

機能性無機材料としてのイオン交換ゼオライト

岩 本 正 和・八 尋 秀 典

宮崎大学工学部工業化学科 〒889-21 宮崎市学園木花台西 1-1

(1989年10月13日 受理)

Ion-Exchanged Zeolites as Functional Inorganic Materials

Masakazu IWAMOTO and Hidenori YAHIRO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Miyazaki University
Miyazaki 889-21

(Received October 13, 1989)

ゼオライトは結晶性アルミノケイ酸塩で、通常の無機化合物とはかなり異なる特性を示す。本稿では、イオン交換によって発現する新しい機能について解説した。

ゼオライトの分子ふるい作用は、ゼオライト中の Na^+ を種々の金属イオンで交換することにより、さらに精密に制御ができる。例えば、 K^+ を一部 Zn^{2+} で交換したA型ゼオライトは分子径の非常に近い窒素と酸素を分離できる。

ゼオライト中にプロトンあるいは多価カオチンを導入すると、固体酸性が発現する。このゼオライトはクラッキング等ばかりでなく、低級オレフィンの直接水和に高い活性を示す。特に、混合ブテンの水和ではイソブテンのみが高転化率、高選択率で水和されることが明らかとなっている。一方、これとは逆にアルカリ金属イオン交換型は塩基性触媒として作用することが報告されている。

ゼオライト中に交換された金属イオンの特異的酸化還元特性を利用した新しい触媒反応系が最近開発された。それは銅イオン交換ゼオライトによる一酸化窒素の接触分解である。この触媒の活性はイオン交換率とともに増加し、さらに $\text{Y} < \text{モルデナイト} < \text{ZSM-5}$ の順で変化する。分光学的検討から、 $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ のサイクルで分解が進行すると結論されている。

1. はじめに

ゼオライトは結晶性アルミノケイ酸塩の一種で、通常知られている無機化合物とはかなり異なる特性、例えば特有の細孔構造、表面電場、イオン交換能、吸着能、固体酸性などを持っている¹⁾。ゼオライトのこれらの性質を利用して乾燥剤、吸着剤、分子ふるい、イオン交換剤、触媒などへの応用が活発に研究されている。本稿では特にゼオライトのイオン交換能に着目し、イオン交換によって発現する新しい機能について概説したい。なお、ゼオライトの合成法、種類、物理的・化学的特性、機能材料としての様々な応用例は成書を参照して頂きたい¹⁻³⁾。

現在までに100種以上の天然あるいは合成ゼオライトが見いだされているが、その構造の基本はいずれも SiO_4 四面体構造である。この四面体が頂点共有で縮合し、それぞれのゼオライトに特有な構造が形成される。イオン

交換能はこの SiO_4 の四面体の一部が AlO_4 の四面体で置き換えられるために発現する。すなわち、 Si^{4+} を Al^{3+} で置き換えると、+1 価の電価が不足するから、これを補うために Na^+ などのカオチンがゼオライト構造中に導入されることになる。 Al^{3+} 1個に対し Na^+ が1個導入されるので、ゼオライトのカオチン交換容量は Al/Si の原子比の大きいものほど大になる。これらのカオチンは、ゼオライトによってはカオチン種に制限はあるものの、他のカオチンと比較的容易に交換できる。例えば、Sherry は、X、Y 型ゼオライトの交換選択性について調べ⁴⁾、低交換過程では $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ 、50%を越えると $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Li}$ (X型)、 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ (Y型) となると報告している。古くはイオン交換の研究は盛んに行われたが、Townsend の指摘⁵⁾ にもあるように、最近では合成、構造、吸着、触媒に多くの注意が払われ、イオン交換そのものには関心が少な

