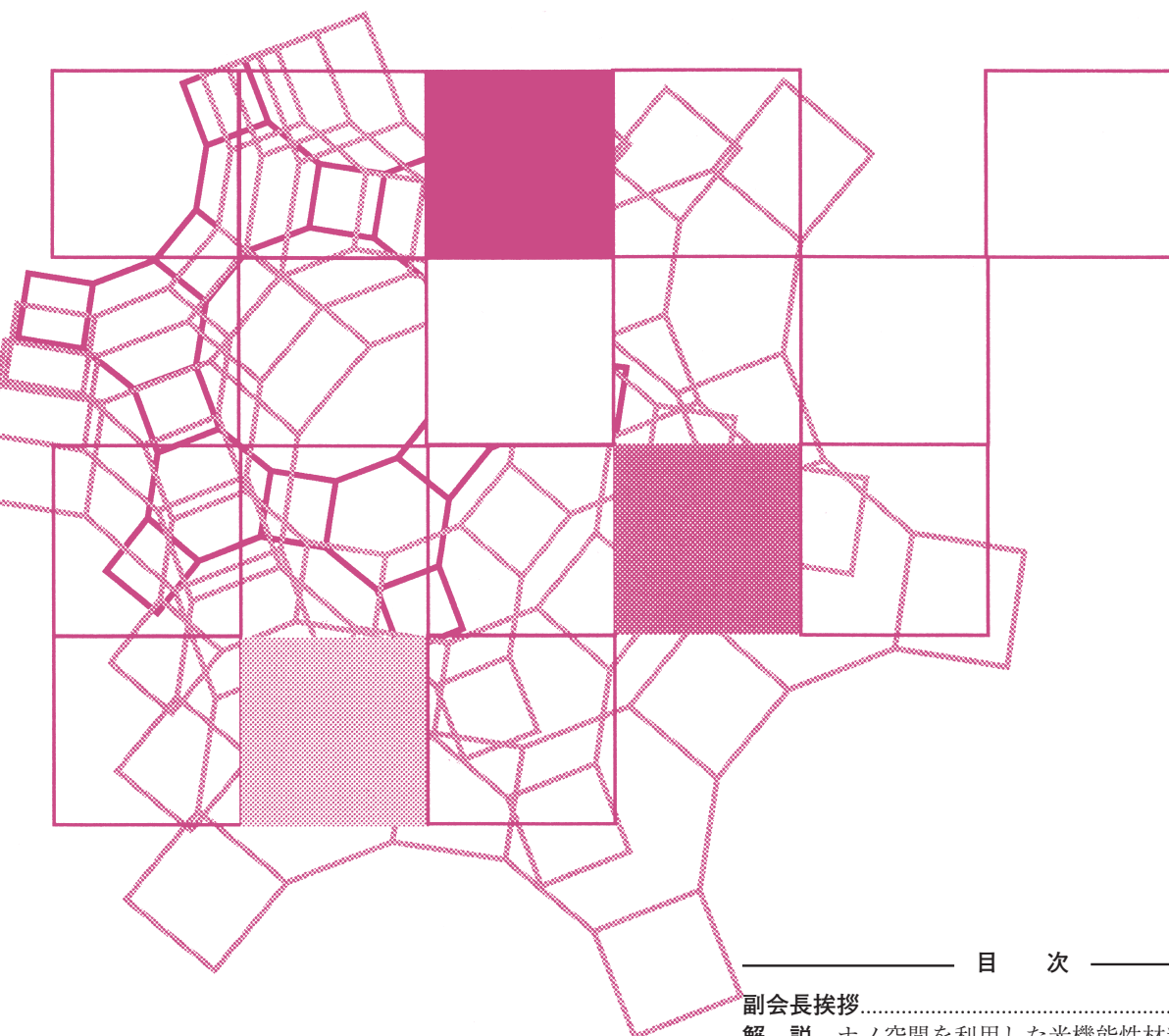


Vol.38
No.3
2021

ゼオライト



目 次

副会長挨拶.....	51
解 説 ナノ空間を利用した光機能性材料の開発岸本史直 ...	52
解 説 ゼオライトの負の熱膨張係数を活かした樹脂複合材の開発大西良治 ...	65
解 説 AIPO 系ゼオライトの水熱転換による新規多孔質物質の創製小村賢一・青木宣和・田中健太郎・ 今井慧人・池田卓史 ...	71
ゼオゼオ ケイ酸塩と私.....	83
.....黒田一幸 ...	

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 副会長挨拶 》

昨年度より、日本ゼオライト学会の副会長を務めさせていただいております、三菱ケミカル(株)の武脇と申します。窪田会長が重視しております、①若手のエンカレッジと育成、②国際的コミュニティーへのコミットメント、③産官学連携について、理事会のメンバーや学会の皆様方と一緒に進めてまいりたいと思っております。

昨年度から続いておりますCOVID-19のパンデミックにより、従来のようなリアルな会合ができなくなっていました。一方で、コロナ前からもその到来が予測されていたデジタル化の必要性が高まった事もあり、急激に加速されました。そのため、オンラインの会議は今や当たり前の世の中になり、最初のうちは戸惑っていた方も多いと思いますが、やってみると移動時間が無いため、時間を有効に使える、会合のスケジュールが合わせやすくなる、遠方同士でも会議が比較的簡単にできるなどのメリットもあることもわかってきたと思います。ゼオライト学会においても、たとえコロナが収束しても、すべてが従前のような形式に戻るのではなく、デジタル化の進歩を利用した活動のあり方を取りいれて、より学会活動が活発化していくような方法を考えていく必要があると思っております。

もう一つ、昨年度からの大きな話題としましては、昨年10月の菅総理の所信表明演説での2050年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すという宣言です。すぐさま12月には、それに伴うグリーン成長戦略が出され、種々の産業における実行計画が発表され、今後の取り組みや目標が示されました。地球温暖化防止のためには、CO₂削減が必須であり、そのためには高効率低コストのCO₂回収技術、回収したCO₂を有効利用する、いわゆるCCU技術が必要となることは論をまたないと思います。これに関するNEDOのムーンショット型研究開発事業などの種々のナショプロも始まっています。このような状況の中、日本ゼオライト学会で取り扱う分野は、CO₂の回収、有効利用、あるいは省エネルギーにおいて革新的な新しい技術の根幹をなす可能性があると思います。しかし、日本だけでも11億tを超えるCO₂の排出量であり、もちろんゼオライト関連の技術だけで解決できるものではなく、様々な技術の組み合わせが必要となり、まさに産官学の基礎から応用、実用化までの連携が必須であるのは議



日本ゼオライト学会副会長
武脇 隆彦

論の余地は無いと思います。日本ゼオライト学会においても、非常に難しい、しかしある意味やりがいのある、こうした領域に、皆様方のご研究を通してチャレンジして、少しでも貢献できれば望外の喜びです。カーボンニュートラルの問題はもちろん、その他の様々な課題におきましても企業の副会長として、アカデミアと産業界との情報の共有、シーズとニーズのつながり、積極的な共同研究などのお役に立てればと思っております。

最後に、個人的なゼオライトとの関係について申し上げます。入社して間もなく、ゼオライトと関わるようになりました。途中、CaltechのMark Davis先生の研究室に留学をし、かれこれ30年以上ゼオライトの研究開発を行っております。これまで、触媒、吸着材、分離膜などの様々な分野において基礎研究から実用化を目指す開発研究に携わってきました。これらの成果については、このゼオライト誌にも何度か解説記事を掲載させていただいております。もしご興味のある方がいらっしゃいましたら、是非ご覧いただければと思います。日本ゼオライト学会に関連している皆様も感じられていると思いますが、ゼオライトは研究すればするほど、面白くて奥が深く、まだまだ可能性がいっぱいあるように思います。まさに“穴があったら入りたい”という気持ちで、今も何か新しい発見があるのではないかと、この期待を胸に実験を続けています。皆様と一緒に日本ゼオライト学会を有効な交流の場にしていきたいと思っておりますので、是非、皆様のご協力を賜りますようお願い申し上げます。

《 解 説 》

ナノ空間を利用した光機能性材料の開発

岸本史直

カーボンニュートラル社会の構築に向けて、太陽光エネルギーの積極的利用・貯蔵は中核を成す課題である。他方、ユニークな光機能を有する材料は、Society 5.0を支える新たなデバイスやセンサーを実現する。すなわち、「光を操る」ことはエネルギー・材料化学のホットピックスである。本稿では、精密設計された層状ナノ空間への発光性有機分子の充填による、光エネルギーの自在変換を可能とする光機能性材料の開発例を述べる。(1) ナノシート積層型ベクトル電子移動系による光触媒作用：チオールエンクリック反応によって創出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構造の層間に $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を導入することで、可視光照射による $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を介したタングステン酸からチタン酸へのZ-Scheme型電子移動と、水素生成光触媒反応の実証に成功した。(2) 層間アップコンバージョンによる光触媒の駆動：粘土層間に有機分子を充填することで、従来困難であった水・酸素共存中で緑色光から青色光への短波長変換が可能なフォトン・アップコンバージョン材料を開発した。この材料を用い、太陽光中の主成分である長波長光を利用して、短波長光下でのみ作用する光触媒を駆動させることに成功した。(3)「触媒の脱アミノ化法」によるナノ空間への無置換アレーン充填法による光機能材料設計：粘土層間およびゼオライト細孔内に導入したアレーンアンモニウムの脱アミノ化反応によるナノ空間への無置換アレーンの充填法を開発した。この無置換アレーンは粘土層間で安定ラジカルとして存在し、スチレン重合の開始剤として機能し、高分子末端に直接アリアル基が結合した光機能性ポリスチレンを得ることに成功した。ゼオライト細孔内の無置換アレーンの発光色は、ゼオライトの閉じ込め効果を受けて変化し、ゼオライトホストの設計によって有機EL材料に最適な発光色を得ることができた。

キーワード：ホスト-ゲスト、層状材料、光触媒、アップコンバージョン、ラジカル重合、有機発光体

1. はじめに

2020年、日本政府は経済・環境の好循環を国の成長戦略の柱として、2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする「2050年カーボンニュートラル」に挑戦することを宣言した。炭素循環を実現しながらエネルギーを得るためには、地球系外からエネルギーを得ることが不可欠であり、太陽光エネルギーの利用はまさに中核を成す課題である。太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池は、1954年のSi太陽電池の発明以降急激

に普及し、現在ではペロブスカイト系などのいくつかのシリーズの太陽電池が、高いエネルギー変換効率でしのぎを削っている¹⁾。しかし、人口密集地へのエネルギー供給を行うためには、太陽光エネルギーを貯蔵・輸送する必要がある、この場面においては従来の化石資源のような化学エネルギーに変換する、いわゆる「人工光合成システム」を開発する必要がある^{2,3)}。1972年の本田-藤嶋効果の発見⁴⁾から半世紀がたち、現在ようやく実用レベルの効率(太陽光-水素エネルギー変換効率~10%)を発揮する「人工光合成システム」の開発ができてきた⁵⁻⁷⁾。

「人工光合成システム」の心臓部は光触媒である。長期安定性の面から、太陽電池にも用いられる無機半導体材料(TiO_2 , WO_3 , Ta_3N_5 など)が光触媒材料として頻繁に用いられる。半導体がバンドギャップエネルギー以上の光子エネルギーを吸収して、励起電

受理日：2021年5月21日

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

E-mail: kfuminao@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

子・正孔を生成するところまでは太陽電池と同様の動作原理である。太陽電池と本質的に異なる点は、光触媒には水の分解反応を触媒する助触媒が担持されており、励起電子・正孔が助触媒に到達することで化学反応が進行する点である⁸⁾。化学反応は多電子過程であることから、励起電子・正孔の逆電子移動(再結合)によるエネルギー損失が起こりやすく、これが低い効率の原因となる。近年、堂免らのグループはAlドープSrTiO₃光触媒を用いた水の全分解反応について、特定結晶面への助触媒担持による外部量子効率96%での水の全分解反応を報告した⁹⁾。SrTiO₃内部での励起電子・正孔の移動に異方性があることによって、励起電子・正孔の逆電子移動の寄与をほぼ0%にできることを見出した。しかしながら、SrTiO₃は太陽光エネルギーの主成分である可視光を吸収しない光触媒材料であるため、以下の戦略が必要となる。

- (a) 励起電子・正孔の異方性移動が起こる可視光駆動型光触媒を開発する。
- (b) 太陽光中の可視光を紫外光に変換する材料を開発し、従来の紫外光応答光触媒を駆動させる。

本稿の前半部分(第2, 3章)では、層状ナノ材料の精密設計と層間ナノ空間への発光性有機分子の精密配置を利用した、これらの戦略に資する材料の開発について述べる。具体的に第2章では、チオールエンクリック反応によってチタン酸ナノシート光触媒とタングステン酸ナノシート光触媒の交互積層構造を創出し、層間および外表面にRu(bpy)₃²⁺とPt(terpy)錯体を配置した材料について述べる。この材料を用いた水素生成光触媒反応に成功し、可視光照射によるRu(bpy)₃²⁺を介したタングステン酸からチタン酸へのベクトル電子移動をナノ秒分解のダイナミクス解析によって実証した。第3章では、疎水化した粘土層間に有機分子を充填することによる、従来困難であった水・酸素共存中で緑色光から青色光への短波長変換が可能なフォトン・アップコンバージョン材料を開発した事例について述べる。この材料を用い、太陽光中の主成分である長波長光を利用して、短波長光下でのみ作用する光触媒を駆動させることに成功した。

地球に降り注ぐ太陽光を使ったエネルギー製造に対して、電力から作り出した光を巧みに利用した情報伝達・知覚空間の創出・センシング技術も、光化

学研究の重要なキーテーマである。我が国は、2016年に発表した第5期科学技術基本計画において、目指すフィジカル空間とサイバー空間が高度に融合したシステムによって経済発展と社会的課題解決を両立する人間中心の社会(Society 5.0)を提言した。この社会構想において、人間の視覚を利用して空間相互での情報交換を可能とするディスプレイデバイスや、遠隔的に情報を近くする光センサーの重要性がより一層高まる。例えば、有機物の電界発光(EL)現象を利用した有機ELディスプレイは、高画質(高精細・高コントラスト比)、高速応答性、フレキシブル(曲げられる)性を有し、従来のディスプレイを遥かに凌ぐ情報交換機能を次世代スマートフォン・テレビに与えることができる¹⁰⁾。また、生体親和性の高い発光物質は、高度な医学検査を可能とするセンサーとして機能する¹¹⁾。発光波長・色純度は、この緩和に伴う分子形状や電子状態の変化などによって決まる。これらの発光挙動制御に対するこれまでの戦略は、「特別な有機分子を設計・合成する」ことに大きく依存してきた。長年の研究蓄積によって膨大な数の発光体分子が開発され、発光挙動制御のための分子設計に関する学理も十分に整っている¹²⁾。しかしながら、有機発光材料開発は次の二つの根本的な問題によって頭打ちになりつつある。

1. 無機材料と比較して色純度が低いいため、色再現性が低い。
2. 複雑な有機分子の生産には高環境負荷の化学プロセスを必要とすることが多い。

以上の課題を克服する、有機EL材料開発のための新たなパラダイム・戦略が切望されている。

一方、ここ30年間余りで、結晶性ケイ酸塩が作り出すナノ空間に光活性な分子を導入し、触媒活性や発光挙動を制御する研究が数多く行われてきた^{13,14)}。非常に先駆的な例として、和田らはNa-FAUゼオライト細孔内にFe錯体やMo錯体などの光活性分子を導入し、オレフィン転換反応に対する光触媒活性を実証した^{15,16)}。更に2000年代以降には、Ship-in-a-bottle法などを用いて導入された様々な金属錯体の特異な発光特性や、ゼオライト細孔内でのみ実現されるAgクラスターによる発光挙動が多く報告された¹⁷⁾。

他方、有機発光体のゼオライト細孔内導入については、2000年前後に橋本ら¹⁸⁾、Cormaら¹⁹⁾、Brémard

ら²⁰⁾がそれぞれ、Na-FAU, Na-MOR, Na-MFIゼオライトへの溶液吸着法による青色発光分子：アントラセン導入を報告している。ゼオライトの閉じ込め効果やAlサイトとの電子交換による特異な電子状態のアントラセン安定化や、狭いケージ内での二分子発光過程：エキシマー発光による緑色発光が観測されている。これらの事実は、ゼオライト細孔内にアレーン誘導体を導入することで、発光状態をドラスティックに変化できることを示唆している。しかし、興味深い発光特性を示す有機分子はアントラセンのように中性・疎水性のアレーン誘導体であるため、狭い細孔に大量導入することは困難である。そのため、マクロに興味深いゼオライト内での有機分子の発光挙動（レーザー発振^{21,22)}、偏光発光²³⁾など）が観測される系は、筆者が知る限りでは、カチオン性有機分子を使った例のみである。

本稿の後半(第4章)では、粘土層間やゼオライトなどのナノ空間に対する無置換アレーン誘導体の新たな導入法として、カチオン交換によって導入したアレーンアンモニウムを粘土・ゼオライトの触媒作用によって細孔内で脱アミン化し、狭い細孔内に大量の無置換アレーン誘導体を生じる方法について述べる。この「細孔内脱アミン化法」を利用すると、粘土層間には熱・光安定なアリールラジカルカチオン

が高密度に充填された。このラジカルカチオンを開始剤としたスチレンの重合反応によって高分子末端に直接アリール基が結合した、光機能性ポリスチレンを得ることに成功した。また、「細孔内脱アミン化法」を利用してMOR, FAUゼオライト細孔内に無置換アントラセンを導入し、それぞれ高純度青色発光体および白色発光体を創出することに成功した。

2. 光触媒ナノシート積層型ベクトル電子移動系の構築

太陽光中の大部分を占める可視光を利用した人工光合成系構築に向けて、低いエネルギーの光子で駆動する二種類の半導体光触媒を利用したZ-Scheme型の電子移動系が研究されている (Fig. 1(a))²⁴⁾。これら二種類の半導体光触媒粒子を水に分散、あるいは基板に固定し、粒子間で起こる光誘起電子移動を駆動力とした水分解反応を行う。しかし、光触媒同士のランダムな構造に起因して、望まない逆方向の電子移動も同時に起こり効率を低下させることが知られている。

本研究では、逆電子移動が抑制されたベクトルのな光誘起電子移動系の構築を目指した無機ナノ構造設計を行った。チタン酸ナノシート ($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$) とタングステン酸ナノシート (W_2O_7) にそれぞれ修飾し

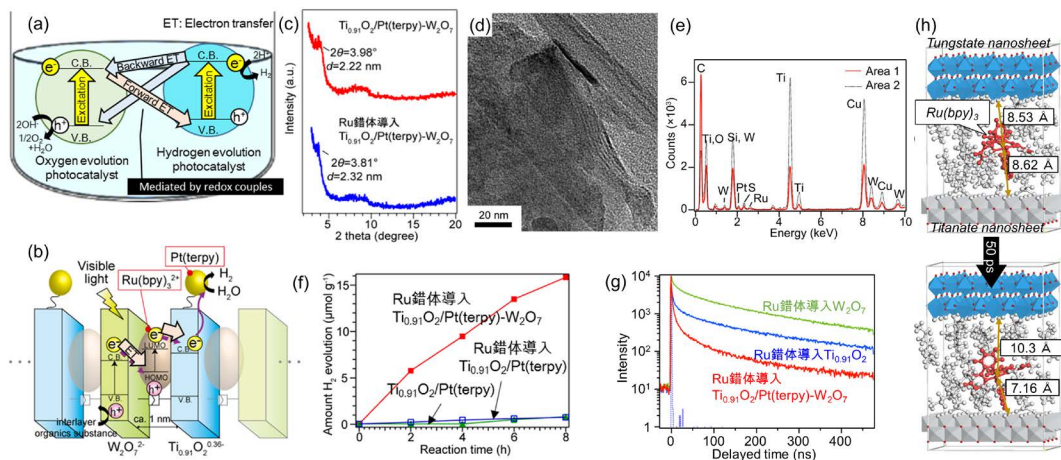


Fig. 1. (a) Conventional Z-scheme artificial photosynthesis system, and (b) proposed artificial photosynthesis with vectorial electron transfer by using stacked nanosheets. (c) XRD patterns, (d) TEM image and (e) EDX spectrum of Ru intercalated $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{Pt}(\text{terpy})-\text{W}_2\text{O}_7$ and the precursors. (f) Amount of produced dihydrogen gas from Ru intercalated $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{Pt}(\text{terpy})-\text{W}_2\text{O}_7$ dispersed in water under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$). (g) Fluorescence decay profiles of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ in various layered structure. (h) Molecular dynamics calculation of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ at the interlayer space of alternate stacked structure for 50 ps.

