

ゼオライトを用いたタンパク質のリフォールディング (その1)

(産総研^A・富士フイルムライフサイエンス研^B・東京理大理工^C)

○富樫秀彰^{A*}・奈良貴幸^A・関川千里^A・河田明義^A・川上雅之^B

・柳沼仲次^B・角田達朗^A・坂口謙吾^C・水上富士夫^A

1. 緒言

遺伝子工学の発達により、学術的、産業的に有用と考えられるタンパク質を大腸菌体内で大量に生産することは非常に容易になった。しかしながら、大腸菌内で大量発現した組換えタンパク質は本来あるべき立体構造を維持できず、生化学的な活性を失い、封入体と呼ばれる不溶性の構造体に移行してしまうことが多い。封入体となってしまったタンパク質の活性を回復するためには、塩酸グアニジンなどの変性剤を用いてタンパク質を一旦可溶化した後、適当な条件下で変性剤を除くことによって、正しい立体構造となるように巻き戻すリフォールディング操作が必要となる。本発表では、 β 型ゼオライトをタンパク質の保持体として用いることによって、リフォールディング操作を効率的に行う方法を報告する。

2. 実験

乳酸菌由来の乳酸脱水素酵素(LDH)を大腸菌内で大量発現させた。封入体として回収したLDHを、6M塩酸グアニジンを含むTris-HCl緩衝液(pH7.5)で可溶化した。可溶化したLDHと β 型ゼオライトを室温で2時間混合した後、塩酸グアニジンを含まないTris-HCl緩衝液で β 型ゼオライトを洗浄した。続けて、分子量20000のポリエチレングリコール(PEG20000)とアルギニンを含むMES緩衝液(pH5.5)と β 型ゼオライトを混合し、緩衝液中に遊離してくるLDHの濃度、円二色性スペクトル、及び酵素活性を測定した。酵素活性は、ピルビン酸を基質、還元型NADHを補酵素とした脱水素反応におけるNADHの吸光度の減少を測定した。

3. 結果と考察

塩酸グアニジンによって可溶化したLDHと β 型ゼオライトを混合し、吸着等温線を測定した。 β 型ゼオライト1g当たり、最大で200mg程度のLDHが吸着した。LDH溶液のpHと塩濃度の影響を検討したところ、タンパク質溶液に高濃度のNaCl含まれていると、LDHの等電点より高いpH域において、わずかに吸着量が低下することがわかった。しかし、NaClによる影響は限定的であり、基本的には疎水的な相互作用によって吸着されていることが推定された。

LDHが吸着した β 型ゼオライトを塩酸グアニジンを含まない緩衝液で洗浄しても、LDHは遊離せず、 β 型ゼオライトに保持された。

続けて、PEG20000とアルギニンを含む緩衝液と β 型ゼオライトを混合した。遊離してくるLDH量は、0.1%以上のPEG20000により最大に達し、同時に、0.3M以上のアルギニンが含まれることが必要であった(Fig. 1)。可溶性のLDHを回収するためには、PEG20000によって疎水性相互作用を弱め、アルギニンによってLDHの再凝集を防止することが有効であることが分かった。

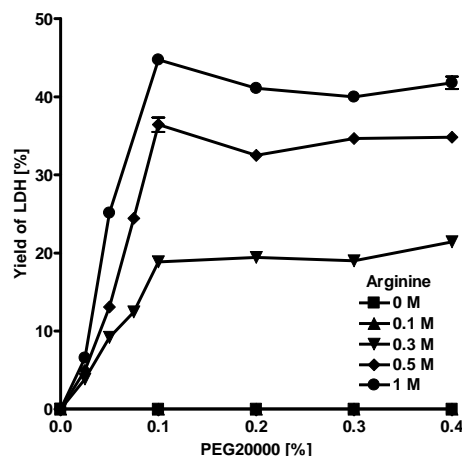


Fig.1 Elution of LDH with buffer containing PEG20000 and arginine

可溶性のタンパク質として回収されたLDHの円二色性スペクトルを測定したところ、209, 222nm付近にトラフを持つスペクトルが得られた。これはタンパク質に特徴的な立体構造を反映したシグナルであり、LDHが本来の立体構造を回復したものと推察された。また、得られたLDHの脱水素活性を測定したところ、十分な活性の回復がみられた。これは、LDHがリフォールドして、生化学的に活性なタンパク質として得られたことを示す。

これらの結果は、タンパク質が吸着する担体として β 型ゼオライトを用いることによって、リフォールディングに必要な緩衝液の交換を、簡便かつ速やかに行うことが可能となることを示している。

*富樫秀彰 Fax 029-861-4633

E-mail:hideaki.togashi@aist.go.jp

とがしひであき、ならたかゆき、せきかわちさと、かわたあきよし、かわかみまさゆき、やぎぬまちゅうじ、つのだたつお、さかぐちけんご、みずかみふじお

ゼオライトを用いたタンパク質のリフォールディング (その2)

(産総研^A・富士フイルムライフサイエンス研^B・東京理大理工^C)
○ 奈良貴幸^{A*}・富樫秀彰^A・関川千里^A・河田明義^A・川上雅之^B・
柳沼仲次^B・角田達朗^A・坂口謙吾^C・水上富士夫^A

1. 緒言

大腸菌を用いた組換えタンパク質の発現系はコスト、スケールアップの容易さなどから、医学的、産業的に有用なタンパク質を大量に生産する技術として最も注目されている。しかしながら、外来タンパク質を大量に発現させるとしばしば異常な立体構造を持ち、活性のないタンパク質が封入体として菌体内に蓄積する現象が観察される。そこで封入体から正しい立体構造および活性を持ったタンパク質を得るためのリフォールディング技術の発展が望まれている。我々はβ型ゼオライトを用いてタンパク質のリフォールディングを効率よく行わせることに成功したが、今回、ゼオライトを用いたタンパク質のリフォールディングにおける汎用性の検討の一環として、分子内にS-S結合を4個持つニワトリ卵白リゾチームを用いて、リフォールディング条件の検討を行った。

2. 実験

卵白リゾチーム(MW 14000)を50mM DTTを含む20mM Tris-HCl (pH7.5)、0.5 M NaCl, 6 M Guanidine-HCl で変性還元させた後に、β型ゼオライトに吸着させた。5 mM Tris-HCl pH 7.5 で洗浄し、50 mM Tris-HCl (pH 8.5)、0.5 M NaCl、0.5 M PEG20000、酸化還元剤としてシステインおよびシスチンを含むリフォールディングバッファーを加え、4℃で一定時間インキュベーションすることによってリゾチームのリフォールディングを行わせた。遠心によりゼオライトを分離した後、上清中のリゾチーム活性およびタンパク質濃度を測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に示すように酸化還元剤の有無にかかわらず、リフォールディングバッファー中にリゾチームが回収された。しかしながら酸化還元剤を含むバッファーを添加した時のみ、リゾチーム活性の回復がみられた。このことから、酸化還元剤はリゾチームの活性回復に必須であった。次に、リフォールディングのタイムコースを調べたところ、Fig. 2 に示したように、反応開始後2時間で吸着させたリゾチームの70%が溶出された。さらに活性回復を調べたところ、反応開始から徐々に活性回復率が増加していき、16時間でプラトーに達した。一般的にタンパク質のフォールディングは

非常に早い反応であるので[1]、ゼオライトによるリゾチームのリフォールディング反応は、早い反応であるゼオライトからのリゾチームの脱離とそれに続く立体構造の回復、遅い反応である分子内S-S結合の構築の2つの段階からなることが示唆された。

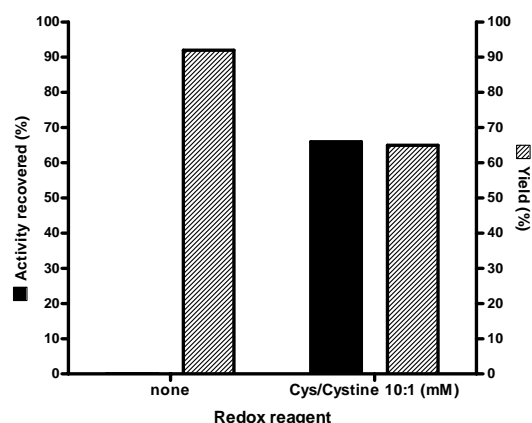


Fig.1 Effect of the redox reagent on refolding of lysozyme

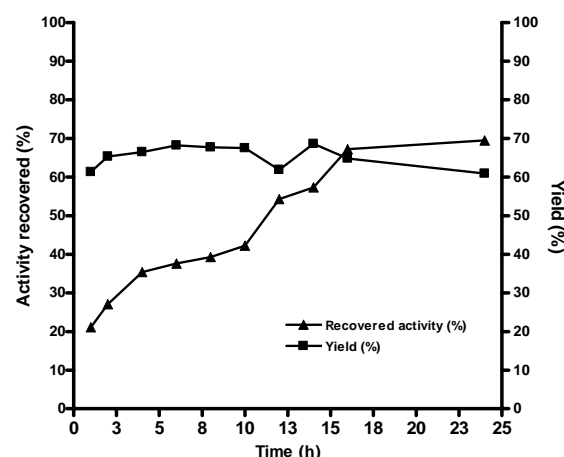


Fig. 2 Kinetics of refolding of Lysozyme

4. 参考文献

[1] R. H. Pain 他 タンパク質のフォールディング 第二版

*奈良貴幸 Fax 029-861-4633

E-mail: nara-ty@aist.go.jp

ならたかゆき、とがしひであき、せきかわちさと、かわた
よしあき、かわかみまさゆき、やぎぬまちゅうじ、つのだ
たつお、さかぐちけんご、みずかみふじお

メソポーラスシリカを用いたナノ空孔固定化酵素の構築

(産総研) 伊藤徹二・石井 亮・松浦俊一・濱川 聡・花岡隆昌・水上富士夫

1. 緒 言

生体内に含まれるタンパク質は触媒機能、分子認識能、電子伝達能等、高度な機能を発現する生体分子であり、そのタンパク質の中でも酵素は生体内の大半の化学反応をつかさどっている。しかし、生体内で機能を発現する酵素を生体外に取り出して利用する場合、働く環境が大きく異なるため、必ずしも思った通りの機能を発現できない場合が多い、そのため酵素の改良や、より有用な酵素を開発することが重要となっている。その目的に対して私達はシリカメソ多孔体の細孔に単量体タンパク質を導入し、高密度集積した複合体を調製した、この複合体はシリカメソ多孔体の細孔の中で立体構造を維持し、耐環境性（熱、有機溶媒）に対し高い安定性を示した^{1,2)}。今回我々は4量体（サブユニット）のタンパク質であるカタラーゼとシリカメソ多孔体との複合化について検討した。

2. 実 験

2-1 材料

メソ多孔体はFSM-7（細孔径：7 nm）を使用した。FSMは稲垣らの方法にしたがって合成した³⁾。タンパク質はウシ肝臓由来のカタラーゼ（Catalase, EC.1.11.1.6）を用いた。カタラーゼは、鉄原子がポルフィリン誘導体に配位した補欠分子族ヘム、ヘミンを持ち、過酸化水素を分解して酸素と水に変える反応を触媒する酵素で4つのサブユニットからなるタンパク質である。

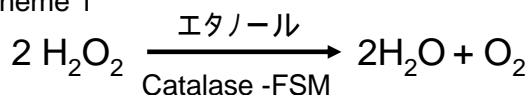
2-2 カタラーゼ-メソ多孔体（FSM）複合体の調製

100 mg のFSM-7に0.8 mg/mlに調製した酵素溶液5 mlを加え10時間攪拌その後遠心し、沈殿を乾燥させて複合体を得た。上澄みからタンパク質の吸着量を算出した。

2-3 有機溶媒中での過酸化水素の分解

有機溶媒中での過酸化水素の分解反応はScheme 1の方法で行った。有機溶媒であるエタノール3 mlに1%過酸化水素、そしてカタラーゼ-FSM-7（0.66 mg/ml：タンパク量、0.26 mg）又はカタラーゼ（0.26 mg/ml）を加え、その後分解された過酸化水素の270 nmの吸光度を測定した。

Scheme 1



3. 結果と考察

有機溶媒中での過酸化水素の分解反応

図1はエタノール中での複合体と天然のカタラーゼの過酸化水素の分解反応を示している。縦軸は過酸化水素が分解されたときに減少する270 nmの吸光度変化を

示し、横軸に反応時間を示す。曲線Aがカタラーゼ-FSM-7複合体、曲線Bが天然のカタラーゼである。図1に示すようにカタラーゼ-FSM-7複合体は過酸化水素を加えると天然のカタラーゼに比べ、高い活性を示した。さらに完全に過酸化水素が分解された後、再び過酸化水素を加えると複合体（A）は時間と共に分解反応が進行しているが、天然のカタラーゼは、ほとんど反応が進行しなかった（B）。これは複合体がエタノール中でもタンパク質の立体構造を維持しているのに対し天然のタンパク質はエタノールにより立体構造が壊れるためだと考えられる。以上のことからタンパク質をシリカメソ多孔体に導入することで有機溶媒中での安定性が確認された。

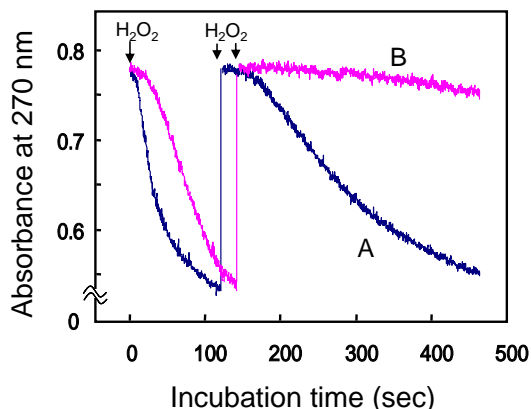


図1．エタノール中での過酸化水素の分解

4. おわりに

タンパク質に関する基礎研究、応用研究が急速に進展する中、単に天然に存在する酵素を利用するだけでなく、これらを改造し、目的に応じて優れた酵素分子を創出することが可能になってきている。われわれが行った研究は、そのような酵素の欠点を補い、さらに新しい機能を付加できる技術である。

5. 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の支援により行われたものである。

参考文献

- 1) T. Itoh, et al., *Bioconjugate chem.* 17, 236 (2006).
- 2) T. Itoh, et al., *Biotech. Bioengine.* 97, 200. (2007)
- 3) S. Inagaki, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 680 (1993).

*伊藤徹二 FAX:022-237-7027, e-mail:t-itoh@ni.aist.go.jp
いとうてつじ、いしいりょう、まつうらしゅんいち、
はまかわさとし、はなおかたかひろ、みずかみふじお

メソポーラスシリカへのタンパク質の固定と機能確認

(東京理大理工^A・産総研^B)

○久松可南子^{A,B}・ト部陽子^{A,B}・塩見徹^{A,B}・伊藤徹二^A・角田達朗^B・川合章子^B・水上富士夫^B・坂口謙吾^A

1. 緒言

α -アミラーゼは、澱粉などを加水分解して液化し、オリゴ糖やデキストリンを生成する酵素である。近年ではバイオエタノールや酵素分解デキストリンの生産など工業的に広範囲で利用されている。工業的プロセスに応用する際には反応溶液からの酵素の分離・回収操作が必要となるため、酵素を固定化し用いることが有利である。そのため酵素を固定化する担体の選択は、効率的に酵素活性を発揮させるためにも重要となる。そこで我々は、酵素に対して大きな比表面積や適度な細孔径を有するメソポーラスシリカを、 α -アミラーゼを固定化するための担体として用いた。メソポーラスシリカは合成方法によって、粒子の形態、細孔径、細孔の形状や三次元的な配置が異なる様々な構造体を合成することができる。本研究では、細孔径の異なる FSM や SBA (Ia3d, P6mm) に α -アミラーゼの固定化を行い、その固定化量や酵素活性に及ぼす細孔構造の影響について検討を行った。

2. 実験

FSM の合成は、まず 70℃ の純水に溶かしたカチオン性界面活性剤 [$C_{22}H_{45}N_3$] $^+Br^-$ に、同じく 70℃ の純水に溶かしたカネマイトを加え、70℃ で 2 時間攪拌した。FSM-7.5 と FSM-9 の合成には細孔径を制御する目的で、膨張剤(トリイソプロピルベンゼン)を添加した。その後 2 規定の塩酸を約一時間かけて滴下し、溶液の pH を 8.5 にし、70℃ で 3 時間攪拌した。この溶液をろ過し固形物を分離回収した。これを純水で繰返し洗浄した後、550℃ で 6 時間焼成した。得られたサンプルは、XRD、窒素吸着、SEM、TEM によって評価した。Ia3d および P6mm は既法により合成し、FSM と同様に評価した。

このようにして合成した各メソポーラスシリカ 10mg に、 α -アミラーゼ buffer (pH7.0 50mM MOPS, 50mM NaCl, α -アミラーゼ 0.3~16mg) 1ml を加え、3 時間ローターで攪拌したものを、遠心分離し、上清を採取した。上清のアミラーゼ濃度を Bradford 法で測定し、メソポーラスシリカに固定化されたアミラーゼを定量した。遠心分離により、沈殿物となったメソポーラスシリカを buffer (pH7.0 50mM MOPS, 50mM NaCl) 1ml で 5 回洗浄した。これに可溶性デンプンを添加し、酵素-基質反応を 7.5 分を行い、ヨウ素を加え、残存基質(可溶性デンプン)を青紫色に呈色させた。そして 660nm で吸光度を測定し α -アミラーゼの活性を測定した。

3. 結果と考察

各メソポーラスシリカの細孔構造を表 1 に示す。FSM, Ia3d,

P6mm すべてにおいて、細孔径のサイズが大きいほど、アミラーゼの最大固定量が大きかった。一方、一例として、FSM-7.5 と P6mm-130 を比較すると、細孔径の小さい FSM-7.5 の方が、最大固定量が多かった。よって、固定化が細孔径のみならず細孔構造によっても異なることを意味している。

メソポーラスシリカにアミラーゼを固定する前後の窒素吸着等温線と細孔分布を図 1 示す。用いたサンプルは、アミラーゼ固定量が 2 番目に多く、最も活性が高かった FSM-7.5 である。アミラーゼ固定前(before)に比べ、アミラーゼ固定後(after)は、吸着等温線の全細孔容積が小さくなり、細孔分布のピークが低くなった。このことからアミラーゼは、FSM-7.5 の表面だけでなく、細孔の中にも固定化されていることがわかる。

各メソポーラスシリカに対するアミラーゼ固定量が多いものを用いて、活性測定を行った。詳細については現在検討中である。

表 1 メソポーラスシリカの細孔径・比表面積・細孔容積・アミラーゼ最大固定量

サンプル	細孔径 (nm)	比表面積 (m^2g^{-1})	細孔容積 (cm^3g^{-1})	最大固定量 (mg)
FSM-4	4	969	1.3	0.5
FSM-7.5	7.5	1080	2.1	2.5
FSM-9	9	1070	2.5	5.5
Ia3d-35	6.1	633	0.71	0.6
Ia3d-75	6.7	713	0.89	0.7
Ia3d-100	9.9	760	1.38	1.4
Ia3d-130	11	578	1.59	1.7
P6mm-35	6.2	648	0.62	0.05
P6mm-75	6.7	727	0.81	0.1
P6mm-100	8	934	0.98	0.2
P6mm-130	11.1	658	1.04	1

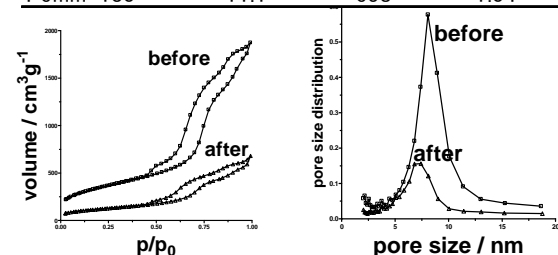


図 1 アミラーゼ固定化前後の窒素吸着等温線と細孔分布 (FSM-7.5)

*久松可南子, E-mail: ttsunoda@aist.go.jp TEL&FAX: 029-861-4633, ひさまつ かなこ, つのだ たつお,

金属イオン交換ゼオライトによる TBM の常温吸着脱硫

(成蹊大理工) 大貫琢郎・加藤 茂・小島紀徳・里川重夫*

1. 緒言

近年、地球温暖化の深刻さが増し、その対応から燃料利用効率の高い燃料電池発電システムが注目されている。その燃料である水素を都市ガスから製造する場合、付臭剤として含まれる硫黄分は水蒸気改質触媒の劣化を引き起こしてしまうため除去する必要がある。

都市ガスには主にDMS(ジメチルスルフィド)とTBM(ターシャリブチルメルカプタン)の2成分が含まれている。そしてその吸着除去にはAgイオン交換Yゼオライト(Ag-Y)が高い性能を示すが、硫黄成分がTBMのみの場合では吸着容量は必ずしも高くない¹⁾。そこで本研究ではTBM単成分を用いた場合のAg-Yの吸着容量の評価を行うと共に、銅など他の金属イオンで交換したゼオライトとのTBM吸着容量との比較を行った。

2. 実験方法

[サンプル調製]

Na-Yゼオライト(JRC-Z-Y5.5)を用い、濃度調整をした硝酸銀水溶液、酢酸銅水溶液にゼオライトを混合し、室温で3時間攪拌させイオン交換を行った。その後、濾過、水洗し100℃で1日乾燥させた。得られた粉末は平均粒径200μmに造粒後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成を行いサンプルとして用いた。またサンプルのイオン交換率はICP-AESを用いて測定した。

[吸着実験]

固定床流通式反応装置を用い、サンプル0.1gを詰めた反応管に、TBM 20ppm(N₂バランス)ガスを流した。測定は乾燥ガスと水分共存ガスで行い、水分共存ガスの水分濃度は全て約1000ppmにした。