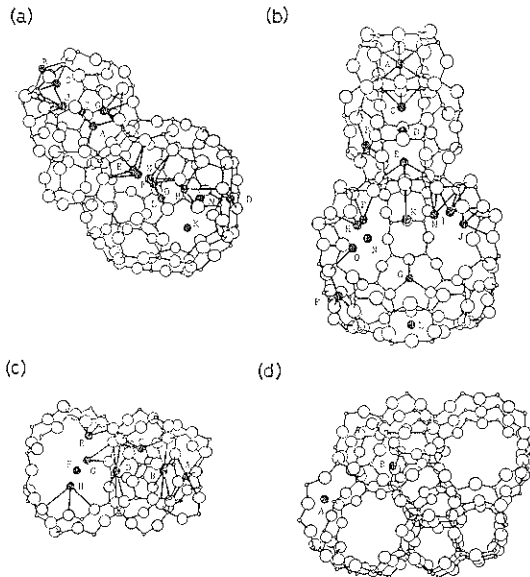


図 1 種々のゼオライトの空洞構造⁶⁾。(a) A 型；(b) フォージャサイト；(c) モルデナイト；(d) ZSM-5。(○: Si または Al, ○: O, ●: 交換サイトを示す。)

いようである。しかし、ゼオライトの機能の大部分はイオン交換によって達成されていることが多いのであるから、イオン交換そのものの研究も重要であろう。

機能性ゼオライトとして多用されている A 型、フォージャサイト、モルデナイト、ZSM-5 型の空洞構造を図 1 に示した⁶⁾。図中には A, B, C…等によりイオン交換サイトが示されている。各構造体の中に多くのサイトが存在することが明らかである。フォージャサイトについて見ると、以前 Smith がその構造を体系化した時⁷⁾に交換サイトとして命名した $S_I \sim S_{III}$ (5 種) 以外にも多くのサイトがその後提案され、現在ではその数は 16 にもなっている。この中で主な交換サイトは六角柱部分の S_I (図の A), $S_{I'}$ (C), ソーダライトとスーパーケージの間の出入口にある S_{II} (G), $S_{II'}$ (E), 四員環上の S_{III} (H) である。これらの交換サイトに入った金属イオンの電子状態等については固体 NMR 等により検討されている⁸⁾が、まだ不明な部分が多い。

以上、交換サイトの概略について述べてきた。本稿では、これらのサイト上の金属イオンの交換によって新しく発現する機能を (1) 形状選択性、(2) 酸塩基性、(3) 酸化還元性、の 3 つに分類し、解説を加えたい。

2. 形状選択性

ゼオライト中の交換カチオンの種類によって吸着特性が大きく変化することはよく知られている。例として

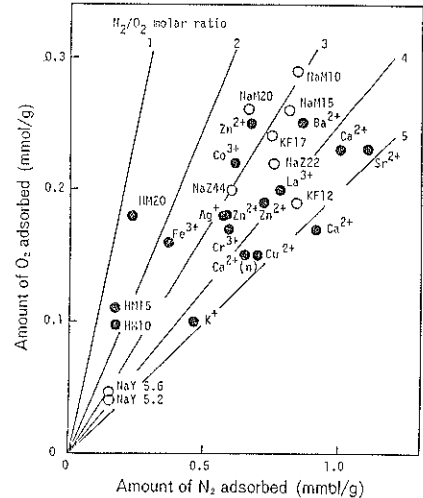


図 2 各種ゼオライトの O_2 , N_2 吸着特性。吸着平衡圧はいずれも 0.2 atm。

O_2 , N_2 吸着特性を図 2 に示した⁹⁾。図中の白丸は種々の構造の Na 型あるいは K 型ゼオライトの結果であり、黒丸は $SiO_2/Al_2O_3=10$ のモルデナイトに種々のカチオンを交換した場合の結果である。ゼオライト構造によって吸着量は大きく変化するが、 N_2/O_2 比の変化はそれほど大きくないこと、一方カチオンを交換すると、特にプロトン型、アルカリ土類金属イオン型にすると、大幅に N_2/O_2 比が変わることが明らかである。このような吸着特性の変化は細孔内の静電場強度の変化、金属イオンへの吸着分子の配位等により説明されている。この特性は種々のプロセスで簡便な分離法として利用されているが、詳細は成書¹⁻³⁾を見ていただきたい。本章では、形状選択性、すなわちゼオライト細孔内へ吸着分子が入りうるかどうかによって分子を識別分離する機能について解説する。

ゼオライト細孔の有効径を決定する第一因子はゼオライト構造であるが、イオン半径の異なるカチオンあるいは多価カチオンを交換することでさらに細かい調節が可能である。例えば、 Na^+ 交換 A 型ゼオライト (NaA) では、有効細孔径は 0.4 nm である。この Na^+ を他のカチオンで交換すると有効細孔径が変化し、 Ca^{2+} 交換体 (CaA) では 0.5 nm, K^+ (KA) では 0.3 nm となる。このため CaA では NaA や KA では吸着できなかった多くの直鎖パラフィンが吸着できるようになる¹⁾。実際、CaA はガソリンのハイオクタン化プロセスに用いられている。