たチオール基とアルケニル基のチオール-エンクリック反応によって交互積層構造²⁵⁻²⁷⁾を創出し、金属錯体 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $\text{Pt}(\text{terpy})$) を場所選択的に固定化した (Fig. 1 (b))²⁸⁾。理想とする順方向の電子移動パスは、可視光照射によって励起状態となる $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の LUMO レベルがチタン酸の伝導帯に電子を供与し、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の空の HOMO レベルにタングステン酸の伝導帯電子が移動することである。結果として、より高い電位を持つチタン酸の伝導帯に電子を蓄積することができ、チタン酸ナノシートの縁辺にあらかじめ固定化した $\text{Pt}(\text{terpy})$ 分子上で水を還元することができる。

2.1 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $\text{Pt}(\text{terpy})$ 修飾チタン酸/タングステン酸ナノシート交互積層構造による光触媒作用

層状チタン酸を出発材料とし、各層の縁辺への $\text{Pt}(\text{terpy})$ の固定化と、層間面へのチオール基の修飾を施したのち、DMF 中でナノシートに剥離した。このチタン酸ナノシートを、層状タングステン酸の剥離によって得られたアルケニル修飾タングステン酸ナノシートとのチオール-エンクリック反応によって交互積層構造を得た。層間に対する $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の導入はイオン交換法によって行った。材料のキャラクタリゼーションは主に X 線回折と電子顕微鏡観察によって行った。 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{Pt}(\text{terpy})-\text{W}_2\text{O}_7$ の $2\theta=3.98^\circ$ に発現した周期的なナノシートの積層構造由来の X 線回折ピークは、 Ru 錯体導入後に $2\theta=3.81^\circ$ にシフトした (Fig. 1 (c))。つまり、 Ru 錯体が層間に導入されたことで層間距離が押し広げられたと考えられる。 Ru 錯体導入 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{Pt}(\text{terpy})-\text{W}_2\text{O}_7$ の TEM 像から、層状構造由来の縞模様が観察された (Fig. 1 (d))。この視野における EDX スペクトルには、Ti, Pt, W, Ru のピークが発現したため、この縞模様は交互積層構造に由来するものであると帰属できる (Fig. 1 (e))。得られた交互積層構造の粉末を純水に分散し、可視光照射 ($\lambda>420\text{ nm}$) 下での水素発生を実証した (Fig. 1 (f))。 Ru 錯体を導入した交互積層体は、 Ru 錯体を導入した Pt 錯体修飾層状チタン酸 ($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{Pt}(\text{terpy})$) と比較して高い水素発生光触媒能を示した。

交互積層構造中で起こるベクトル電子移動を立証するためには、各電子移動ステップを定量的に評価する必要がある。まず、光励起状態の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の

LUMO レベルからの電子移動ダイナミクスを蛍光減衰から求めた (Fig. 1 (g))。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の LUMO レベルからチタン酸伝導帯への順方向の電子移動の速度は $1.16\times 10^8\text{ s}^{-1}$ と見積もられ、タングステン酸伝導帯への逆電子移動の速度 $1.02\times 10^7\text{ s}^{-1}$ よりも 10 倍以上速いことが分かった。その理由が、層間で $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ がチタン酸ナノシート側に局在化して存在するためであることを、分子動力学法による層間での分子種のふるまいをシミュレーションすることで明らかにした (Fig. 1 (h))。タングステン酸伝導帯から光励起状態の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の空の HOMO レベルへの電子移動については、タングステン酸伝導帯に蓄積された電子量を近赤外拡散反射法によって見積もる方法で実証することができた²⁷⁾。

2.2 Eu^{3+} ドーピングによるナノシート間での逆電子移動ダイナミクス計測

半導体光触媒間での逆電子移動は、Z-Scheme 型電子移動系の最大のボトルネックである。チタン酸/タングステン酸ナノシート交互積層体では、チタン酸からタングステン酸への電子移動過程がこの逆電子移動に相当する²⁹⁾。このダイナミクスを速度論的に計測することを目的として、タングステン酸ナノシートを発光性 Eu^{3+} をドーブした LaNb_2O_7 と交互積層し、蛍光減衰から半導体間光誘起電子移動の速度を厳密に決定した (Fig. 2 (a))³⁰⁾。 LaNb_2O_7 を光励起させて生じる伝導帯電子は、エネルギー差によってタングステン酸の伝導帯に移動する。ナノシートにチオール基とアルケニル基を固定する際に使用した分子の炭素鎖長を変化させることで、隣り合うナノシート間距離をオングストローム単位で系統的に変化させ、ナノシート間で起こる電子移動速度の変化を調べた。これによってナノシート間電子移動の機構を明らかにし、逆電子移動ダイナミクスを概算することとした。

ナノシートに固定したチオール基とアルケニル基の炭素鎖長を 6, 11, 19 と変化させると、交互積層構造の隣り合うナノシートを回折面とする XRD ピークは $2\theta=4.55^\circ, 4.34^\circ, 4.01^\circ$ と段階的に変化した (Fig. 2 (b))。その d 値は炭素鎖長に従って直線的に増大し、ナノシート間距離 (隣り合うナノシート間の中心間距離と定義) を精密に制御することに成功した (Fig. 2 (c))。TEM 像には交互積層構造を示す明確な縞模様が観測された (Fig. 2 (d))。 Eu^{3+} のミ

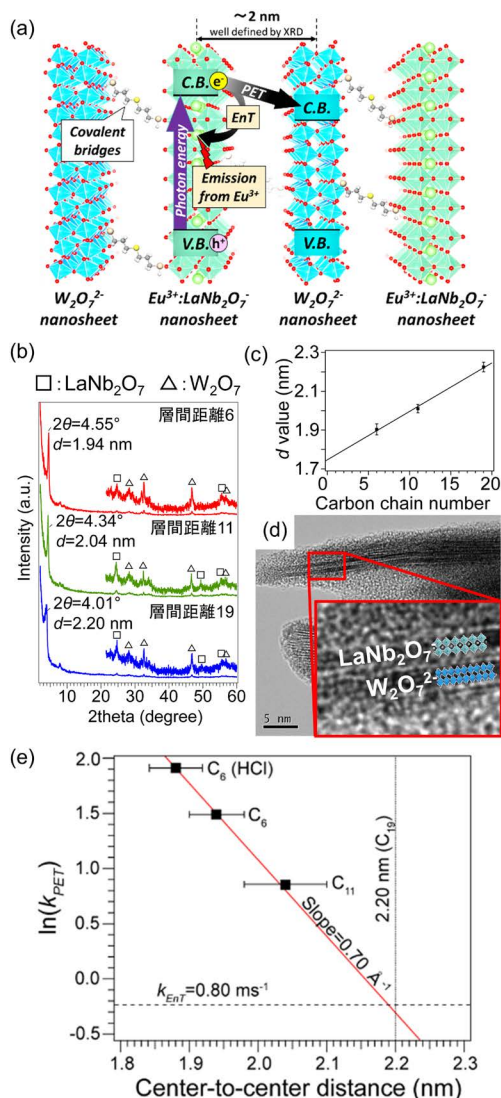


Fig. 2. (a) Photoinduced energy and electron transfer in alternately stacked $\text{Eu}^{3+}:\text{LaNb}_2\text{O}_7$ and $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ nanosheets. (b) XRD patterns of alternately stacked $\text{Eu}^{3+}:\text{LaNb}_2\text{O}_7$ and $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$. (c) Plots of d value as a function of the number of carbons between neighboring nanosheets. (d) TEM image of alternately stacked $\text{Eu}^{3+}:\text{LaNb}_2\text{O}_7$ and $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$. (e) Plots of rate constant against the stacking distance.

り秒発光減衰測定の結果から、ナノシート間での電子移動の速度を見積もった。Fig. 2(e)に、電子移動速度をナノシート間距離に対してプロットした。プロットは良い直線関係を示し、傾きが 0.70 \AA^{-1} であることから、この電子移動機構がスルースペース型

トンネリング機構であると結論した。また、ナノシート間距離が十分に大きい(2.2 nm)とき、電子移動反応は起こらなくなった。これは、 LaNb_2O_7 からタングステン酸への電子移動の速度が、ドーパされた Eu^{3+} へのエネルギー移動の速度よりも遅くなったため、ナノシート間電子移動が起こらなくなったためと考えられる。

以上の結果から、電子供与側のナノシートにドーピングした Eu^{3+} の発光減衰に基づき、ナノシート間で起こる動的な電子移動反応のメカニズムがスルースペース機構であると結論した。この結果を単純にチタン酸/タングステン酸ナノシートの系に持ち込んで議論することはできないが、十分なナノシート間距離を生み出すことで、逆電子移動過程を抑制することができる。望月ら³¹⁾は、本研究と同様の手法で合成したチタン酸/タングステン酸交互積層体において、ナノシート間電子移動によってタングステン酸伝導帯に蓄積された電子数(e_{ET}/g)をAg還元反応による滴定によって求め、次の関係式が成り立つことを示した。

$$\ln(e_{\text{ET}}/10^{19}) = -6.3d' + 9.0$$

ここで、 d' はナノシート間距離からナノシートの厚みを減算した層間距離を表す。今回合成したチタン酸/タングステン酸交互積層体のナノシート間距離は 1.46 nm であり、タングステン酸伝導帯への電子蓄積の速度は $2.7 \times 10^{17} \text{ electrons min}^{-1} \text{ g}_{\text{sample}}^{-1}$ である。この電子量は、 TiO_2 粒子/ WO_3 粒子物理混合品に紫外光を照射したときに蓄積される電子量(WO_3 の自己励起によって蓄積される電子量に相当)と同等であることから、チタン酸伝導帯からタングステン酸伝導帯への電子移動はほとんど起こらないと結論することができる。

第2章では、数Å程度の距離で配置したナノシート積層構造に対するナノ空間への金属錯体修飾によって、逆電子移動を抑制したベクトル電子移動系の創出について述べた。特に本系は、ランダムな配置を持つ従来のZ-Scheme型電子移動系と異なり、光誘起電子移動の速度論を素反応過程ごとに取り出した議論を実現した。しかしながら、逆電子移動を完全に抑制することはできず、これらは光触媒能を低下させる要因となる。水素生成の結果から見積もられる、衝突した $\lambda = 420 \sim 600 \text{ nm}$ の光子数当たり

の量子効率率は0.1%にも満たない。光触媒の複合構造を用いる限りは逆電子移動を完全に抑制することは難しく量子効率を低減してしまう。根本的な解決のためには単一の光触媒を利用した人工光合成システムが肝要であり、第3章に繋ぐ。

3. 層間アップコンバージョンによる光触媒の駆動

人工光合成系がZ-scheme電子移動系を利用する理由は、低い光子エネルギーを持つ長波長光(>500 nm)を有効利用するためである。しかし前述の通り、これらの光触媒の量子効率率はそれほど高くない。SrTiO₃に代表される高量子効率を示す光触媒は、長波長光では駆動せず大部分の太陽光を利用できないジレンマがある。そこで想起される「人工光合成システム」開発のもう一つの戦略は、太陽光中の可視光を紫外光に変換する材料を開発し、従来の水分解反応に高活性な光触媒をそのまま用いることである。

太陽光中の可視光を紫外光に変換するための手段として、特に近年、有機色素の三重項-三重項消滅(TTA)過程に基づくフォトン・アップコンバージョン(TTA-UC)が注目されている。TTA-UCでは、①長波長光吸収によって生成した三重項励起(T1)状態の増感剤2分子から、②エネルギー移動によ

ってT1状態の受容体2分子が生成し、③これらの分子のTTAによって生じる一重項励起(S1)状態の受容体分子から短波長発光が起こり、光触媒に利用することができる(Fig. 3(a))。しかし、T1状態の分子は酸素によって失活しやすく、水分解を目的とした人工光合成系への導入は困難である。本研究では、アルキルアンモニウムカチオンによって疎水化された層状化合物の層間に、増感剤としてルテニウムトリスジメチルピリジン(Ru(dmb)₃²⁺)、受容体としてジフェニルアントラセン(DPA)を導入し、水および酸素による消光を防いだTTA-UC発光粒子(UCP)の開発を目指した(Fig. 3(b))³²⁾。

3.1 天然モンモリロナイト層間でのフォトン・アップコンバージョンの実証

クニミネ工業(株)から購入した天然モンモリロナイトをジオクタデシルジメチルアンモニウム(DODMA)と反応させ、層間拡張・疎水化した。この試料をRu(dmb)₃²⁺のアセトニトリル溶液に24 h分散した。得られた試料をDPAのトルエン溶液に分散した。得られたUCPの励起発光スペクトルをFig. 3(c)に示す。432 nm発光測定時の励起スペクトルおよび375 nm励起光下の発光スペクトルは、DPAの自己励起発光に対応するスペクトルである。Ru(dmb)₃²⁺を励起する514 nm照射下での発光ス

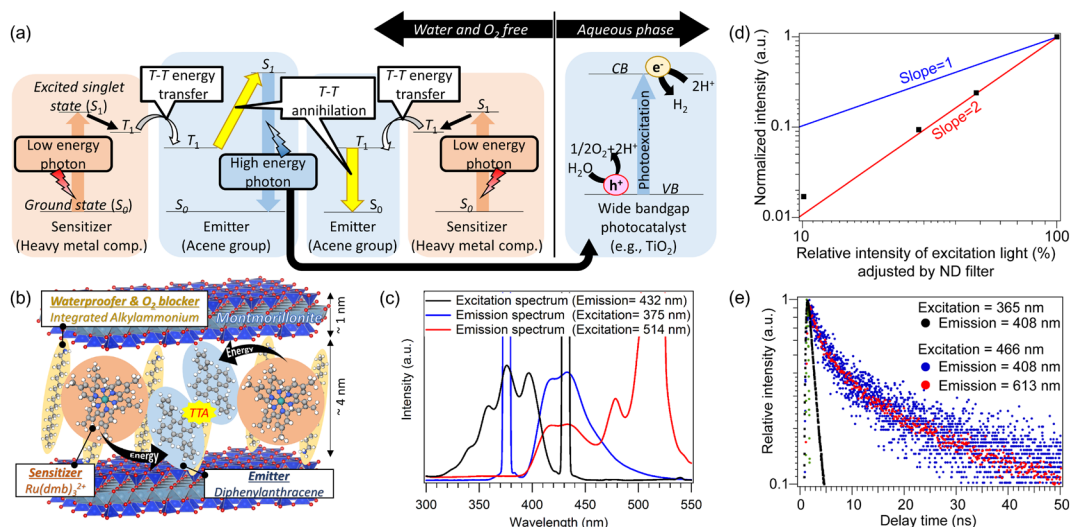


Fig. 3. (a) Wide band gap photocatalyst driven by the upconverted high energy photon. (b) Photon upconversion system consisting of Ru(dmb)₃²⁺ and DPA molecules introduced into the hydrophobized interlayer space of montmorillonite. (c) Excitation-emission spectra of UCP. (d) Relationship between the intensity of excitation light and the emission light, and (e) emission decay of the Ru(dmb)₃²⁺ and DPA intercalated Kunipia F by 466 nm pulse laser excitation.

ベクトルにおいて、375 nm励起光下で観測されたDPA由来の発光ピーク(419 nmと432 nm)と同様のスペクトルが観測された。この結果は、514 nm光が419~432 nm光に変換されたこと示す。励起光強度に対する発光強度依存性(Fig. 3(d))を測定したところ、432 nmにおける発光強度は514 nm励起光の強度に対して2次の関係を示した。つまり、2光子吸収による分子励起によって1光子が生成したことを示す。更に、466 nmパルスレーザー励起による408 nm発光減衰速度は、 $\text{Ru}(\text{dmb})_3^{2+}$ の $T_1 \rightarrow S_0$ 緩和由来の613 nm発光の減衰と良い一致を示した(Fig. 3(e))。すなわち、466 nm励起光照射下における408 nm発光過程は、 $\text{Ru}(\text{dmb})_3^{2+}$ の T_1 状態からのエネルギー移動によって引き起こされるものであることを示す。以上の結果から、光励起によって生じる $\text{Ru}(\text{dmb})_3^{2+}$ の T_1 状態からのエネルギー移動によってDPAの T_1 状態が生じ、2分子の T_1 状態のDPA間での三重項-三重項消滅過程を経て生じた S_1 状態のDPAが緩和する過程で432 nm光を発する、TTA-UCが起ったと結論できる。

3.2 粘土層間フォトン・アップコンバージョンによる水懸濁系の光触媒反応の駆動

得られたUCPを光触媒とともに水に分散し、TTA-UCによって生じる短波長光を利用して光触媒を駆動させる実証実験を行った。まず、UCPを Pt/WO_3 光触媒とともにローダミンB水溶液(1 mM)に分散し、Xeランプを照射してローダミンB光分解反応への実証実験を行った。ローダミンBの光分解実験では、ローダミンBの初期濃度(C_0)からの変化率(C/C_0)をUV-Vis吸収スペクトルによって決定し、Fig. 4(a)にプロットした。 Pt/WO_3 単体は $\lambda > 300$ nm光照射下で自己励起によってローダミンBを分解するが、 $\lambda > 440$ nm光照射下では分解速度が低下する。ここにUCPを添加すると、分解速度が向上した。すなわちUCPが照射光中の長波長光を短波長光(400~440 nm)に変換し、 Pt/WO_3 光触媒を駆動させたと考えられる。

続いて、TTA-UCが水分解反応による酸素生成系に対しても利用可能であること実証するために、還元犠牲剤 AgNO_3 存在中の $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光触媒による水の酸化反応と組み合わせた実験を行った³³⁾。この実証では、Fig. 3(a)に示すTTA-UCメカニズムのうち、増感剤分子として $\text{Pt}(\text{OEP})$ を用い、DPAと

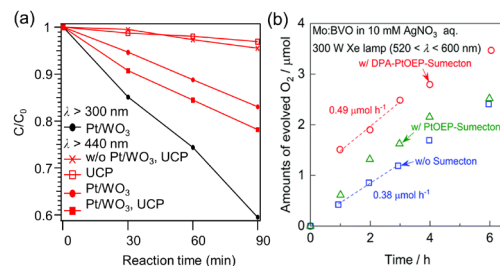


Fig. 4. (a) Concentration change of Rhodamine B in H_2O during photocatalytic decomposition. (b) The time courses of photocatalytic oxygen evolution using $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$.

もに粘土材料・合成サボナイト(Sumecton)層間に導入した。 PtOEP -DPAの組み合わせでは、TTA-UCによって550 nm域の赤色光を400 nm域の青色光に変換できる。得られたUCP(DPA- PtOEP -Sumecton)を $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光触媒とともに AgNO_3 水溶液に分散し、520~600 nm Xeランプ照射によって生じる酸素量をFig. 4(b)にプロットした。 $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光触媒による酸素生成はUCPの添加によって有意に向上した($0.38 \rightarrow 0.49 \mu\text{mol h}^{-1}$)。UCPが照射光中の600~520 nmに変換し、 $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光触媒を駆動させたと考えられる。

以上第3章では、粘土層間への発光性有機分子の集積によって、長波長光から短波長光への変換を可能にするフォトン・アップコンバージョン材料の開発について述べた。得られた材料を短波長光で駆動する光触媒とともに水に分散して長波長光を照射すると、フォトン・アップコンバージョンによって生じた短波長光によって光触媒を駆動させることができた。この成果の最も重要なポイントは、三重項励起状態をクエンチしてしまう水・酸素の存在下でもフォトン・アップコンバージョンが起り、その光を使った触媒反応が進行できることである。

一方、無機ナノ空間でのTTA-UCの量子効率の低さ(~0.01%)が課題となる。特に、分子間で起こる励起三重項エネルギー移動過程が本系の全体の量子効率を支配していると考えられる。特に、疎水性相互作用を利用したDPAの層間導入量には限界があり、飽和濃度のDPA溶液を用いて層間導入を行ったとしても、有機元素分析から見積もられる層間のDPAの平均分子間距離は3.0 nmであり、励起エネルギー移動が起こるための条件としては遠い。十分

な光吸収-発光が重要な要素となる発光体創出においては、ナノ空間に対する発光性有機分子の密な充填が重要である。続く第4章では、DPAのような無置換アリール分子を層間に密に充填させることのできる、新たな分子充填法の開発について述べる。

4. 細孔内脱アミン化法による層間への無置換アリール充填

嵩高い分子を、その分子と同等のサイズのナノ空間に大量に充填するためには、分子がナノ空間に入っていこうとするドライビングフォースが必要不可欠である。粘土材料やゼオライトのナノ空間は多くの場合、カチオン交換能を有しているため、静電相互作用をドライビングフォースとしたカチオン分子の充填が可能である。しかしながら、前項目のDPAのように、多くの興味深い発光特性を示す有機分子は中性・疎水性のアレーン誘導体であるため、ナノ空間への密な充填は難しい。

筆者は、アリールアンモニウムを粘土鉱物およびゼオライトのナノ空間にイオン交換法で導入すると、粘土・ゼオライトが有する触媒作用によってアンモニウム基の脱離が起こり、ナノ空間でアレーン分子が生成することを発見した (Fig. 5(a))³⁴⁾。この

方法は静電相互作用をドライビングフォースとしており、導入されたアリールアンモニウムのC-N結合をルイス酸点によって切断³⁵⁾することで、ナノ空間に対して非常に密にアレーン分子を充填することができる。

4.1 サポナイト層間でのアリールアンモニウムの触媒的脱アミノ化による安定アリールラジカル生成

まず、粘土材料サポナイト層間に対するアレーン分子充填についての結果を示す。2-アミノアントラセンを50 mLのエタノールに溶解したのち、50 mLの1 M塩酸を加えた。この時、黄色を呈していた2-アミノアントラセン溶液が透明に変化したことから、2-アントリルアンモニウムの生成を確認した。この溶液に、クニミネ工業(株)から購入した合成サポナイト (SA) を500 mg分散して8時間室温もしくは還流条件で攪拌した。得られたサンプル (2AA_SA_RT or 2AA_SA_Reflux) のCHN 元素分析によってサポナイトと2-アントリルアンモニウムの複合化を確認した (Fig. 5(b))。炭素成分はアントラセン環に由来するものであり、その量から導入されたアントラセン分子数を求めたところ0.184~0.290 mmol g_{sample}⁻¹となった。これは、SAのイオン

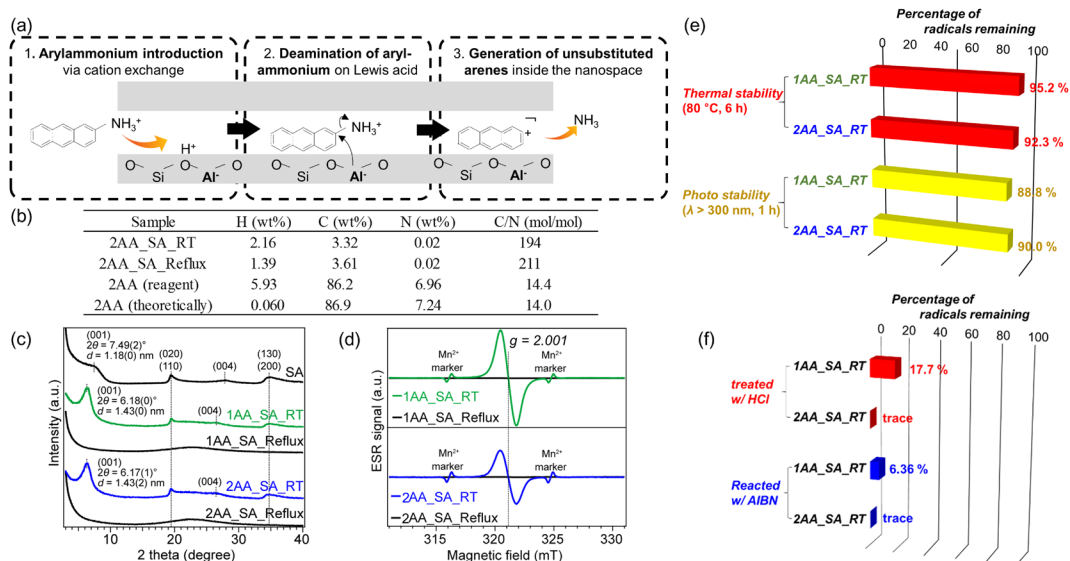


Fig. 5. (a) Introduction way of arene via *in-situ* deamination of aminoarene. (b) CHN Elemental Analysis of Saponite Reacted with 2-anthrylammoniums. (c) X-ray diffraction (XRD) patterns and (d) X-band electron spin resonance (ESR) spectra of the products. Number of remaining radical species after (e) thermal and photostability tests and (f) the reactions in liquid phase.