TBM吸着容量は、反応管出口ガス中のTBM濃度をGC-FPDで分析し、出口ガス中のTBM濃度が0.1ppm未満である間に吸着したTBM量を積算して求めた。

3. 結果及び考察

Fig.1にAgイオン交換率とTBM吸着容量の関係を示す。反応ガスが水分共存ガスの場合、Na-YのTBM吸着容量はかなり小さいが、Agイオン交換量の増加に従い、TBM吸着容量は増加することが分かった。

しかし、水分添加しない場合、イオン交換を行っていないNa-YのTBM吸着容量が最も高く、Ag-YはNa-Yと比べ、Agイオン交換の増加に従い吸着容量が減少した。Agイオン交換率が0.2程度では、TBM吸着容量の低下は小さいが、イオン交換率が0.4以上になるとTBM吸着容量は大幅に低下し、水分共存ガスの場合よりも小さくなることがわかった。

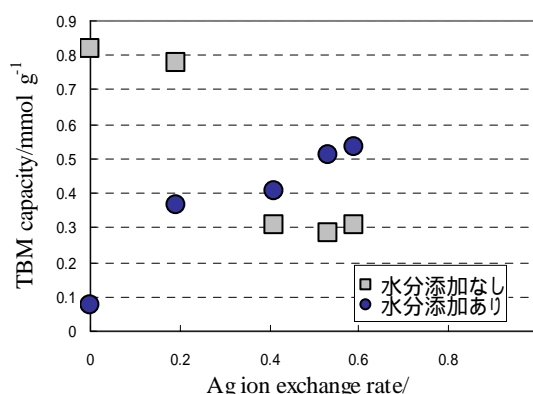


Fig.1 Effect of Ag content in Na-Y zeolite

Ag-Y上でのTBMは吸着後、化学反応を起こし、H₂SとC₄H₈に分解して、最終的にAg₂Sクラスタを生成しているということが報告されている²⁾。乾燥ガスに対するAg-YのTBM吸着容量の低下は、生成したAg₂Sクラスタがゼオライトの細孔を閉塞してしまっているためではないかと考えられた。

そこで、他の金属イオン交換ゼオライトによるTBM吸着実験も行った。Cu-Yでは、水分添加しない場合、Ag-Yと異なりイオン交換率に関わらずNa-Yより高いTBM吸着容量を保ち、水分添加した場合でもAg-Yと同程度のTBM吸着容量を示すことが分かった。

参考文献

- 1) S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Appl. Catal. B*, **56**, 51 (2005)
- 2) K. Shimizu, N. Kobayashi, A. Satuma, T. Kojima, S. Satokawa, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006)

* 里川重夫, FAX:0422-37-3749,

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

おおぬき たくろう,かとう しげる,こじま としのり,
さとかわ しげお

金属錯体内包L型ゼオライトを用いた液相/気相酸化反応

(名工大院工) ○山本 徹*・大畑 奈弓・澤木 琢・増田 秀樹

1. 緒言

L型ゼオライト (K^+ -L, Fig. 1) に含まれるカリウムイオンは他の金属イオンと交換可能であり、この金属イオンを鋳型としてゼオライト細孔内に機能性金属錯体を内包させることが出来る。これまでフォージャサイト構造を有するX型やY型ゼオライトでは、その構造特有のスーパーケージ内に ship-in-the-bottle 法や flexible ligand 法を用いて様々な金属錯体が導入され^{1), 2), 3)}、その触媒能の検討が行われてきたが、L型ゼオライトではそのような研究例は少ない。本研究では ship-in-the-bottle 法を用いてL型ゼオライト細孔内に銅フタロシアニン (CuPc, Fig. 2) を固定化⁴⁾ し、液相・気相での反応性を検討した。

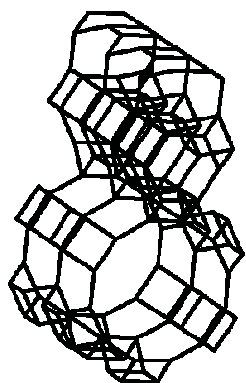


Fig. 1 K^+ -L

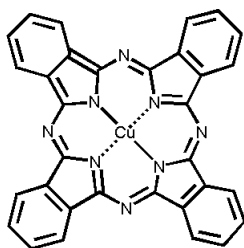


Fig. 2 CuPc

2. 実験

K^+ -L を硝酸銅水溶液中で 3 h 攪拌し銅イオン交換を行った (Cu^{2+} - K^+ -L, $Cu = 1.5$ wt%). これを $100^\circ C$ で一晩乾燥させた後 *o*-フタロニトリル、トリブチルアミンと共にエチレングリコール中で $230^\circ C$ 、3 h 加熱した。ソックスレー抽出器を用いて細孔外部で生成した CuPc や未反応の *o*-フタロニトリルを除去した後、余剰の銅イオンを除去するために塩化カリウム水溶液でカリウムイオン交換を行い、目的物である CuPc を内包した L 型ゼオライト ($CuPc$ - K^+ -L, $Cu = 0.4$ wt%) を得た。合成したサンプルのキャラクタリゼーションには EDX, UV-vis, 反射 UV-vis, ESR スペクトル測定等の分光学的測定や窒素吸着測定、元素分析を用いた。液相酸化反応実験では酸化剤に過酸化水素を用いて、有機化合物の酸化反応を行った。気相反応実験では硫化水素などの悪臭物質を対象に消臭能を調べた。

3. 結果と考察

EDX 測定の結果、 $CuPc$ - K^+ -L の銅含有量は Cu^{2+} - K^+ -L の銅含有量に比べて小さい値を示した。この理由として、ゼオライト細孔外部表面で生成した CuPc がソックスレー抽出により除去されたことや、未反応の Cu^{2+} が K^+ に交換されたことなどが考えられる。

窒素吸着測定の結果を Table 1 に示す。

Table 1 N_2 Adsorption Analysis

zeolite	BET surface area [m^2/g]	Pore volume [cc/g]
K^+ -L	324.20	0.1521
$CuPc$ - K^+ -L	232.51	0.1199

$CuPc$ - K^+ -L は K^+ -L に比べて BET 被表面積、細孔容量ともに小さい値を示した。細孔外部表面で生成した CuPc や未反応の *o*-フタロニトリルはソックスレー洗浄によって除去されていることから、これらの値の減少はゼオライト細孔内部で生成した CuPc の存在を示唆する結果であると言える。また濃硫酸中における UV-vis スペクトル測定においても、 $CuPc$ - K^+ -L は CuPc 錯体に特徴的なシグナルである Q 帯 (701, 791 nm)、B 帯 (304 nm)、MLCT (441 nm) を観測した。これらの結果より、ゼオライト細孔内部で生成した物質は CuPc であることが確認された。

また合成したサンプルを用いてジメチルスルフィドやシクロヘキセン等の有機化合物の液相酸化反応実験を行った所、 $CuPc$ - K^+ -L の反応性は K^+ -L やニートな CuPc 錯体と比べて高い値を示した。その詳細について報告する予定である。

4. 参考文献

- 1). Jens Wöltinger et al., *Chem. Eur. J.*, **5**, (1999), 1460
- 2). J. Poltowicz et al., *Appl. Catal. A*, **299**, (2006), 235.
- 3). T. Yamamoto et al., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **10**, (2006), 920.
- 4). S Seelan et al., *J. Mol. Catal. A*, **157**, (2000), 163.

*山本 徹 Fax : 052-735-5209

E-mail : 18415161@stn.nitech.ac.jp

やまもととおる・おおはたなゆみ・さわきたく・ますだひでき

MFI 型ゼオライトによる水相中希薄チオフェノール選択除去

(北大院工) 大堀武蔵・田島健次・佐藤康治・多湖輝興*・増田隆夫

1. 緒言

熱可塑性を示すバイオポリエステルである Poly-hydroxyalkanoate(PHA)は、生分解性であることから新しい環境調和型材料として期待されている。PHA 重合反応のモノマー合成系において、補酵素 A(CoA)のリサイクリングを可能とする水-有機溶媒二相反応系が検討されている¹⁾。この二相溶液では、水-有機溶媒二相界面でモノマー前駆体 (*R*)-3HBTP(thiophenyl(*R*)-3-hydroxybutyrate)と CoA-SH とのエステル交換反応が起こり、水相中にモノマー (*R*)-3-hydroxybutylCoA((*R*)-3 HBCoA)が生成する。その際、エステル交換反応での副生成物のチオフェノール(TP)は水に難溶性であるため有機相へ移動するが、水相中へわずかに溶解し、この水相中希薄 TP が酵素重合反応の阻害物質となる。従って、PHA の高効率連続合成のためには、水相中希薄 TP の除去が重要となる。そこで本研究では、各種ゼオライトを吸着剤に用い、水相中希薄 TP の選択除去を検討した。

2. 実験

希薄 TP 水溶液調製: PHA 重合反応系と同じ 30 °C の条件下、TP が 20 mM 溶解したヘキサン溶液とリン酸 buffer 溶液を接触させ、油水界面が乱れない程度に水相側を攪拌した。この状態を維持して、水中の TP の濃度を平衡に達せしめた。

吸着剤: 吸着剤には、親水性ゼオライトの Y 型ゼオライト(酸点を Ni でイオン交換、Ni-Y 型ゼオライト)と、疎水性ゼオライトのシリカライト(550 °C で焼成し、疎水化)を使用した。

吸着平衡実験: TP 濃度が平衡に達した水溶液をサンプル瓶に移し、所定量のゼオライトを加えた。30 °C 一定の恒温槽内で振とうさせ、ゼオライトへの吸着による TP の濃度変化を元素分析計により測定した。

連続吸着・脱離実験: 所定量のゼオライトをステンレスカラムに充填し、希薄 TP 水溶液を流速 0.17 cc/min で流し、30 °C 一定の恒温槽内で TP の連続除去実験を行った。さらに、飽和吸着に達した後、リン酸 buffer 溶液のみを流し、40 °C 一定で TP の脱離実験を行った。

3. 結果と考察

親水性の Ni-Y 型ゼオライトに比べ疎水性であるシリカライトの方がより良い吸着能を示した。親水性の Ni-Y 型ゼオライトでは H₂O と TP の競争吸着のため、H₂O の吸着が TP の吸着を阻害すると考えられる。一方、シリカライトは疎水性であるため、TP を選択的に吸着したと考えられる。Fig.1 にシリカライトを吸着剤に用いた TP の吸着等温線を示す。TP のシリカライトへの吸着は

Henry-Freundlich 型吸着と考えられ、 $q = KC^{1/n} / (1 + kC^{1/n})$ で表されることがわかった。各定数の値を用いて再計算を行ったところ、実験結果とよく一致した。また、粒子サイズの違いによる吸着量の影響はみられなかった。Fig.2 にシリカライトを充填したカラムによる TP の連続吸着・脱離実験を行なった結果を示す。水相中希薄 TP の連続除去が可能であることが示された。破過曲線より飽和吸着量は 0.38 mmol/g であり、液相吸着による拡散の影響を考慮すると妥当な値となった。また脱離実験の結果、3.5h で全吸着量の約 60%を容易に脱離させることができた。以上の結果より、シリカライトと TP の疎水性親和作用により、水相中希薄 TP を連続的に除去することが可能であることが示された。

引用文献

- 1) Tajima, et. al., *Macromolecules*[®], **37**(12), 4544 (2004)

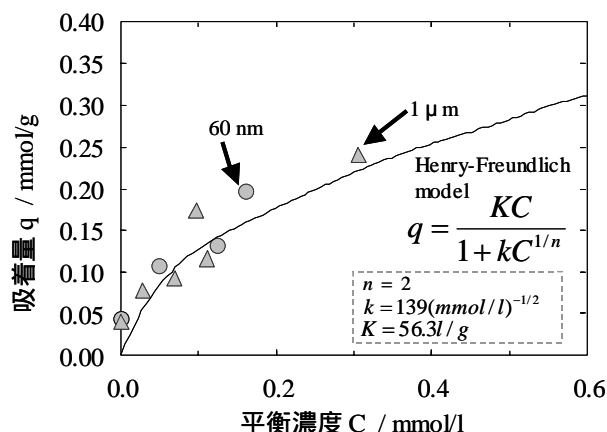


Fig.1 シリカライトの吸着等温線

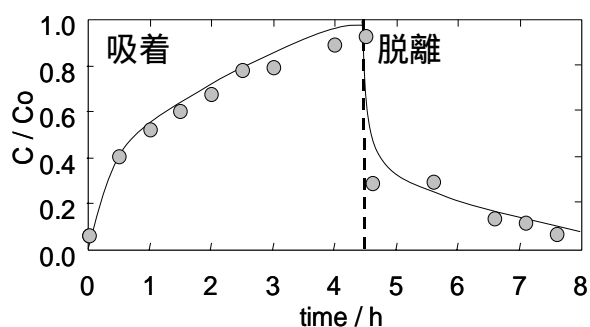


Fig.2 シリカライトナノクリスタルの吸着脱離曲線

*多湖輝興 Fax: 011-706-6552

E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

おおほりむさし・たじまけんじ・さとうやすはる・たごてるおき・ますだたかお

ゼオライト厚膜型センサによる各種塩基性分子の検知 —酸強度・細孔径と結晶子径の効果—

(名大院工) ○楊 道金・清水 研一・薩摩 篤*

酸強度, 細孔径, 結晶子径が異なるゼオライト厚膜型センサによる各種塩基性分子の検知を試みた. 塩基分子共存下ではゼオライト厚膜型センサの電気抵抗が低下した. 抵抗変化量はゼオライトの細孔径, 酸強度, 結晶子径に依存した.

センサ・ゼオライト・細孔径・酸強度・粒子径

1. 緒 言

ゼオライトはプロトン導電性を有し, また塩基分子であるアンモニアの酸点への吸着により導電率が変化するためセンサ材料として有効に作用することが知られている.¹⁾ さらにその分子サイズのマイクロ細孔を利用すれば, 種々の塩基性分子の分子認識が可能となると予想される. 本研究では, 種々のゼオライトを感応層として厚膜型センサを作成し, ゼオライトの酸強度, 細孔径, 結晶子径がセンサ感度に及ぼす影響を検討した.

2. 実 験

ゼオライト厚膜型センサは各種プロトン型ゼオライト(Table 1)を櫛歯電極上にスクリーン印刷することによって作成した.²⁾ 電気抵抗(R)は, $N_2(270 \text{ ml min}^{-1})$ 流通下 300ppmの検知ガス(Table 2)を共存させ, 周波数領域 4Hz~1MHzの範囲で得られたCole-Coleプロットから求めた. 感度は $S=(R_0-R)/R_0 \times 100$ (ただし R_0 はベース抵抗)と定義した.

Table 1 ゼオライトの酸強度, 細孔径と結晶子径.

Zeolite	ΔH for NH_3 in 373 K ³⁾	細孔径 /nm	結晶子径
H-M(15)-S	145 kJ/mol	0.65 x 0.70	0.21 μm
H-M(15)-L		0.26 x 0.57	1.86 μm
H-MFI(25)	130 kJ/mol	0.53 x 0.56	0.20 μm
H- β (25)	120 kJ/mol	0.51 x 0.55	0.20 μm
		0.66 x 0.67	0.56 x 0.56

()内は SiO_2/Al_2O_3 比

Table 2 検知した塩基性分子の H^+ affinity (PA)⁴⁾と分子径.

検知分子	分子径 / nm	PA / $kJ \text{ mol}^{-1}$	検知分子	分子径 / nm	PA / $kJ \text{ mol}^{-1}$
H_2O	0.21	691	C_6H_5CN	0.70	812
CH_3CN	0.29 x 0.38	779	$C_6H_5NH_2$	0.69	883
NH_3	0.22	854	C_3H_5N	0.60	930
			$(C_2H_5)_3N$	0.65	982

3. 結果と考察

Fig.1 に検知ガス共存下 673 Kにおける各ゼオライト厚膜型センサの感度の H^+ affinityに対する依存性を示す. 分子のPAの増大と共に感度も増大した. しかしながら H_2O , CH_3CN , NH_3 の三分子と, C_6H_5CN ,

$C_6H_5NH_2$, C_3H_5N , $(C_2H_5)_3N$ の四分子はそれぞれ別の曲線を描いた. H_2O , CH_3CN , NH_3 の分子径はゼオライトの細孔径より小さく, また C_6H_5CN , $C_6H_5NH_2$, C_3H_5N , $(C_2H_5)_3N$ の分子径はゼオライトの細孔径に近いか或いは大きい. 検知分子のPAと共に, ゼオライト細孔径に近いところでは, 検知分子の分子径が感度に与える決定的な因子になることが分かった.

小分子である NH_3 に対する感度の序列は $MOR > MFI > \beta$ であった. この序列はTable 2 に示したゼオライト酸強度の序列と一致した. 感度がゼオライトの酸強度に依存することを示している.

曲線 3 と 4 を比較すると, MFI は酸強度が高いにも関わらず β より低い感度を示した. これら分子の分子径は MFI の細孔径より大きいことから, MFI での感度低下は拡散が抑制されたためと解釈される. つまり検知分子に対する感度はゼオライトの細孔径にも依存する. また, 結晶子径の大きい H-M(15)-L が H-M(15)-S より低感度であることから, 細孔内拡散の影響を示している.

以上より, ゼオライト厚膜型センサの感度の, 検知分子の塩基強度, ゼオライト酸強度, 結晶子径, 分子径と細孔径に対する依存性が明らかとなった.

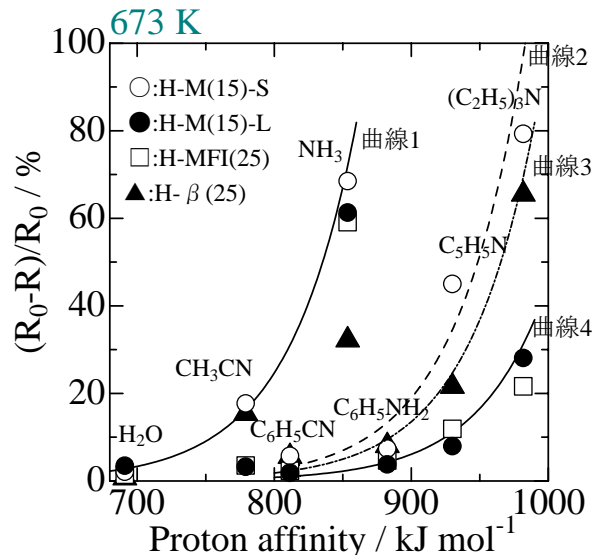


Fig.1 検知分子流通下での厚膜型センサの感度

- 1) U. Simon, M. E. Franke, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **41**, 1 (2000)
- 2) 清水ら, 触媒, **47**, 427 (2005).
- 3) N. Katada, Y. Kageyama and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7561 (2000).
- 4) <http://webbook.nist.gov/chemistry/pa-ser.html>

* 薩摩篤 Fax: 052-789-3191,
E-mail: satsuma@apchem.nagoya-u.ac.jp

ようどうきん しみずけんいち さつまあつし

ナノ細孔におけるキセノン吸着構造と分子間相互作用の高圧 ^{129}Xe NMRによる研究

(阪大院理^A・阪大博物館^B) ○上田貴洋*^{A,B}・江口太郎^{A,B}

1. 緒言 近年、ゼオライトや高分子材料において、キセノン- ^{129}Xe をプローブとする ^{129}Xe NMR を用いた細孔構造の研究が盛んに行なわれている。キセノンは大きな分極率 ($4.04 \times 10^{30} \text{ m}^3$) をもっており、いろいろなサイズの細孔に吸着できる。そのため、細孔構造を調べる上で非常に有効なプローブとなる。 ^{129}Xe NMR のパイオニアの1人である J. Fraissard らは、ゼオライトについて圧力ゼロの極限でマイクロ細孔に吸着した ^{129}Xe 核の化学シフト値と細孔径との間により相関があることを見出した。以来、アルミノケイ酸塩を中心とした様々なゼオライトについて、 ^{129}Xe NMR によって細孔径を決定する試みが行なわれている。

しかしながら、細孔径に関する情報はキセノンと細孔壁との相互作用に反映されるため、比較的吸着量が少ない低圧領域が研究対象となっていた。ところが、室温で超臨界気体となるキセノンは高圧領域において様々な細孔に効果的に吸着するので、 ^{129}Xe 化学シフトの圧力依存性を詳細に吟味することによってキセノン分子の細孔への吸着挙動について新しい知見が得られると期待できる。これまで、我々は種々の細孔材料に吸着したキセノンについて高圧条件下で ^{129}Xe NMR の *in situ* 測定を行ない、 ^{129}Xe 化学シフト値や化学シフトテンソルの圧力依存性が細孔径や細孔の形を反映するとともに、吸着キセノンの局所構造について有益な情報を与えることを見出してきた[1,2]。本講演では、*in situ* 高圧 ^{129}Xe NMR 測定によって明らかとなったナノ細孔内におけるキセノンの吸着構造と分子間相互作用について、幾つかの例を挙げながら紹介する。

2. ^{129}Xe 化学シフトの圧力依存性と細孔径

図1に代表的なゼオライトの一種である Molecular sieves 5A と ZSM-5 に吸着したキセノンの ^{129}Xe NMR スペクトルの圧力変化を示す。試料と共存するキセノンガス (0–100 ppm) および細孔内 (100–260 ppm) に吸着されたキセノンに対応する2本の共鳴線が観測された。キセノンガスの化学シフトは、低圧では圧力にほぼ比例して緩やかに変化するが、臨界圧力近傍では急激な密度の上昇に伴い、低磁場側へ大きくシフトする ($T_c = 289.8 \text{ K}$, $P_c = 5.8 \text{ MPa}$, $\rho_c = 1.15 \text{ g cm}^{-3}$)。一方、細孔内のキセノンの化学シフトは低圧領域で大きな圧力依存性を示す。

細孔内に吸着したキセノンの ^{129}Xe 化学シフト値は、式 (1) のように表される。

$$\delta = \delta_0 + \delta + \delta_1 \rho + \delta_2 \rho^2 + \delta_3 \rho^3 \dots \quad (1)$$