空気分離による酸素の製造には、深冷分離法や PSA (Pressure Swing Adsorption) システムによる Lindox 法がある。後者の場合、ゼオライトへの N_2 の吸着量が

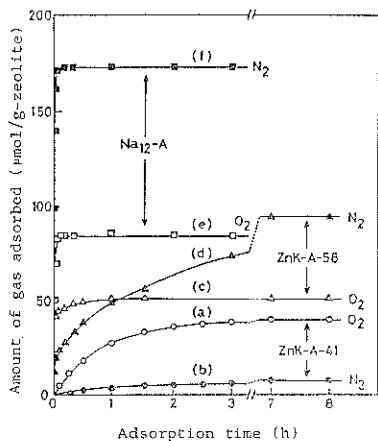


図3 ZnK-A 上での O_2 ((a), (b), (c)), N_2 ((d), (e), (f)) 吸着量の吸着時間依存性。温度 213 K, N_2 , O_2 初期圧: 57.3 kPa ((a), (b)); 13.3 kPa ((c), (d)); 30.4 kPa ((e), (f))。

O_2 よりも多いことを利用する (図2) 分離プロセスで、形状選択性を利用したものではない。窒素、酸素の平均分子径がそれぞれ、0.375, 0.354 nm であるので、NaA では窒素、酸素ともに細孔を通過し、KA ではともにブロックされてしまう¹⁰⁾。窒素、酸素のように分子径が非常に近いものをその形状によって分離しようとする場合、さらに精密な細孔径制御が必要である。この方法の一つに CVD 法があるが本号に丹羽による解説があるので本稿では割愛する。ここではイオン交換によって上記の目的を達成している例を紹介する。図3に Zn^{2+} - K^+ 交換A型ゼオライト (ZnK-A) 上での窒素と酸素の吸着量を示した¹¹⁾。NaA では平衡吸着後の酸素と窒素の吸着量の比 (O_2/N_2 比) は 0.5 であるが、KA 型ゼオライトを Zn^{2+} で部分的に (41%) 交換すると (図中の ZnK-A-41), O_2/N_2 比は 5.5 となる。交換率がこれより高くなると、 N_2 の吸着量が O_2 のそれを上回ること¹¹⁾、ZnK-A-41 で吸着温度が高くなると、吸着量が増加し、通常の物理吸着とは逆の温度特性を示すこと⁹⁾ から、以下の細孔径変化による形状選択吸着が起こっていると考えた。母体の KA ゼオライトでは図4の (A) のイオン配置になっている。 Zn^{2+} イオンが2個の K^+ イオンと交換される時、 Zn^{2+} は S_I に優先的に入り、 K^+ は S_I から抜けていく¹²⁾。適当な交換率では S_I に空サイトが生じることになる。その結果、1価カチオンの空サイト (AlO_2^- のためアニオン性を帯びる) と K^+ イオン (S_{II}) 間に静電引力、 $K^+(S_{II})$ と $Zn^{2+}(S_I)$ 間に静電斥力が働き、 S_{II} の K^+ の位置がわずかにずれて、有効細孔径が拡大していると考えられる。ZnK-A-41 の場合には、 N_2 と O_2 の分子径の中間状態が達成されて

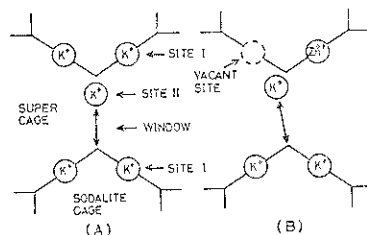


図4 ZnK-A の有効細孔径変化の模式図。(A) 交換前; (B) Zn^{2+} 交換後。

いるのであろう。

最近、泉らにより類似の報告がなされた¹³⁾。彼らは NaA に鉄を添加した後、部分的にカリウムイオン交換し、高温で熱処理すると、酸素選択型の吸着剤が得られることを見いだした。例えば、鉄の添加量 0.1-0.5 wt%, カリウムイオン交換率 5-10 mol%, 熱処理温度 720-740°C とした場合に強い酸素選択性が発現し、吸着圧 1.2 atm, 脱着圧 0.1 atm の圧力スイング条件で空気より最高 50 vol% の酸素を含む酸素富化空気を得ている。