交換容量の33.2~47.9%に相当する。一方で、本来アミノ基由来として含まれるはずの窒素はほとんど検出されなかったことから、2AAは脱アミノ化によって無置換のアントラセン環としてSAと複合化したと考えられる。

Fig. 5(c)に示したX線回折パターンから、アントラセン環がSA層間に存在することを確認した。原料SAの層状構造に対応するX線回折ピーク $2\theta = 7.49^\circ$ は、室温での2-アントリルアンモニウムとの反応によって $2\theta = 6.18^\circ$ に低角シフトした。すなわち、層間空間が増大したことから、アントラセン環が層間に導入されたと考えられる。更に、層間に導入されたアントラセン環はラジカル状態であることが、電子スピン共鳴(ESR)スペクトルから明らかとなった(Fig. 5(d))。2AA_SA_RTは有機物ラジカルに帰属される $g = 2.001$ に強いピークを発現した。2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシド(TEMPO)を用いた相対定量法によって、2AA_SA_RT中に導入されたアントラセンの40%程度がラジカル化していることが確認できた。更に、1-アントリルアンモニウムを出発物質として複合化した1AA_SA_RTでは、導入されたアントラセンのほぼ100%がラジカル化していることが分かった。

一方、還流条件で複合化した1AA_SA_Refluxおよび2AA_SA_Refluxではラジカルの存在を示すESRシグナルは観測されなかった。X線回折測定によって、1AA_SA_Refluxおよび2AA_SA_Refluxは層状構造が崩壊しアモルファス化していることが分かった。すなわち、アントラセンが層間ナノ空間に充填されていることで、ラジカル状態が安定化されて保持されることが明らかとなった。このラジカルは空気中でも非常に安定であり、1年以上空気中・暗所で放置したとしてもほとんどラジカル量に変化しないことが分かった。

この粘土層間アントラセンラジカルの特徴は、熱・光安定性も極めて高い点にある。80℃環境および紫外光照射下でもほとんどラジカルが失活しなかった(Fig. 5(e))。一方で、酸処理による層状粘土材料へのダメージによって、ラジカルは容易に失活した。また、AIBN熱分解によって生じるフリーラジカル存在下でもラジカル量が大幅に減少した(Fig. 5(f))。これらの事実は、層状構造がアントラセンラジカルを保護している一方で、層状構造の崩

壊・剥離などの操作によって容易にラジカルを化学反応中に取り出せるという特長を示している。

以上の結果から、アントリルアンモニウムを出発物質としたナノ空間への無置換アントラセンの導入に成功し、粘土層間でこの無置換アントラセンはラジカル状態で保持されることが明らかとなった。その他のアリアルアンモニウムとして、ナフチルアンモニウム、ピレンアンモニウムを用いても同様に対応するアリアルラジカルが層間に充填されることも実証した。更に、他の置換基を有するナフチルアンモニウムに対しても同様に層間へのラジカル充填に成功した。すなわち、ナノ空間に充填したいアリアル分子のアンモニウム置換型分子さえ用意できれば、ナノ空間内での脱アミノ化を介してアリアル分子を密に充填することができる。

以降の節では、触媒の脱アミノ化を介してナノ空間に充填したアリアル分子を用いた、光機能性材料の開発について、筆者らの最近の取り組みについて紹介する。

4.2 層間アリアルラジカルを開始剤とする光機能性スチレンの創出

本節では、前節で得られた粘土層間で安定化された芳香族ラジカルを開始剤として、スチレンのラジカル重合を実証した³⁶⁾。この方法で得られるポリスチレンは、高分子鎖末端に「直接」アリアル基が結合した構造となる。近年、ドラックデリバリーや細胞イメージングなどに有用な、特有の末端基を有する機能性高分子材料が盛んに研究されている。例えばポリスチレン高分子末端へのアントラセン基配置は、原子移動ラジカル重合法(ATRP)³⁷⁾や可逆的付加開裂連鎖移動重合法(RAFT)³⁸⁾などの特殊な開始剤を用いた重合法によって達成されている。しかしながらこれらの重合法で得られるポリマーには、主鎖と末端基の間に開始剤由来のスペーサー部位が残ってしまい、「直接」末端基を結合することはできていない(Fig. 6(a))。また、これらの重合開始剤には不安定なものが多く、安全な保管に多くのコストを要する。

前節で得られたアントラセンラジカル含有サポナイトをラジカル開始剤としてスチレンを重合することで、アントラセンが末端に直接結合したポリスチレンを得た(Fig. 6(b))。紫外可視吸収光度計を検出器として用いたゲル浸透クロマトグラフィー法に

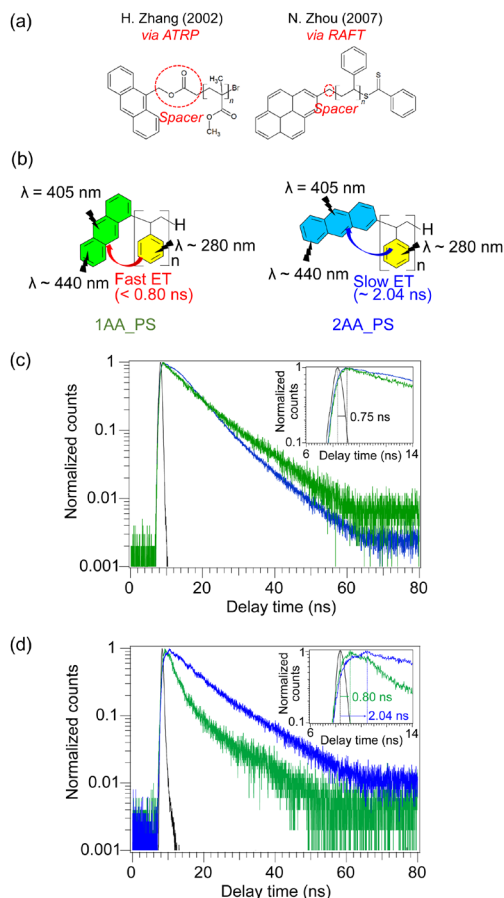


Fig. 6. (a) Aryl-terminated polymer reported in elsewhere. (b) Polystyrene with directly and regioselectively bonded aryl-terminal groups reported in this study. $\lambda = 440$ nm emission decay curves of 1AA_PS (green) and 2AA_PS (blue) excited with a sub-nanosecond (c) $\lambda = 405$ nm and (d) $\lambda = 280$ nm flash light.

より、末端にアントラセンが結合したポリスチレンの数平均分子量は100,000程度となり、粘土層間のアントラセンラジカルが重合開始剤として機能したことを確認した。興味深いことに、アントラセン環へのポリスチレン主鎖の置換位置は、アントラセンラジカル原料となるアントリルアンモニウムのアンモニウム基置換位置を反映していることが、Fig. 6(c), (d)に示す発光減衰測定の結果から示唆された。以下では、1-アントリルアンモニウムおよび2-アントリルアンモニウムを原料として得たポリスチレンをそれぞれ、1AA_PS, 2AA_PSと表記する。

Fig. 6(c)の発光減衰は、1AA_PSおよび2AA_PSに対して波長405 nmの光を照射してアントラセン環を励起させ、アントラセンからの自己発光を波長440 nmで記録したものである。この時の発光減衰は、1AA_PSおよび2AA_PSでほとんど変化がないことから、アントラセン環の自己励起-発光挙動に大きな違いがないことが分かる。一方Fig. 6(d)では、波長280 nmの光を照射してポリスチレン鎖を励起させ、エネルギー移動を介して生じるアントラセン環からの発光を波長440 nmで記録した。この時、1AA_PSと比較して2AA_PSでは発光減衰の速度が遅いことが明らかとなった。更に励起光照射直後の発光挙動を詳細に分析すると、1AA_PSの発光極大は励起光照射から0.80 nsで生じるのに対して、2AA_PSでは発光極大が2.04 nsに現れた。これらの事実から、2AA_PS中で起こるポリスチレン鎖の光励起によるアントラセン環へのエネルギー移動が、1AA_PS中の同様のエネルギー移動と比較して遅いということが結論できる。このエネルギー移動ダイナミクスの違いは、ポリスチレン主鎖に対するアントラセン結合位置の違いを反映したエネルギー移動距離の違いに起因するものと考えられる。このような僅かな発光挙動の違いは、ポリスチレン主鎖に対してアントラセン環が直接結合した高分子材料を実現したからこそ、観測できる現象であることを主張したい。現在、これらのポリマーのNMRによる詳細な構造解析とともに、スチレン重合メカニズムの解析を進めている。

上記の方法と同様にして、ポリスチレン鎖末端へのナフタレン環、ピレン環の導入にも成功した。粘土層間へのアリアルアンモニウムの導入によって生じるアリアルラジカルを重合開始剤として、ポリスチレン鎖末端に「位置選択的に」アリアル基を「直接結合」させることに初めて成功した例である。

4.3 ゼオライト細孔内への無置換アリアルによるドラスティックな発光特性制御

ゼオライトナノ空間に対しても、アントリルアンモニウムのイオン交換導入と、細孔内での触媒的脱アミノ化を介した無置換アントラセンの導入を試みた³⁹⁾。エタノールもしくは塩酸/エタノールを溶媒に用いて2AAをH-MORゼオライトの細孔内に導入したところ、細孔内での脱アミノ化によってアントラセンに転換されたことを元素分析などで確認し

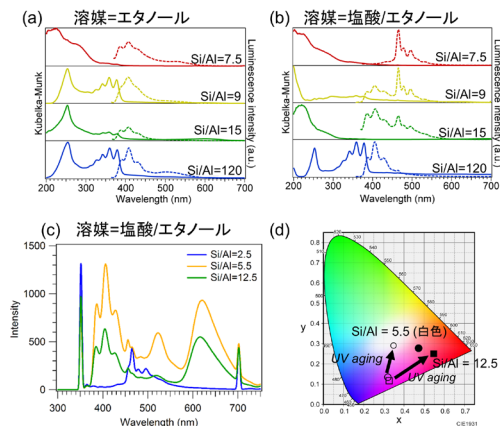


Fig. 7. (a), (b) Emission spectra (dotted line) and absorption spectra (solid line) of anthracene introduced in H-MOR. (c) Emission spectra of anthracene introduced in H-FAU and (d) corresponding CIE diagram.

た。H-MORゼオライトに導入されたアントラセンの発光スペクトル (Fig. 7(a) (b)) のうち、塩酸/エタノール溶媒条件、Si/Al=7.5において極めて高い色純度の青色発光 (半値全幅=8.57 nm@ λ =465 nm) を観測した。有機色素の発光色純度が無機材料と比較して低いことが有機EL材料開発の一つの課題となっており、多くの有機合成化学的な方法による色純度の向上が試みられている⁴⁰⁾。筆者の知る限り、今回の結果は有機発光体として最も高い色純度の青色発光である。

2AAをH-FAUゼオライトの細孔内に導入した場合も、脱アミン化によってアントラセンに転換された。H-FAU内のアントラセンは、紫外光(λ =370 nm)の照射によって発光挙動が変化した。十分な時間の紫外光照射後、発光スペクトルを測定した結果をFig. 7(c)に示す。Si/Al=5.5のFAUに導入したアントラセンは、400, 510, 620 nm近傍に、それぞれ発光ピークを示した。これらの発光波長はそれぞれ青・緑・赤に対応しており、この発光スペクトルは白色光に対応することが分かった (Fig. 7(d))。白色発光体も、低コストな有機EL材料創出に向けて重要なキーテーマである。おそらくアントラセン分子単一での白色発光を実証した例は他にない。現在、発光色変化のメカニズム究明を進めている。

5. おわりに

我々は、層状材料の層間ナノ空間、およびゼオライトの細孔ナノ空間への発光性分子充填を軸に、エネルギー問題および最先端光デバイス・センサーに資する光機能性材料を開発してきた。光エネルギー有効利用を目指して、光触媒ナノシート積層構造の精密設計やナノ空間への分子配置などによる光誘起電子移動・エネルギー移動の制御を実証した。近年の人工光合成システム開発の勢いは非常に強く、社会実装目前のところまで来ている。ナノ空間を使った光エネルギー変換を意義ある研究とするためには、質的な光化学過程の制御のみならず、量的なエネルギー転換の実現が求められるだろう。この観点から、十分な光吸収とエネルギー転換を起こすためにはナノ空間への密な分子充填を実現する必要がある。従来のナノ空間への分子導入方法は、イオン交換法以外に密な分子充填を実現する方法がなかった。筆者らは、中性発光材料群のナノ空間への充填を目指して、イオン交換導入したアリアルアンモニウムのナノ空間内での触媒の脱アミノ化による無置換アリアル生成による分子充填法を開発した。この分子充填法を使うことで、これまで困難だった高い分子の狭いナノ空間への導入も期待でき、新たなホスト-ゲスト化学による光機能性材料の開発が拓けるであろう。

謝辞

今回の解説記事に記載した研究を遂行するにあたり、東京大学・化学システム工学専攻、大久保達也教授、脇原徹教授には、私を日本学術振興会特別研究員SPDとして受け入れていただき、無機多孔体合成およびナノ空間化学に関する有益な助言をいただきました。また、東京工業大学・科学技術創成研究院、和田雄二特任教授・名誉教授および東京電機大学・応用化学科、望月大准教授には半導体ナノシート合成・設計と光化学分析に関して、博士論文研究を通して熱心にご指導いただきました。この場を借りて各先生方に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A. W. Ho-Baillie, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **28**, 3 (2020).

- 2) S. Ardo, D. F. Rivas, M. A. Modestino, V. S. Greiving, F. F. Abdi, E. A. Llado, V. Artero, K. Ayers, C. Battaglia, J.-P. Becker, D. Bederak, A. Berger, F. Buda, E. Chinello, B. Dam, V. D. Palma, T. Edvinsson, K. Fujii, H. Gardeniers, H. Geerlings, S. M. H. Hashemi, S. Haussener, F. Houle, J. Huskens, B. D. James, K. Konrad, A. Kudo, P. P. Kunturu, D. Lohse, B. Mei, E. L. Miller, G. F. Moore, J. Muller, K. L. Orchard, T. E. Rosser, F. H. Saadi, J.-W. Schütttauf, B. Seger, S. W. Sheehan, W. A. Smith, J. Spurgeon, M. H. Tang, R. van de Krol, P. C. K. Vesborg, P. Westerik, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 2768 (2018).
- 3) N. S. Lewis, *Science*, **351**, 353 (2016).
- 4) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 5) T. Higashi, H. Nishiyama, Y. Suzuki, Y. Sasaki, T. Hisatomi, M. Katayama, T. Minegishi, K. Seki, T. Yamada, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 2300 (2019).
- 6) W. H. Cheng, M. H. Richter, M. M. May, J. Ohlmann, D. Lackner, F. Dimroth, T. Hannappel, H. A. Atwater, H. J. Lewerenz, *ACS Energy Lett.*, **3**, 1795 (2018).
- 7) Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, I. D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, *Nature Mater.*, **15**, 611 (2016).
- 8) K. Takanabe, *ACS Catal.*, **7**, 8006 (2017).
- 9) T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature*, **581**, 411 (2020).
- 10) C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 060101 (2014).
- 11) S. Ohta, D. Glancy, W. C. Chan, *Science*, **351**, 841 (2016).
- 12) Y. Im, S. Y. Byun, J. H. Kim, D. R. Lee, C. S. Oh, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1603007 (2017).
- 13) G. D. Stucky, J. E. Mac Dougall, *Science*, **247**, 669 (1990).
- 14) G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **51**, 91 (2002).
- 15) Y. Wada, C. Nakaoka, A. Morikawa, *Chem. Lett.*, **17**, 25 (1988).
- 16) Y. Wada, Y. Yoshizawa, A. Morikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **4**, 319 (1990).
- 17) Y. Wada, T. Okubo, M. Ryo, T. Nakazawa, Y. Hasegawa, S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8583 (2000).
- 18) S. Hashimoto, S. Ikuta, T. Asahi, H. Masuhara, *Langmuir*, **14**, 4284 (1998).
- 19) F. Márquez, H. García, E. Palomares, L. Fernández, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6520 (2000).
- 20) H. Vezin, A. Moissette, C. Brémard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5587 (2003).
- 21) U. Vietze, O. Krauss, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, M. Abraham, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4628 (1998).
- 22) F. Marlow, M. D. McGehee, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **11**, 632 (1999).
- 23) S. Megelski, A. Lieb, M. Pauchard, A. Drechsler, S. Glaus, C. Debus, A. J. Meixner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 25 (2001).
- 24) R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C*, **11**, 179 (2010).
- 25) D. Mochizuki, K. Kumagai, M. M. Maitani, Y. Wada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5452 (2012).
- 26) F. Kishimoto, T. Ano, D. Mochizuki, T. Terauchi, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *RSC Adv.*, **6**, 73830 (2016).
- 27) F. Kishimoto, D. Mochizuki, K. Kumagai, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 872 (2014).
- 28) F. Kishimoto, D. Mochizuki, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 37150 (2018).
- 29) T. Ano, F. Kishimoto, D. Mochizuki, S. Tsubaki, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *Chem. Lett.*, **45**, 1111 (2016).
- 30) F. Kishimoto, D. Mochizuki, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 30029 (2019).
- 31) D. Mochizuki, K. Kumagai, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22968 (2014).
- 32) F. Kishimoto, T. Wakihara, T. Okubo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 7021 (2020).
- 33) Y. Kageshima, S. Tateyama, F. Kishimoto, K. Teshima, K. Domen, H. Nishikiori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 5673 (2021).
- 34) F. Kishimoto, K. Hisano, T. Wakihara, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **32**, 9008 (2020).
- 35) Z. X. Wang, B. Yang, *Org. Biomol. Chem.*, **18**, 1057 (2020).
- 36) F. Kishimoto, K. Hisano, T. Wakihara, T. Okubo, *Dalton Trans.*, **50**, 835 (2021).
- 37) H. Zhang, B. Klumperman, R. van der Linde, *Macromolecules*, **35**, 2261 (2002).
- 38) N. Zhou, L. Lu, J. Zhu, X. Yang, X. Wang, X. Zhu, Z. Zhang, *Polymer*, **48**, 1255 (2007).
- 39) 岸本史直, 久野恭平, 堤 治, 脇原 徹, 大久保達也, 第35回ゼオライト研究発表会, C25総 (2019).
- 40) Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai, T. Hatakeyama, *Nature Photonics*, **13**, 678 (2019).
-

Development of Photofunctional Materials Using Inorganic Nanospace

Fuminao Kishimoto

Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

The storage and active use of solar energy is a core issue for the construction of a carbon-neutral society. On the other hand, materials with unique optical functions will realize new devices and sensors that support Society 5.0. In other words, “manipulating light” is a hot topic in energy and materials chemistry. In this paper, we describe examples of the development of photofunctional materials that enable flexible conversion of light energy by filling precisely designed layered nanospaces with luminescent organic molecules. (1) Photocatalysis by nanosheet stacked vector electron transfer system: By introducing $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ between the layers of the alternating stacked structure of titanate acid and tungstic acid nanosheets created by thiol enrichment reaction, the tungstic acid is converted to tungstic acid via $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ by visible light irradiation to titanate via $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and photocatalytic hydrogen production. (2) Photocatalyst driven by interlayer upconversion: By filling organic molecules between clay layers, we developed a photon-upconversion material that can convert short wavelengths from green light to blue light in the presence of water and oxygen, which was previously difficult. Using this material, we succeeded in driving a photocatalyst that works only under short wavelength light by using long wavelength light, which is the main component in sunlight. (3) Design of photofunctional materials by filling nanospace with unsubstituted arenes using “catalytic deamination method”: We developed a method for filling nanospace with unsubstituted arenes by deamination reaction of ammonium arenes introduced into the clay interlayer and zeolite pores. The unsubstituted arene exists as a stable radical between the clay layers and functions as an initiator of styrene polymerization, and we succeeded in obtaining photo-functional polystyrene with aryl groups directly attached to the polymer ends. The luminescence color of the unsubstituted arenes in the zeolite pores changed due to the confinement effect of the zeolite, and the optimal luminescence color for OLED materials was obtained by designing the zeolite host.