ここで、 δ_0 は化学シフトの標準で、圧力ゼロでのキセノンガスを 0 ppm とする。 δ はキセノンと細孔壁との相互作用によって決まる項で、圧力ゼロの極限において細孔内キセノンが示すシフト値である。キセノン NMR を用いて細孔径を決定する場合、主としてこの項が使われてきた。 δ 以降の高次の項が、キセノンどうしの分子間相互作用から生じる圧力依存性をもたらす。特に δ はキセノン分子間のペアポテンシャルに関係した量で、2つの細孔内キセノンの平均距離とキセノン周りの配位可能な空間の広がりに関係する。すなわち、 δ も細孔径を決定する指標となり得る可能性がある。そこで、吸着等温線から求めた吸着量を用い、 ^{129}Xe 化学シフト値を細孔内キセノンの密度の関数として表し、化学シフトにおける第二ビリアル係数 δ を決定した。細孔径の異なる様々な

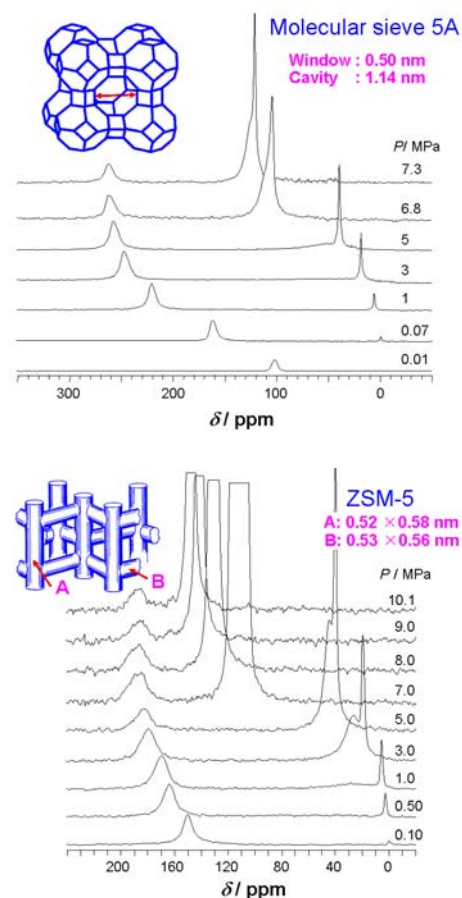


図 1 ^{129}Xe NMR スペクトルの圧力依存性； Molecular sieves 5A (上), ZSM-5 (下)

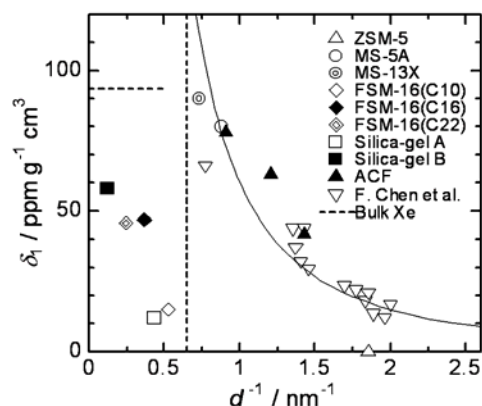


図 2 幾つかの細孔性材料に吸着したキセノンが示す ^{129}Xe 化学シフト値の第二ビリアル係数の細孔径依存性

ゼオライトについて得られた δ_1 は、図2に示すように細孔径の逆数と良い相関が得られた。また、マイクロ細孔とメソ細孔では異なる傾きを示し、 δ_1 が細孔径を決定する上でよい指標となることがわかった。

3. ミクロ細孔内に生成する Xe_n クラスタ

化学シフトにおける第二ビリアル係数 δ_1 は細孔径や細孔の形に依存する。これは、微視的には細孔内キセノンの局所構造を反映しているといえる。細孔内に吸着したキセノンの局所構造を Xe_n のようなクラスター構造で近似することによって ^{129}Xe 化学シフト値の充填率依存性から吸着構造に関する知見を得た。

ある充填率において観測される ^{129}Xe 化学シフト値は、個々の Xe_n クラスタが示す ^{129}Xe 化学シフト値 $\delta_{\text{Xe}}(n)$ の加重平均で与えられる。 $\delta_{\text{Xe}}(n)$ については NaA ゼオライトの α ケージ内に生成した Xe_n クラスタ ($0 \leq n \leq 8$) の化学シフト値を用い、各クラスタの存在確率を二項分布で近似することにより Molecular sieves 5A の実測値を再現できた。その結果、Molecular sieves 5A では Xe_n クラスタ ($0 \leq n \leq 8$) が統計的に分布していることがわかった。一方、ZSM-5 のマイクロ細孔はチャンネル構造を有しており、その細孔径はキセノン原子 2 個分よりも小さいため、図3のように最大でも Xe_4 までのクラスター

Possible local structures of xenon confined in ZSM-5

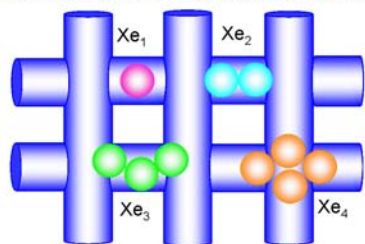


図 3 ZSM-5 のチャンネル状マイクロ細孔で形成可能な Xe_n クラスタの模式図

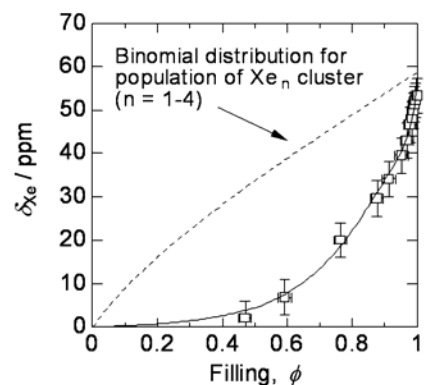


図 4 ZSM-5 に吸着したキセノンが示す化学シフト値の第二ビリアル係数の充填率依存性

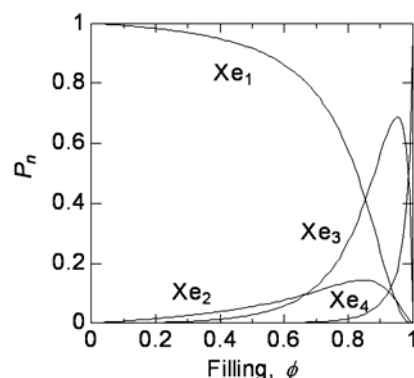


図 5 ZSM-5 における Xe_n クラスタ分布

しか安定に存在できない。そこで図4のように、 Xe_4 までのクラスターサイズについて二項分布に偏りを持たせた分布関数を用いて解析したところ、図5のようなクラスタ分布を得た。これから ZSM-5 では、細孔内のキセノン充填率が 0.7–0.8 に至るまでほぼキセノン単分子で吸着しており、2量体や3量体の寄与は非常に小さいことがわかった。すなわち、細孔径の小さな ZSM-5 では、空間の狭いチャンネル内の方が、空間の広いチャンネル連結部分よりキセノンを安定に吸着できることを示している。このように、化学シフトにおける第二ビリアル係数 δ_1 の充填率依存性を詳細に吟味することによって、細孔内におけるキセノンの局所構造や吸着構造についての知見を得ることであった。

References

1. T. Ueda, H. Omi, T. Yukioka, and T. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 237-246 (2006).
2. H. Omi, T. Ueda, N. Kato, K. Miyakubo, T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3857-3866 (2006).

*上田貴洋, FAX: 06-6850-5785,

E-mail: ueda@museum.osaka-u.ac.jp

うえだたかひろ, えぐちたろう

^1H NMR によるメソ多孔体 FSM-16 中の無機固体酸塩 CsHSO_4 におけるプロトンの観測

(産総研計測フロンティア) ○千葉亮・林繁信*

1. 緒言

無機固体酸塩は、無加湿の状態で、かつ 373 K 以上の温度において高いプロトン伝導性を示すために、中温作動型燃料電池の固体電解質の有力な候補として注目されている。代表的な物質である CsHSO_4 は、室温相において水素結合の 1 次元鎖を形成している。418 K で超プロトン伝導相である高温相に転移して高いプロトン伝導を示す。本研究では、このような水素結合系がナノ空間においてどのようなプロトン伝導挙動を示すかを固体 NMR により調べ、プロトンの挙動を Bulk と比較した。

2. 実験方法

FSM-16 の細孔容積に見合う量の CsHSO_4 と FSM-16 を混合したものを 100% とし、それ以外に 80、49% の 3 種類の比率の試料を用意した。試料を脱気乾燥し、その後 220°C で 30 分間加熱し、FSM-16 中へ CsHSO_4 を導入した。熱分析測定 (Rigaku DSC8230) および ^1H MAS NMR 測定 (Bruker MSL400 ; 共鳴周波数 400.13 MHz) を行なった。

3. 結果と考察

100%、80%、49% 試料と Bulk の示差熱分析の結果を表 1 に示す。昇温過程の結果を示した。Bulk では 415 K、488 K で吸熱ピークが観測され、それぞれが既に報告されている超プロトン伝導相の転移温度 (418 K)、融点 (494 K) とほぼ一致した [1]。複合試料においても、ほぼ同じ温度で吸熱ピークが観測された。しかし、 CsHSO_4 1g 当たりのエンタルピー変化は Bulk と比較すると大幅に減少した。転移温度に変化がないことから、試料の一部は Bulk と同じであるが、残りの大部分は Bulk とは異なり相転移を起こしていないと考えられる。

室温の ^1H MAS NMR のスペクトルを図 1 に示す。49%、80%、100% と CsHSO_4 の割合が増加すると共に、FSM-16 の水酸基に帰属される 2 ppm のピークの強度

が弱くなる [2]。Bulk CsHSO_4 では 11.2 ppm にピークをもつことが既に報告されている。[3] FSM-16 と複合することにより、11 ppm 付近に加えて、100%、49% 試料では 7 ppm 付近に、80% では 9.6 ppm にも新たにピークが観測された。このことから、ナノ空間中で CsHSO_4 は、Bulk とは異なる水素結合状態をとっていると考えられる。

試料	49	80	100	Bulk
T_C (K)	417	417	416	415
ΔH_C (J/g)	-2.0	-2.9	-3.8	-28.1
T_M (K)	493	484	484	488
ΔH_M (J/g)	-3.6	-7.2	-7.6	-53.3

表 1. 熱分析のまとめ

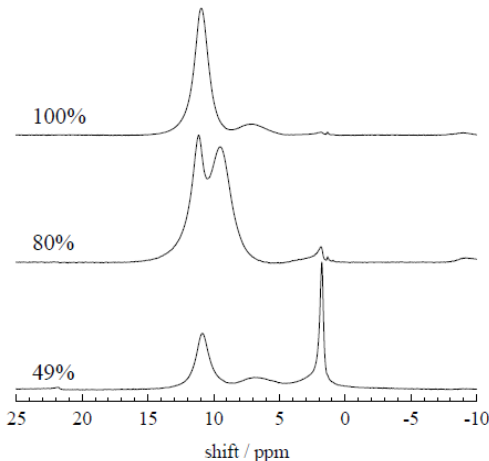


図 1. 100%、80%、49% 試料の ^1H MAS NMR スペクトル (spinning rate: 8kHz)

参考文献

- [1]: M. Mizuno, *et al.*, Solid State Ionics **167** (2004) 317.
- [2]: X. Xie, *et al.*, Microporous and Mesoporous Materials **39** (2000) 25.
- [3]: S. Hayashi, *et al.*, Solid State Commun. **132** (2004) 443.

* 林繁信 FAX: 029-861-4515 E-mail: hayashi.s@aist.go.jp

ちば りょう、はやし しげのぶ

¹²⁹Xe NMR を用いたゼオライトの吸着特性解析法の展開

（阪大院医）○河田 陽子 佐治 修吾 安達 裕子 芳賀 沙織・
木村 敦臣 藤原 英明*

ナノ素材解析手法として、¹²⁹Xe-NMR を用いた新規で簡便な方法を検討した。NMR 信号強度を適切に校正して求めることにより、吸着等温曲線を測定・解析し、吸着パラメータを求めた。将来的な超偏極 ¹²⁹Xe-NMR への応用のためには、NMR 信号強度が偏極率を反映して変化すること、偏極率が緩和時間の関数として材料や状態により変化することから、定量性の点で問題がある。この問題解決のため、¹²⁹Xe-NMR 化学シフトを用いてゼオライト吸着パラメータを求める方法を検討した。

1. 緒言

最近のナノ材料開発の研究の進展から、ナノ素材解析手法として新規で簡便な方法の出現が期待される。¹²⁹Xe-NMR による吸着実験は、ゼオライト等を対象に古くから取り組みがなされて来ており、最近の超偏極技術の発展から、ナノ素材解析の高感度化に新展開が期待できる状況になってきた。本研究では、吸着 ¹²⁹Xe の信号強度を用いた方法、及び ¹²⁹Xe-NMR 化学シフトを用いた方法の検討を行い、化学シフトからの解析方法の問題点を明らかにする。

2. 実験

ゼオライト試料は ZSM-5 (Mobil Catalysts Corp.)、Zeolam A5 及び F9 (Tosoh Corp.) を使用し、10 の NMR 試料管中に秤量し、300 °C にて 8 時間、10⁻⁵ torr の減圧下で前処理し、stop-cock (Young Co.) で密栓後、気密状態のまま 9.4T NMR 測定装置 (Varian Unity 400WB) probe に挿入し、接続した真空ラインから乾燥 Xe ガス (Japan Air Gases Ltd.) を試料管に導入し、温度・圧力を調整した。¹²⁹Xe-NMR 信号強度としては積分により求めたピーク面積を用い、化学シフトとしては ¹²⁹Xe ガスのピークを 0ppm としたとき吸着 ¹²⁹Xe ピークの化学シフト値を用いた。Xe 吸着量の校正用には 0.11M のカリックスアレン溶液を用いて ¹²⁹Xe-NMR ピーク面積から Xe 吸着量を求めた。¹ また、データ解析には Origin (LightStone) ソフトウェアを用いた。

3. 結果と考察

3 種の試料全てにおいて、図 1 に示すような温度及び圧力依存性を示した。これらのピーク面積測定結果を用いて、吸着等温モデルを用いて解析した。まず、Xe 原子とほぼ同程度の細孔径をもつゼオライトを解析する上で最も適当な方法と考えられる Volume filling モデルである Dubinin-Radushkevich (DR) 法² を基に、重量比 w_a/w_{a0} をピーク面積比 S_{obs}/S で置き換えた式 1 を用いた。ここで S_{obs} は圧力 P における ¹²⁹Xe-NMR ピーク面積の実測値、 S はゼオライト細孔表面全体が被覆された最大吸着量相当のピーク面積、 βE_0 は Xe 吸着ポテンシャルエネルギー、 P_{eq} は見かけの飽和蒸気圧、 w_a 及び w_{a0} は圧力 P 及び P_{eq} における Xe 吸着量 (g/g) である。

$$[\ln(S/S_{obs})]^{1/2} = (RT/\beta E_0)(\ln P_{eq} - \ln P) \quad (1)$$

化学シフトを用いた DR 解析法の報告はこれまでなく、今回、DR モデルの重量比を virial 展開して化学シフトに適用する式 2 を考案し、求めた δ_s 及び βE_0 から、式 3 を用いて等量吸着熱 q_{st} を求めた。³ ここで δ_{obs} 、 δ_s 及び ΔH_v はそれぞれ化学シフトの実測値、圧力 0 に外挿した化学シフト値、及び Xe の沸点における蒸発エンタルピー 12.6 kJ/mol である。

$$\delta_{obs} = \delta_s + G_1(w_a/w_{a0}) + G_2(w_a/w_{a0})^2 + G_3(w_a/w_{a0})^3 + \dots \quad (2)$$

$$q_{st} = \Delta H_v + \beta E_0 \quad (3)$$

信号強度及び化学シフトから求められた βE_0 及び q_{st} は、整合性を示したが、 P_{eq} には大きな乖離が認められた。この原因は化学シフトの等温線が圧力の高い領域でも、ピーク面積のように、飽和型とならないことによると考えられた。

更に、図 1 の吸着等温曲線の形状から、Langmuir モデル適用についても式 4 及び 5 を用いて検討した。ここで K は吸着係数、 θ は被覆率 $KP/(1+KP)$ である。

$$S_{obs} = \theta \times S \quad (4)$$

$$\delta_{obs} = \delta_s + F_1(1 + J_1 P + J_2 P^2 + \dots) \quad (5)$$

求められた K と測定時の絶対温度 T とを用いて式 $\ln K = -(\Delta H/R)(1/T) + \Delta S/R$ から求めた 3 種の試料の吸着エンタルピー ΔH は、DR 解析から求めた q_{st} と近い値を示した。この実験で、吸着 ¹²⁹Xe の NMR 信号強度及び化学シフトから吸着パラメータを求めることにより、従来の方法で求められた報告値^{4,5} と整合性ある結果が得られることが確認できた。

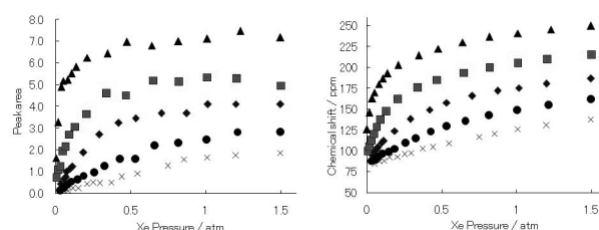


図 1 ¹²⁹Xe-NMR ピーク面積・化学シフトの圧力・温度依存性

Zeolam A5, Δ : -50, \blacksquare : -25, \bullet : 0, \times : 25, \circ : 50

- 1) J. Fukutomi, Y. Adachi, A. Kaneko, A. Kimura, H. Fujiwara, J. Incl. Phen. Macrocyc. Chem., 58, 115 (2007).
- 2) M. M. Dubinin, Chem. Rev., 60, 235 (1960).
- 3) M. Aoshima, K. Fukasawa, K. Kaneko, J. Colloid. Interface Sci., 222, 179 (2000).
- 4) T. Ito, J. Frassard, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83, 451 (1987).
- 5) H. Omi, T. Ueda, N. Kato, K. Miyakubo, T. Eguchi, Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 3857 (2006).

*藤原 英明 fujiwara@sahs.med.osaka-u.ac.jp

かわたようこ さしゅうこ あだちゆうこ はがさおりきむらあ
つおみ ふじわらひであき

トリメシン酸 (TMA) を架橋配位子とする銅錯体 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ へのキセノン吸着挙動と分子間相互作用の *in situ* 高圧 ^{129}Xe NMR 法による研究

(阪大院理 A・阪大博物館 B・産総研 C)

○森田育宏 A・上田貴洋*^{A,B}・宮久保圭祐 A・Ru-Qiang Zou^C・徐 強^C・江口太郎^{A,B}

1. 緒言 表題化合物はトリメシン酸を架橋配位子にもつ銅錯体であり、その結晶は $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ で表される配位高分子化合物である。4 個のトリメシン酸と 2 個の銅イオンからなる二核錯体を基本単位とし、4 つの基本単位が図 1 のような 2 次構造を構成する。この 2 次構造は開口部の直径が 0.37 nm, 最大直径が約 0.7 nm のケージをもつ。さらに、この 2 次構造が 3 次元的に連結し立方格子を形成する。この結晶には隣接する 2 次構造単位によって約 1 nm の立方体状の細孔が形成される。こ

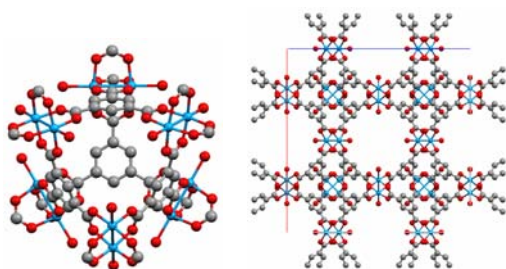


図 1 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ における 2 次構造単位 (左) と結晶単位格子 (右)

の物質の空隙率は 41% であり、これは従来のゼオライトにおいて比較的大きな空隙率をもつフォージサイトや A 型ゼオライトに匹敵する。また、240°C まで結晶格子が安定であり、配位高分子錯体としては高い熱安定性を示す。そのため、安定な気体吸蔵物質として基礎的応用的研究が進められている。しかし、様々なゲストに対する吸着挙動や吸着構造はほとんど明らかになっていない。そこで本研究では ^{129}Xe NMR によって、この物質に対するキセノンの吸着挙動をミクロな立場から調べた。

2. 実験 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ は参考文献[1]に従って合成し、粉末 X 線回折、窒素吸着等温線、熱重量分析によって目的物質であることを確かめた。 ^{129}Xe NMR スペクトル測定には、自作の *in-situ* 圧力可変 NMR プロブを装着した Burkert MSL-200 型分光器を用い、single-pulse 法を用いて行なった。 ^{129}Xe 化学シフト値の標準には、圧力ゼロでのバルク Xe ガスを用いた。

3. 結果および考察 図 2 は 0.1 MPa で $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ に吸着したキセノンの ^{129}Xe NMR スペクトルの温度変化である。100-130 ppm に等方的な一本のピークが観測された。温度上昇によってピークは高

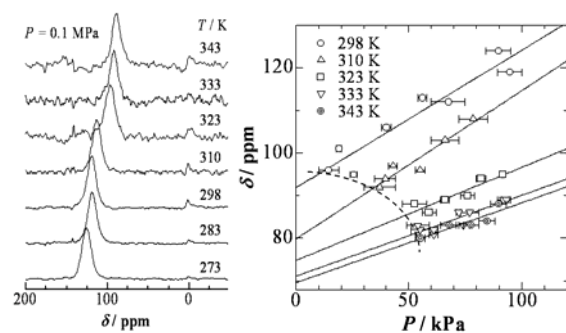


図 2 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ に吸着したキセノンの ^{129}Xe NMR スペクトル (圧力 0.1 MPa) の温度依存性 (右) と ^{129}Xe 化学シフト値の圧力依存性 (左)