Key words: host-guest, layered materials, photocatalyst, photon upconversion, radical polymerization, organic emitter

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

ゼオライトの負の熱膨張係数を活かした
樹脂複合材の開発

大西良治

ゼオライトは負の熱膨張係数 (CTE) を有しており、フィラーとして活用することで樹脂の熱膨張を抑えることができる。負熱膨張材には沢山の候補材料があるが、ゼオライトは比重が小さく、ありふれた元素からなることから、数ある負熱膨張材の中でも有望な材料であると考えられる。本稿ではゼオライトをフィラーとして用いてポリイミドと混練して作成した低膨張ポリイミドフィルムの特性について解説する。一般的なシリカと比較して、ゼオライトは少量の添加で複合材のCTEを大きく低減させた。またCHA型ゼオライトを始めとするいくつかのゼオライトは単純混合式から予測されるCTEを超えて、CTEを大きく低減させることを見出した。

キーワード：ゼオライトフィラー、負熱膨張、ポリイミド、樹脂複合材

1. はじめに

物体の温度上昇に対応して長さが変化する割合を熱膨張係数 (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) といい、単位は ppm (parts per million, $\times 10^{-6}$)/K で表す。CTEの異なる材料を組合せて使う場合、CTE差は熱応力を生じさせ、接合界面における剥離や破壊の主要な原因となる。特に近年、高い精度が要求される光学部品や精密機械部品においては部材である樹脂の熱膨張をいかに抑えるかが大きな課題になっている。主要な樹脂のCTEをTable 1に示す¹⁾。これら樹脂のCTEを、例えば接合する金属 (10~30 ppm/K 程度) やシリコン (約 4 ppm/K) 並みの値に、場合によってはゼロ膨張へと低減させることが求められている。

通常、樹脂のCTEの低減には充填剤 (フィラー) と呼ばれる無機材料粉末が添加される。最も使われるのはシリカであり、CTEはほぼゼロであるほか価格面にも優れる。一般的に複合材のCTEは式 (1) に

示した単純混合式であるROM (Rule of Mixture) 式で近似可能であり²⁾、各成分のCTEと体積分率の積の総和となる。ここで α は熱膨張係数、 v は体積分率 ($\Sigma v = 1$) である。

$$\alpha_{\text{複合材}} = \alpha_{\text{樹脂}} v_{\text{樹脂}} + \alpha_{\text{フィラー}} v_{\text{フィラー}} \quad (1)$$

場合によっては樹脂に対し、シリカを80 wt%以上の割合を添加させることでCTEを抑えている。しかし、これだけの大量のフィラーが添加された樹脂複合材は、樹脂本来の透明性や柔軟性といった特性を失い、脆化を招くことが問題になっている。

そこで近年、熱すると収縮する、負熱膨張性 (Negative Thermal Expansion) を有する材料をフィラーとして用いる研究が進んでいる³⁻⁶⁾。負熱膨張を持つ代表的な材料としては、インバー合金 (Fe-Ni 合金, Fe-36%-Ni)、コージェライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、 β -ユークリプタイト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、といった材料が知られている。また近年でも様々な研究機関において、タンゲステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8)⁷⁾のほか、 PbVO_3 ⁸⁾、 Ca_2RuO_4 ⁹⁾を始めとした-100 ppm/K以上にもなる巨大負熱膨張材が次々と報告されており、いくつかの材料が市販されている。これら材料を樹脂フィラーとして用いることで前述の式 (1) の $\alpha_{\text{フィラー}} <$

受理日：2021年6月1日

三菱ケミカル株式会社

〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000

E-mail: onishi.ryouji.ma@m-chemical.co.jp

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

0となり、フィラー添加量を下げることが期待される。またシリカでは達しえない、ゼロ膨張の樹脂複合材を達成可能な材料として注目されている。

しかし、負熱膨張材の中でも ZrW_2O_8 を始めとするCTEが負に大きい材料の多くは、比重が大きいことから、比重が小さい樹脂との混練時に沈殿を引き起こしやすい課題がある。また式(1)の通り、複合材のCTEは体積割合で作用することから、比重が大きい負熱膨張材は体積比を上げるために多くの重量の添加を要する。また総じて希少な元素を使っていることから材料価格も総じて高い。これらが原因となり、シリカの置き換えとしての普及には至っていない。

本稿ではゼオライト負熱膨張特性、およびゼオライトを負熱膨張フィラーとして活用した研究結果について概説する。ゼオライトを吸湿用の樹脂フィラーとして活用した例は多いが、ゼオライトの負熱膨張性をフィラーとして活用した研究は殆ど報告されていない。

2. ゼオライトの負熱膨張特性

多くのゼオライトは負熱膨張性を有することが報告されている。これまでにゼオライトの負熱膨張性は、触媒の分野でゼオライト-ハニカム担体のCTE差で剥離したり、膜の分野において支持体間で剥離・亀裂が生じたりと、概ねネガティブな影響を与えてきた特性である。この研究はこの負熱膨張性を有効活用することを試みている。

一般的な方法で合成したCHA型ゼオライトの各温度におけるXRDパターンをFig. 1(a)に示す。温度上昇に伴い各面のピークが高角度にシフトしており、格子定数が低減していることがわかる。なお前処理としてXRD装置内を乾燥空気で置換しつつ、水分を除去しており、この測定に水分の影響はない。こうして得られた各温度における格子定数を、常温における格子定数との比をプロットしたのがFig. 1(b)である。この傾きがCTEでありシリカの数値がほぼ0~1、 α -アルミナの数値が7~8 ppm/Kであるのに対し、CHA型ゼオライトはおよそ

Table 1. 主要な樹脂のCTE (代表参考値)¹⁾

ポリマー	ガラス転移点 T_g ℃	融点 T_m ℃	熱膨張係数 ppm/K
ポリスチレン	110	—	80
高密度ポリエチレン	-120	130	120
ポリカーボネート	150	—	65
エポキシ	120~140	—	40~70
ポリフッ化ビニリデン	-35	168	85
ポリテトラフルオロエチレン	-33	327	100
ポリイミド	>400	—	20~60

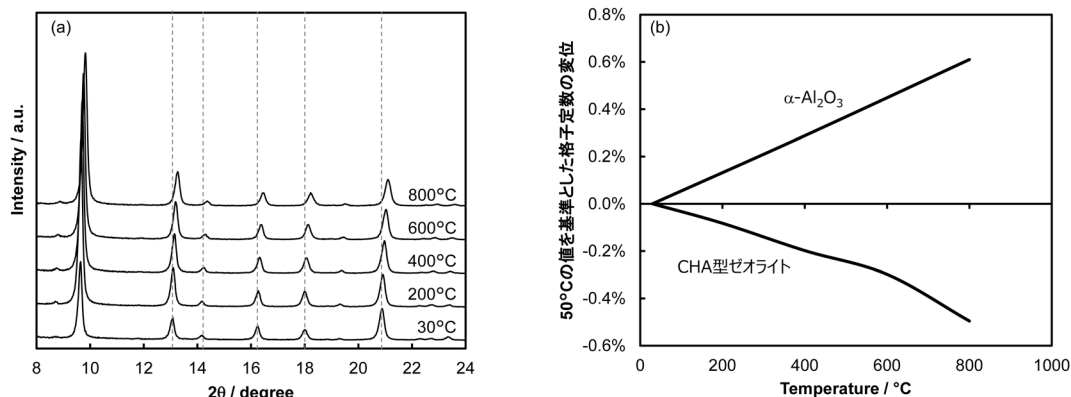


Fig. 1. (a) 各温度におけるCHA型ゼオライトのXRDパターン、(b) 各温度におけるCHA型ゼオライトおよび α -アルミナの格子定数(50℃の数値を基準として変位を割合で表記)

−9 ppm/Kほどの負熱膨張性を有する。

ほぼ同組成であるシリカが正膨張であるのに対し、ゼオライトが負熱膨張性を有するのは、Fig. 2に示す通り、ゼオライトにおいては正膨張を起こすSi-O結合の縦振動よりも、Si-O-Si骨格の横振動(Transverse vibration)が優位だからである⁵⁾。ゼオライトを構成する酸素四面体自体は歪まずに、四面体の連結角度が曲がるRigid Unit Modeと言われる格子振動モードが生じ、骨格全体として収縮を起こす。これは前章で紹介した β -ユークリプタイトや、コージュライト、 ZrW_2O_8 等と同じ機構である。この横振動による負熱膨張の特徴として、CTEが常温から800℃近い温度範囲で常にCTEが負であり、昇温降温間のヒステリシスも小さく、フィラーとして扱いやすいことが挙げられる。

一方、前章で紹介した PbVO_3 、 Ca_2RuO_4 といった

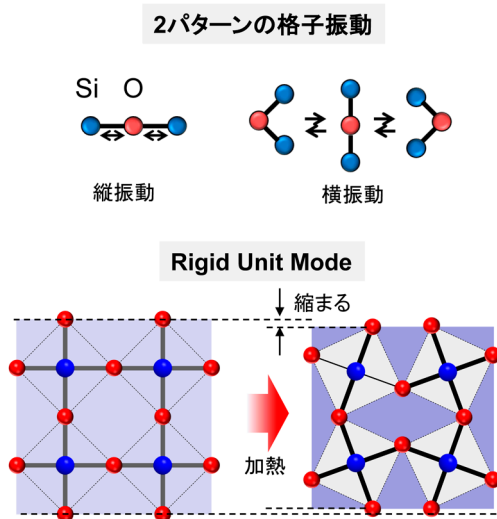


Fig. 2. ゼオライトの負熱膨張性の起源である2種の骨格振動とRigid Unit Mode

負熱膨張材は、前述の横振動由来ではなく、特定の温度域における構造転移によって負熱膨張を起こす^{8,9)}。構造転移の詳しい原理説明は報告に任せ割愛するが³⁻⁶⁾、このような負熱膨張材は数10℃という限られた温度範囲において−100 ppm/K近い巨大負熱膨張を示すことを特徴としており、常温付近でゼロ膨張にする場合などで大きな効果を発揮する。RHO型を始めとするいくつかのゼオライトも構造転移を起こし、大きく収縮することが知られており、このときのCTEは局所的な温度域において−500 ppm/K近い巨大負熱膨張を示す¹⁰⁾。しかし、ゼオライトにおける構造転移の原因は細孔内の水分蒸発によるものが多く、昇温・降温サイクルで大きなヒステリシスを示すものが多い。ヒステリシスを示す材料は寸法安定性の観点から問題が多く、フィラーとして扱うのは難しい。例えば $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 系においては元素比を制御してヒステリシスを抑える検討を行っている¹¹⁾。

樹脂フィラーとして重要な特性について、前章で紹介した負熱膨張材と比較し、Table 2に示す。前述した通り、ゼオライトは横振動型の負熱膨張材であり、常温から高温における広い温度範囲でCTEを低減させるのに長けている。また特筆すべき点として、ゼオライトの比重が他の負熱膨張材と比べて圧倒的に小さく、シリカと同等もしくはそれ以下であることが挙げられる。式(1)で示した通り、複合材のCTEは体積依存であるので、比重の小さいゼオライトは比較的少量添加で大きくCTEを下げられるメリットがある。また比重が小さいことで混練が容易になり沈殿しづらくなるという利点がある。この他、ゼオライトは着色していないことから様々な用途に使え、組成もほぼシリカであることからシリカと同じ表面処理等を用いることができるので代

Table 2. フィラー候補材料の特性比較

材料	熱膨張係数 /ppm K ⁻¹	負膨張を示す 温度範囲	負膨張原理	比重/g cm ⁻³	ICSD コード
ゼオライト	−1〜−10	R.T.〜800℃	横振動	〜2.0	
シリカ	0〜1			2.0	
β -ユークリプタイト	−1 ¹²⁾	R.T.〜800℃	横振動	〜2.5	
ZrW_2O_8	−8	R.T.〜800℃	横振動	5.1 ^{a)}	56565 ¹³⁾
$\text{Ca}_2\text{RuO}_{4-x}$ ⁹⁾	−115	−138〜72℃	構造転移	4.9 ^{a)}	153804 ¹⁴⁾
$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ¹¹⁾	−187	27〜57℃	構造転移	8.9 ^{a)}	245817 ¹⁵⁾

a) ICSD の Calc. density 値を引用

替が容易である。このようにゼオライトは負熱膨張フィラーとして魅力的な点を数多く有している。

なおゼオライトの各骨格のCTEについてはいくつか報告されているが、概ね負熱膨張であり、CTEは $-1 \sim -10$ ppm/Kの間にあり、組成・カチオン種により影響を受けることが示唆されている¹⁶⁻¹⁸⁾。本稿では、CTEがほぼ -9 ppm/KであるCHA型ゼオライトを用いてフィラーとして用いた例を概説する。

3. ゼオライト含有ポリイミドの特性

ポリイミドは、繰り返し単位にイミド結合を含む高分子であり、イミド結合が強い分子間力を持つためにすべての高分子中で最高レベルの高い熱的、機械的、化学的性質を持つ。電気絶縁性も優れていることから電子回路の絶縁材料として用いられ、近年ポリイミドフィルムはフレキシブルディスプレイの基板としても注目を集めている。ポリイミドのCTEの値は高いもので 50 ppm/Kと樹脂の中では低めであるが、ガラス代替として扱うために低CTE化のニーズが高まっている。

本稿においてポリイミドフィルムは、前駆体であるポリアミック酸をNMP等溶媒に分散させてワニスとし、スピンコートした後に 300°C 以上で熱処理を行って作製されている。ゼオライトを始めとしたフィラー含有ポリイミドフィルム作製には、NMP溶媒中にフィラーを分散させ、必要に応じてミリング処理を行った後にポリアミック酸を加え、同様の手順で得た。得られたフィルムは膜厚 $50\ \mu\text{m}$ 程度であった。こうして得られたポリイミドフィルムのCTEは熱機械分析(Thermomechanical Analysis, TMA)の引張モードで行った。

フィラーとしてCHA型ゼオライト、LTA型ゼオライト、シリカをそれぞれ用いてポリイミドフィルムを作製した。各フィラーの添加重量を横軸にし、TMAカーブの $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の傾きをこの材料のCTEとして縦軸にしてFig. 3に示す。なお縦軸はフィラーを含まないポリイミドフィルムそのもののCTEを 100% として、各複合材のCTEを相対値で示している。ほぼゼロ膨張のシリカや、わずかに負熱膨張であるLTA型ゼオライトに比べ、CHA型ゼオライトは同量の添加量において大きくCTE低下が見られた。シリカでは $25\ \text{wt}\%$ ほど添加が必要なCTEをCHA型ゼオライトは $10\ \text{wt}\%$ で達成してお

り、より少量のフィラー添加でより大きくCTEを低減させた。

またFig. 4に混合物のCTEとROM式による予測値とを併記して示す。シリカおよび、LTA型ゼオライトにおいてはほぼROM式と結果が一致したが、CHA型ゼオライトにおいては、負熱膨張性を加味してROM式から導いた数値よりも更にCTEが低いことがわかった。これはCHA型ゼオライトが、更に少量添加でCTEを低減可能であることを示している。

複合材のCTEはROM式の他に複数知られており²⁾、代表的なものとして式(2)で表されるTurnerの式がある¹⁹⁾。ここで α は熱膨張係数、 K は体積弾性率、 v は体積分率($\Sigma v = 1$)である。

$$\alpha_{\text{複合材}} = \frac{\alpha_{\text{樹脂}} K_{\text{樹脂}} v_{\text{樹脂}} + \alpha_{\text{フィラー}} K_{\text{樹脂}} v_{\text{フィラー}}}{K_{\text{樹脂}} v_{\text{樹脂}} + K_{\text{フィラー}} v_{\text{フィラー}}} \quad (2)$$

ROM式は各成分の独立膨張を仮定したモデルであり、界面に相互作用が全くない状態を仮定した式である。一方で、Turner式は各成分が同比率で膨張し、界面の完全密着を前提とした式であり、ROM式とは両極端の関係にある。CHA型ゼオライト／ポリイミド複合材(CHA/PI複合材)のCTEはこれらの2式の間にあるが、この結果はポリイミド樹脂とCHA型ゼオライト間に少なからず相互作用が起こっていることを示唆している²⁰⁾。

シリカやLTA型ゼオライトでは見られない相互作用がCHA型ゼオライトだけに見られた理由につ

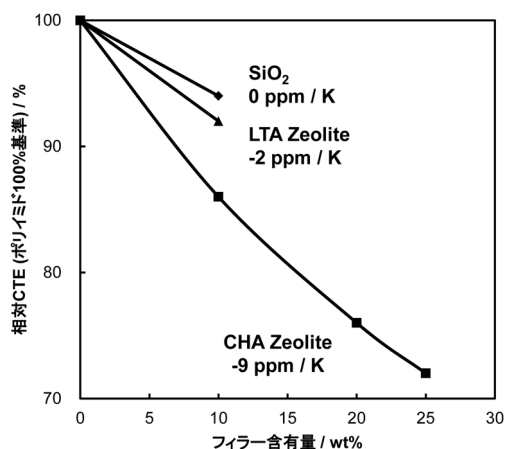


Fig. 3. 各種フィラーを添加したポリイミド複合材のCTE変位

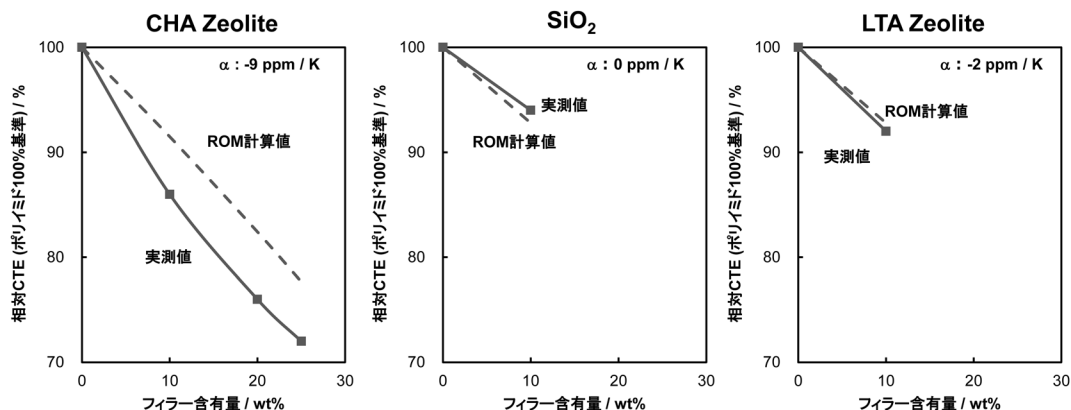


Fig. 4. 各種フィラーを添加時のポリイミド複合材のCTE変位とROM式から算出した予測CTEとの関係

いては、8員環はポリイミドを形成する環式化合物が入り込むほど大きくないことから、表面に露出した酸点なのか、表面のシラノール基等が関連していると考えられるが、今のところわかっていない。しかしながら式(2)をヒントにするのであれば、樹脂との界面で相互作用を作ることが複合材のCTE低減に向けて重要であると考えられる。

4. まとめ

樹脂の熱膨張低減ニーズが高まる中、本稿では負熱膨張材としてのゼオライト特性、およびフィラーとしてポリイミドと混練した複合材の研究について解説した。本稿を執筆した2021年の時点において、負熱膨張材自体が使われている製品は市場に殆ど出回っていない。その原因は負熱膨張材が、“安いシリカをたくさん混ぜればいい”という牙城を崩せていないことにある。ゼオライトはSi, Alというありふれた材料からなり、比重も軽いことからシリカやアルミナの代替が容易な負熱膨張材であり、性能面や価格面からもシリカの置き換えを期待できる材料である。更にゼオライトのナノ粒子化といった粒径・形態の制御や、樹脂との界面制御といった技術と組合せることで、フィラーとしての性能向上の余地は大きい。これからも、このゼオライトの新しい用途の可能性を追求していきたい。

参考文献

- 1) S. Ando, *Mater. Sci. Tech. Jpn.*, **49**, 194 (2012).

- 2) L. Holiday, J. Robinson, *J. Mater. Sci.*, **8**, 301 (1973).
- 3) J. S. O. Evans, T. A. Mary, A. W. Sleight, *Physica B: Condensed Matter*, **241–243**, 311 (1997).
- 4) M. B. Jakubinek, C. A. Whitman, M. A. White, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **99**, 165 (2010).
- 5) C. Lind, *Materials*, **5**, 1125 (2012).
- 6) J. Chen, L. Hu, J. Deng, X. Xing, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 3522 (2015).
- 7) D. Cao, F. Bridges, G. R. Kowach, A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B*, **68**, 014303 (2003).
- 8) H. Yamamoto, T. Imai, Y. Sakai, M. Azuma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 8170 (2018).
- 9) K. Takanaka, Y. Okamoto, T. Shinoda, N. Katayama, Y. Sakai, *Nat. Commun.*, **8**, 14102 (2017).
- 10) D. R. Corbin, L. Abrams, G. A. Jones, M. M. Eddy, W. T. A. Harrison, G. D. Stucky, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4821 (1990).
- 11) K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano, M. Azuma, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 061912 (2015).
- 12) F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 235 (1951).
- 13) J. D. Jorgensen, Z. Hu, S. Teslic, D. N. Argyriou, S. Short, J. S. O. Evans, A. W. Sleight, *Phys. Rev. B*, **59**, 215 (1999).
- 14) P. Steffens, O. Friedt, P. Alireza, W. G. Marshall, W. Schmidt, F. Nakamura, S. Nakatsuji, Y. Maeno, R. Lengsdorf, M. M. Abd-Elmeguid, M. Braden, *Phys. Rev. B*, **72**, 094104 (2005).
- 15) S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3733 (2002).
- 16) M. Attfield, *Chem. Commun.*, **1**, 601 (1998).
- 17) T. Carey, A. Corma, F. Rey, C. C. Tang, J. A. Hriljac, P. A. Anderson, *Chem. Commun.*, **48**, 5829 (2012).
- 18) L. Leardini, S. Quartieri, G. Vezzadini, R. Arletti, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **202**, 226 (2015).
- 19) P. S. Turner, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **37**, 239 (1946).
- 20) 三菱ケミカル株式会社, 特開2019-73704 (2019).

Polymer Composites Utilizing Negative Thermal Expansion of Zeolite

Ryohji Ohnishi

Mitsubishi Chemical Corporation, Science & Innovation Center

Zeolite have Negative Coefficient of Thermal Expansion (CTE) and can be used as filler to reduce the CTE of polymer. Although there are many candidates for negative thermal expansion materials, zeolite is considered to be one of the most promising negative expansion materials because of its low specific gravity and composition of common elements. This paper describes the properties of low expansion polyimide films prepared by blending zeolite as a filler with polyimide. Compared to common silica filler, zeolite filler significantly reduced the CTE of the composite with a small amount of addition. Certain zeolites, including CHA zeolite were found to reduce the CTE of compound higher than the calculated CTE obtained by Rule-of-Mixtures formulation.