磁場シフトしたことから、この信号が細孔内キセノンと細孔外部のキセノンガスとの交換によって生じていることがわかる。図 3 は観測されたピークの化学シフト値の圧力依存性である。100 kPa 以下の低圧領域では、シフト値と圧力との間に良い直線関係が成り立っている。温度が高くなるほど、その傾きは緩やかになり、圧力ゼロの切片は小さくなった。これは、温度の上昇にともない、観測されるシフト値に対して共存するバルク Xe ガスと化学交換の寄与が大きくなることを示している。また、吸着キセノンに由来する信号が観測され始める圧力に、V 型の吸着等温線で見られるような閾値が存在することを見出した。この閾値は温度とともに高圧側にシフトした。これは、 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ にキセノンが吸着されるとき、ホスト-ゲストの相互作用に加え、ゲストどうしの相互作用も重要な役割を果している可能性を示唆している。講演ではさらに高圧領域のシフト値についても議論し、 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ へのキセノン吸着におけるホスト-ゲストおよびゲスト間の相互作用について考察する。

References

1. S. S. -Y. Chui, S. M. -F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **283**, 1148-1150(1999).

*上田貴洋, FAX: 06-6850-5785,

E-mail: ueda@museum.osaka-u.ac.jp

もりたいくひろ, うえだたかひろ, みやくぼけいすけ, しゅう にょきょう, じょ きょう, えぐちたろう

フライアッシュ系多孔体のイオン交換能付与

(龍谷大理工^A・足工大^B・栃木県産業技術センター^C)

後藤義昭^{A*}・西村恵理子^A・荻原俊夫^B・○松本泰治^C

【緒言】主に石炭火力発電所から排出される石炭飛灰(フライアッシュ)の量は 2003 年の時点で約 1000 万トンに達している。このうち 85 %がフライアッシュセメントに使用されているが、生産量は近年減少傾向にあり、今後大幅な増産は見込めない。また、環境問題などから処分場所の確保も困難になってきている。そのため新たな石炭灰の有効利用技術の開発が切望されている。有効利用研究として我々はフライアッシュと大谷石からなる多孔体の作製を報告した¹⁾。このセラミックス多孔体は軽量、吸音性、断熱性に優れ、物質の吸脱着が可能であるために断熱材、防音材、触媒担体などに応用できる。しかし、高い触媒特性やイオン交換能は持たない。そこで本研究はこの多孔体にアルカリ水溶液条件下で水熱合成を行い、多孔体中にゼオライトの生成を試みた。これによってイオン交換能を持つ機能性多孔質材料が得ることを期待した。

【実験】出発物質としてオーストラリアハンターバレー産 80 %と中国鶴壁産 20 %の混合炭の石炭フライアッシュと栃木県宇都宮市郊外で産出される天然ゼオライト、大谷石を用いた。大谷石は振動ミルにより粉碎し、600 °C、4 時間空気中で焼したものを用いた。この大谷石とフライアッシュ 10 g を重量比 8 : 2, 7 : 3(20 %, 30 %)で混合した。この混合試料に蒸留水 7 ml 加え、発泡させることで多孔質の成形体を得た。この成形体を 1200 °C、1 時間焼成させセラミックス多孔体(PM)を得た。この PM を 2.0 M NaOH 水溶液中で 90 °C にて加熱し、ゼオライト生成多孔体(ZP-PM)を得た。得られた ZP-PM のイオン交換能を検討するために Ag イオン、リン酸イオン及びアンモニアの吸着を行った。これら生成物は、粉末 X 線回折(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM)観察に供した。

【結果及び考察】 XRD の分析結果からフライアッシュは石英、ムライトおよび非晶質ガラスから成り、大谷石はクリノプチロライト、石英および長石から成ることがわかった。焼成により得られた PM はクリストバライト、石英およびムライトであった。20 %および 30 %PM を NaOH 水溶液中で 48 時間加熱することによりゼオライト Na-Pc が生成した。ゼオライト Na-Pc の生成量は反応時間が長くなるにつれ増加し、168 時間以降で一定となった (Fig. 1)。168 時間の反応で得られた ZP-PM を用い、AgNO₃ 水溶液中にて銀イオン交換を行った。イオン交換による Ag-ZP-PM の構造破壊は認められなかった。PM、ZP-PM、Ag-ZP-PM を用いてリン酸吸着実験を行った結果、PM と ZP-PM はリン酸イオンの吸着を示さな

かったが、Ag-ZP-PM はリン酸イオンの吸着を示した。また、Ag-ZP-PM については銀イオン含有量が多いほう (20 %)がリン酸イオンの吸着量が増加した。この吸着現象は、銀イオンとリン酸イオンとが反応し、難溶塩が生成したためと考えられる。SEM 観察を行った結果、Ag₃PO₄-ZP-PM の表面には微結晶の存在が確認された。これは XRD 分析結果から Ag₃PO₄ と確認された。アンモニウムイオン吸着実験の結果、PM は吸着を示さなかった。Ag-ZP-PM は銀イオン交換率の増加に伴いアンモニウムイオンの吸着量が増加することを見出した。

1) T. Ogiwara, Y. Goto, and T. Matsumoto, The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (2003).

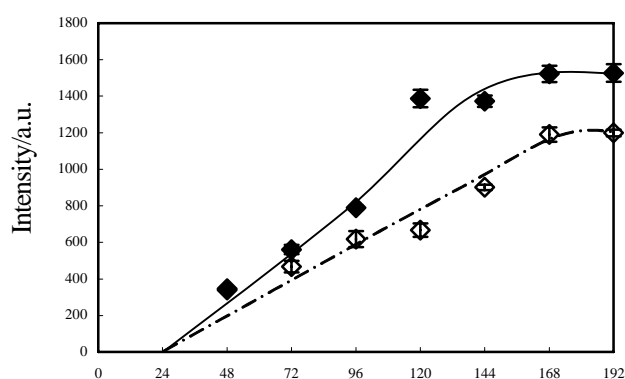


Fig.1. Relationship between reaction time and the average value of diffraction intensity from (101),(200), and (301): ◆20 %ZP-PM,◇30 %ZP-PM.

後藤義昭

Fax 077-543-7483, goto@rins.ryukoku.ac.jp

ごとうよしあき・にしむらえりこ・おぎわらとしお・まつもとたいじ

火力発電焼却灰から合成した zeolite P1 及び MAP のイオン交換特性

(早大理工) ○沼田信太郎・安井万奈・本郷照久・山崎淳司*

1. 緒言

近年、電力需要の急増に伴い、火力発電プラントから排出される焼却灰量は年々増加傾向にあり、その膨大な量の処理が問題となっている。

そこで本研究では、焼却灰を有効利用・再資源化する新たな技術を確認することを目的とし、zeolite P1 及び MAP (maximum aluminum P) を、石炭灰 (以下、試料 FAP1) 及び 粉殻灰 (以下、試料 RAP1、RAMAP) の 2 種類の火力発電焼却灰を出発試料として合成を試みた。また比較物質として市販試薬 (以下、それぞれ試料 SSP1、SSMAP) から zeolite P1 及び MAP の合成を行い、検証した。

Zeolite MAP は GIS 型構造を有する Si/Al=1.0 の P 型ゼオライトである。無機 (Si,Al) 含有廃棄物のゼオライト転換技術では P1 型の合成には成功しているが、MAP 型は報告されていない。今回は石炭灰 (Si 分:57%,Al 分:27%)、粉殻灰 (Si 分:93%) と MAP 型へのゼオライト転換の可能性を検討した。

また、合成したゼオライトに関して、有害イオンに対するイオン交換平衡実験を行い、その特性を調べた。

2. 実験

2.1 ゼオライト合成

愛知県及びタイで稼働中の火力発電所から排出された石炭灰及び粉殻灰を出発物質として $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ 比を調製し、十分に攪拌し所定の時間及び温度条件下で水熱合成を行った。その後、蒸留水で吸引濾過洗浄をし、乾燥器で 60℃、1 日間乾燥し、各測定に供した。

2.2 イオン交換平衡実験

得られた各ゼオライト試料 100mg を 0.01N-M (Pb^{2+} or Mn^{2+} or Zn^{2+} or Cr^{3+}) Cl_2 :0.01N-NaCl 混合比が 1:0、0.5:0.5、0.2:0.8、0.1:0.9、0.05:0.95 になるように調製した水溶液 250ml に入れ、マグネチックスターラーで 3 時間攪拌した。その後、蒸留水で吸引濾過洗浄をし、乾燥器で 60℃、1 日間乾燥した。

またイオン交換処理試料はその固相について EDS 測定により化学組成分析を施し、以下の式によって、イオン交換等温線を作成した。

3. 結果と考察

各イオン交換処理によって Na^+ イオンが減少し、いずれの重金属イオンの含有量が相対的に増加したことから、イオン交換が行われたことが分かった。

特に、 Pb^{2+} におけるイオン交換平衡実験の結果を図 1 に示す。いずれのゼオライト試料についても、低濃度から高い選択性を示した。

一方 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} においては、Az が約 0.8 で頭打ちとなった。 Cr^{3+} に対しては、選択性はむしろ低かった。これらのイオンにおいては zeolite P1 の方が MAP より選択性が高く、骨格構造中の交換性陽イオンの交換サイトの位置が異なることが考えられる。

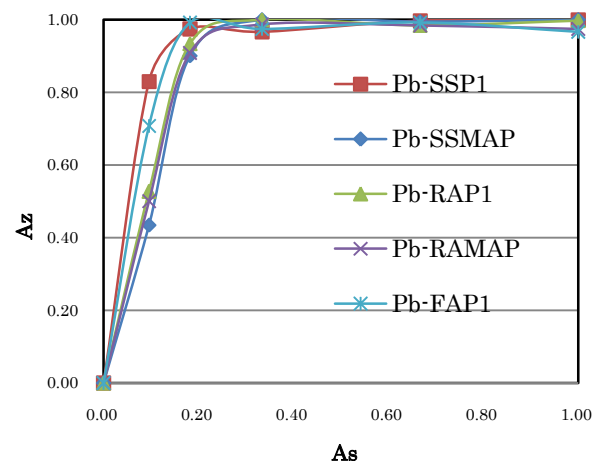


図 1. Pb^{2+} 溶液中でのイオン交換平衡曲線

□参考文献□

- 1) B.R.Albert, A.K.Cheetham. Microporous and Mesoporous Materials.,21, 127-132, 133-142. 1998.
- 2) Stuart W carr, Chemical Materials. 9, 1927-1932. 1997.

*山崎淳司

Fax:03-3200-1245

e-mail:ya81349@waseda.jp

ぬまたしんたろう、やすいまな

ほんごうてるひさ、やまざきあつし

Ag-MOR のイオン交換サイトと Al 分布の検討

(防衛大応化) ○西 宏二*・定森健次朗・神谷奈津美・横森慶信

1. 緒言

ゼオライトは細孔内の陽イオンを交換することにより、それらのイオンに固有な反応の活性種を作り出すことができる。これまでに酸化反応や炭化水素による NO 選択還元反応など、導入した金属イオンの様々な触媒作用が報告されている。しかし、イオンが形成する活性種は、細孔内のどの位置にあり、どう反応に関与しているかは明確にされていない。本研究では、幾何学的な構造解析に適した単結晶 X 線解析法を用いて、銀イオン交換モルデナイト (Ag-MOR) のイオン交換サイトと骨格内 Al 分布を検討した。

2. 実験

MOR の単結晶は Warzywoda らの方法[1]に従って合成した。得られた結晶を焼成した後、室温にて AgNO_3 水溶液を用いてイオン交換し Ag-MOR を得た。水和状態の Ag-MOR を試料として、イメージングプレートを用いた X 線検出器とする単結晶 X 線回折装置を用いて反射強度を測定し、直接法にて解析を行った。

3. 結果と考察

反射強度データの消滅則から推定される可能な空間群は、単斜晶系 Cc (No. 9) と C2/c (No. 15)、斜方晶系 Cmc2₁ (No. 36) と Cmc (No. 63) がある。それぞれが「対称心の有無」で区別される空間群の組み合わせで、消滅則だけでは判別できない。これらの空間群についての解析精度を Table 1 に示す。4 つの空間群を比較すると、「対称心なし」の Cc と Cmc2₁ の場合は、解析結果の精度を表す R₁ 値、S 値は低いが、Mean(Δ/σ)の値が高いため収束性は低い。一方で、「対称心あり」の C2/c と Cmc の場合は、R₁ 値、S 値は高いが、Mean(Δ/σ)の値が低いため収束性は高い。ただし、それぞれの値は非常に似かよっているため、この結果だけではどの空間群が正しいかを判断するのは難しい。

Si と O の結合関係を考えた場合、「対称心あり」の C2/c と Cmc では T2-O8-T2 の結合角が 180° となり、化学的におかしな構造となる。また骨格内の Al の存在を考慮した場合、Cmc2₁ では O9 と O10 を通る a 軸に垂直な鏡面が存在する。T3 もしくは T4 サイトに Al が入ると、鏡面上の O を挟んだ両側の T サイトに Al が同時に存在することになり、Loewenstein の Al-O-Al 回避則に反する。したがって、正しい空間群は Cc であると判断される。

Fig. 1 に空間群 Cc として解析した Ag-MOR の構造を示す。Ag⁺イオンの位置は c 軸方向から見た 8 員環 (8MRc) の中心に存在する確率が最も高い (占有率 = 0.75)。また占有率は低いが、c 軸方向から見た 12 員環 (メインチャンネル) 内にもサイドポケット付近 (占有率 = 0.28) とチャンネル中央付近 (占有率 = 0.20) の 2 箇所の可能性がある。

T-O 原子間距離から Al の分布を推定した。MOR の

理想組成は $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}$ 、空間群は Cmc, 独立な T サイトは 4 種類で単位胞あたり 16T₁, 16T₂, 8T₃, 8T₄ のサイトを含むとされている[2]。これに対し空間群を Cc とすると、T1, T2 サイトでの 4 重の縮重と T3, T4 サイトでの 2 重の縮重が破れ、独立な T サイトは (T1a, T1b, T1c, T1d), (T2a, T2b, T2c, T2d), (T3a, T3b), (T4a, T4b) の 12 種類となる。各 TO₄ 四面体の T-O 結合距離を比べると、T3b-O で 1.657 Å, T1a-O で 1.625 Å となり、12 種全ての T-O 結合の平均距離 1.617 Å よりも明らかに長い。以上の結果は、8MRc に面した T3b サイトとメインチャンネルに面した T1a サイトとの 2 箇所に Al が規則分布している可能性を示唆する。

Table 1 消滅則から推定される空間群による解析精度

晶系	対称心の有無	空間群	R ₁ 値	S 値	Mean Δ/σ
単斜晶	なし	Cc	0.070	1.08	0.300
	あり	C2/c	0.092	1.27	0.065
斜方晶	なし	Cmc2 ₁	0.071	1.09	0.208
	あり	Cmc	0.088	1.16	0.004

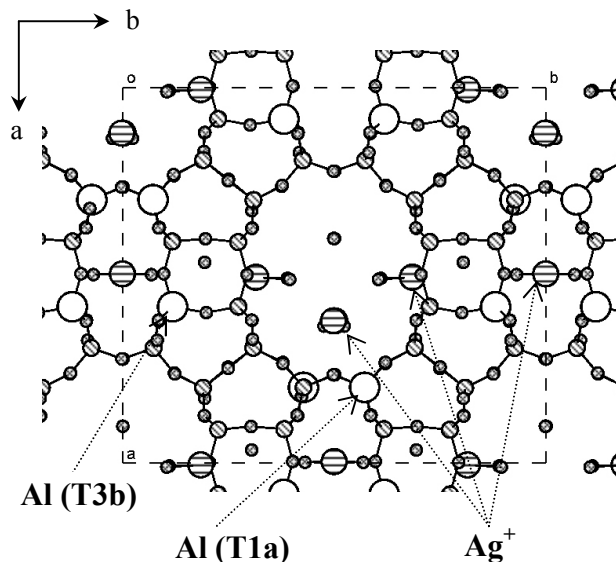


Fig. 1 空間群 Cc として解析した Ag-MOR の構造

参考文献

- [1] J. Warzywoda et al., *Zeolites*, **16** (1996) 125.
- [2] W. M. Meier, *Z. Kristallogr.*, **115** (1961) 439.

* 西 宏二 FAX: 046-844-5901
E-mail: knishi@nda.ac.jp

にしこうじ・さだもりけんじろう・かみやなつみ・
よこもりよしのぶ

MFI(ZSM-5)ゼオライトへのアルゴン・窒素吸着による 細孔分布と構造解析

(日本ベル(株))○仲井和之*・白曼雅子・吉田将之・千田洋介・直野博光

1. はじめに

最近、自動吸着装置の性能が一段と向上し N_2 や Ar の吸着等温線を超低相対圧から測定することが可能となった。測定された高分解能吸着等温線を利用すると、吸着分子の挙動を低被覆率から詳細に調べることができる。我々は 2, 3 の zeolites への吸着等温線を測定し、 N_2 , Ar の吸着挙動を報告した¹⁾。今回、MFI (ZSM-5) zeolite への N_2 , Ar の吸着等温線を $p/p^0=10^{-8}$ から測定し、MFI zeolite channel の細孔分布を GCMC 法で評価する。また、MFI zeolite の channel 構造に与える吸着 Ar (77 K) の影響について XRD のピーク変化から検討する。

2. 実験

MFI への N_2 (77 K)・Ar (87 K)の吸着等温線は容量法自動吸着装置(BELSORP-max)で測定した。吸着装置には 3 種類の圧力計(Full scale:0.0133 kPa, 1.33 kPa, 133 kPa)が組み込まれており、相対圧 10^{-9} からの吸着等温線が測定可能である。吸着測定に先立って、MFI (JRC-Z5-1000H)を 350℃で 10 時間真空脱気した。測定された吸着等温線は α_s -curve として表示した。粉末 MFI の低温 XRD は SPring-8 (BL02B2)のビーム(波長:0.80 Å)を用いて測定した。

3. 結果と考察

MFI (JRC-Z5-1000H, Si/Al=500)に対する N_2 と Ar の吸・脱着等温線を Fig. 1 に示す。 N_2 等温線は Ar 等温線に比較して低相対圧領域から立ち上がっていることが判明する。 $\alpha_s=0.2$ の吸着ポテンシャル [$\mu = RT \ln(p/p^0)$] は Ar で 8.7 kJ/mol、 N_2 で 9.4 kJ/mol を与える。また、吸着等温線の温度依存性より、2 つの吸着質の微分吸着熱を求めると、低被覆率 ($\alpha_s=0.1-0.3$)において、 N_2 の吸着熱 (10 kJ/mol)が Ar の吸着熱 (5 kJ/mol)より大きいことが判明している。吸着ポテンシャル並びに微分吸着熱の違いは、吸着ガスの特性の違いに起因していると考えられる。即ち、 N_2 吸着は四重極をもつ特異吸着であり、Ar 吸着は van der Waals 力のみに基づく吸着である。

Fig. 1 から Ar では $p/p^0=10^{-3}$ 近傍に、 N_2 では $p/p^0=10^{-1}$ 近傍に特異な hysteresis が生じている。数種類のゼオライトについて吸着等温線を測定したが、特異な hysteresis が検出されていない。 N_2 の hysteresis について Unger らの仮説²⁾が提案されているが、その原因はまだ解明されていない。Fig. 1 の吸着等温線を用いて MFI zeolite channel の細孔分布を BELSim (GCMC 法)で計算した(cf. Fig. 2)。Fig. 2 より細孔のピークは両者で同じ位置 ($d_p=0.54$ nm) に出現している。

特異な hysteresis の原因を調べるため Ar 吸着量の異

なる MFI の XRD を測定した結果、Ar 吸着 (77 K) により、MFI の構造が monoclinic から orthorhombic へと移行していることを確認した。

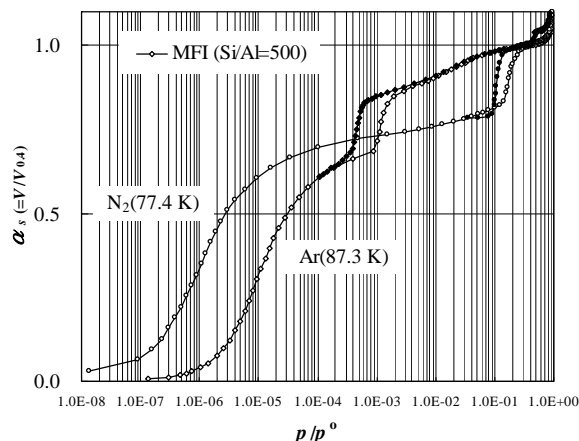


Fig. 1. High resolution adsorption isotherms of Ar (87 K) and N_2 (77 K) for MFI (ZSM-5; Si/Al=500).

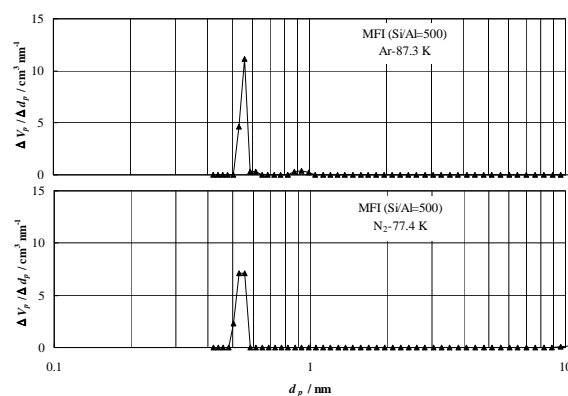


Fig. 2. Pore size distribution of MFI (ZSM-5; Si/Al=500) calculated by GCMC simulation method.

文献:

- 1) K. Nakai, S. Sonoda, M. Yoshida, M. Hakuman, and H. Naono, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **170**, 831 (2007).
- 2) U. Muller and K. K. Unger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **39**, 101 (1988).

謝辞: 低温 XRD の測定は理化学研究所の加藤健一博士の指導の下に行いました。ご指導に感謝します。

*仲井和之 06-6841-2767, kazu@nippon-bel.co.jp

なかいかずゆき、はくまんまさこ、よしだまさゆき、せんだようすけ、なおのひろみつ

エタノール-シリカライト-1の構造

(防衛大応化) ○神谷奈津美*・松尾浩人・西宏二・横森慶信

[1. 緒言]

本研究室では、石油改質用触媒として広く利用されている ZSM-5 単結晶に芳香族及び鎖状有機化合物を吸着させ、その構造に関する研究を行ってきた。しかし、テンプレート剤である TPA を取り除いた後に結晶の b 軸が揃わず双晶になってしまうため、これまでは直鎖状分子を吸着させた構造の決定が困難であった。そこで本研究では一定方向から結晶に応力を加えることによって脱双晶化を行い、直鎖アルコールであるエタノールを吸着した構造解析を行った。なお、TPA を用いて合成した ZSM-5 は Al の分布が不均一であることが報告されており¹⁾、Al-O と Si-O の距離に差があるために構造解析を煩雑にすることがわかった。この問題を解決するために、Al を殆ど含まずに ZSM-5 と同じ構造を取るシリカライト-1を用いることとした。

[2. 実験]

合成した TPA-シリカライト-1の単結晶を 490℃で 1 時間焼成し、テンプレート剤を取り除いた。高温で斜方晶系の単結晶、低温で単斜晶系の双晶を取ろうとするシリカライト-1の性質を利用し、分銅を用いて一定方向から応力をかけながらマッフル炉内で室温⇒高温(200℃で 30 分)⇒室温の操作を 3 回繰り返して脱双晶化を試みた。その後デシケーター中でエタノールを 3 日間吸着し、単結晶 X 線回折法による構造解析を行った。また、ユニットセルあたりに吸着したエタノール分子の数を調べるために、TG-DTA 測定を行った。

[3. 結果と考察]

c 軸方向から応力をかけたエタノール-シリカライト-1 結晶を解析したところ、ほぼ完全な斜方晶系になることがわかった(空間群は $Pn2_1a$)。結晶を b 軸及び c 軸の方向から見た様子を図に示す。吸着されたエタノールは sinusoidal channel 内に 2 種類と straight channel 内に 2 種類確認された。それぞれ EtOH-1～EtOH-4 とすると、EtOH-1 及び EtOH-2 のエタノールは 1 分子ずつ吸着していたが、EtOH-3 及び EtOH-4 の 2 つは近接

して吸着しており、2 種類が同時には存在しないことが示唆される。なお、その存在比率は位置関係より $\text{EtOH-3} : \text{EtOH-4} = 6 : 4$ であると考えられる。

また、TG-DTA 測定を行って減少した重量を調べたところ、ユニットセルあたり 11.6 個のエタノールが吸着していることがわかった。

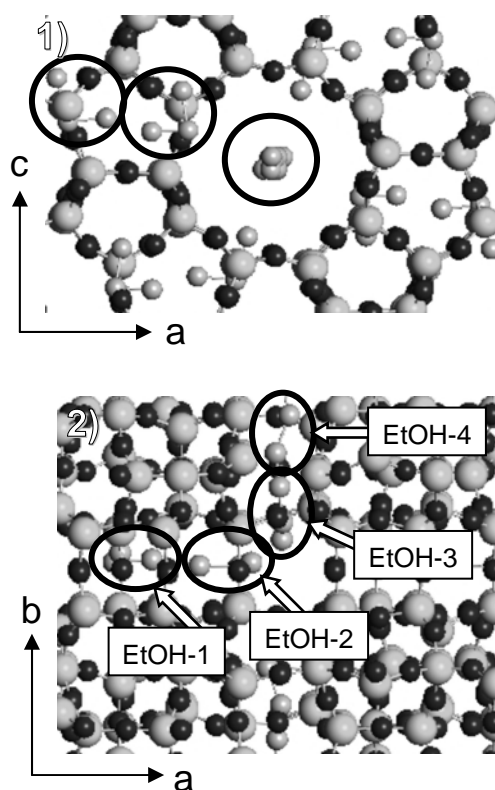


図 エタノール-シリカライト-1の構造(黒線で囲んだ部分の分子がエタノール)

- 1) b 軸から見た様子
- 2) c 軸から見た様子

[Reference]

- 1) R. Althoff et al., *MMM.*, **1**, 207-218 (1993)

*神谷 奈津美

FAX: 046-844-5901

E-mail: natsumi@nda.ac.jp

かみやなつみ・まつおひろと・にしこうじ・
よこもりよしのぶ

ベンゼン-シリカライト-1の構造

(防衛大応化) ○工藤智和・神谷奈津美・西宏二・横森慶信

【緒言】

ゼオライトは多孔質材料として触媒や吸着剤等、幅広く用いられている。更なる応用技術の発展のためにゼオライト中に有機分子を吸着させ、その構造を解明することは非常に重要である。ペンタシル型ゼオライトである ZSM-5 に種々の有機分子を吸着させ構造を解明した研究は多く報告されているが、ベンゼンを吸着させたものに関しては解析手法や研究グループによってその結果は様々であり¹⁾、単結晶 X 線構造解析による報告例はない。本研究では、ZSM-5 と同型の構造を持つシリカライト-1 に対して、格子欠損を防ぐための過塩素酸処理、テンプレート剤除去後の脱双晶等の独自の手法を用いた前処理を施した後、ベンゼンを Low Loadings および High Loadings の条件で吸着させ、骨格中のベンゼン分子の挙動を単結晶 X 線構造解析により解明した。

【実験】

原料の組成比を $\text{SiO}_2:\text{KOH}:\text{TPABr}:\text{H}_2\text{O}=12:40:40:2000$ に調製し攪拌後、テフロン内蔵オートクレーブ中で 180°C 、1 3 日間の条件において TPA-シリカライト-1 を水熱合成した。得られた結晶を過塩素酸水溶液に浸し 300°C にて 1 時間、TPA の酸化処理を行った後 490°C で 1 時間焼成して TPA を除去しシリカライト-1 の結晶を得た。双晶の状態にあるシリカライト-1 に c 軸方向から応力を加え、 $40^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で温度変化を 3 回繰り返し脱双晶を試みた。脱双晶の後、デシケータ内にて室温、真空状態でベンゼンを吸着させた (Low Loadings: 3 時間、High Loadings: 7 日間)。最終的に得られたベンゼン-シリカライト-1 の結晶を単結晶 X 線回折法により構造解析を行った。また、ユニットセルあたりのベンゼン分子の吸着数については TG-DTA 測定により確認した。

【結果及び考察】

図 1 及び図 2 に c 軸方向から見たベンゼン-シリカライト-1 の様子を示す。Low Loadings (吸着時間 3 時間) の場合は、ベンゼン分子が intersection に 1 種類吸着されているのが確認できる。解析の結果、空間群は $\text{P}2_12_12_1$ 、R 値は 9.0 % であった。High Loadings (吸着時間 7 日間) の場合、2 種類のベンゼンが存在し 1 つは intersection、もう一つは straight channel の中央付近に吸着されているのが確認できる。解析の結果は、空間群が $\text{Pn}2_1\text{a}$ 、R 値は 6.5 % であった。また、intersection におけるベンゼンの吸着様相を比べてみるとベンゼン

環の平面が Low Loadings の時には b 軸方向に対して平行に、High Loadings の時には a 軸方向に平行に吸着されていることがわかった。

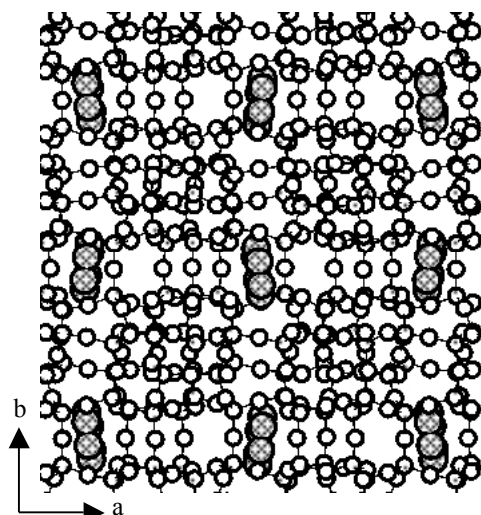


図 1 c 軸方向から見た Bz-Silicalite-1
Low Loadings

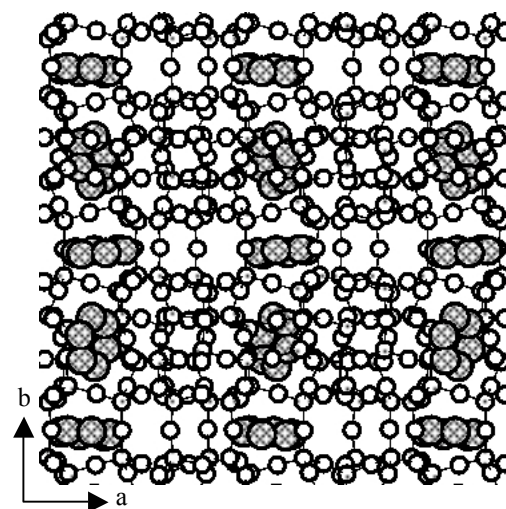


図 2 c 軸方向から見た Bz-Silicalite-1
High Loadings

【Reference】

- 1) Y.Huang and E.Havenga,
J. Phys. Chem. B 2000, 104, 5084-5089

*工藤 智和

FAX : 046-844-5901

E-mail : g46037@nda.ac.jp

くどうともかず・かみやなつみ・にしこうじ・
よこもりよしのぶ

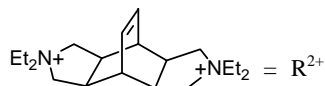
MSE 構造を有する新規ゼオライトの合成とポスト処理

(横国大院工^A・産総研^B・東工大資源研^C)

○小山 啓人^A・池田 卓史^B・辰巳 敬^C・窪田 好浩^{A*}

1. 緒言

MSE 型ゼオライトはまっすぐな 12 員環(0.67 nm) channel と 2 つのうねった 10 員環(0.50-0.55 nm) channel から成る 3 次元細孔構造を有し,その結晶化には Fig. 1 に示した有機ジカチオンが structure-directing agent (SDA)として用いられる⁽¹⁾。水熱合成で直接結晶化する MSE 型ゼオライトとしては, Al-MCM-68 (Si/Al=9~12)しか報告されていない。これまでに我々は, steam-assisted crystallization (SAC) 法を用いると MCM-68 類似の新規結晶が生成することを見いだしている^(2,3)。今回,主にこの結晶性物質のポスト処理とキャラクタリゼーションについて報告する。



2. 実験

シリカ源, R²⁺(OH)₂, Fig. 1 Cation part of SDA. NaOH, H₂O を混合し, 室温で 3 時間攪拌後, 80°C で乾燥し, 乾燥ゲルを得た。ゲル組成比は SiO₂-0.1 R²⁺(OH)₂-0.15 NaOH とした。この乾燥ゲルと水を, 両者が接触しないように 23 mL オートクレーブに仕込み, 160°C で 5 日間結晶化を行った。ポスト処理によるシリル化は, 液相法 (TEOS, 1 M 硝酸を用い, オートクレーブ中, 160°C で 24 h 回転), および気相法 (Si(OMe)₄ と濃塩酸を互いに接触しないようにオートクレーブに仕込み, 170°C で 24 h 静置) により行った。その後, 空気雰囲気下, 450~500°C で焼成を行った。粉末 XRD, FE-SEM, TG-DTA, N₂ 吸脱着, ICP 元素分析, ²⁹Si, ²⁷Al MAS NMR によりキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果と考察

DGC 法を用いることにより得られた MCM-68 類似結晶を YNU-2P と呼ぶことにする。従来の直接合成では, MCM-68 の Si/Al 比が 9~12 程度であるのに対し, YNU-2P は Al を全く含まない。

YNU-2P は 400°C 以上で焼成すると結晶構造が崩壊し, アモルファスとなった。詳細な構造解析により, ユニットセル中約 13 個の T サイトが欠損していることがわかった。これが構造の不安定性の原因と考えられたため, 次にポスト処理によるシリル化を試みた。その結果, 気相または液相シリル化法によって効率良く構造が安定化され, SDA を除去しても従来の MCM-68 よりも高い結晶性を維持した

MSE 型ゼオライト(YNU-2)が得られた。Fig. 2 にその XRD パターンを示す。また, 一連のシリル化処理を通じて ²⁹Si MAS NMR における Q³/Q⁴ 比の激減がみられ, シリル化の効果がはっきり示された(Fig. 3)。N₂ 吸脱着測定により, YNU-2 のマイクロ孔は閉塞していないことが確認され, 同時に小さなヒステリシスがメソ孔の存在を示唆した。また, ポスト処理による Al 原子の導入を検討した結果, 外部からの金属源の導入と共に生じる骨格 Si の migration が構造安定化に寄与していることが示唆された。ポスト処理におけるこれらの挙動について詳細に発表する予定である。

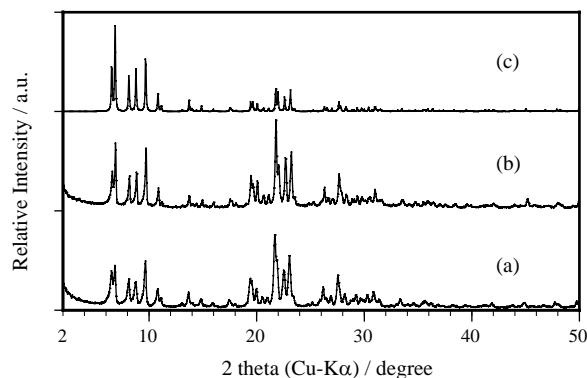


Fig. 2 XRD patterns of (a) MCM-68 and (b) YNU-2 (vapor-phase silylation). Simulation pattern of MCM-68 is shown for comparison (c).

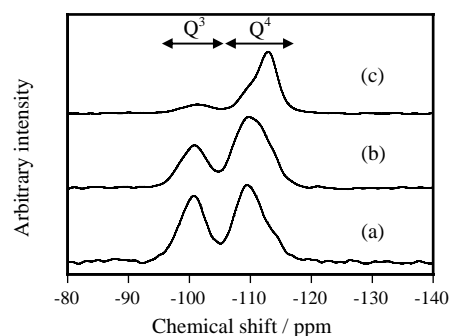


Fig. 3 ²⁹Si DDMAZ NMR spectra of (a) YNU-2P (b) modified YNU-2P after vapor-phase silylation and (c) siliceous zeolite YNU-2.

参考文献

- (1) D. L. Dorset *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045-2050 (2006).
- (2) 窪田, 小山, 特願 2006-244056.
- (3) Y. Koyama *et al.*, submitted for publication.

*窪田 好浩 Fax: 045-339-3926, E-mail: kubota@ynu.ac.jp
こやま よしひと, いけだ たくじ, たつみ たかし, くぼた よしひろ

MSE 型マイクロポーラス YNU-2P および YNU-2 の精密構造解析

産総研^A・横国大院工^B・東工大資源研^C
○池田卓史^A・小山啓人^B・辰巳 敬^C・窪田好浩^B

1. 緒言

近年新たに合成された大口径ゼオライトは特異な構造を持つ有機SDAが、その骨格トポロジーの形成に大きく影響している。しかし、骨格内での有機 SDA の分布や配向などの解明は非常に解析が複雑になることからあまり進んでいない。Dorestら[1]によって MCM-68 として最初に報告された MSE 型ゼオライトは、12x10x10-MR からなる3次元細孔を有したアルミノシリケートである。これについてごく最近小山らは、結晶性のよい MSE 構造に類似した高シリカな新規化合物 YNU-2P をドライゲルを用いて合成することに成功した[2]。この YNU-2P は多くの T サイトの欠損が NMR から示唆されており、焼成によりアモルファス化が、ポスト処理によるシリル化から構造が補強され、焼成後に高シリカゼオライト YNU-2 を得ることができる。本研究では、YNU-2P が骨格破壊される原因と考えられる格子欠陥と大きなサイズを持つ SDA 分子の分布を明らかにするために、詳細な構造解析を行ったので報告する[3]。

2. 実験

シリカ源、 $R^{2+}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 、 H_2O を混合し、 $R^{2+} = \text{Et}_2\text{N}^+ \text{ [Cage] } ^+\text{NEt}_2$ 室温で 3 時間攪拌後、 80°C で乾燥し、乾燥ゲルを得た（ゲル組成比は $\text{SiO}_2\text{-}0.1 R^{2+}(\text{OH})_2\text{-}0.15 \text{NaOH}$ ）。この乾燥ゲルを 23 mL オートクレープに水と接触しないように仕込み、 150°C で 5 日間結晶化を行った。ポスト処理によるシリル化は、液相法（TEOS, 1M 硝酸）および気相法（ $\text{Si}(\text{OMe})_4$ と濃塩酸）により行った。その後、空気雰囲気下 400°C で焼成を行った。高分解能 XRD, TG-DTA, 固体 NMR での精密な測定を行った。

3. 構造解析

高分解能粉末 X 線回折測定に Bruker D8 Vario-1 (Cu $\text{K}\alpha_1$) を 1 次元高速検出器と組合せて用い、透過 Debye-Scherrer 法によりデータ収集を行った。また焼成過程の構造変化の観察には、キャピラリー高温炉を上記の回折装置に取り付け、室温から 700°C までの範囲でデータ収集を行った。解析は指数付け→Le Bail 解析→powder charge flipping 解析→リートベルト解析→MEM 解析の順に初期構造モデルの導出と構造精密化を行い構造決定した。

4. 結果および考察

YNU-2P では super-cage 内および 12-MR チャンネル内

に SDA 分子が分布していることがわかった。とくに前者では、分子はケージ内の大きさとほぼ一致しており、ほとんど固定化されているのに対して、後者では分子の長軸方向が c 軸に平行であるものの、c 軸周りには 4 つの等価位置を持った不規則な分布となった。また super-cage を構成する 4 つの T サイトの積占有率が 1 を大きく下回り規則性のある欠陥サイトが存在することが明らかとなった。T サイトの欠損量は約 12% にも及ぶ。 ^{29}Si -MAS NMR から大きな Q^3 シグナルを観測するとともに ^1H -MAS NMR から隣接シラノール間で強い水素結合の存在が観測されたことからこの格子欠陥の存在を強く支持している。

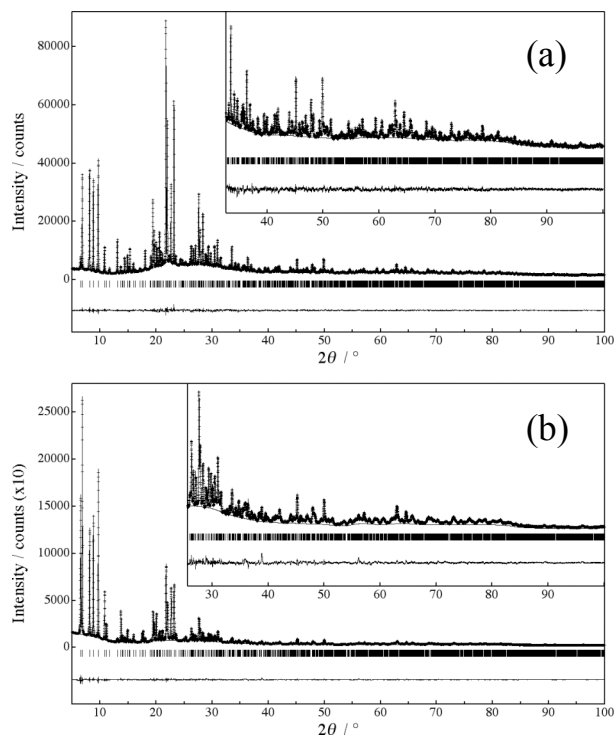


Fig. 2 (a) YNU-2P および(b) YNU-2 のリートベルト解析後の残差プロット。

本研究の一部は文部科学省の平成18年度科学研究費補助金の支援をうけ行われた。

参考文献

- [1] D. L. Dorset *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045-2050 (2006).
- [2] 窪田, 小山, 特願 2006-244056.
- [3] Y. Koyama *et al.*, submitted for publication.