Key words: zeolite filler, negative thermal expansion, polyimide, polymer compound

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

AIPO系ゼオライトの水熱転換による
新規多孔質物質の創製

小村賢一*・青木宣和*・田中健太郎*・今井慧人*・池田卓史**

ゼオライトを無機原料としたゼオライト合成「ゼオライト水熱転換法」に関する研究が注目されるようになった。著者らは、AIPO系ゼオライトである $\text{AIPO}_4\cdot 5$ (AFI)を環状第2級アミン存在下、水熱処理を行ったところ、有機規定剤を含有した新規多孔質結晶GAM-2を得た。さらに、空気雰囲気下の焼成により有機規定剤を除去したところ、骨格構造がさらに変化し、新規ゼオライトGAM-3を得た。結晶構造解析により、GAM-2はc軸に沿って16員環の直線的な細孔を持ち、そのうち二つのP原子はOH末端で、OSDAであるピロリジンと強い相互作用を持っていることが分かった。またGAM-3の骨格構造は、3次元細孔の12-8-6員環構造を持つゼオライトであることが分かった。さらにAFI型トポロジーのSAPO-5およびCoAPO-5ゼオライトに対しても、同様の水熱転換法を行ったところ、新規骨格構造を有するゼオライト類似物質GAM-4およびGAM-6を得た。水熱転換法において、ゼオライトのみを無機原料として使用して新規多孔質結晶の合成に成功した最初の研究例である。

キーワード：ゼオライト水熱転換法、新規ゼオライト、新規多孔質結晶、アルミノリン酸塩

1. はじめに

この解説では、我々の研究室でこれまでに得られたゼオライト水熱転換法の結果を踏まえ、第35回ゼオライト研究発表会で紹介した新規ゼオライト(二種類)と新規ゼオライト類似物質(二種類)について、解説とこれまでの知見に基づく我々の見解を述べる。疑問や意見が出るであろうが、問い合わせをしていただき、ゼオライト水熱転換の理解を高められたらと思っている。

ゼオライト合成における最近の動向、合成戦略については、窪田らによる本紙の解説^{1,2)}に端的かつ的確にまとめられているので、ぜひ参考にしてほしい。「ゼオライト水熱転換法」に関しては、最近M. E. Davis³⁾とA. Corma⁴⁾が国際誌にレビューとして取り上げていることから、本手法のポテンシャルや学術的な期待が大きいのと言っても問題ないだろう。我が

国では、佐野らが以前より精力的かつ包括的に本手法を研究しており⁵⁻⁷⁾、函館での特別講演⁸⁾で研究成果が紹介されたことは記憶に新しい。

最近では、代表的な水熱転換の例となりつつある、FAU型からCHA型への転換法^{9,10)}について、計算化学を利用しゼオライト骨格中の原子配列を理解しようとする試みが、村岡、大久保ら¹¹⁾によって行われていることから、本手法は新しい合成手法だけに留まらず、「ゼオライトのデザイン合成」を志向するまでに至ってきている。

ゼオライト水熱転換は、英語のinterzeolite conversionをとって「IZC」と略されるが、佐野の特別講演であったように、Davisらは、ゼオライトのみを原料としている場合を「trueIZC」とし、ゼオライト原料に非晶質無機物を添加した方法を「IZC」として区別することを提唱している³⁾。ゼオライト水熱転換法の研究が黎明期からネッサンス期に入ろうとしている現在、国際的に統一した記述法をIZAに提案し、決めていただきたいと思っている。

研究発表会で紹介したが、当研究室では身勝手ながら表記法を決めている。当研究室では「ゼオライトのみ」、つまりDavisの言うtrueIZCを研究対象としているため、trueを使って区別する必要がない。

受理日：2021年6月4日

*岐阜大学大学院自然科学研究科

〒501-1193 岐阜市柳戸1-1

E-mail: kkomura@gifu-u.ac.jp

**産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

そこで新しくリン酸アルミニウムの水熱転換法を「*izcAP*」、メタロアルミノリン酸塩の場合を「*izcMAP*」と表記している。さらに原料ゼオライトを「親ゼオライト (parent zeolite)」¹²⁾、水熱転換法により生成するゼオライトを「子ゼオライト (child zeolite)」と表記している。(ただし、子ゼオライトは *co-zeolite* と誤解されることを避けるため、チャイルドと呼称する。) また、簡易的な表記として「矢印」で結ぶ方法が、いくつか論文等で利用されていることから、それらも参考にしている。ベータゼオライトから ZSM-5 の転換法を例にすると、トポロジー表記の場合「**BEA*→*MFI*」、物質名の場合「*beta*→ZSM-5」としている。物質名表記の場合、矢印の前後に半角スペースを入れている。色々と試した結果、一番見栄えが良かったからである。ご意見などあろうと思うがお許しいただき、本誌では、それらに従って以降記述していく。

本題に入る前に、ここで紹介する GAM という名の由来を記す。GAM は、Gifu University Aluminophosphate Materials の頭文字から命名している。GAM-1¹³⁾ は、キラルなジアミンを用いて合成した AIPO 系結晶であり、焼成すると *CHA* 型の $\text{AlPO}_4\text{-34}$ となる物質である。詳細な結晶構造解析により、欠陥がほとんどなく局所原子配列がユニークであることを突き止め、論文投稿の際に新しく命名した。今回紹介する GAM シリーズも、著者らが興味を持っているリン酸アルミニウム系の結晶材料のため、一連の新規物質も GAM シリーズとして扱っている。

2. IZC 法と ADOR 法

ゼオライトを無機原料として利用する合成手法¹⁴⁾は、ひと昔前から見ることができる。特に窪田・杉らによって、*faujasite* (*FAU*) やゼオライト β (**BEA*) を原料とした、*CIT-5* (*ATS*), *SSZ-24* (*AFI*), *SSZ-31* (**STO*) など大細孔径ゼオライトについては、合成スキームや触媒反応の観点から注目される¹⁵⁻¹⁸⁾。さらに最近、窪田らが *faujasite* から新規トポロジーの *YNU-5* (*YFI*)¹⁹⁾ ゼオライトを合成したことは記憶に新しく、アルミノシリケート型の新規ゼオライトということで、触媒利用を含めた多様な応用へと期待されると同時に、ゼオライト水熱転換法による新規材料創製への期待が高まった研究報告である。

これから紹介する ADOR 法も含め、一連の報告

例はゼオライト原料とともに、非晶質原料を添加しており、親ゼオライトのみで水熱転換する例ではない。さらに、Morris や Čejka らが報告した ADOR 法²⁰⁻²²⁾ は、ゲルマノシリケートである IM-12 (*UTL*) の O-Ge 結合が加水分解により切断されやすいことを前提とする合成法であり、加水分解後の「ナノパーツ」と添加された原料が再び組み合わさることで、ゼオライトのデザイン合成ができることを報告している。論文の中で彼らは、親子ゼオライトの結晶構造の類似性を明確なロジックで示し、新規ゼオライト IPC-2 (*OKO*) と IPC-4 (*PCR*) の合成報告をしている^{12,20-22)}。

一見、IZC 法と ADOR 法は同じ合成法と捉えてしまいが、レゴブロックで例えると、前者は完成品 (親ゼオライト) を適当にバラバラにして、違うモノ (子ゼオライト) を作る。一方、後者は完成品の壊れそうな部分だけ取り外して、新しい作品へと組み替える。前者が局所的な「未知なパーツ」とすれば、後者は「既知であるフラグメント」として捉えると、後者の方から新規ゼオライトが合成できた点も、納得ができるだろう。

3. ゼオライトのみからの水熱転換

このような研究の背景の中、親ゼオライトだけを用いた水熱転換法は、佐野らによって、その特長や合成における利点などが次々紹介されている⁵⁻⁷⁾が、これまでゼオライトのみを無機原料とした IZC 法による新規ゼオライト合成の報告例はない。こうした理由から、ゼオライト水熱転換法でいわれる「親ゼオライトからの局所的ナノパーツの提供」という本質部分に対して、疑問を持っている研究者がいるのも事実であろう。

ゼオライトを原料とする場合、親ゼオライトとして *FAU* 型または **BEA* 型ゼオライトが一般的に用いられている。この理由は、ゼオライトの骨格密度 (FD) が関係しており、FD が「疎」のゼオライトは熱力学的に不安定²³⁾とされることから、子ゼオライトへの構造転換をスムーズに進行させようとする意図のためである。事実、種々の IZC 法に関する報告例を見ても、子ゼオライトの FD は親ゼオライトの FD より大きい。すなわち FD が「疎」から「密」になるのが、この合成法の一般的な特徴と考えられている (図1)。

我々も当初、親ゼオライトを決めるにあたり、佐

野らが報告しているSAPO-37 (FAU)を候補として挙げていた²⁴⁾。しかし、合成法や特性が十分知られている $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI)を親ゼオライトとした方が、その後の研究展開が見込めると思い検討を始めた。FAU型のFDは、 $\text{FD}_{\text{FAU}} = 12.7 (\text{T nm}^{-3})$ 、以降略)であり、AFI型($\text{FD}_{\text{AFI}} = 17.3$)のそれと比べると疎な骨格密度である。しかしながら、窪田らの先行報告¹⁸⁾では、AFI型トポロジーのSSZ-24が子ゼオライトとして合成されていることから、当初AFI型ゼオライトを親ゼオライトとして用いても、水熱転換しないだろうという懸念もあった。

研究の初めのころは、佐野らのアルミノシリケートの報告例に習い、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ とOSDAの混合物に、

鉱化剤としてNaOHaq.を加えていた。結果としては、高密度相のSOD型($\text{FD}_{\text{SOD}} = 17.2$)をメインとする混合物しか得られなかった。しかし、NaOHの添加量を減らしても、同じような混合物が得られることを報告会で聞き、もしかしたらAIPO系では、OSDAだけでも転換するのでは？どうせなら、塩基性の高いピロリジンで検討してみたら？と、担当していた学生さんに夏休みの宿題としてお願いをしたところ、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ やSOD型とは全く異なるXRDパターンを示す物質を得ることができた。それがGAM-2²⁵⁾である。

4. GAM-2

4.1 GAM-2の構造

GAM-2の骨格構造を図2に示す。結晶構造解析の結果、GAM-2は c 軸に沿ってダンベル型をした16員環の直線的な細孔を持っていることが分かった。この細孔を形成するT原子の二つのリン原子は、末端がOH基であり、OSDAであるピロリジンの窒素原子と水素結合と見られる強い相互作用をとっている。このため細孔を形成する16員環には2分子のピロリジンが細孔内を占有し、細孔を安定化している。似たようなダンベル型細孔構造を持つゼオライ

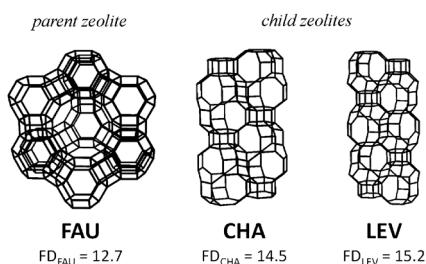


図1. 代表的な親ゼオライト (FAU) と子ゼオライト (CHA, LEV) の構造と骨格密度

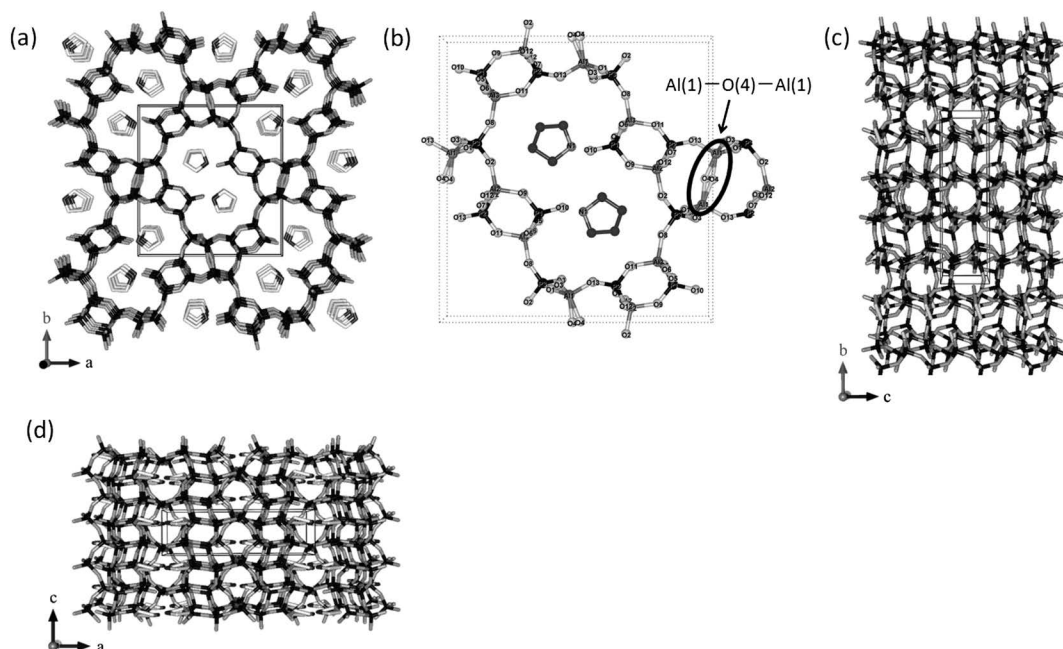


図2. GAM-2の構造 ((a) c 軸方向, (b) メインポアの拡大, (c) a 軸方向, (d) b 軸方向)

トとして、18員環のSSZ-61 (*-SSO)や10員環のlithosite (-LIT)があり、GAM-2のメイン細孔の16員環構造は、これらの中間と見ることができる。また特徴的な点として、GAM-2のアルミニウムとリンは4配位(すなわちT原子)であるが、アルミニウムのAl(1)サイトはAl-O-Al結合を有している点である。以降、焼成によるGAM-3への構造転換に、この部位の存在がポイントとなる。(後述)

4.2 *izcAP*の経時変化

親ゼオライトである $\text{AlPO}_4\text{-5}$ とピロリジン存在下での*izcAP*による経時変化のXRDチャートを図3に示す。親ゼオライトである $\text{AlPO}_4\text{-5}$ に由来する回折ピークは、12時間後には消失しており、1日後でも結晶由来の回折ピークを見ることができない。2日目からGAM-2に由来する回折ピークが現れ始め、7日目でも最もピーク強度が強い結晶が得られたが、合成時間を延ばした14日では、ピーク強度の低下と低角にブロードな回折ピークを確認した。さらにGAM-2のピーク以外に、よく見ると $\text{AlPO}_4\text{-21}$ (AWO)に由来する回折ピークを確認することができた。実際に色々とした結果、これまでのところ、ピロリジン存在下、非晶質原料(リン酸と各種Al源)による従来の水熱合成で、GAM-2の生成は観測されず、 $\text{AlPO}_4\text{-21}$ ²⁶⁾をメインとする結晶が得られるだけである。また、合成したGAM-2を種結晶として添加しても非晶質原料からの合成ができていな

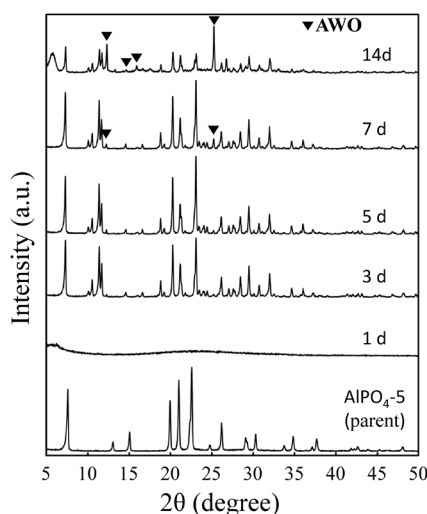


図3. *izcAP* ($\text{AlPO}_4\text{-5}$ → GAM-2)の経時変化(XRDチャート)

い。これらの結果から、我々は親ゼオライトである $\text{AlPO}_4\text{-5}$ から生成する「何かしらの局所的ナノパーツ」がGAM-2生成には必須であると考えた。

4.3 「密」から「疎」の変化

先にも記したが、水熱転換法は一般的に骨格密度が「疎」→「密」へ起こるものである。佐野らは、**LEV**→**ANA**の転換過程で、親である**LEV**型よりFDが疎である**CHA**型の生成を中間相として確認し、OSDAによる完全な速度論的支配によるゼオライト合成について言及している²⁷⁾。

驚くことに、GAM-2のFDは16.2であり、親ゼオライトの $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ($\text{FD}_{\text{AFI}}=17.3$)よりも骨格密度が「疎」であることが分かった。すなわち、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ → GAM-2への水熱転換(*izcAP*)は、OSDAによる速度論的支配で進行する極めて稀有な合成例であることが分かった²⁸⁾。

*izcAP*法では、親ゼオライトの分解と子ゼオライトの生成という両方の化学的な過程を、OSDAとして添加する有機アミンが担うことになる。我々のこれまでの結果を見る限り、OSDA分子が $\text{AlPO}_4\text{-5}$ を数個のT原子からなる非晶質状態にまで分解した後、多孔体形成のための鋳型として働くと考えerには無理がある。むしろOSDAにより $\text{AlPO}_4\text{-5}$ が分解した際に生成する「パーツ」とOSDAの相性が良く、もしくは、OSDAが相性良く分解している過程で、エネルギー的に安定なパーツとOSDAの複合体(例えば、リン酸の水酸基とOSDAのアミン部位との酸—塩基相互作用や水素結合)を形成し、それらが集合し核形成すると考えた方がリーズナブルだろう。こう考えれば、12員環の**AFI**型から16員環でFDが疎なGAM-2が生成した理由もおおよそ説明がつくだろう。

4.4 速度論的支配のmatchとmismatch

*izcAP*法($\text{AlPO}_4\text{-5}$ → GAM-2)が熱力学的支配をあまり受けずに、圧倒的なOSDAの速度論的支配を受けて進行するとなると、親ゼオライトの分解速度と子ゼオライトの生成速度、すなわち両方の速度「分解生成速度」を考慮しなければならない。この様な場合、反応条件(温度、濃度、OSDAの塩基性など)は勿論であるが、それぞれの過程に要する「時間」(タイミング)が大変大きな因子であると痛感する。

これまでの実験結果から言えることは、分解速度と生成速度のタイミングが合えば(マッチ:match),

*izcAP*は単一相の結晶を見事に与える。しかしながら、このタイミングが合わない(ミスマッチ: mismatch)、親ゼオライトの構造変化(分解)自体も起こらないし、複数の結晶や親ゼオライトとの混合物が生成する場合がある。事実、発表会等では成功例のみを紹介しているが、使用する有機アミンによっては親ゼオライトの骨格構造が数日、もしくは全く変化しない実験結果も数多くある。

このmatchおよびmismatchについて、ある一例を紹介する。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の水熱転換法で得られるGAM-2の収量は30%程度と低い。収量を増やすことを目的に、親ゼオライトとともに非晶質原料を少量添加して*izcAP*を行っても、得られるGAM-2の収量には大きな変化が見られない。この原因が、分解速度か生成速度なのかは、分かっていないが、たとえ単一相の結晶に転換したとしても、このようなmismatchと言える転換結果となることがある。

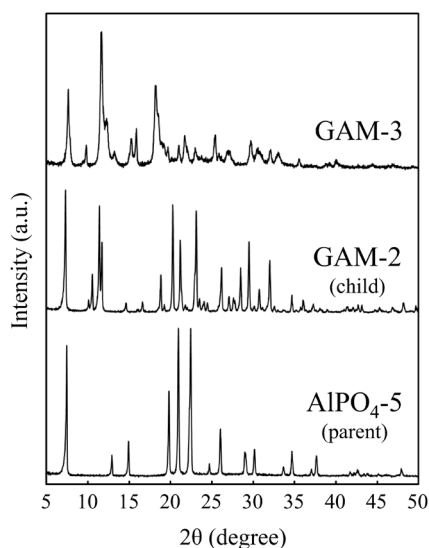


図4. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ゼオライトとGAM-2およびGAM-3のXRDチャート

これら*izcAP* ($\text{AlPO}_4\text{-5} \rightarrow \text{GAM-2}$) に関しての実験を通して、親ゼオライトの分解によって生成する何かしらの局所的なパーツがGAM-2の形成には必須で、OSDAであるピロリジンによる $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の分解速度とGAM-2の生成速度のmismatchが原因で収量が悪い。と、今のところ我々は考えている。現在、当研究室ではGAM-2の高収量合成を目的に、親子ゼオライトの骨格構造の類似性、特に親ゼオライトの骨格構造(CBUを含めた比較的広い範囲の構造)に着目することで、GAM-2合成のmismatchを解消できるのではないかと考え、研究に取り組んでいる。

5. 多孔質リン酸アルミニウム結晶の構造変化

既報の多孔質リン酸アルミニウム結晶では、焼成の際に構造変化を起こし、別の多孔質結晶を与えるという報告例がある。例として、 $\text{AlPO}_4\text{-21}$ (AWO) から $\text{AlPO}_4\text{-25}$ (ATV)²⁶⁾や、PST-5からPST-6 (PSI)²⁹⁾などが挙げられる。

GAM-2に含包するピロリジンの除去を目的に空気雰囲気下で焼成を行い、XRD測定をしたところGAM-2とは全く異なる回折ピークを持ったGAM-3を得た(図4)。また、親ゼオライトおよびGAM-2のFE-SEM像を図5に示す。SEM像から、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は典型的な六角柱のモルフォロジーだが、GAM-2は板状構造となっていた。これは、親ゼオライトの分解→子ゼオライトの生成($\text{AlPO}_4\text{-5} \rightarrow \text{GAM-2}$)と言う化学的過程が進行したことを示している。また、GAM-3のモルフォロジーは、焼成により多少のひび割れがあるが、ドラスティックなモルフォロジー変化は確認できない。

焼成によるGAM-2からGAM-3への構造変化も、既報にあるリン酸アルミニウムと同様であると捉えてしまうが、よく考えると珍しい科学的現象と言って良いだろう。ゼオライト合成は、速度論的に進行

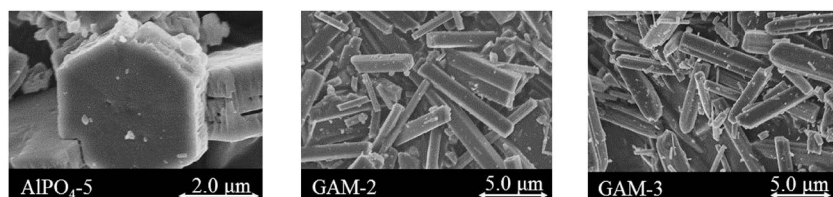


図5. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ゼオライトとGAM-2およびGAM-3のFE-SEM像

すると一般的に言われる。これはゼオライトが宝石のような安定相に存在する物質ではなく、準安定相 (metastable) に存在する鉱物とされているからである。既報の構造変化をみても、ゼオライト (OSDA を含む) から他のゼオライトへ「1回だけ」構造変化する。しかし、GAM-3の合成では、準安定相に存在するゼオライトの構造変化が「2回」起きている。言い換えると、準安定相中でゼオライトのような3次元的に複雑で巨大な分子が多段階の構造変化を起こしていることになる。これは新規ゼオライトの発見とともに、ゼオライト科学において大変珍しい現象と見なせる。

6. GAM-3

6.1 GAM-3の構造

結晶構造解析の結果、GAM-3は新規トポロジーを有するゼオライトであることが分かった。GAM-2が c 軸に沿って16員環の細孔構造であるのに対し、GAM-3は c 軸方向に12員環と8員環の直線的な細孔と、 a 軸および b 軸に沿ってそれぞれ6員環の細孔を持つ、3次元的 (12-8-6 pore system) なゼオライトである (図6)。

メインポアである12員環チャンネルは6員環 (a , b 軸) を介して隣接しており、この接続部分が c 軸の8員環を形成している。GAM-3の新しい構造的な特徴として、種々のゼオライト骨格でみられる chain

構造の一つである dzc (double zigzag chain)³⁰⁾ の一辺を共有し、二つの4員環がジグザグにシート状になった新しいユニット構造 (edge-shared dzc) である (図6)。この新しいユニットが、周期をずらすことなく四方から囲うようにGAM-3の12員環を形成しているため、細孔内は蛇腹状になっており、 $\text{AlPO}_4\text{-36}$ (ATS) のそれと似ている。この新しい edge-shared dzc 構造は、GAM-3の細孔構造全体の形成を担っている。このためGAM-3ゼオライトは、非常に対称性が高い構造のゼオライトとなっている。

6.2 GAM-3ゼオライトの問題

GAM-3の骨格密度 ($\text{FD}_{\text{GAM-3}} = 17.6$) は、空気雰囲気下での焼成 (550°C)、すなわち熱力学的支配のみで構造変化を起こすことから、GAM-2のFDより大きな値であることは当然な結果と言える。親ゼオライトである $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ($\text{FD}_{\text{AFI}} = 17.3$) と比べると、同じ12員環ゼオライトであることから、若干の差であっても理解できる。

当研究室では合成、構造を含めて第35回研究発表会の2年前から、これら新規ゼオライトについて検討していた。発表するにあたり、 $izcAP$ によるGAM-2合成の再現性を一年間、徹底的に検討して間違いなくGAM-2ができることを確認した。しかしながら、焼成後のGAM-3ゼオライトの吸着物性に問題があり、複数の先生方に相談しても解決に至らず未解決のまま時間が過ぎてしまった。親ゼオライ

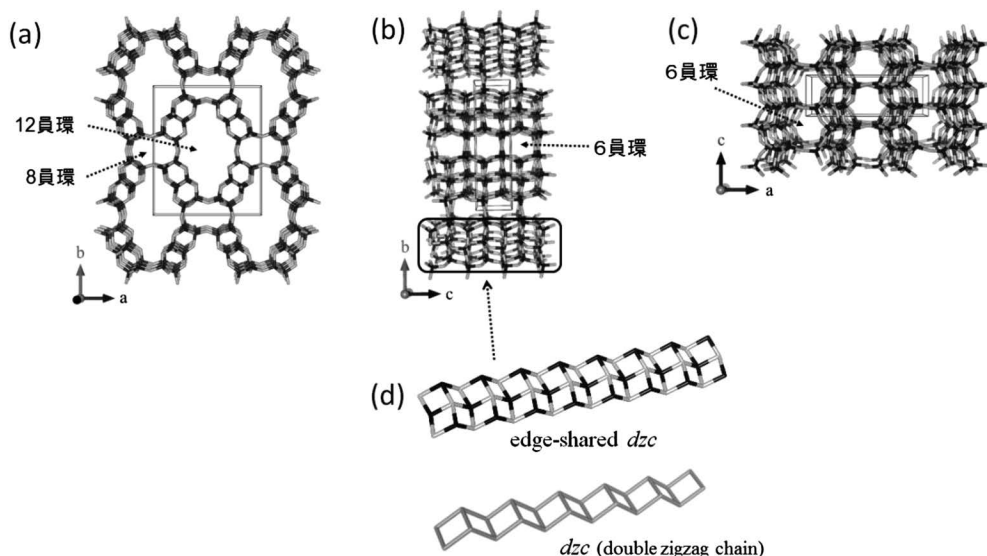


図6. GAM-3の構造と新しい構造ユニット ((a) c 軸方向, (b) a 軸方向, (c) b 軸方向, (d) 新しい構造ユニットと dzc)

トである $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は典型的なI型の窒素吸着等温線を示すが、GAM-3ゼオライトの等温線は、I型と言うよりIII型である²⁵⁾。BET法による比表面積は $8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ しかなく、ゼオライトが有する高表面積という特性とかけ離れている。一方、窒素とは対照的に水吸着では、GAM-3の重量に対して、およそ11 wt%の吸着量を示した。この水吸着が物理吸着と仮定して、比表面積を見積ると $178\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ となる。

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ とGAM-3は、お互いに12員環で直線的な細孔を持ち、骨格の化学組成($\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$)も同じである。なぜ不活性ガスによる吸着特性にGAM-3は不適なのか？論文投稿の際に、査読者からも同じ指摘を受けた。我々の見解は、GAM-2 → GAM-3への構造転換過程でのstacking faultが原因だと考えている。GAM-2およびGAM-3の16員環や12員環は c 軸方向に直線的である。SEM像と骨格構造を比べると図7のようになり、骨格の一部に欠陥があると分子がそれより奥に入ることはできない。このため一般的なゼオライトに見られるI型の吸着等温線が得られないと考えている。このような理由は、

GAM-3の結晶性が低いことから推測できる。他方、都合の良い理由として、GAM-3ゼオライトは極性分子のみに特異的な吸着をする材料である。と、言いたい、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ と化学組成が同じゼオライトが、化学選択的な分子吸着をする理由を考えるには無理がある。

7. GAM-2からGAM-3のトポクティックな構造変化

焼成条件下において、およそOSDAを含包する

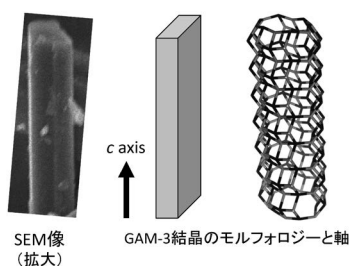


図7. GAM-3結晶の特徴

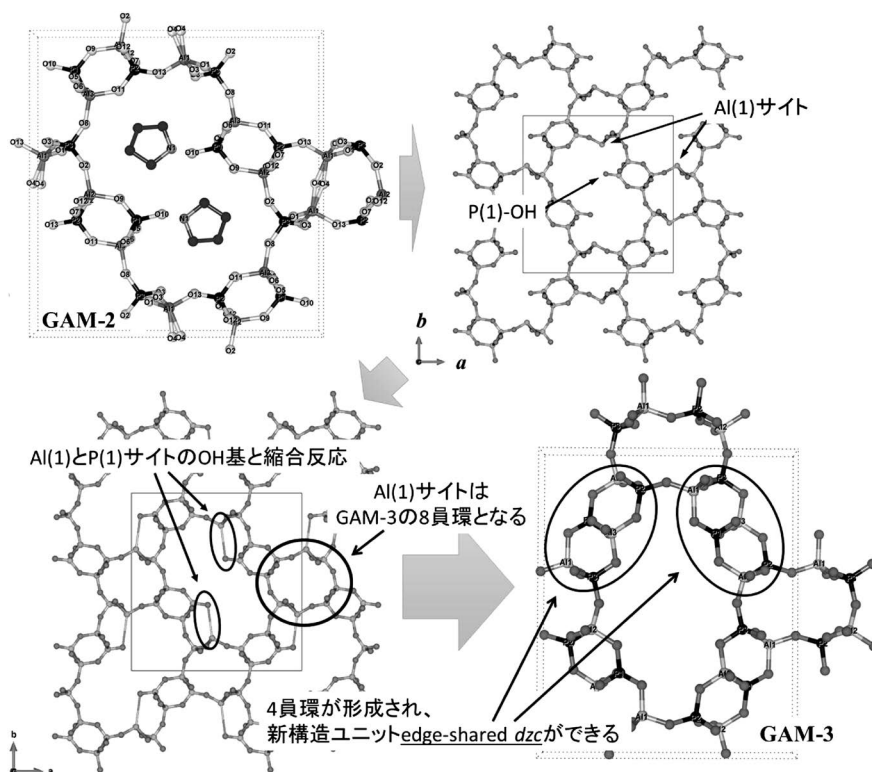


図8. GAM-2 → GAM-3のトポクティックな構造転換

ゼオライトは熱力学的に不安定である。焼成の際に構造が壊れる内容の論文などは良く見ることである。幸いにしてGAM-2は焼成によりGAM-3ゼオライトへと変化し、それらの空間群は、ともに $P2_12_12$ であった。この焼成過程で起こるトポクティックな構造変化のメカニズムは、論文でも記述しているが、実にロジカルに説明できる(図8)。

16員環で末端OH基を持つGAM-2が、構造転換する際に最も注目するサイトは、P(1)サイトのOH基とAl(1)サイトのAl-O-Al結合である。このAl(1)サイト間の酸素原子はO(4)サイトで、結合距離が少々長い部位となっている。熱力学的に不安定となったGAM-2のAl(1)-O(4)結合がいち早く切断され、近傍にあるP(1)サイトのOH基と脱水縮合反応を起こしながら、低エネルギーの骨格構造(骨格として対称性が高いことを意としている)へと変化すると、新しいchainユニット構造「edge-shared *dzc*」が四方に囲う形で12員環細孔のGAM-3ができる。実際、FT-IR測定により見られたO-H基によるピークは、GAM-3では観測されない。

8. *izc*MAP 法

AlPO₄-5 (AFI) ゼオライトによる水熱転換法 (*izc*AP) により、新規ゼオライトが生成するということは、骨格にケイ素 (SAPO-5)、亜鉛 (ZAPO-5)、コバルト (CoAPO-5) など種々のメタロアルミノリン酸塩を親ゼオライトとした場合 (*izc*MAP) でも、新規結晶が生成する可能性があると期待してしまう。

8.1 SAPO-5 の *izc*MAP

SAPO-5 ゼオライトで一般的なシリカの量 SiO₂/Al₂O₃ = 0.10 (以下、SAPO-5 (0.10) と表記) の親ゼオライトでは、ピロリジンによる水熱転換を行っても、1日後にソーダライト (SOD) が生成するだけであった。*izc*MAP の条件検討を兼ねるつもりで、SAPO-5 のケイ素の量を減らしたところ、ソーダライトとともに見慣れないXRD回折ピークが現れ、SAPO-5 (0.01) までシリカの量を減らすと、ソーダライトのピークは消え新しい回折ピーク (GAM-4) のみとなった(図9)。同じOSDA (ピロリジン) とトポロジー (AFI)、さらに、わずか1/100のケイ素が骨格に入っているだけで、GAM-2とは違う別の子ゼオライト (トポロジー) へと変化する。この結果は、親ゼオライトから生成される「ナノパーツ」の

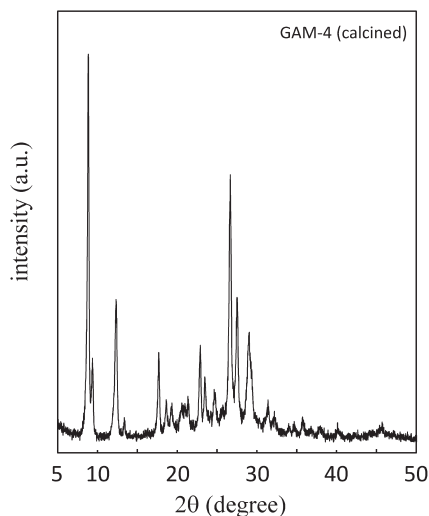


図9. GAM-4のXRD回折チャート

構造が、化学組成に対して鋭敏に影響を受けることを示していると考えて良い。

経時変化を観測してみると、親ゼオライトであるSAPO-5由来のXRDピークは、1日目でGAM-4のピークへと変化し、5日目から不純物相に対応する回折ピークが見られる。先のGAM-2と比べるとSAPO-5の分解速度が速く、それに合わせたGAM-4の生成である。と言いたいが、GAM-4の収量はGAM-2よりも悪い。すなわち、分解速度が速いだけで生成速度が遅いmismatchの転換と言って良いだろう。

8.2 GAM-4の構造

結晶構造解析の結果、GAM-4は三斜晶系で空間群 $P\bar{1}$ であり、*a*軸方向に10員環の一次元的な扁平 (oval shape) の細孔を持っている(図10)。GAM-3とは異なり、骨格には4配位の他に5配位と6配位のAl原子を持つ新規ゼオライト類似物質³¹⁾であることが分かった。*a*軸方向から見ると4員環構造を見ることができる。この4員環に着目して、*b*軸方向からの図を見ると、4員環がつながっているように見える。これは「*dzc*」(上記)で、半周期ズレながら並列に並んでおり、GAM-4の10員環の直線的な細孔内は蛇腹状になっている。

8.3 GAM-5ゼオライト

「AlPO₄-5 → GAM-2」, 「SAPO-5 → GAM-4」のゼオライト水熱転換の結果から、同一トポロジーの親ゼオライトであっても、化学組成の違いにより異なる子ゼオライト (類似物質) が生成することが分

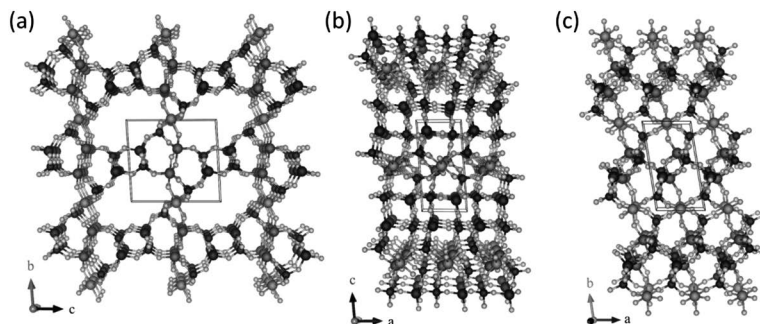


図10. GAM-4の構造 (a) a 軸方向, (b) b 軸方向, (c) c 軸方向)

かった。そこで、同じOSDAを使った $izcMAP$ をCoAPO-5 (AFI) に対して行い、親ゼオライトの化学組成の違いによる子ゼオライト構造への影響について検討を行った。CoAPO-5 (0.10) の場合、含有するコバルトの量を減らしても、ピロリジンではCoAPO-21しか得られなかった。既報²⁶⁾にあるように $AlPO_4-21$ は、焼成により $AlPO_4-25$ へ構造が変化する。CoAPO-5から生成したCoAPO-21 (AWO: GAM-5P) も、焼成によりCoAPO-25 (ATV: GAM-5) へと同じ構造変化が起こった (図11)。

既知のトポロジーであるAWO型が生成した訳だが、IZAのHPを見てみるとCoAPO組成のAWO型、すなわちCoAPO-21、さらには骨格構造が変化したCoAPO-25 (ATV) は記載されていないため、GAM-5PおよびGAM-5も立派な新規物質と我々は認識しており、GAMファミリーに入れている。

上記GAM-4もそうであったが、 $izcMAP$ 法では親ゼオライトの化学組成によって、敏感に子ゼオライトの構造が左右されることが分かった。次のGAM-6では、さらにOSDAの炭素数にも鋭敏に反応していることから、 $izcMAP$ 法の特徴の一つと結論付けても良さそうである。

8.4 GAM-6

これまでOSDAとして使用したピロリジン (ヘテロ5員環) に代わり、ヘテロ6員環であるピペリジンをOSDAとしてCoAPO-5 ($CoO/Al_2O_3=0.10$) ゼオライトに対し $izcMAP$ を行った。その結果、GAM-5P (AWO) とは全く違う層状化合物のようなXRD回折ピークを示す結晶、GAM-6を得た。焼成条件を種々検討した結果、 $350^\circ C$ 、24時間の焼成によりOSDAを除去したopen-frameworkなGAM-6を得ることができた。SEM像から六角柱状のCoAPO-5が

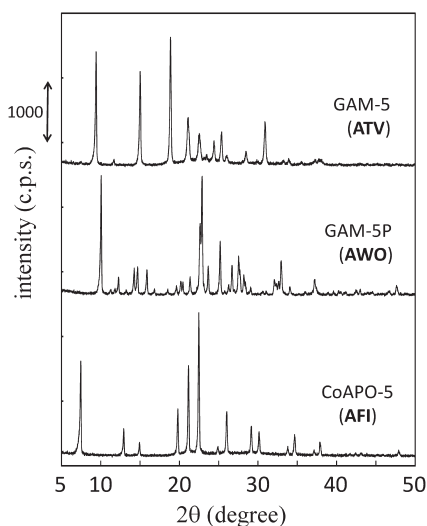


図11. CoAPO-5およびGAM-5P (AWO) とGAM-5 (ATV) のXRDチャート

消失し、GAM-6の六角板状のモルフォロジーを確認した (図12)。

8.5 GAM-6の構造

結晶構造解析の結果、GAM-6は10員環2次元細孔を有する多孔質結晶であり、 $[100]$ 、 $[010]$ と $[110]$ 方向に細孔チャンネルが存在している。GAM-6の空間群は、 $P6_322$ で六方晶系であることから c 軸を軸として 60° 回転するごとに、同じ10員環細孔が現れる。骨格を形成するAl原子は6配位と4配位のサイトがそれぞれ二つ (計四つ) あることから、GAM-4と同様に新規ゼオライト類似物質であることが分かった (図13)。

GAM-6のXRDパターンや六角板状のモルフォロジー、さらには骨格構造をみると、 c 軸に対して層状のアルミノリン酸塩、すなわち2Dゼオライト³²⁾

が積層した骨格構造がas-synthesisなGAM-6であると連想させるが、結晶構造解析および分光測定からは、これを結論付ける結果は得られていない。

8.6 GAM-6の特徴

GAM-6の窒素吸着測定から、マイクロ孔特有のI型の吸着等温線が得られ、多孔質材料特有の性質を示した。NH₃-TPD測定による固体酸の性質について、GAM-4は、SiO₂/Al₂O₃=0.01とシリカの量がとても少ないため、酸点から脱着したNH₃分子と断定するには無理のあるチャートを示したが、GAM-6は、CoO/Al₂O₃=0.10であることから、図14のようなNH₃-TPDチャートを得ることができた。得られたチャートは四つのピークに波形分離することができ、低温側の二つのピークを物理吸着由来、高温側の二つのピークを化学吸着(Bronsted酸点由来)と考えている。また、GAM-6のUV-vis.測定を行ったところ、250~450 nmに三価の四面体コバルト由来の

吸収帯が観測された³³⁾。

以上、結晶構造解析、NH₃-TPDおよびUV-vis.の結果から、GAM-6骨格中のコバルト原子は、二つ存在する4配位サイトに点在し、固体酸点を発現していると考えられる。

9. おわりに

当研究室で発表した新規ゼオライト(GAM-2およびGAM-3)と新規ゼオライト類似物質(GAM-4およびGAM-6)について、現時点で記述可能な部分をまとめてみた。誠に身勝手な表記の仕方と論理を展開したと思うが、ご容赦いただきたい。また、GAM-4以降については、論文として未発表のため、具体的な図や数値を避けて記述している所が多いと思うが、論文が発表されたら、ぜひ一読していただけると幸甚である。これを機に、種々の親ゼオライト達から新しいchildrenが誕生することに期待したいと思う。

「ゼオライト水熱転換法」の最大の利点は、原料の分子(骨格)構造が分かっていることである。たとえ既知のゼオライトへと転換したとしても、それらの研究結果を蓄積することで、近い将来、作りたい骨格構造を入力すればAIが合成レシピを出してくれる。そのような「ゼオライトのテーラーメイド合成」が可能な未来に向けて、一役を担っていきたい。

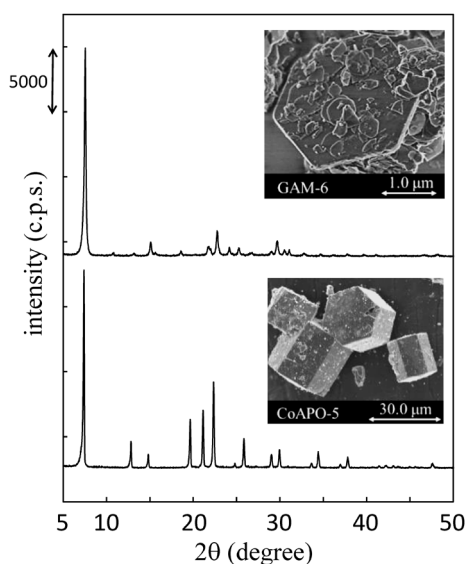


図12. CoAPO-5とGAM-6(焼成後)のXRDチャートおよびSEM像

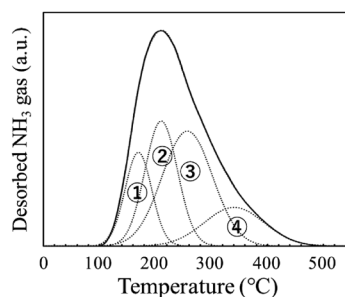


図14. GAM-6のNH₃-TPDチャート

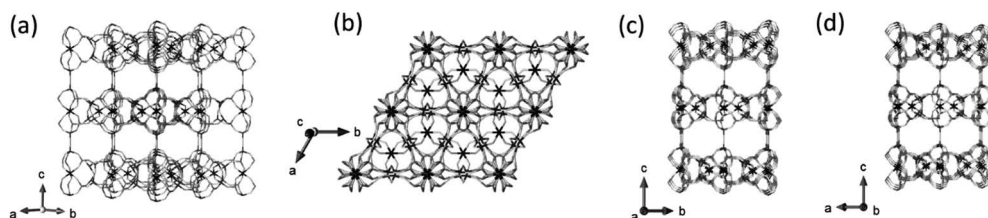


図13. GAM-6の構造((a) [110]方向, (b) c軸方向, (c) a軸方向, (d) b軸方向)