*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・こやま よしひと・たつみ たかし・くぼた よしひろ

1-ブテン-シリカライト-1 の構造

(防衛大応化) 矢野翠・神谷奈津美・西宏二・○横森慶信*

1 緒言

ZSM-5触媒上では低温においても1-ブテンの異性化反応が進行することが報告されている。本研究ではこの反応の一部始終を単結晶X線解析法で明らかにすることを最終目標としている。しかしながら、TPAイオンをテンプレート剤として合成した単結晶ZSM-5は、中心部と周辺部でAl分布に大きな差があり、単結晶X線法では正確な情報が得られない。また、改良 Lerner 法(KOH使用)で合成したTPA-ZSM-5は、例外的に均一なAl分布をしているが、ユニットセル当たり0.25個以下である。本研究では、準備段階としてシリカライト-1に1-ブテンを吸着してその吸着状態を調べた。

2 実験

改良 Lerner 法(KOH使用)で合成したTPA-シリカライト-1を490℃で1時間焼成した。MFIゼオライトは高温で斜方晶系の単結晶に、常温付近では単斜晶系の双晶になることが明らかになっている。この双晶にc軸方向から応力をかけ、常温→200℃→常温の操作を3回繰り返すことにより斜方晶系の単結晶とした。その後、1-ブテンを4日間吸着させた試料を作製し、単結晶X線回折装置で反射データを収集し、1-ブテン吸着状態の解析に成功した。また、1-ブテンの吸着量を調べるために、TG-DTA測定も行った。

3 結果と考察

1) 解析結果は $R = 7.5\%$ 、 $S = 1.04$ で、信頼性はかなり高い。また、1-ブテンはユニットセルあたり、4個存在することが分かった。

2) 1-ブテンはstraight channelに2種類、sinusoidal channelに1種類の合計で3種類が存在し、その吸着状態が確認された。それぞれ、but1, but2, but3とすると、それぞれの存在量は、ユニットセルあたり、0.32、0.49、0.19個であった。

3) straight channel中のbut1とbut2はスペースの関係

で同時には存在できず、どちらも2重結合の位置は決定できなかった。

3) but3はsinusoidal channelのほぼ中央部にあり、ブテンの両端のC原子は別々のintersectionに面している。このうちintersectionの中心部から遠い方の炭素に2重結合が確認でき、2-ブテンに異性化はしていなかった。図 1, 2にbut1, but2, but3の位置を示す。

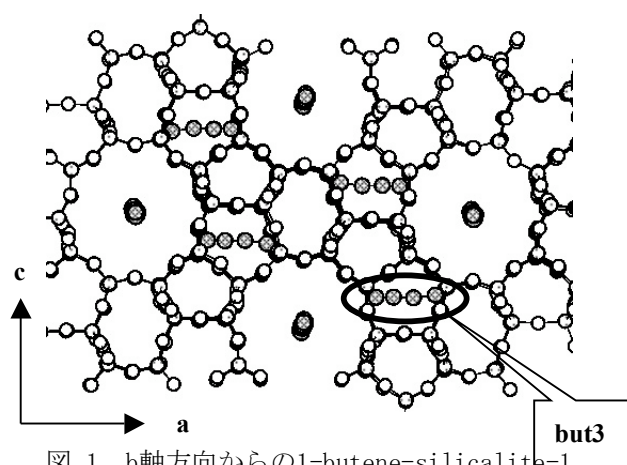


図 1 b軸方向からの1-butene-silicalite-1

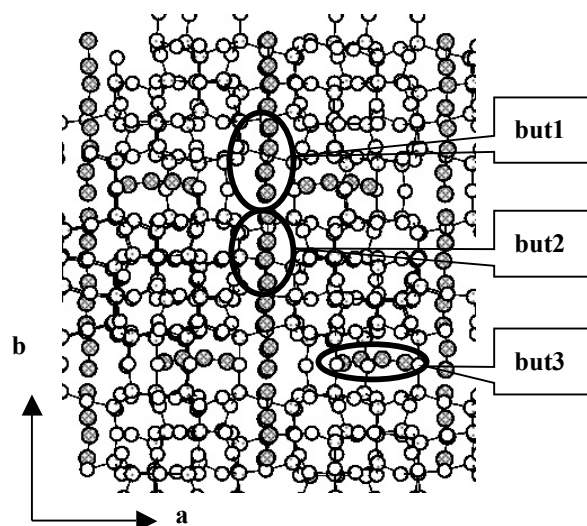


図 2 c軸方向からの1-butene-silicalite-1

* 横森慶信 E-mail: yokomori@nda.ac.jp

Fax: 046-844-5901

やのみどり、かみやなつみ、にしこうじ、
よこもりよしのぶ

ゼオライト層状前駆体の層間への有機基修飾

(東工大資源研^A・横浜国大工^B) ○稲垣 怜史^{*A}・Fan Weibin^A・横井 俊之^A・窪田 好浩^B・辰巳 敬^A

1. 緒言

ゼオライトのマイクロ孔壁への有機修飾により、ゼオライトのマイクロ孔表面と無機・有機分子との相互作用の制御を目指した研究が行われている^[1]。我々は CDO 型ゼオライト(CDS-1)の層状前駆体 PLS-1 を有機シランにより層間修飾することで、有機・無機ハイブリッドゼオライトを調製できることを報告した^[2]。本研究では PLS-1 に加えて、RRO 型ゼオライト(RUB-41)の層状前駆体である RUB-39 への層間シリル化を行い、本法の汎用性について述べる。

2. 実験方法

PLS-1 および RUB-39 はそれぞれ、既報^[3,4]にしたがってトリメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAOH)またはジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド(DMDPAOH)を構造規定剤として水熱法にて調製した。得られた層状前駆体の層間シリル化は塩酸酸性条件下でジクロロジメチルシランを用いて前報^[2]に基づいて行った。シリル化処理後、ろ過および洗浄により固体を回収し、100℃で乾燥した。ここで得られた試料を interlayer-modified PLS-1 (ILM-PLS-1), ILM-RUB-39 と呼ぶ。さらにマッフル炉にて 550℃で 6 時間焼成した試料を ILM-PLS-1(cal), ILM-RUB-39(cal)と呼ぶ。また比較のため、PLS-1, RUB-39 を焼成して CDS-1, RUB-41 を得た。得られた固体試料は、XRD(CuK α), TG-DTA, CHN 分析, ¹³C NMR, ²⁹Si NMR, チッ素・水蒸気・有機蒸気吸着を行った。

3. 結果・考察

PLS-1, RUB-39 およびそれぞれの前駆体に層間シリル化した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。まず 5~10°付近の積層周期に起因する回折ピークに注目すると、PLS-1, RUB-39 どちらもシリル化処理後にこのピーク位置が低角度へずれていた。これは前駆体の層間にシリル化剤が侵入して層間隔が拡張したためと考えられる。この層間拡張構造は焼成処理後も保たれていた。いっぽう回折角 10~40°をみると、ILM-PLS-1 では結晶構造に由来する回折ピークが現れており、シリル化処理によって層内の周期構造が損なわれていないことがわかった。これに対して ILM-RUB-39 ではシリル化処理後に 10~40°の回折ピークが顕著に低下していることから、層内の周期構造の一部が損なわれたと考えられる。この違いは、RRO 層構造の方が CDO 層構造よりも一層分の厚さが短く酸性条件での処理に対して不安定であるためと推測した。

Fig. 2 に RUB-39 と ILM-RUB-39 の空気雰囲気での TG-DTA 曲線を示す。RUB-39 では 350~400℃で構造規定剤の燃焼に起因する質量減少が確認できた。いっぽう、ILM-RUB-39 では顕著な質量減少がみられず、DTA から 500~600℃の範囲で発熱ピークが確認できた。このことは(1)

シリル化処理により構造規定剤がほとんど除去されたこと、(2)シリル化剤由来の Si-CH₃ 結合が ILM-RUB-39 内に存在すること、を意味している。ILM-PLS-1 の TG-DTA でも同様の挙動を示すことから、ILM-RUB-39, ILM-PLS-1 とともに、層間にマイクロ孔が存在し、かつそのマイクロ孔に CH₃ 基が突き出た、有機・無機ハイブリッドゼオライトであるといえる。

また ILM-PLS-1 はそのマイクロ孔にベンゼンを吸着できたが、ILM-PLS-1(cal)ではマイクロ孔へのベンゼンの吸着は起こらなかった。この特異な吸着挙動は ILM-PLS-1 のマイクロ孔に存在する CH₃ 基/OH 基とベンゼンとの相互作用の違いに起因すると推測した。

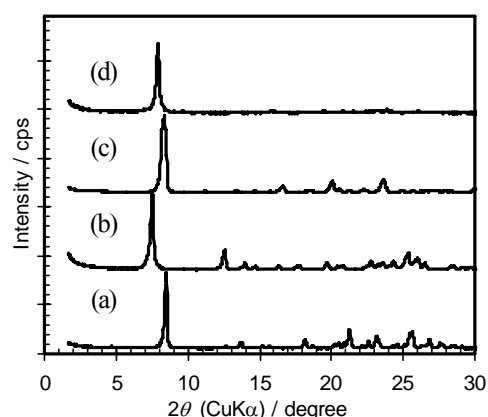


Fig. 1 XRD patterns of (a) PLS-1, (b) ILM-PLS-1, (c) RUB-39 and (d) ILM-RUB-39.

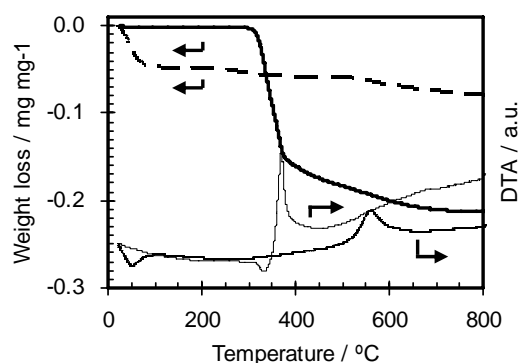


Fig. 2 TG-DTA curves of RUB-39 (solid line) and ILM-RUB-39 (dash line).

文献

- [1] e.g., K. Yamamoto *et al.*, *Science*, **300** (2003) 470.
- [2] a) 稲垣ら, 第 22 回ゼオライト研究発表会 (2006) C12; b) 稲垣ら, 石油学会第 56 回研究発表会 (2007) B19.
- [3] T. Ikeda *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 4892.
- [4] Y.X. Wang *et al.*, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 43.

稲垣 怜史, 045-924-5282, sinagaki_dr@cat.res.titech.ac.jp

いながきさとし・ふあんういびん, よこいとしゆき・くぼたよしひろ・たつみたかし

遷移金属酸化物 / 粘土層状ナノ複合体の合成と機能化

(秋田大工学資源) 布田 潔

1 . 緒言

粘土層間は外界から様々な分子を取り込み、規則的に配列した組織を形成する性質を持つことは古くから知られている。この様な自己組織化機能と言うべき性質は今日のナノテクノロジーにおけるものづくりにおいても、大きな期待をもたれているのみならず、省エネルギー・省資源の材料製造技術の実現という面でも重要な役割を担うと期待される。

層間挿入反応性に富むスメクタイト粘土鉱物は、厚さ約 1 ナノメートルのアルミノシリケートを基本単位とし、層間の空間が自由に拡張・収縮することで、周囲の環境との間で、原子・分子レベルで物質とエネルギーをやり取りし、一種の解放系を形成している。外界との物質のやり取りの様式は様々あり、(1) イオン交換、(2) 分子の包摂と層間内での配列の規則化、(3) 層間での種々の化学反応などが知られている。これらのプロセスの重要な特徴の一つは室温付近の低温で進行するいわゆる“ソフトケミカル”過程にあり、ある場合は単独で、またある場合には複数のプロセスが同時に進行する。

ここでは、膨潤性フッ素マイカと呼ばれるスメクタイト粘土の一種を主な対象に、その層間での遷移金属水酸化物の自己組織的形成プロセスとその酸化反応に依るトポタクティク構造変化および導電性をはじめとした機能発現について紹介する。

2 . 遷移金属を含む緑泥石様層間化合物とその酸化反応

山中と Brindley はモンモリロナイト - 水分散系において、ニッケルイオンが粘土層間で選択的に加水分解され、ブルーサイト様層が単層で形成され、緑泥石に類似した(いわゆる 2 : 1 : 1 構造)層間化合物を生成することを報告した¹⁾。その後、このプロセスは、ニッケル以外の 2 価金属イオンを対象とした研究に広げられ、様々な金属種 (Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Zn, Cd) について類似の現象が起こることが確認された²⁾。これらの層間化合物の中で、遷移金属水酸化物を層間に持つ物質は物性

面でも興味を持たれ、特に磁性の面で検討が進められた。また、酸化・還元などの化学反応性も調べられたが、その多くは、層間の金属種が反応とともに、層外に出てしまい、積層秩序を保持したまま変化するトポタクティックな反応の特定には至らなかった。

我々はこうした中、層間に取り込まれた遷移金属水酸化物層に導電性を付与することを狙い、酸化反応により金属水酸化物層を層間に保持したまま導電性酸化物に転換する可能性を検討した。その結果、Mn, Co 及び Ni の場合について、共通した反応が進行し、程度の差はあるが導電性をもつ複合体が形成されることを見出した³⁾。この酸化反応は、遷移金属水酸化物を含む粘土層間化合物を室温で次亜塩素酸水溶液と接触させることで進行し、(1) 層間の金属水酸化物は類似の構造(稜共有八面体層)をもつ酸化物に転換し、(2) その層の両面に水和した Na イオン層が随伴することを、XRD - フーリエ解析、EXAFS, XRD-DSC 同時解析などの実験により確認した。現在までの情報を基につくられた遷移金属酸化物 / マイカ層状ナノ複合体に関する構造モデルを図 1 に示す。この構造から粘土のシリケート層を取り除

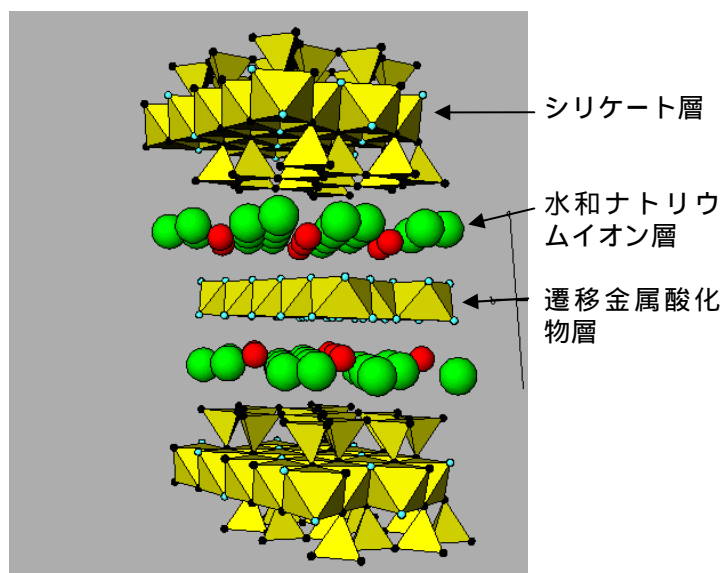


図 1 . 遷移金属酸化物 / 粘土層状ナノ複合体の構造模式図

*布田潔 (ふだきよし) fax: 018-837-0404;
e-mail: fudak@ipc.akita-u.ac.jp

き、水和金属酸化物層だけをみると、それぞれ、バーネサイト、水和 CoO_2 、 NiOOH 等、類似した構造を持つ既知物質を見出すことが出来る。

3．本複合体に発現した興味ある機能性

酸化処理を施すことにより幾つかの興味ある機能性が発現することを見出した。

電気導電性

得られた試料について、電気導電性を調べるため、粉末を加圧したディスクを形成し、室温から室温程度の範囲で、直流抵抗を調べた。その結果、金属種により違いがあるが、高い値を示した Co 系複合体の場合、室温で $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ のオーダーの電気伝導率を持つことがわかった。また、温度依存性は正の依存性（熱活性型）を示し、見かけの活性化エネルギーを見積もったところ 0.1eV 前後の比較的低い値であった。

イオン交換性

層間に取り込まれた Na イオンの量は使用したスメクタイトの CEC よりも多く、他のアルカリイオン、アルカリ土類イオン、希土類 3 価イオンと交換することがわかった。

水分子の可逆的吸・脱着

層間の水分子は昇温操作で容易に脱離し、また、通常の大気雰囲気と接触させることで、容易にもとの水和状態に戻ることがわかった。この際、層間距

離は脱水時に収縮し、吸着に伴い元の値に回復する。その速度は比較的速く、脱水状態から水和状態への回復は 1 時間のオーダーで進行することが XRD-DSC 同時測定により確かめられた（図 2）。

磁気特性と強磁場中での組織配向

磁気的特性は、基本的に 3d 軌道の電子スピンの起因する特性を示し、また、構造の 2 次元性に対応した磁気異方性が見られた。Co 系複合体の場合、Co 金属の平均原子価は 3.2 と見積もられ、低スピン状態に対応した弱い磁性を示したが、50K 以下の低温において、弱い強磁の逐次的相転移が見られた。また、室温における小さな常磁性磁化の異方性を利用し、試料を磁場中で配向させ、組織形態の制御をする可能性を検討した。1.2 テスラの磁場の中で、 CoO_2 を含む複合体の水性スラリーをゆっくり乾燥させたところ、明らかに ab 面が磁場方向に配向する傾向が確認された。

【参考文献】

- 1) S.Yamanaka, G. W. Grindley, *Clays Clay Miner.*, **27**, 119-124, (1978)
- 2) K. Ohtsuka, M. Suda, M. Tsunoda and M. Ono, *Chem. Mater.*, **2**, 511-517, (1990)
- 3) K. Fuda, S. Narita, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, suppl. **112-1**, S717-S723 (2004)

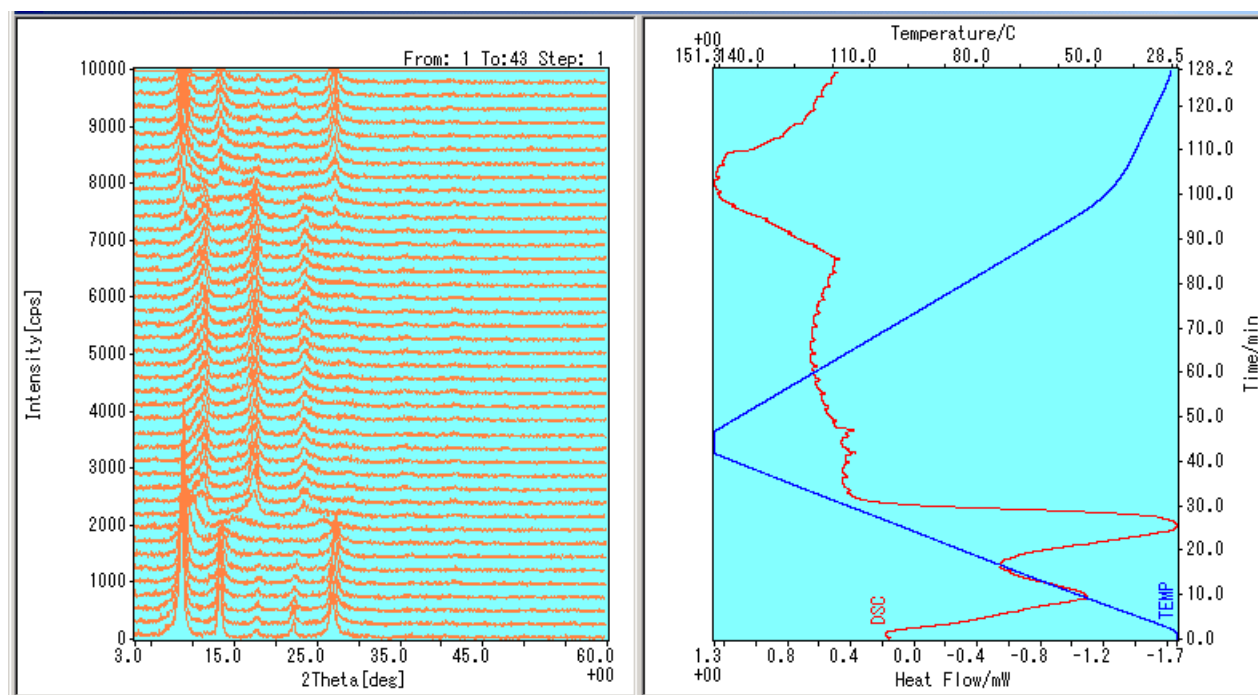


図 2． MnO_2 /マイカ層状ナノ複合体の In-Situ XRD-DSC 観測結果．左：重ね描きされた XRD プロファイル；右：DSC プロファイル + 温度プロファイル

種々のポスト処理による MCM-22 および MCM-49

層状前駆体の層間拡張

(東工大 資源研) ○辻内 翔, 稲垣 怜史, 横井 俊之, 辰巳 敬*

1. 緒 言

我々はこれまでにMWW層状前駆体(MWW(P))の層間シリル化により層間がマイクロ孔範囲で拡張した構造を有するMWW(ILE-MWW)の調製について報告している¹⁾。層間シリル化の進行は層状前駆体のSi/Al比,層の周期構造などに大きく影響されることが考えられる。そこで本研究ではMCM-22(P)およびMCM-49(P)についてシリル化処理,または構造規定剤であるヘキサメチレンイミンのポスト処理による再挿入後のシリル化処理によるILE-MWWの調製を行った。

2. 実 験

MCM-22(P)およびMCM-49(P)は既報^{2,3)}により調製した。MCM-22(P)は原料のSi/Al比が 15,35 となるように, MCM-49(P)はSi/Al比が 15 となるように仕込み,結晶化した。層状前駆体に対する層間シリル化はシリル化剤としてジエトキシジメチルシラン(DEDMS)を用いて 1M硝酸水溶液中, 還流条件下もしくは水熱条件下で 24 時間行った。HMI を用いたポスト処理はSiO₂:HMI:H₂O=1:1:45の組成で, 15rpm, 150℃, 3 日間行った。ポスト処理を行った試料に対しても同様に層間シリル化を行った。全てのシリル化処理後の試料は 550℃, 10 時間, 焼成を行った。

得られた生成物のキャラクタリゼーションは XRD, ICP, TG-DTA, 固体 NMR により行った。

3. 結果と考察

XRD の結果(Fig.1)より MCM-22(P)では層の周期構造に起因する(002)面のピークが $2\theta = 6.7^\circ$ に確認さ

れた。一方, MCM-49(P)では(002)面のピークは $2\theta = 7.3^\circ$ の(100)面のピークと重なっていた。ICP の結果よりそれぞれ Si/Al = 16, 35 の MCM-22(P)と Si/Al = 14 の MCM-49(P)が得られたことがわかった。これらの層状前駆体について還流条件下と 170℃の水熱条件下でシリル化処理を行った。還流条件下では 3 種の前駆体のうち, Si/Al=35 の MCM-22(P)からのみ ILE-MWW が調製できた。一方, 水熱条件下では 3 種のうち MCM-49(P)のみ ILE-MWW にならなかった。Table 1 に TG の結果から求めたシリル化前後のサンプルのユニットセル内の HMI 数を示す。MCM-49(P)ではどちらの条件でも HMI 数の減少が確認できたのに対して MCM-22(P)では ILE-MWW が調製できている場合のみ HMI 数の減少が確認された。

次に, Si/Al=16 の MCM-22(P)と MCM-49(P)にポスト処理を施し, その後還流条件下でシリル化処理を行った。TG の結果から全ての層状前駆体でポスト処理後は HMI 数が増加していることから HMI の再挿入が起こっていることが確認された。その後, シリル化を行うと同様に全てのポスト処理を行った層状前駆体で HMI 数が減少したことからシリル化中に HMI の除去が起きていることが確認された。しかし, XRD の結果からシリル化-焼成後も(002)面が確認でき, ILE-MWW が調製できていたのは Si/Al = 16 の MCM-22(P)のみであった。このことから, シリル化中に部分的な HMI の除去が起こること, 層状前駆体がある程度の拡張された層間距離を保っていることの 2 点が ILE-MWW の調製に必要な条件であると考えられる。

参考文献

- 1) 稲垣ら, 触媒, 49 (2007) 399.
- 2) S.Inagaki *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77 (2004) 1.
- 3) J.M. Bennett *et al.*, US.Patent, 5326 575, (1993) .