謝辞

GAM-3ゼオライトおよび多孔質結晶 (GAM-4) の水吸着測定を行っていただいた、北九州市立大の山本勝俊教授にお礼を申し上げます。また、新しいゼオライトや多孔質結晶たちと出会うため、日々研究室で活動をしてくれた当研究室の学生さん全てに感謝致します。

参考文献

- 1) 窪田好浩, 稲垣怜史, 中澤直人, ゼオライト, **36**, 115 (2019).
- 2) 窪田好浩, ゼオライト, **22**, 114 (2005).
- 3) M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.*, **118**, 5265 (2018).
- 4) C. Li, M. Moliner, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 15330 (2018).
- 5) 板倉正也, 近江靖則, 井出裕介, 定金正洋, 佐野庸治, ゼオライト, **27**, 74 (2010).
- 6) 佐野庸治, 触媒, **53**, 392 (2011).
- 7) 佐野庸治, 津野地直, 触媒, **60**, 240 (2018).
- 8) 佐野庸治, ゼオライト, **36**, 125 (2019).
- 9) M. Itakura, T. Inoue, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, T. Sano, *Chem. Lett.*, **37**, 908 (2008).
- 10) N. Martín, M. Moliner, A. Corma, *Chem. Commun.*, **51**, 9965 (2015).
- 11) K. Muraoka, Y. Sada, A. Shimojima, W. Chaikittisilp, T. Okubo, *Chem. Sci.*, **10**, 8533 (2019).
- 12) 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, J. Čejka, *Nat. Chem.*, **5**, 628 (2013).
- 13) K. Komura, Y. Horibe, H. Yajima, N. Hiyoshi, T. Ikeda, *Dalton Trans.*, **45**, 15193 (2016).
- 14) S. I. Zones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3709 (1991).
- 15) Y. Kubota, S. Tawada, K. Nakagawa, C. Naitoh, N. Sugimoto, Y. Fukushima, T. Hanaoka, Y. Imada, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **37**, 291 (2000).
- 16) R. K. Ahedi, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2922 (2001).
- 17) R. K. Ahedi, Y. Kubota, Pusparatu, Y. Sugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 883 (2003).
- 18) Y. Kubota, H. Maekawa, S. Miyata, T. Tatsumi, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101**, 115 (2007).
- 19) N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017).
- 20) P. S. Wheatley, P. C.-. Eliášová, H. Greer, W. Zhou, V. R. Seymour, D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, A. B. Pinar, L. B. McCusker, M. Opanasenko, J. Čejka, R. E. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 13210 (2014).
- 21) R. E. Morris, J. Čejka, *Nat. Chem.*, **7**, 381 (2015).
- 22) S. A. Morris, G. P. M. Bignami, Y. Tian, M. Navarro, D. S. Firth, J. Čejka, P. S. Wheatley, D. M. Dawson, W. A. Slawinski, D. S. Wragg, R. E. Morris, S. E. Ashbrook, *Nat. Chem.*, **9**, 1012 (2017).
- 23) K. G. Strohmaier, *Zeolites in Catalysis*, Eds. by J. Čejka, R. E. Morris, P. Nachtigall, The Royal Society of Chemistry, pp. 73–102 (2017).
- 24) Y. Umehara, M. Itakura, N. Yamanaka, M. Sadakane, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **179**, 224 (2013).
- 25) K. Komura, H. Aoki, K. Tanaka, T. Ikeda, *Chem. Commun.*, **56**, 14901 (2020).
- 26) L. Xiao, J. Li, X. Shen, J. Yu, W. Pang, R. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **84**, 21 (2005).
- 27) I. Goto, M. Itakura, S. Shibata, K. Honda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **158**, 117 (2012).
- 28) C. M. Z. Wilson, F. Gandara, A. Monge, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3461 (2010).
- 29) J. K. Lee, A. Turrina, L. Zhu, S. Seo, D. Zhang, P. A. Cox, P. A. Wright, S. Qiu, S. B. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 7480 (2014).
- 30) Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed., Elsevier, Amsterdam (2007).
- 31) C. Zheng, Y. Li, J. Yu, *Scientific Data*, **7**, 1 (2020).
- 32) W. J. Roth, J. Čejka, *Catal. Sci. Technol.*, **1**, 43 (2011).
- 33) L. M. Kustov, A. L. Kustov, V. B. Kazansky, *Mendeleev Commun.*, **28**, 354 (2018).

Synthesis of Novel Zeolites and Zeotypes by the Interzeolite Conversion Method of Aluminophosphate-type Molecular Sieves

Kenichi Komura*, Hisakazu Aoki*, Kentaro Tanaka*, Edo Imai* and Takuji Ikeda**

*Graduate School of Engineering, Gifu University

**National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

The interzeolite conversion method, zeolite as an inorganic raw material, has attracted much attention recently. We have demonstrated the interzeolite conversion of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zeolite (designated as *izcAP*) with **AFI** topology in the presence of cyclic-amine as an OSDA, yielding a crystal GAM-2 containing an OSDA. Further, the calcination of GAM-2 under airflow caused the structural changes to produce an open-framework zeolite GAM-3. Structural elucidations of the obtained crystals revealed that GAM-2 has a new topological framework structure having 16-rings straight channels along the *c*-axis with P atom bonded terminal -OH groups and that GAM-3 also has a new topological framework with a 3-dimensional 12-8-6 rings pore system. In addition, the interzeolite conversion of metalloaluminophosphates (named as *izcMAP*) such as SAPO-5 and CoAPO-5 zeolites produced the new microporous crystals 'zeotypes', designated as GAM-4 and GAM-6. These findings are the first successful research example that a new zeolite can be formed from a parent zeolite only.

Key words: interzeolite conversion, novel zeolites, novel microporous crystals, aluminophosphates

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《ゼオゼオ》

ケイ酸塩と私

黒田一幸

早稲田大学

1. はじめに

当欄はゼオライト学会会員諸氏の興味関心に沿うものであれば内容に強い縛りがなく、比較的自由に書かせていただけたとのことで、私の研究歴から遷移金属酸化物、窒化物、炭化物、有機シロキサン系などを省いて、ケイ酸塩に関連する内容を気軽に読んでいただけるよう記すことにした。私の経験に基づく内容が主で本欄に相応しくないかもしれないが、お許し願いたい。表題は、東京化学同人「科学のとびら」シリーズのNo. 1として出版されたG. アレキサンダー著「シリカと私」¹⁾のもじりである。因みにこの書の中でケイ酸の重合過程などがやさしく解説されており、大学院生時代に水ガラスを研究対象としていた私にとって非常に興味深く、その後も研究室の関連研究をする学生に入門書として本書を推奨していた。(本書は絶版だがCiNii(大学図書館の本を探索)によると全国123の大学や高専の図書館に所蔵されている。)、1979年に「The Chemistry of Silica」²⁾を著したRalph K. Iler博士とアレキサンダー博士とは共に当時のデュポン社(E. I. duPont de Nemours and Company)の所属で上司と部下にあたる。同書は当時のシリカに関する化学をまとめたもので、出版されて既に40年以上経過するが、不朽の学術書の一つと思う。(CiNiiによると本書は78の国内図書館に所蔵されている。) Iler博士は米国化学会のコロイド界面化学部門の第一線で活躍し続けたことも記しておきたい。企業研究者が学術の第一線を牽引した好例である。

2. 卒業研究をきっかけに

本格的な研究の原点は多くの場合卒業論文研究であろう。けれど卒業論文研究のテーマは研究に着手する卒研生にとって「研究とはこういうもの」の刷

り込みにも近く、テーマ設定側の立場の人間は、この点について常に心しなければならないと思う。学部3年生の後期に研究室選択の一助にと各研究室の研究テーマが回覧された。テーマリストの中に無機有機複合系と書かれていた加藤忠蔵先生の研究室を志望した。いただいた卒業研究テーマは、無機有機交互共重合体の合成というものであった。当時研究室では粘土有機層間化合物の研究が展開されており、いただいた課題は二次元層状ケイ酸塩からモノマー・オリゴマーレベルのケイ酸種へと変更し有機との分子レベル複合化に挑戦するものであった。無機有機交互共重合体というと突飛に見えるが、核酸はリン酸と糖の無機有機交互共重合体と表現することもできる。卒業研究では有機部分の選択に制限はないが、無機部分の出発物質としては水ガラスを使うように、とのご指示だった。先生からはヘルマン・マイヤー著; 奥田進訳「水ガラス: 性質・製造と応用」(コロナ社)を貸していただいた。水ガラスはケイ酸ナトリウムの濃厚水溶液である。その本には水ガラスの当時の情報が幅広く記述されていたと記憶するが、私が知りたいケイ酸陰イオンの構造についての情報はなかった。研究室では全くの新規テーマということで、研究室に知識や経験の蓄積がなく、足繁く図書室に通った。Chemical Abstractsの5年間のCollective Indexを調べ、関連しそうなキーワードから個々のアブストラクトにいき、そして必要に応じて原著論文を読むという繰り返しであり、研究初心者には相当に負荷のかかる毎日だった。

文献を調べているだけでは何も進まないで、合成実験を進めたいわけだが何ら指針が立つわけでもない。前述のように当時はケイ酸ナトリウムの水溶液にどのようなケイ酸種が存在するかの知見を全く得ることができなかった。ケイ酸ナトリウム水溶液

であるから水和したナトリウムイオンと、ケイ酸陰イオンが存在するはずである。ケイ酸陰イオンがどのような構造か分からないもののアニオンであるのは間違いない。そこで有機ジアミン塩酸塩は水溶性なので、有機ジアンモニウムイオンとクーロン力で連結させようとしたことがある。しかし、当然のことだが構造制御性のない白色固体と塩化ナトリウムが生成する実験などを繰り返し、卒業研究が終わった。今になって振り返るとその固体を焼成すれば構造規則性は難しくても単純なシリカゲルとは異なる多孔質シリカができたかもしれないので、私の見方がもし柔軟であったならばと思わざるを得ない。当時研究室では多孔質ガラスの研究をしている院生もいたので、一見別の方向を向いた研究であっても俯瞰してみることの大切さを痛感する。

修士課程に進んでも視界が開ける見込みはなかったものの、自分の文献調査能力が少しは向上し、無機高分子関連の洋書などを読む余裕もでき、前述のIler博士が発表した t -BuOHへのケイ酸の抽出とその共沸蒸留によりケイ酸をプトキシ基で修飾した樹脂状物質³⁾を得ることができた。この結果は追試以上のものではないものの、ケイ酸からの樹脂合成を自身で経験したことは、少し自信をもつ契機になった。テーマの性質上、当時は無機系、鉱物系のみならず高分子系の情報もウォッチする必要があったので、図書館で高分子学会機関誌「高分子」もチェックしていた。会告の中に東海地区の講演会でケイ酸塩のトリメチルシリル(TMS)化という発表があるのを見つけた。これは是非勉強したいと思い、主催者に講演要旨集を送っていただけないかとお願いしたところ、大変ご親切にも送って下さった。講演者湖浜重実博士(大阪市立工研)の講演要旨を勉強し、この研究の源流がC. W. Lentz博士(Dow Corning)の単著論文⁴⁾にあることを知った。この論文は私の研究人生にとって当時の最重要論文となり、その後論文を書くたびに引用した。この論文は1964年(私が中学生の頃)に発表されていたにもかかわらず、その存在を全く知ることなく研究をしていた訳で、自分の勉強・調査不足も痛感した。

Lentz論文の最もインパクトがある点は、ケイ酸塩構造をTMS化誘導体にすることで有機溶媒可溶にできることである。低分子量体に関しては、ガスクロマトグラフィー(GC)によって分離、定量がで

きる。ケイ酸塩の酸処理で生成するSiOH基をTMS化することによって揮発性となり、単量体($\text{SiO}_4(\text{SiMe}_3)_4$)、二量体($\text{Si}_2\text{O}_7(\text{SiMe}_3)_6$)、三量体、環状四量体等がGC分離して定量できる。高分子量体もゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)などで評価できる。このようにTMS化によってケイ酸塩骨格を保持しながらも有機溶媒に可溶なオリゴマーやポリマーができることを知ったことは研究を進める上で大いに役立った。当時有機系の研究室に配属された同期に薄層クロマト(TLC)やGCの使い方を教えてもらったのが非常に有り難かった。この段階では全くオリジナルな成果に至っていないのは勿論である。色々調べを進めていく過程で、二重四員環(d4r)のケイ酸陰イオンもTMS化されていることを知った。D. Hoebbel博士らによる1970年の論文⁵⁾だが、ゼオライトのsecondary building unitの一つでもあり、非常に興味を惹かれた。この論文ではTMS化誘導体が構造決定にも使われていた。これも追試して再現性を確認したが、これも何らオリジナルな研究にはなっていなかった。

ほとんど研究成果がないにもかかわらず博士課程進学を決意した私を見かねて、加藤先生は別のテーマも提案して下さいののだが、既に私の頭はケイ酸塩有機誘導体を考えることで一杯になっており、見込みは全くなかったものの、このまま続けさせてほしいと申し出て認めていただいた。TMS化という武器を得て、酸分解可能なケイ酸塩を調べ、使えそうなケイ酸塩鉱物数種を鉱物標本屋で購入するなどして、実験を進めることにした。2:1型層状ケイ酸塩の黒雲母(Biotite)や金雲母(Phlogopite)は酸で分解でき、溶解したケイ酸種をTMS化し、これを種々のクロマトグラフィーで分離した結果や、不溶性ながらハロイサイト(Halloysite)からのシート状TMS化体合成を米国Clay Minerals SocietyのClays & Clay Minerals誌に報告した⁶⁻⁸⁾。

TMS化論文の中でピロケイ酸塩Hemimorphite(異極鉱, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)のTMS化についての論文が既に1970年に発表されていた⁹⁾。化学式から明らかなようにケイ酸二量体のTMS化体が生成するが、二量体に該当するGCピークが数本に分裂しているので、完全TMS化体($\text{Si}_2\text{O}_7(\text{SiMe}_3)_6$)に加えて未反応シラノール基が1,2個残る不完全TMS化体($\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_x(\text{SiMe}_3)_{6-x}$)が存在すると記されていた。

2個のシラノール基をもつ不完全TMS化体があるのだから、これを無機有機交互重合体形成の二官能性無機単位として使えると考えた。二官能性有機モノマーと反応させれば無機有機交互重合体ができると考えるのは自然であろう。旧式のGC装置を使い試料を分取し、多重線の中から目指すピークの留出物を分取した。ところが奇妙なことに、当時使えるようになっていた溶液の ^1H NMR (100 MHz) やIRを用いて分取物を測定すると、シラノール基に起因するピークが観測されなかった。この結果は当初の目論見とは合わず困惑した。しかし ^1H NMRスペクトルをもう一度よく見ると非常に微弱なシグナルながらメチン基のプロトンの7重線があることに気がついた。これを見逃さなかったのが幸運で、改めてIRスペクトルを見ると、最初は見逃していたCH基の存在が確認できた。これらの結果から上記論文に記載の多重線の理由は不完全シリル化物によるのではなく、反応剤中の相溶化剤イソプロピルアルコール (Lentz 論文でも用いられていた) によってシラノール基の一部がエステル化していることを明らかにできた^{10,11)}。上記Lentz論文にも不完全シリル化物の記載があり、以後検証されることなくその解釈が通用していたということになる。当時の分析レベルでは難しいことであったかもしれないが、誰も気がつかなかったことに自分が気づいた時の高揚感は研究者ならではのものと会員諸氏も同感いただけるものと思う。

この研究が進むと、イソプロピルアルコールの代わりにエチレングリコールを使えば重合体ができるのではないと思うのは当然の帰結だ。早速試みてみると確かに合成できた¹²⁾。無機化学の研究室から高分子のジャーナルに報告する異例の展開となった。当時研究室にはGPCがなく、業者に無理をお願いして測定していただいた。本当に有難かった。この論文は今でもあまり引用されていないが、私の個人の研究進捗としては画期的であった。論文の記載には認識の間違いがあり得ること、それを正す過程で新たな展開に繋がったことは、論文を読む上での心構え、100%信じることなく批判的に論文を読む必要性を体感した。

3. 1986年国際ゼオライト会議 (IZC) @東京

Richard M. Barrer教授 (Imperial College) はゼオライ

ト分野において知らない人はいない大先達である¹³⁾。新宿の京王プラザホテルで開催された国際ゼオライト会議にBarrer教授は特別講演者として来ておられた。当時30代半ばの私は会場ロビーで先生に直接お声がけし、立ち話ではあるがいくつかお話を伺う機会を得た。当時助教授の私はゼオライト様の炭化物あるいは窒化物系が合成できないか、あれこれ工夫をしていた。特にその頃力を入れていた前駆体法セラミックス合成において、緻密なセラミックスばかりでなくゼオライト様の結晶性炭化物・窒化物ができないだろうかということで前駆体分子の設計や焼成条件の検討など随分試行錯誤を重ねていた。当時の研究室の担当学生達には本当に負担と迷惑をかけた。Barrer教授に窒化物系・炭化物系のゼオライトを作りたいとお話をした時に、先生は少し考えられてから、それはなかなか難しいねという話をされた。私の不躰な問いかけに対して丁寧にお答えくださったことが強い印象となって残っている。その会議ではEdith Flanigen博士 (Union Carbide) ともお話しできたが、Flanigen博士も応対がとても丁寧だった。

手元にはBarrer教授の書かれた「Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves」¹⁴⁾、「Hydrothermal Chemistry of Zeolites」¹⁵⁾がある。他にもご著書があるが、それらを単著で書かれたというのは途方もない学識と経験があつてのことで、凡人には到底及ばない仕事と改めて感銘を受ける。D. W. Breck博士 (Union Carbide) の「Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use」もゼオライト関連の研究室には常備されていると思うが、どのようにしたらこのような仕事が可能なのだろうか。F. Liebau教授の「Structural Chemistry of Silicates」¹⁶⁾も同様である。これらの書はケイ酸塩の化学に関する素晴らしい書である。ゼオライトやシリカの世界でこのような巨大な仕事をどのようにして一生の時間の中で成し遂げられるのか、その能力や献身的な努力は勿論のこと、想像するに多くの犠牲の上に成り立っているとも思う。これらの仕事を前にして途方に暮れるばかりだ。

4. カネマイトからのメソポーラスシリカ合成

Web of Scienceでキーワードに“mesoporous”と入れて検索すると年間約9000報に達している (Fig. 1)。

アルカリ金属層状ケイ酸塩の一種であるカネマイト (Kanemite, $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) からのメソポーラスシリカ合成に関する我々の最初の発表が1988年の日本化学会春季年会¹⁷⁾であるから、既に33年経過したことになる。Mobil社のMCM-41の発表より早いことはよく認知されていると思う。英国王立化学会 Chemical Society Reviews 誌で Mesoporous Materials の特集号が2013年に発行されている。理由は定かでないが私宛に本特集号への投稿勧誘のメールが原稿締切の3~4週間前に来るなどあって、私はこの号に総説を発表することができなかった。しかしこの特集号の Editorial¹⁸⁾では K. Kuroda's and C.T. Kresge's groups が1971年のUS Patent¹⁹⁾では見過ごされていた新規物質群を再発見したとして紹介されている。その特集号の C. T. Kresge らによる総説²⁰⁾で、我々の初期の研究も取り上げられてはいるものの、その位置付けに関しては、私の見解とは異なる。詳細は長くなるので別に何らかの形でまとめたいと考えている。その総説で Mobil 社が1992年に取得した特許²¹⁾の最初のページが掲載されているが、その Filed の日付は Dec. 10, 1990 となっている (因みに Date of Patent は March 24, 1992)。我々がカネマイトを用いたメソ多孔体の合成を発表したのが上述の1988年で、1989年ストラスブールでの国際粘土会議²²⁾でも発表しており、Mobil社より早いことは明らかである。

カネマイトを研究対象にした経緯について触れておきたい。アルカリ金属層状ケイ酸塩には Kenyaite や Magadiite などが知られている。1980年スペインの Ruiz-Hitzky 教授らの Magadiite の TMS 化論文が

Nature 誌に発表された²³⁾。当該論文では TMS 化のみが層間有機修飾が可能となっているので、嵩高い種々のシリル基でも修飾可能な自由度を獲得したいと考え、その合成法を研究することにした。これは、ある種の金銀銅鉄研究ではあるが、不可能を可能にするとの意気込みがあった。当時、研究室に入ってきた柳澤恒夫氏 (現博士) と共に取り組んだ。上記 Nature 論文ではマガディアイト層間を酸処理後ジメチルスルホキシド (DMSO) で層間を拡大させて TMS 化していた。我々は DMSO の代わりに有機アンモニウムイオンを層間拡張に利用したところ、種々の嵩高いシリル化剤を層間に修飾することができた²⁴⁻²⁶⁾。次のステップとして、ケイ酸塩層の薄いカネマイトでやってみることにした。Makatite も存在は知られていたが、合成が難しくカネマイトを対象に研究を進めることにした。そうすると全く様子が異なってきた。カネマイトの有機層間化合物を合成したつもりが三次元化していた。このあたりの経緯は「化学と工業」誌に記している²⁷⁾のでご一読いただきたい。その解説にも記したが、カネマイトと有機アンモニウムイオンとの反応による生成物については1977年に報告²⁸⁾があるが、すべて層間化合物として理解されていた。

熱処理生成物の表面積を測定すると、測定の誤りではないかと思うほどに大きい値が出るので測定法や装置を変えるなどして何度も確認し、それでも心配で比較的安全な低めの値で前述の日本化学会春季年会で口頭発表した。その後ゼオライト研究会 (当時) のゼオライトフォーラムでも紹介したことがあ

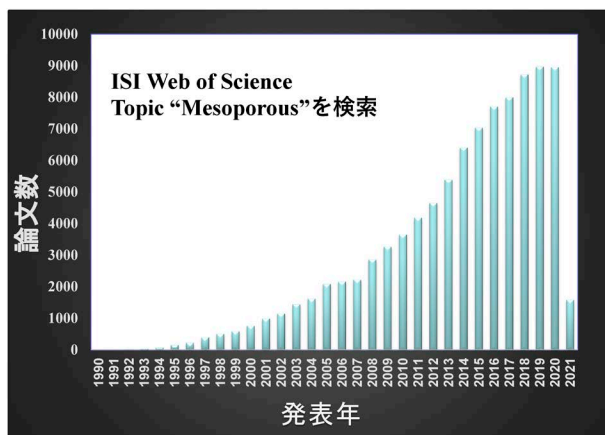


Fig. 1 メソ多孔体関連の論文数の年次推移 (2021年3月23日現在)

る²⁹⁾。1989年のストラスブールの国際粘土会議では、当初ポスター発表し、その中から選ばれて口頭発表もしたが、聴衆にはあまり納得していただけなかったのか、そのような高い表面積はあり得ないと発言した高名な粘土科学者もいたほどである。後にメソポーラスシリカを盛んに研究されたミシガン州立大学のT. Pinnavaia教授も会場にいらしたので、この時の様子を憶えておられることと思う。

最初の論文は紆余曲折を経て1990年に日本化学会BCSJ誌に発表した³⁰⁾。しかしその頃反響はほとんどなかった。その中で豊田中研からメソポーラスシリカを扱いたいと声をかけていただいた。当時私は再現性を別の機関で確認してほしいと願っていたので、その意味でも大変有難かった。豊田中研の稲垣伸二博士は、条件を大幅に変えて迅速に合成可能であることを示された。1992年の国際ゼオライト会議では稲垣博士とMobil社双方が発表したということで大変盛り上がったと伺っている。FSM-16の名称そのものは1994年の論文³¹⁾が最初だが、その内容は稲垣博士が筆頭著者の1993年の英国化学会速報誌に掲載された論文³²⁾に登場した。1993年の多孔質物質に関するゴードン会議において最終日の午前Mobil社のJ. Beck博士と私が続けて講演した。私の発表は出席者からポジティブに受け止めていただき、我々のオリジナリティは認めていただいたと思う。Mobil社の研究者の方々と一緒に昼食をとるなどしたことも思い出となっている。

5. FSM-16, KSW-1, KSW-2

Mobil社の最初のメソポーラスシリカ論文³³⁾にMCM-41の記載があり、MCM-41はメソポーラスシリカの代表例として頻度高く使われている。我々の1990年のBCSJ論文²⁸⁾にはthree letter codeの記述がないので、随分後になってKSW-1と命名した。後に研究室に在籍した木村辰雄氏(現産総研)は、カネマイトの層間にヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンをインターカレートさせた層間化合物を合成し、緩やかな酸処理によりケイ酸塩シート構造を曲げて、その後三次元化させる全く新しいメソポーラスシリカ(KSW-2)を合成した。これはヘキサゴナル構造ではない点も非常にユニークである³⁴⁾。折れ曲がり構造は寺崎治先生(当時東北大)によるTEM像で見事に明らかにされた。その後も木村博士らによりカネマイトからのメソポーラスシリカの合成に関する理解が格段に進み、カネマイトから合成したメソポーラスシリカが、MCM-41と異なることは勿論のこと、カネマイトと長鎖アルキルトリメチルアンモニウムイオンとの複合体が条件により種々の相を示すことが明らかになった。Advanced Functional Materialsに掲載³⁵⁾された総説をご参照いただきたい。因みに当研究室在籍時代に木村博士はメソポーラス物質のすべての論文をファイルしていた。膨大な情報が同博士の頭に入っていると思うので、会員諸氏でメソポーラス物質について質問があれば、木村氏に尋ねられることをお勧めしたい。

KSW-1, 2とは合成条件が異なるものの、FSM-16

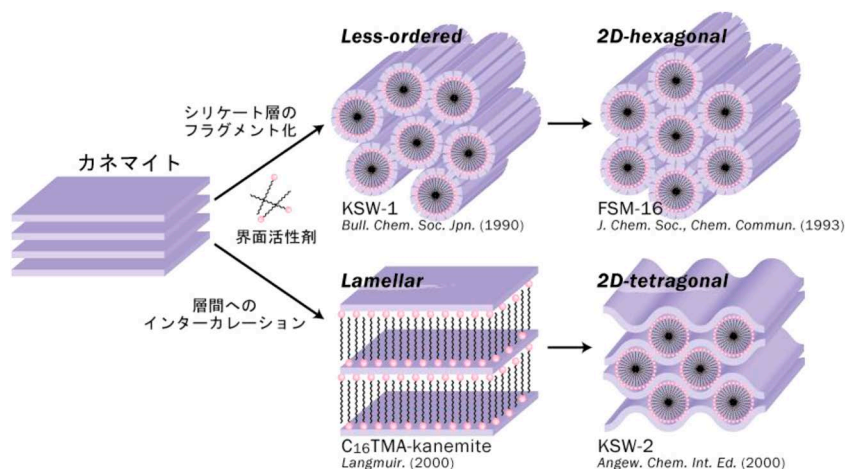


Fig. 2 層状ケイ酸塩カネマイトから誘導されるメソポーラスシリカ³⁶⁾

もカネマイトを出発物質に用いている。1993年の論文に掲載されたケイ酸塩層の折れ曲がりを示す機構は、その後理解が進むにつれてフラグメント化されたケイ酸塩ユニットのヘキサゴナル構造への集積で理解されるに至っている。生成機構はMCM-41と同じではない。1993年論文当時の図が時折総説類に散見されるが、現在の理解は異なっている。(Fig. 2³⁶⁾を参照いただきたい)フラグメント化した層状ケイ酸塩が界面活性剤ミセルと複合化し、その後の焼成によりFSM-16が合成されると理解される。KSW-1の場合はより温和な条件で合成しているので、フラグメント化の程度は相対的に低く、ヘキサゴナル構造からのずれが大きい。FSM-16は原料コストの安いアモルファスシリカ粉からカネマイトを経由して合成でき、普通の電気炉があれば足りる。カネマイトはデルタ型のジケイ酸ナトリウム(δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)から合成される。 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ は結晶構造により分類され、水和した α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を用いたヘキサゴナル構造の多孔質シリカに関する我々の研究^{37,38)}では、細孔径1.8 nm程度であるが、1000°Cを超える耐熱性があり、通常のMCM-41の耐熱性を越え結晶性のケイ酸塩を用いた特徴が明確になっている。

MCM-41とFSM-16形成過程について調べることを目的に、1993年夏に在外研究でオクスフォード大のO'Hare教授の所にお世話になった。彼は時間分解X線回折を、層間化合物を含め様々な系に応用していたので、メソポーラスシリカの形成過程を調べてほしいとお願いした。その後O'Hare研に入った学生のSteve O'Brien氏(現City University of New York教授)が取り組んでくれた。合成を学んでもらうために早大に3ヶ月来てもらった。FSM-16の形成過程はMCM-41と全く異なることが明らかにされた研究成果は英国化学会速報誌³⁹⁾、その後フルペーパーがChem. Mater.⁴⁰⁾に発表されている。

2004年に寺崎治先生(当時ストックホルム大)が「Mesoporous Crystals and Related nano-structured Materials」と題するシンポジウムを主催された⁴¹⁾。Royal Swedish Academy of Sciencesのサポートを得て開催された本シンポジウムの講演者は、F. Schüth, C. T. Kresge(実際に講演したのはJ. Vartuliであったと記憶している)、S. Inagaki, G. D. Stucky, V. Luzzati, K. Larsson, D. Zhao, J. M. Thomas, J. Brinker, R. Ryoo, O. Terasakiなどの顔ぶれで、私も加えていただいで大

変充実したシンポジウムであった。

6. 蛇足ながら—金銀銅鉄研究

金銀銅鉄研究というのは二番煎じ三番煎じの研究として揶揄する時に使われるフレーズである。私がカネマイトを扱う前にはKenyaiteやMagadiiteを使っていたので、ある意味では金銀銅鉄研究の一つかもしれない。上記の展開を振り返ると、あながち横展開の研究だからといって否定すると、折角の果実を逃してしまう可能性もあると今は改めて思う。一連の物質群から一つの物質を取り上げて研究した後、関連物質群の研究に進む際に類似の結果を予想するだけでなく、結果の中から本質的な違いを見極める過程で新展開の芽を発見する可能性があるということだ。「言うは易く行は難し」であるが、金銀銅鉄研究も深い境地を目指していく上で重要なプロセスの一つではないかと今は思いを改めている。

7. おわりに

かご型八量体ケイ酸塩や様々なケイ酸塩の次元変換などについて記述する紙幅の余裕はなくなった。今回まとめきれなかった点などを補充し、正確に流れを記述できるよう資料を整理し何らかの形で公開できるよう今後も努力していきたい。ゼオライト学会会員諸氏のご理解とご協力を賜れば幸いである。

謝辞

記憶違いなどを避けるために次の方々には原稿をチェック頂いた。ここに記して感謝申し上げます。稲垣伸二博士(豊田中研)、柳澤恒夫博士(早大)、木村辰雄博士(産総研)、下嶋敦教授(早大)。

参考文献

- 1) G. B.アレクサンダー著、井上勝也訳、シリカと私 Chemistry in action series, No.1, 東京化学同人(1971)(G. Alexander, *Silica and Me: The Career of an Industrial Chemist*, Doubleday & Company (1967)の邦訳)。
- 2) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley Interscience (1979)。
- 3) R. K. Iler, P. S. Pinkney, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1379 (1947)。
- 4) C. W. Lentz, *Inorg. Chem.*, **3**, 574 (1964)。
- 5) D. Hoebbel, W. Wiek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **384**, 43 (1971)。
- 6) K. Kuroda, C. Kato, *Clays Clay Miner.*, **25**, 407 (1977)。
- 7) K. Kuroda, C. Kato, *Clays Clay Miner.*, **26**, 418 (1978)。
- 8) K. Kuroda, C. Kato, *Clays Clay Miner.*, **27**, 53 (1979)。

- 9) J. Götz, C. R. Masson, *J. Chem. Soc. A*, 2683 (1970).
- 10) K. Kuroda, C. Kato, *J.C.S. Dalton*, 1036 (1979).
- 11) K. Kuroda, C. Kato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 947 (1979).
- 12) K. Kuroda, C. Kato, *Makromol. Chem.* **179**, 2793 (1978).
- 13) L. V. C. Rees, *Biogr. Mem. Fell. R. Soc.*, **44**, 37 (1998), <https://doi.org/10.1098/rsbm.1998.0003>
- 14) R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London and New York (1978).
- 15) R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London and New York (1982).
- 16) F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1985).
- 17) 柳澤恒夫, 清水俊雄, 黒田一幸, 加藤忠蔵, 日本化学会第56春季年会講演予稿集, I XII D42, I-761 (1988).
- 18) B. Lebeau, A. Galarneau, M. Linden, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3661 (2013).
- 19) V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, GTE Sylvania Inc., US Patent, 3356725 (1971).
- 20) C. T. Kresge, W. J. Roth, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3663 (2013).
- 21) C. T. Kresge, Charles T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, ExxonMobil Oil Corp., US Patent, 5098684 (1992).
- 22) K. Kuroda, T. Yanagisawa, T. Shimizu, Y. Sugahara, C. Kato, Abstracts 9th International Clay Conference, Strasbourg, p. 222 (1989).
- 23) E. Ruiz-Hitzky, J. M. Rojo, *Nature*, **287**, 28 (1980).
- 24) T. Yanagisawa, K. Kuroda, C. Kato, *React. Solids*, **5**, 167 (1988).
- 25) T. Yanagisawa, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3743 (1988).
- 26) T. Yanagisawa, M. Harayama, K. Kuroda, C. Kato, *Solid State Ionics*, **42**, 15 (1990).
- 27) 黒田一幸, 化学と工業, **59**, 1069 (2006).
- 28) K. Beneke, G. Lagaly, *Am. Mineral.*, **62**, 764 (1977).
- 29) 黒田一幸, ゼオライトフォーラム—粘土層間化合物の最近の展開—, 講演資料集, p. 40 (1988).
- 30) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 31) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 125 (1994).
- 32) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 33) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 34) T. Kimura, T. Kamata, M. Fuziwara, Y. Takano, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3855 (2000).
- 35) T. Kimura, K. Kuroda, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 511 (2009).
- 36) 望月 大, 黒田一幸, 未来材料, **7**, 22 (2007).
- 37) M. Kato, T. Shigeno, T. Kimura, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **16**, 3224 (2004).
- 38) M. Kato, T. Shigeno, T. Kimura, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **17**, 6416 (2005).
- 39) S. O'Brien, R. J. Francis, S. J. Price, D. O'Hare, S. M. Clark, N. Okazaki, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2423 (1995).
- 40) S. O'Brien, R. J. Francis, A. Fogg, D. O'Hare, N. Okazaki, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **11**, 1822 (1999).
- 41) O. Terasaki, ed., *Mesoporous Crystals and Related Nano-structured Materials*, Elsevier (2004).

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2021年7月4～7日	FEZA2021		オンライン開催
9月8日	第28回ゼオライト夏の学校	日本ゼオライト学会	オンライン開催
9月14～18日	第64回粘土科学討論会	日本粘土学会	長野県・長野市
10月15日	第28回規則性多孔体セミナー	一般社団法人触媒学会規則性多孔体研究会	富山県・富山市
10月21～22日	連合年会2021(第35回日本イオン交換研究発表会・第40回溶媒抽出討論会)	日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会	福岡県・北九州市
12月2～3日	第37回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	東京・江戸川区
12月16～21日	The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies	The Chemical Society of Japan (CSJ, host society for the 2021 Congress)	アメリカ・ハワイ
2022年2月13～16日	5th Euro-Asia Zeolite Conference	Euro-Asia Zeolite Conference Committee	韓国・釜山
7月3～8日	20th International Zeolite Conference		スペイン・バレンシア

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2021年7月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------|-------------------|
| 1 旭化成(株) | 18 大陽日酸(株) |
| 2 (株)アントンパール・ジャパン | 19 千代田化工建設(株) |
| 3 出光興産(株) | 20 東ソー(株) |
| 4 宇部興産(株) | 21 (株)豊田中央研究所 |
| 5 エア・ウォーター(株) | 22 日揮グローバル(株) |
| 6 エヌ・イー ケムキャット(株) | 23 日揮触媒化成(株) |
| 7 ENEOS(株)中央技術研究所 | 24 日揮ユニバーサル(株) |
| 8 花王(株)マテリアルサイエンス研究所 | 25 日本ガイシ(株) |
| 9 (株)キャタラー | 26 日本ケッチェン(株) |
| 10 クラリアント触媒(株) | 27 日立造船(株) |
| 11 コスモ石油(株)中央研究所 | 28 富士化学(株) |
| 12 (株)シナネンゼオミック | 29 マイクロトラック・ベル(株) |
| 13 (株)島津製作所 | 30 水澤化学工業(株) |
| 14 新東北化学工業(株) | 31 三井化学(株) |
| 15 住友化学(株) | 32 三井金属鉱業(株) |
| 16 セイケムジャパン合同会社 | 33 三菱ケミカル(株) |
| 17 太陽化学(株) | 34 ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

最大級の天然ゼオライト；デカン高原産 stilbite（東沸石）

東京大学理学系地球惑星科学専攻 荻原成騎

今回、ご紹介するゼオライトは、インドのデカン高原の洪水玄武岩中にできた晶洞から産出した巨大な stilbite（東沸石）結晶です。写真では、透明な束状結晶とオレンジ色の繊維状結晶の丸く集まった結晶の二種類が同じ晶洞中に成長しています。

ゼオライト研究会の懇親会にて、“最大の天然ゼオライト結晶は、どの位の大きさですか？”というご質問をしばしば頂きます。“大きな結晶は、子供の頭位です”とお答えすると皆さん不思議そうな顔をされます。今回の写真では4歳の子供と比べてみました。

(撮影協力；詩音ちゃん4歳)

編集後記

ゼオライトやメソポーラス化合物と深く関わるようになってから20年が経過し、縁あって本年3月から本誌編集委員を仰せつかることになりました。これまでは一読者として楽しみにしていた本誌を編集委員の一員として読者の興味や関心を惹きつける誌面づくりでも楽しみたいと思っています。コロナ禍の長期化・深刻化と相重なって我が国を取り巻く世界情勢は混迷を極めるばかりです。一寸先も読めない時代だからこそ、学術組織である学会は揺るぎなく進んでいくことが大事です。情報発信が容易な現代において、知的財産の責任ある発信こそが学会誌の使命であると感じています。学会誌は研究発表会のように人的交流の場を提供するわけではありませんが、半永久的に保存される情報資産に対して十分に考えるだけの時間を与えてくれます。多くの研究者・技術者によって新しい成果が積み上げられて、大きな実りが生み出されるように微力ながら貢献できれば幸いです。

(S. T.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

多湖輝興 (東工大)

Editor-in-Chief

Teruoki Tago (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

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*)

黒崎文雄 (ユニオン昭和)

Fumio Kurosaki (*UNION SHOWA K. K., Yokkaichi*)

嶋 寿 (三菱ケミカル)

Hisashi Shima (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

田中俊輔 (関西大)

Shunsuke Tanaka (*Kansai University, Suita*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

檜木祐介 (東ソー)

Yusuke Naraki (*TOSOH Corp., Shunan*)

野田憲一 (日本ガイシ)

Kenichi Noda (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

深澤 峻 (出光興産)

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

望月 大 (東京電機大)

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

渡邊宣史 (住友化学)

Nobufumi Watanabe (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 38, No. 3 令和 3 年 7 月 15 日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

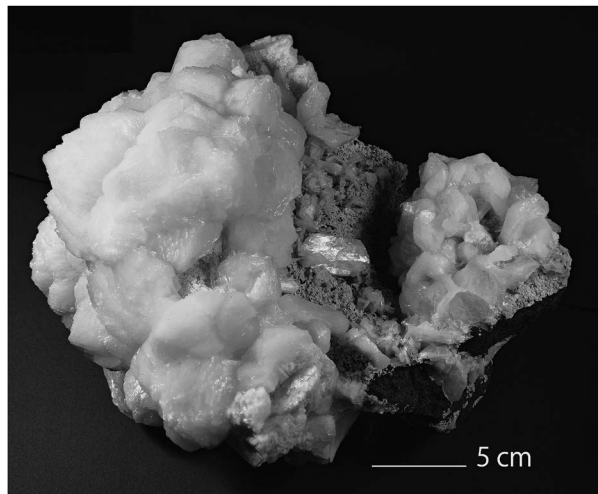
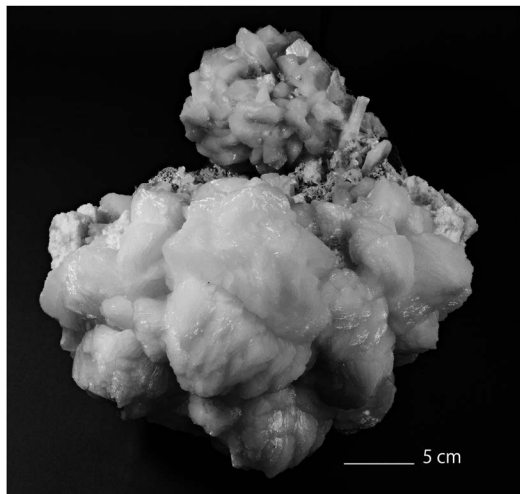
〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

Tel: 03-6824-9379 Fax: 03-5227-8631

E-mail: jza-post@bunken.co.jp

URL <https://jza-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社



洪水玄武岩の晶洞中に成長した stilbite（東沸石）

Stilbite from Nashik District, Maharashtra, India.

(写真提供：東京大学理学系地球惑星科学専攻 萩原成騎)

世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー 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 高温蒸気吸着: MAXII-HV、高圧ガス吸着: MAXII-HPリリース

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX II

- 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
- 「ガス導入量最適化機能 (Gas Dosing Optimization)」を新搭載。過去の測定データを用いて測定条件を自動で最適化
- 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; $0.01\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{N}_2)$ 、 $0.0005\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{Kr})$ 細孔分布; $0.35 \sim 500\text{nm}$ (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

BELCAT II

- 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 CO_2 単成分・多成分破過曲線評価 (CCU/CCSU)、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 $\sim 1100^\circ\text{C}$ (オプション $\sim 120 \sim 1100^\circ\text{C}$)
- 使用可能ガス: H_2 、 O_2 、 N_2 、 NO 、 NH_3 等



◎Think Sync

“粒子径分布・形状”測定装置

SYNC

- 測定範囲: $0.02 \sim 2000\mu\text{m}$
- 高精度な粒子径分布と画像解析による形状評価を、1台の装置で実現
- 様々な業界でスタンダード評価装置となっている3本レーザシステムの粒子径分布測定
- 円相当径、楕円相当径 (短径・長径)、フェレー径 (短径・長径)、円形度、アスペクト比、凹凸度など30以上の形状評価が可能
- 凝集体の確認、評価など粒子径分布測定結果を裏付ける画像解析による形状評価



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・測定装置

NANOTRAC WAVE II シリーズ

- 測定範囲: $0.8 \sim 6500\text{nm}/\pm 200\text{mV}$
- 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)、スラリー分散性 (ゼータ電位 / 流動電位)、比表面積 / 細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、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、真密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析、水銀ガロシメトリ

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: 06-6655-0360 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-6655-0362

東京営業所
TEL: 03-6457-6707

名古屋営業所
TEL: 052-228-0792

<https://www.microtrac.com/jp>
E-mail: info@microtrac-bel.com