辰巳 敬

Fax 045-924-5282, E-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

つじうち しょう, いながき さとし, よこい としゆき, たつみ たかし

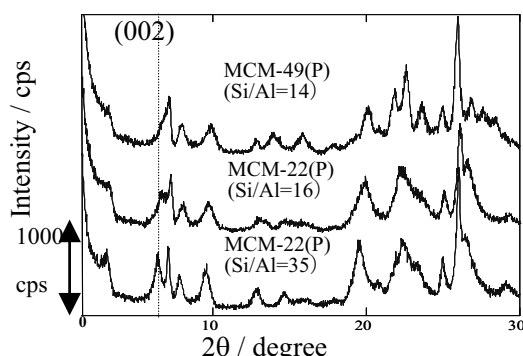


Fig.1 XRD patterns of MCM-22(P) and MCM-49(P).
Table 1

	HMI / unit cell				
	処理前	シリル化 (還流条件)	シリル化 (水熱条件)	ポスト処理	ポスト処理シリル化 (還流条件)
MCM-22(P) (Si/Al=16)	9.2	9.2	6.7	12	8.6
MCM-22(P) (Si/Al=35)	9.4	5.6	5.1	-	-
MCM-49(P) (Si/Al=14)	6.7	5.6	5.0	9.2	8.0

In-situ 高温粉末 X 線回折によるゼオライト前駆体の構造変化の観察

(産総研)

○池田卓史・水上富士夫

1. 緒言

近年、結晶性層状ケイ酸塩を前駆体に用い、積み木細工的に積み重ねていく方法で得られた新規な層状ゼオライトが報告されている(RUB-41, RUB-24, Nu-6(2) etc.)。筆者らも、これまでに FER レイヤーを有する層状ケイ酸塩 PLS-1~PLS-4 から、CDO 型や FER 型ゼオライトが得られることを示してきた[1]。また octosilicate (RUB-18)では酢酸のインターカレーションによってシリカ層の積層周期が制御でき、RWR 型ゼオライトへの構造変換がアミンフリーでも可能なことを明らかにした[2]。しかし、これまで脱水重縮合に伴う構造変化の過程は明らかになっておらず、またゼオライト化における熱処理の最適化は熱分析の結果をもとに試行錯誤的に行うしかなかった。本研究では、高温-高速粉末 X 線回折法を使って、様々なゼオライト前駆体(層状珪酸塩)の加熱による構造変化について調べたので報告する。

2. 実験

高温粉末 X 線回折測定に Bruker D8 Vario-1(Cu $K\alpha_1$) を一次元高速検出器(VANTEC-1)と組合せて用い、透過 Debye-Scherrer 法によりデータ収集を行った。高温その場観察のための、キャピラリー高温炉を装備し室温から最大 1000°C までの任意の範囲でデータ収集を行った。高速検出器は 1500 チャンネルの検出素子を有し、高分解能測定では 2θ 連続スキャン法を、高速測定では測定角度範囲を $2\theta = 13^\circ$ とする条件で、検出器を任意の 2θ 位置に固定する 2θ -fixed スキャン法を用いた。測定時間は、1 パターン数十秒から数十分とし、昇温レートは実際の焼成条件と同様になるよう $0.6\sim 12^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲とした。スキャンデータ数は多いもので 400 本以上となる。

3. 結果および考察

•PLS-1 \rightarrow CDO zeolite

従来、 420°C 付近で脱水重縮合が起きることがわかってきたが、 380°C 付近までは底面反射の d -値が大きくなり、 430°C までの間で縮合して CDO 型ゼオライトに変化することがわかった。この温度領域は TG-DTA 測定での SDA の燃焼分解を起因とする発熱領域ときれいに一致する。解析からシリカ層の積層周期が面内方向で変化したのちに縮合したことが明らかとなった(図1)。このことは隣接シラノール基の位置が縮合に最適な位置関係になるようにシリカ層が移動したことを示唆している。また昇温レートが高いと耐熱性が低下することも明らかとなった。これは縮合反応が不完全なためと考えられる。

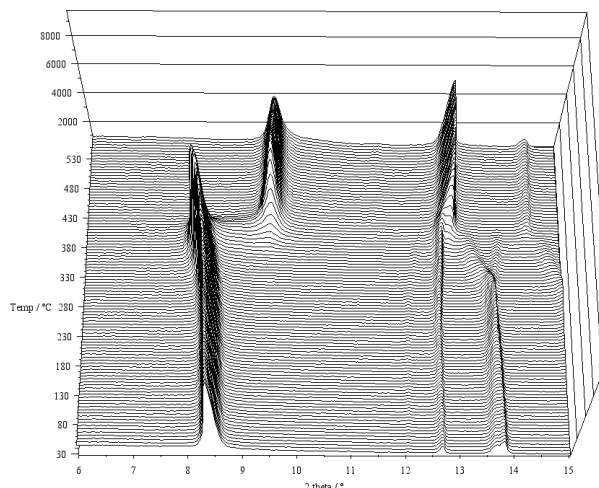


図1. PLS-1 の構造変化を示す HT-XRD 3次元プロット

•PLS-3, PLS-4 \rightarrow FER, CDO zeolites

これらは固相反応により合成されそれぞれ FER 型、CDO 型ゼオライトに変化する。測定から 300°C 近辺の非常に狭い温度範囲で急速に縮合反応が起こりゼオライト化することがわかった。おそらく結晶粒径が非常に小さいため、容易に構造変化しやすいためではないかと考えられる。またこれらの場合も、構造変化と TG-DTA カーブの温度変化は良く対応する。

•AA-RUB-18 \rightarrow RWR zeolite

層状珪酸塩 RUB-18 は層間に Na カチオンと水分子のみを含むイオン交換性の高いシリケートである。これを使って RWR 型ゼオライト(RUB-24)が得られることが、Marler らによって報告されたが、そのまま加熱しても構造は壊れアモルファス化する。一方酢酸分子を挿入した AA-RUB-18 では、層間距離が短くなり縮合しやすい構造となっている。その場観察から、 250°C 付近で底面反射がいったん消滅し、温度上昇に伴って再び現れるという奇異な現象が観測された。縮合反応開始時に一旦シリカ層の積層周期が失われるという結果は興味深い。

本研究は文部科学省の平成18年度科学研究費補助金の支援のもとで行われている。

参考文献

- [1] 特願 2006-306041, 特願 2006-326395
- [2] T. Ikeda et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, in press

*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・みづかみ ふじお

Ti-MWW 層状前駆体の層剥離処理における 四級アンモニウム塩の影響

(東工大資源研) ○渡邊涼子・稲垣怜史・横井俊之・野村淳子・辰巳敬*

1. 緒言

MWW型ゼオライトは、水熱合成後に得られるMWW層状前駆体(MWW(P))を焼成することで得られる。このMWW(P)をカチオン性界面活性剤で処理することによって、層剥離MWW構造(Del-MWW)が得られる。MWW型ゼオライトの骨格にTiを含むTi-MWWを層剥離したDel-Ti-MWWは特にバルキーな基質のエポキシ化に対して有効である¹⁾。しかしDel-Ti-MWWの調製条件については、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)の役割が明らかにされていない。そこで本研究ではさまざまな条件でMWW(P)の層剥離処理を行い、この処理に対してTPAOHが与える影響を調べた。

Ti-MWW層状前駆体は、既報²⁾に従って調製した。得られた層状前駆体は、2Mの硝酸で20 h酸処理を行い、骨格外チタンおよびホウ素を取り除いた。その後、既報¹⁾を参考にして層剥離処理を行った。処理温度は80°C、処理時間は16 hとした。カチオン性界面活性剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTMABr)を用いた。TPAOHとは異なるTPA⁺源としてTPABrを用いた。層剥離処理後、550°Cで10 h焼成を行った。層剥離処理における各物質のモル比は次の通りである。

$\text{SiO}_2 : (\text{TPA}^+ + \text{TPABr}) : \text{CTMABr} : \text{H}_2\text{O}$
= 1.0 : 0.33 : 1.1 : 55

得られた試料のキャラクタリゼーションとして、XRD、SEM、窒素吸着を行った。

3. 結果と考察

TPAOH 水溶液中での界面活性剤処理後の試料(sample 1)のXRDパターンを測定したところ、 $2\theta = 2^\circ$ 付近に(001)面に起因するピークが見られた。これは界面活性剤が層状前駆体の層間に導入され、MWW(P)と比べて層間距離が広がったことを示している。同様にTPAOHとTPABrの混合比を1:1として調製した試料(sample 2)でも $2\theta = 2^\circ$ 付近のピークが見られ、層間距離が広がったことがわかった。

Table 1 にこれらの試料の窒素吸着の結果を示す。TPAOHのみを用いて層剥離処理を行った試料(sample 1)ではもとのTi-B-MWWと比べて大きな比表面積を示した。TPAOHにかえてTPABrを用いると(sample 2)、Ti-B-MWWとほとんど変わらない比表面積を示した。

続いて、層剥離処理を行った試料のSEM像をFig. 1に示す。sample 1(Fig. 1(b))では、Ti-B-MWW(P)(Fig. 1(a))よりも小さな粒子が観察できた。そのため、Table 1で示したように、大きな比表面積をもつと考えられる。Fig. 1(c)にはsample 2のSEM像を示す。この試料では

Ti-B-MWW(P)と比べて粒子の大きさに変化はないが、結晶のab面が粗くなったことが確認できた。

以上の結果から、層剥離が起こるメカニズムは次のように考えられる。まず、TPAOHによってTi-MWW(P)の表面に亀裂が入り、ab面が粗くなる。その亀裂に沿って、Ti-MWW(P)表面から結晶の一部がはがれる。はがれた結晶の大きさは、Ti-MWW(P)の結晶と比較すると非常に小さい。また、Ti-MWW(P)の結晶の一部は逐次的にはがれる。はがれた結晶同士が凝集することで、Fig. 1(b)に示すような微粒子の結晶が得られると考えられる。

Table 1 Specific surface areas and micropore volumes

Sample	S_{BET} (m^2/g)	S_{Extra} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
Ti-B-MWW	526	150	0.16
Sample 1	859	526	0.14
Sample 2	527	166	0.15

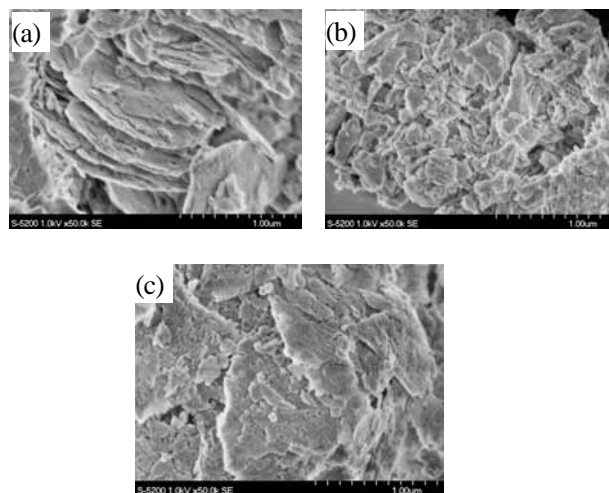


Fig. 1 SEM images of (a) Ti-B-MWW(P), (b) Sample 1 and (c) Sample 2.

- 1) P. Wu et al., *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 19216
- 2) P. Wu et al., *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 2897

*辰巳敬, FAX: 045-924-5282

e-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

わたなべりょうこ・いながきさとし・よこいとしゆき・
のむらじゅんこ・たつみたかし

表面シリル化メソ多孔性シリカのクロマトグラフィー分離能と吸着エネルギー

(豊橋技科大工) 松本明彦*, 定久 直規, Agus Gunawan, 堤 和男

1. 緒言

均一かつ規則的な細孔を有するメソ多孔性シリカは、ミクロ多孔性固体と異なる 2nm 以上の広い細孔を有する。このため、細孔内表面に有機官能基をアンカーリングした後も、吸着分子が細孔内に拡散し得る細孔空間を持つ。従って、特定の分子と強く相互作用する有機官能基を細孔内壁に安定に固定化できれば、吸着を利用した選択的な物質分離に応用できることが期待される。特に、粒子の形状を球形に制御することで HPLC のカラムパッキング剤等への応用が期待できる。本研究では球形メソ多孔性シリカの調製と、表面への有機官能基のアンカーリングを試み、クロマトグラフィー分離能と吸着熱の相関について調べた。

2. 実験

球状メソ多孔性シリカ(MS)は、1-dodecylamine を構造規制剤として用いた tetraethoxysilane (TEOS)の加水分解により調製した。得られた球状メソ多孔性シリカの表面を *n*-ブチルジメチルクロロシランあるいは *n*-オクチルジメチルクロロシランを用いてシリル化し、表面に各 *n*-アルキルジメチルシリル基をアンカーリングした(各々 MS-C4, MS-C8 と表す)。細孔特性を窒素吸着測定(77K)で調べるとともに、表面化学構造を固体 ^{29}Si -NMR で特性化した。非極性芳香族分子であるベンゼン、トルエン、キシレンをモデル吸着質として 298K で微分吸着熱と浸漬熱を測定した。各試料をカラムに充填したものをを用いて、これらの芳香族化合物の HPLC 測定を行い、気相吸着と液相分離特性との関連を調べた。

3. 結果と考察

走査型電子顕微鏡観察の結果から、調製したメソ多孔性シリカは球状であることを確認した。窒素吸着測定の結果、MS は細孔径 3nm、細孔容積 0.59mL/g のメソ多孔体であり、表面修飾により、MS-C4 と MS-C8 で、細孔径が 2.4nm と 2nm に、細孔容積が 0.44mL/g と 0.33mL/g に、それぞれ減少した。これらの変化は細孔内壁に有機官能基がアンカーリングされたことによるものと考えられる。各試料の固体 ^{29}Si -NMR のスペクトルを図 1 に示す。官能基修飾前の MS のスペクトルは 110ppm および 100ppm 付近にそれぞれ Q^4 、 Q^3 に帰属されるスペクトルのみが観測された。これに対して修飾後の試料のスペクトルは新たに 12ppm にアルキルジメチルシリル基のピークが観測され、官能基が MS 表面にアンカーリングされていることが示唆された。また、 Q^4 と Q^3 のシグナルを波形分離した結果、アンカーリングに伴い、 Q^3 の Si の割合が 30%減少していることが分かった。これは Q^3 のシグナルを与えるシラノー

ル基がシリル化されたことを示唆している。表 1 に試料の浸漬熱を示す。MS の芳香族化合物への浸漬熱は、置換基であるメチル基の数が増加するに伴って減少する傾向にあった。これに対して、MS-C4 および MS-C8 では、メチル基の数が増加するに伴って浸漬熱は増加し、その変化は MS-C8 で顕著であった。これは MS では、メチル基の数が増加するに伴い試料表面と芳香族分子との相互作用が弱くなるのに対して、MS-C4 と C8 では、表面のアルキル基と芳香族分子の相互作用が大きくなることによると考えられる。各試料を HPLC カラムに充填し、水/メタノール(50:50)を溶離液としてベンゼン、トルエン、*o*-キシレンの分離を調べたところ、何れの試料でもよく分離し、保持係数はベンゼン、トルエン、*o*-キシレンともに長いアルキル鎖で修飾されたメソ多孔性シリカの方が大きかった。

以上の結果から、芳香族の吸着能と分離能には互いに相関があり、その要因は固体表面と吸着分子との間の相互作用であることが示唆された。また、アルキルジメチルシリル化したメソ多孔性シリカはクロマトグラフィー分離剤としての応用が可能であることが示唆された。

Table.1 各試料の浸漬熱 [mJ/m²]

	ベンゼン	トルエン	<i>o</i> -キシレン
MS	33	29	27
MS-C4	47	50	52
MS-C8	59	66	69

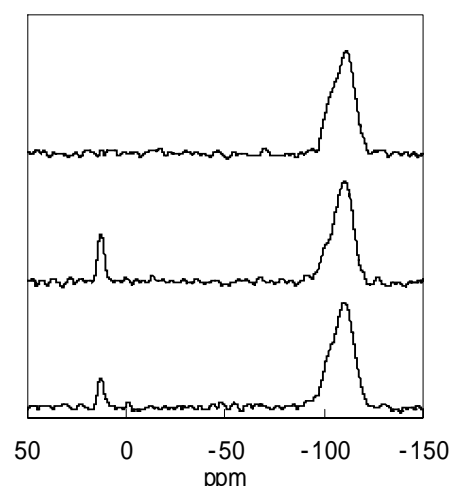


Fig.1 メソ多孔性シリカの ^{29}Si NMR スペクトル
上, MS; 中, MS-C4; 下, MS-C8

* 松本明彦, FAX:0532-44-6811

E-mail: aki@tutms.tut.ac.jp, まつもとあきひこ, さだひさ
なおき, あぐすぐなわん, つつみかずお

層状ニオブ酸塩剥離-再凝集体の光誘起電子移動

(東農工大院 BASE) ○枝窪仁美・中戸晃之*

1. 緒言

無機層状物質が溶媒中で膨潤し、積層構造が失われて層が分散した状態になることを剥離と呼ぶ。剥離層を再凝集させると、積層構造を再生させられるが、積層の規則性は低いことが多い。ゆえに、剥離-再凝集法によって層と機能性分子を複合化させると、Figure 1 (a) のように、層の積層規則性が低く、機能分子が比較的無秩序に配置されたような複合体が得られる可能性がある。これは、インターカレーション法によって得られる層間化合物が、Figure 1 (b) のように、規則的に積層した層と層との間にゲスト分子が配列された比較的秩序性の高い構造を持つことと対照的である。すなわち、同じホスト層とゲスト分子の組み合わせでも、インターカレーションによる複合体と剥離-再凝集による複合体とでは、異なった物性を発現する可能性がある。

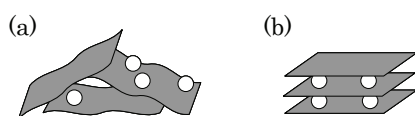


Figure 1 複合化手法の相違を反映した構造体。
(a) 剥離-再凝集 (b) インターカレーション。

本研究では、半導体酸化物質層と層間電子受容体との間で生じる光誘起電子移動を題材に、剥離-再凝集体と層間化合物との物性の違いを検討する。具体的には、半導体光触媒である層状ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ とメチルビオロゲン (MV^{2+}) との複合体を、剥離-再凝集とインターカレーションの 2 つの方法で作製し、その光応答を比較する。

2. 実験方法

MV^{2+} - $K_4Nb_6O_{17}$ 層間化合物は、 $K_4Nb_6O_{17}$ と過剰量の MV^{2+} 水溶液を 60°C で 2 週間反応させて合成した。合成の確認は XRD で行った。 MV^{2+} - $K_4Nb_6O_{17}$ 剥離-再凝集体は、 $K_4Nb_6O_{17}$ をトリエタノールアンモニウム ($TEAH^+$) で剥離後、 MV^{2+} 水溶液を加え、減圧乾燥することによって得た。

それぞれの試料に、Xe ランプを用いて紫外光を照射した。光照射前後の試料の可視スペクトルを拡散反射法で測定し、光誘起電子移動反応の有無を調べた。

3. 結果と考察

インターカレーションと剥離-再凝集により得られた試料に、それぞれ紫外光を照射し、その拡散反射スペクトルを比較した (Figure 2)。両者で MV^{2+} のラジカルカチオン ($MV^{+\cdot}$) の生成が確認された。これは紫外光照射により、ニオブ酸塩層から MV^{2+} へ電子が移動したことを示す¹⁾。しかし、生成した $MV^{+\cdot}$ 種の状態と安定性には相違が見られた。層間化合物では 400 nm , 600 nm に吸収を持つ $MV^{+\cdot}$ モノマーの生成が見られ、光照射時間に伴って $MV^{+\cdot}$ 量は増加した。剥離-再凝集体では 370 nm , 550 nm に吸収を持つダイマー ($MV^{+\cdot})_2$ が生成した。 $(MV^{+\cdot})_2$ の生成量は、1 分の光照射のとき最大となり、光照射時間が長くなる (~ 10 分) に

つれ少なくなった。15 分以上の光照射では、 $(MV^{+\cdot})_2$ の吸収は見られず、代わりに、層の還元を示す 380 nm の吸収が出現した。このとき、IR スペクトルで確認したところ、 MV^{2+} が分解されていることが分かった。剥離-再凝集体でのこのような $MV^{+\cdot}$ の挙動は、 $MV^{+\cdot}$ の易動度が高いためだと考えられる。

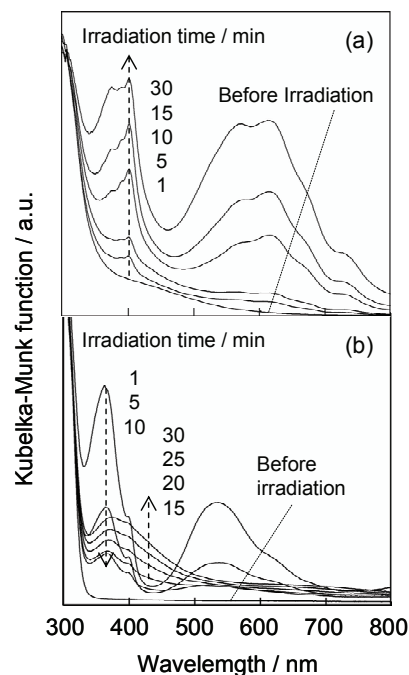


Figure 2 MV^{2+} - $K_4Nb_6O_{17}$ 複合体の拡散反射スペクトル。複合方法は (a) インターカレーション反応 (b) 剥離-再凝集。

1) T. Nakato, K. Kuroda, C. Kato, *Chem. Mater.*, 1992, 4, 128-132.

* 中戸晃之

FAX: 042-388-7344, e-mail: tnakat@cc.tuat.ac.jp
えだくぼひとみ・なかとてるゆき

LSX 中の Na-K クラスターのフェリ磁性共鳴

(阪大理) ○江上敏彰*, 中野岳仁, 野末泰夫

1. はじめに

従来の磁性体は不完全に満たされた d 軌道や f 軌道を持つ遷移金属元素を含んでいるのが普通である。これは、これらの波動関数の局在性が磁気モーメントを生み、さらにそれらの間の相互作用が磁気秩序状態を発生させているからである。ところが、ここ 15 年ほどの間に、 s 電子の系においても磁気秩序が発見され、注目を浴びている。ゼオライト中に配列したアルカリ金属クラスターの系である。これまでに、ゼオライト A 中の K クラスターの強磁性 [1] や、ソーダライト中の Na クラスターの反強磁性 [2]、low silica X (LSX) 中の Na-K クラスターのフェリ磁性[3]などが発見されている。バルクのアルカリ金属などの s 電子系は局在性からは最も縁遠い物質であるが、クラスターにすることによって電子に適度な局在性を与え、さらにそれらを周期配列させることによってクラスター間の相互作用が発生し、磁気秩序状態が実現されている。最初の 2 例の物質はモット絶縁体であり、クラスターに局在した磁気モーメント間の直接の交換相互作用が磁気秩序の起源である。一方、LSX 中の Na-K クラスターでは試料は金属的になっており、フェリ磁性の起源として、supercage と β cage にクラスターが形成され、supercage で遍歴電子強磁性が発現し、 β cage の局在磁気モーメントと反強磁性的に結合しているモデルが提案されている[3]。本研究では、LSX の試料においてフェリ磁性共鳴の測定を行い、磁気副格子モデルに対する考察を行った。

2. 実験

β cage 当たりの組成が $\text{Na}_4\text{K}_8\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の LSX 粉末を真空中で 500°C で加熱することにより完全に脱水したものと、蒸留した K 金属を石英ガラス管に封入し、K 金属を LSX に接触吸蔵させた。 β cage 当たりの平均 K 吸蔵量 (s 電子数) をフェリ磁性が発現する $6.5 < n < 8.5$ の範囲で変化させた。磁気測定を SQUID 磁束計を用いて行った。また、X バンドのマイクロ波 (9.7 GHz) を用いた ESR 測定を温度変化させながら行った。

3. 結果と考察

図1の実線は $n \sim 7.9$ の試料の外部磁場 10 Oe での磁化の温度依存性である。温度を下げていくと磁化はキュリー温度 T_c の約 8 K から急激に立ち上がるが、約 7 K で極大を持ち補償温度 T_{comp} の約 6 K でゼロになった後、より低温で再び増大する。これは N 型のフェリ磁性に特徴的な振る舞いである。黒丸はX-band (9.7 GHz) の ESR スペクトルから見積もった g 値である。温度を下げていくと g 値は緩やかに減少するが、 T_{comp} 付近で大きく飛ぶように増大

し、より低温では再び減少している。N 型のフェリ磁性では非等価な磁気副格子が反強磁性的に結合しており、 T_{comp} で磁化の大小関係が逆転する。このときに g 値が不連続な変化をすることが知られている。これは、非等価な磁気副格子の g 値の違いを反映したものであり、その不連続な変化の向きによって非等価な磁気副格子の g 値の大小関係が分かる。ここでは、図の g 値の T_{comp} での変化の向き ($T < T_{\text{comp}}$ で極大、 $T > T_{\text{comp}}$ で極小) から、低温でより大きな磁化を持つ副格子の g 値が大きいと結論できる。なお、この傾向はフェリ磁性を示す他の K 吸蔵量の試料においても同様であった。

これまでフェリ磁性の起源として、 β cage のクラスターと supercage のクラスターが反強磁性的に結合したモデルが提案されてきた。Na⁺ は β cage 側に多く分布しており、K⁺ は supercage 側に多く分布している。また、電子数の少ない β cage には軌道磁気モーメントの無い 1s-like なクラスターが形成されていると予想されるので、いずれにしても、 β cage のクラスターの方が g 値が大きい (自由電子の値に近い) と予想される。従って、 β ケージのクラスターが作る磁気副格子の方が低温でより大きな磁化を持つと考えられる。これは磁化の温度依存性からの従来の予想と一致し、この磁気副格子モデルを強く支持する。

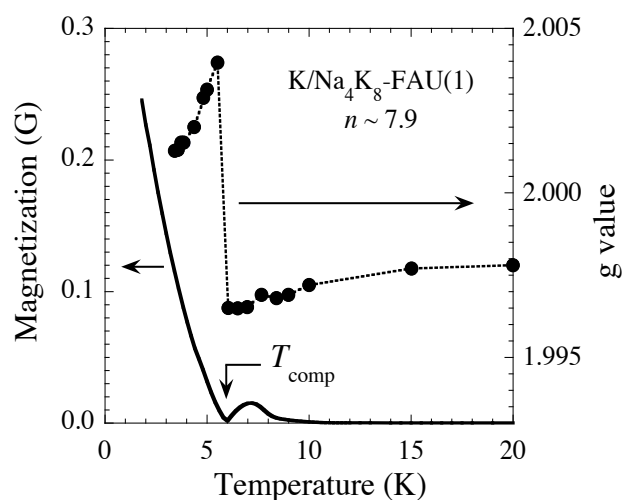


図1. ゼオライト LSX 中の K クラスターの磁化と g 値の温度依存性.

参考文献

- [1] Y. Nozue *et al.* Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3789.
- [2] V. I. Srdanov *et al.* Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2449.
- [3] T. Nakano *et al.* Physica B **374-375** (2006) 21.

* 江上敏彰, Fax: 06-6850-5376

E-mail address: egami@nano.phys.sci.osaka-u.ac.jp
えがみとしあき, なかのたけひと, のずえやすお

圧力ドーピング法によるLSX 中のカリウムクラスターの新しい強磁性

(阪大理) ○荒木新吾*, Nguyen Hoang Nam, 大津立也, 野末泰夫

1. はじめに

ゼオライトにアルカリ金属を吸蔵させると、細孔内にアルカリ金属クラスターを配列させることができる。クラスターに共有された、吸蔵アルカリ金属の s 電子は磁気モーメントを有し、クラスター間には相互作用が存在する。このため、アルカリ金属クラスターの磁性は、ゼオライト骨格・アルカリイオン種・吸蔵アルカリ金属量に依存した多彩な変化を示す。これまでに、いくつかの系において磁気秩序状態が発見されており [1-4], s 電子系の磁性として盛んに研究が行われている。アルカリ金属の吸蔵は、従来、常圧での気相あるいは液相吸蔵法によって行われてきた。この方法は、飽和吸蔵に至るまでの吸蔵量を制御することが可能である。最近、われわれは圧力下でアルカリ金属をゼオライトへ吸蔵（圧力ドーピング）させることにより、上記の飽和吸蔵量を上回るアルカリ金属を吸蔵させた試料を作成し、その磁性の研究を行っている [5]。本研究では、新たに low silica X (LSX) 中に圧力ドーピングした K クラスターにおいて、常圧吸蔵とは異なる新たな強磁性を発見した。この物質では電子がクラスター間を遍歴する金属的な振る舞いを示しており、遍歴電子強磁性が実現している可能性があり、興味深い。

2. 実験

LSX ゼオライト粉末を真空中で 500°C で加熱することにより完全に脱水したものと、蒸留した K 金属を石英ガラス管に封入し、金属 K で覆われて、飽和吸蔵した LSX を準備した。この試料のスーパーケージ当たりの平均 K 吸蔵量 n は常圧飽和値 ($n=9$) である。テフロン容器に試料を封じた後、BeCu 製の圧力セルで常温で最大 2 GPa までの圧力で加圧し、SQUID 磁束計で磁化測定を行った。

3. 結果と考察

図1は外部磁場 10 Oe での磁化の温度依存性である。常圧 (0 MPa) では約 2.9 K 以下で磁化が急激に増加し、1.8 K で 0.25 G に達する。この磁化の増大は磁気秩序によるものである。約 20 K 以上の高温磁化率はキュリー・ワイス則に従い、ワイス温度は -7.2 K と負の値を示す。したがって 0 MPa での磁気秩序は反強磁性的相互作用に起因すると考えられる。ドーピング圧力の増加とともに 1.8 K での磁化は減少し、500 MPa では磁気秩序は消失する。また、500 MPa での磁化率はほぼキュリー則に従い、ワイス温度が -2 K 程度の常磁性となる。ドーピング圧力をさらに増加させると 700–1000 MPa において、磁気秩序に伴う磁化の増大が観測された。870 MPa におけるキュリー温度は 12.5 K であり、1.8 K の磁化は 1.8 G (スーパーケージ当たり $0.36\mu_B$)

に達する。0 MPa と異なり、ワイス温度は 8.8 K とキュリー温度に近い正の値を示し、強磁性的相互作用の存在を示唆している。したがって、700–1000 MPa の磁気秩序はほぼ純粋な強磁性秩序状態といえる。これは、ゼオライト中のアルカリ金属クラスターにおいて初めて発見された例である。一方、常圧における ESR 測定から試料は K の吸蔵量の増加とともに金属性を示すようになり、 $n=9.0$ (0 MPa) では遍歴電子系になっている。したがって、より K を吸蔵した圧力ドーピング状態において発見された強磁性では s 電子系における遍歴電子強磁性が実現していると考えられ、物性物理学における意義は大きい。

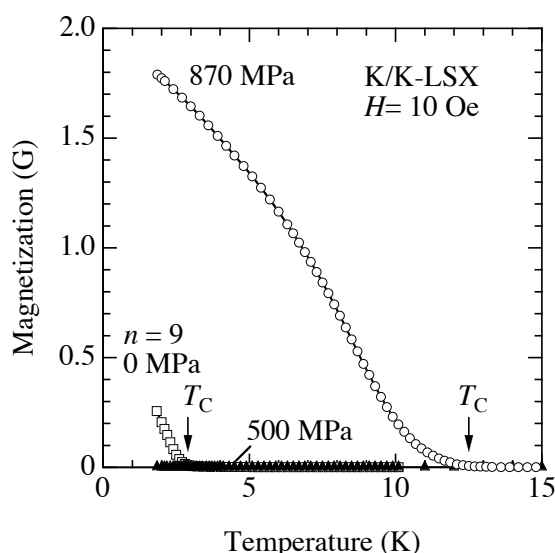


図1. LSX 中の K クラスターの外部磁場 10 Oe における磁化の温度依存性。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省の科学研究費補助金・学術創成研究費 (15GS0213)、特定領域研究 (19051009)、並びに 21 世紀 COE プログラム「究極と統合の新しい基礎科学」の援助を受けております。

参考文献

- [1] Y. Nozue *et al.* Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3789.
- [2] V. I. Srdanov *et al.* Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2449.
- [3] T. Nakano *et al.* Physica B 374-375 (2006) 21.
- [4] T.C. Duan *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 5 (2007) 6.
- [5] N.H. Nam *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 1016.

*荒木新吾, Fax: 06-6850-5376

E-mail address: araki@nano.phys.sci.osaka-u.ac.jp

あらき しんご, ぐえん ほあんぐ なむ, おおつ たつや, のずえ やすお

Na-LTA と K-LTA の誘電特性とマイクロ波加熱特性

(豊橋技科大) 酒井雄也・足立裕道・○大串達夫*

1. 緒言

ある種のゼオライトが、マイクロ波(2.45GHz)で効率良く加熱される事が約20年前に発見された。この加熱には、ゼオライト中の吸着水量、カチオン種、カチオン量が強く影響する。マイクロ波加熱機構の研究で、我々は、どのカチオンがどのサイトを占有するかが加熱効果に強く影響する事を見出した。また、これらの研究を通して、誘電特性を用いてマイクロ波加熱特性を予想できる事も示した。しかしこれまで、そのような計算に利用できる程の質と量を備えた誘電データが無かった為に、前回は粗い計算法を用いた結果しか示す事ができなかった。

Na-LTA についてはこれまでよく調べて来たので、これと比較するために K-LTA について、その誘電特性やマイクロ波加熱曲線を測り、その結果を基にマイクロ波加熱について考察した。

2. 実験

市販の粉末状 4A ゼオライトを出発原料として、KCl 溶液で繰り返しイオン交換し K-LTA を得た。イオン交換後、軽く水洗し組成を原子吸光法で決めた。(偽)単位胞当たりの組成は、 $K_{11.5}Na_{0.1}(AlO_2)_{12.0}(SiO_2)_{12.0}$ であった。今後これを K-LTA と記す。Na イオンタイプのものは以前調整したものを用いた($Na_{12.0}(AlO_2)_{12.0}(SiO_2)_{12.0}$; Na-LTA)。

K-LTA を真空中で十分に加熱脱水し、その誘電スペクトル(ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$)を測定した。マイクロ波加熱では、吸着水の影響を避ける為、電気炉中で最高 673K まで徐々に加熱し脱水後の試料についてマイクロ波加熱測定を行った。この加熱には市販の家庭用電子レンジを用いた。

3. 結果・考察

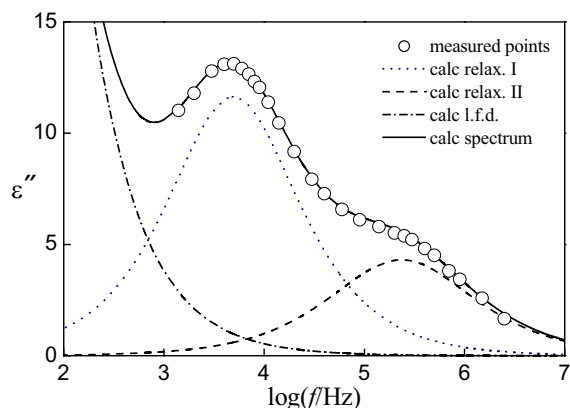


Fig. 1 Comparison between observed and calculated spectra of ϵ'' for dehydrated K-LTA

ϵ'' と $\tan\delta$ のスペクトルは、2つのピークを示す概形となった。その為、測定した温度・周波数領域のスペクトルは、2つの緩和過程を含むと考えて解析した。解析の一例を Fig.1 に示す。この結果から、解析は妥当と判断した。解析で決めたパラメータの温度依存性を求めた。損失ピーク周波数 f_m の温度依存性から、低周波側と高周波側の緩和過程 I と II の活性化エネルギー E_I , E_{II} は次のようになった。 $E_I = 64 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{II} = 61 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

誘電特性値を計算するのに必要な他のパラメータの温度依存性も求めた。この結果、測定していない温度の特性値も計算で求める事が可能になった。

乾燥状態の Na-LTA と K-LTA についてマイクロ波加熱曲線は Fig. 2 のようになった。到達温度は、Na-LTA > K-LTA であった。この順序は他の条件でも変化しなかった。

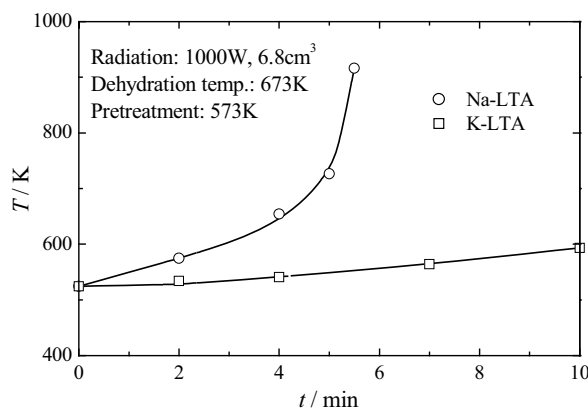


Fig. 2 Heating curves of dehydrated LTA

マイクロ波吸収効率 K は次式で与えられる。 $K = C \sqrt{\epsilon' \tan\delta}$ C は測定条件に依存し、正確に見積もる事が難しい。測定条件を一定にすれば $K \propto \sqrt{\epsilon' \tan\delta}$ と考えられるので、両試料について $\sqrt{\epsilon' \tan\delta}$ を温度の関数として計算し相互に比較した。どの温度に於いても、Na-LTA の方が大きい値を示した。即ち、Na-LTA は K-LTA より加熱され易い事を示した。この計算結果は実測の Fig.2 と良く整合している。この事から、今回の一連の解析と計算は妥当であったと言える。相対的なマイクロ波加熱特性を計算から予測できる事が示された。

大串達夫 FAX:0532-48-5833, ohgushi@tutms.tut.ac.jp
さかいゆうや, あだちひろみち, おおぐしたつお

ソーダライト中のアルカリ金属クラスターの 反強磁性と光学的性質

(阪大理) ○中野岳仁*, 渡邊邦博, 野末泰夫

1. はじめに

ソーダライトでは、内径約 7 Å の β ケージが体心立方構造で配列している。結晶学的なユニットセルには 2 つの β ケージが含まれ、 β ケージ 1 つ当たりの化学組成式は $A_4B_1Al_3Si_3O_{12}$ と表すことができる。ここで A はアルカリ陽イオン（通常、合成時は Na^+ ）、 B は 1 価の陰イオンを表している。またここで、結晶水は省略している。Barrer と Cole は、 $Na_4(OH)Al_3Si_3O_{12}$ から $NaOH$ を抽出した $Na_3Al_3Si_3O_{12}$ を Na 蒸気にさらすと、4 個の Na^+ イオンが 1 個の s 電子を共有した Na_4^{3+} クラスターが β ケージ中に形成されることを見いだした[1]。Srdanov らはその後、全ての β ケージに Na_4^{3+} クラスターを作成した試料で、Néel 温度 T_N が約 48 K の反強磁性転移を見いだした[2]。また、 K_4^{3+} クラスターでは転移温度が $T_N \sim 72$ K に上昇することも報告されている[3]。 β ケージに閉じ込められた s 電子間の相互作用によって反強磁性秩序が実現しており、興味深い系である。本研究では、これらと同様の試料（ Na_4^{3+} 及び K_4^{3+} クラスター）と、 Na - K 合金及び K - Rb 合金クラスターを作成し、磁性と光学的性質を詳しく調べた。

2. 実験

Na タイプのソーダライトで、陰イオンとして OH^- を含む物を用いた。純水によるソックスレー抽出により、 $NaOH$ を除去し、 $Na_3Al_3Si_3O_{12}$ を得た。さらに KNO_3 水溶液を用いたイオン交換により $K_3Al_3Si_3O_{12}$ も作成した。これらを脱水して、 Na 、 K または Rb を吸蔵することにより、平均的な組成が Na_4^{3+} , $(Na_3K)^{3+}$, $(NaK_3)^{3+}$, K_4^{3+} , $(K_3Rb)^{3+}$ となるクラスターを作成した。磁気測定を SQUID 磁束計を用いて行った。また、近赤外-紫外域の拡散反射スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

全ての試料において、磁化率の温度依存性にはピークが観測された。これらは、ほぼ Néel 温度に対応すると考えられる。高温側では Curie-Weiss 則が観測され、Curie 定数は全ての β ケージに $s = 1/2$ の磁気モーメントが分布している値に近い。図 1 に各試料の Néel 温度と Weiss 温度をプロットした。横軸にはクラスターの平均組成を示している。Néel 温度はアルカリ金属の平均組成が重くなるに従って系統的に上昇し、 $(K_3Rb)^{3+}$ では約 88 K に達している。Weiss 温度は負の値を示し、その絶対値もほぼ系統的に増加している。クラスター間の反強磁性相互作用が系統的に強くなっている様子が分かる。試料は Mott 絶縁体であり、反強磁性相互作用の起源は、隣接クラスター間の 6 員環を通じた波動

関数の重なりによる、直接交換相互作用であると考えられる。重いアルカリ元素ほどイオン化エネルギーが小さく、電子格子相互作用が弱い。そのため、ポーロンの基底状態（ $1s$ 波動関数）のサイズが広がる。同時に、陽イオンの位置も 6 員環の窓に近づき、隣接ケージ間のポテンシャル障壁が低くなると予想される。この両方の効果で、隣接クラスター間の波動関数の重なりが増大して反強磁性相互作用が強くなったと理解できる。なお、基底状態の波動関数の広がりが増大は、 $1s$ - $1p$ 光学遷移の系統的なレッドシフトからも支持される。

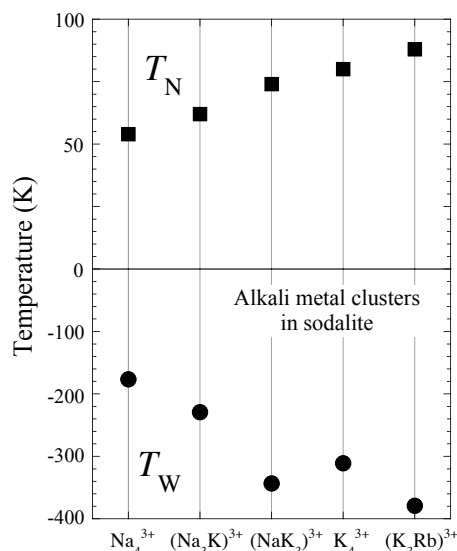


図 1. ソーダライト中のアルカリ金属クラスターにおける、反強磁性転移温度（Néel 温度 T_N ）と Weiss 温度 T_W の組成依存性。

謝辞

良質なソーダライト結晶をご提供頂きました東ソー株式会社の板橋慶治氏、中野雅雄氏に厚く御礼申し上げます。本研究は、文部科学省の科学研究費補助金・学術創成研究費（15GS0213）及び特定領域研究（19051009）、並びに、21世紀COEプログラム「究極と統合の新しい基礎科学」の援助を受けております。

参考文献

- [1] R. M. Barrer and J. F. Cole, J. Phys. Chem. Solids **29** (1968) 1755.
- [2] V. I. Srdanov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2449.
- [3] L. Damjanovic *et al.*, J. Serb. Chem. Soc. **65** (2000) 311.

*中野岳仁, Fax: 06-6850-5376

E-mail address: nakano@nano.phys.sci.osaka-u.ac.jp

なかのたけひと, わたなべくにひろ, のずえやすお