IC 用単結晶 Si の原料である SiH_4 の高純度化にイオン交換ゼオライトを用いている例がある¹⁴⁾。従来、適切な除去法がなかった原料中の不純物 PH_3 の分離除去について種々の検討がなされ、ZnK-A 型、 Ca^{2+} 交換モルデナイト、5A ゼオライト等が吸着除去に有効であり、特に2価のイオンで交換したものが高い PH_3 吸着力を示すことを見いだされた。ZnK-A 型ゼオライトを用いた場合、 PH_3 を 50 ppt まで減少させることができる。

木藤ら¹⁵⁾ はガス状、液体状で水素を貯蔵するかわりにゼオライト中に貯蔵する方法を提案している。この場合、水素分子 (0.30 nm) より小さい細孔径をもつ CsA ゼオライト (0.25 nm) を加熱下、高圧水素にさらすと、水素がゼオライトに吸蔵される。さらに、Cs の一部を Na で交換すると、水素吸蔵量が増大することも確認されている。この貯蔵法では通常の状態ですべて爆発の危険性がなく、取り扱いが容易という長所がある。

3. 酸塩基性の発現

ゼオライト中の Na^+ をプロトンあるいは多価陽イオンでイオン交換することにより固体酸性が発現することはよく知られている。工業的に重要なゼオライト利用反応はほとんどすべてこの固体酸性を利用した炭化水素の反応である。プロトン交換体は一般にアンモニウムイオンでゼオライトをイオン交換した後、焼成によってアンモニアを脱離させることで得られる。ZSM-5 のように耐酸性が高いゼオライトの場合は、酸性水溶液中でのイ

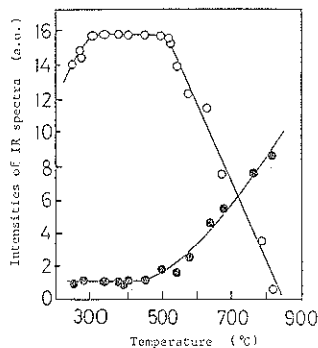


図5 NH_4Y の処理温度とブレンステッド酸量、ルイス酸量との関係¹⁸⁾。それぞれの酸量は吸着ピリジンの赤外吸収スペクトルから求めた。-○-ブレンステッド酸；-◐-ルイス酸。

オン交換によって直接調製することもできる。

ゼオライトは酸点としてブレンステッド酸点、ルイス酸点を持ち、交換後のゼオライトの処理温度でそれぞれの酸量が決まる。酸点の量は、 NH_3 の昇温脱離スペクトル¹⁶⁾、 NH_3 あるいはピリジンの IR スペクトルによって測定することができる¹⁷⁾。図5にアンモニウムイオン交換 Y 型ゼオライト (NH_4Y) の処理温度とブレンステッド酸量、ルイス酸量の関係を示す¹⁸⁾。アンモニアの脱離にともなってブレンステッド酸が生じ、450°C 以上の温度では水の脱離によりブレンステッド酸点がルイス酸点に変化していくことが明らかである。

近年、ゼオライトを用いた触媒反応で最も注目されたものの一つに H-ZSM-5 ゼオライトによるメタノールからのガソリン合成がある。この反応は本質的には種々の酸触媒上で進行するが、ZSM-5 ゼオライトの場合にはその特異な細孔径、細孔構造によりコークの析出が抑えられ、活性の急速な低下がおこらないとされていた。これに対し、Sawa¹⁹⁾ らは脱アルミニウムモルデナイトをさらにバリウムイオン交換すると、メタノールからの炭化水素合成反応に対して ZSM-5 と同様に高活性、高寿命であることを示した。このことは、コーク析出が細孔構造よりも酸強度分布と大きく関係していることを示している。この分野の研究は C₁ 化学の重要な一分野となっているが、既に成書²⁰⁾に詳しいのでここでは割愛する。

最近、オレフィンの直接水和反応の触媒として酸型ゼオライトを用いる研究例が多い。これはエチレン水和用のリン酸担持触媒をプロトン交換ゼオライトで代替しようとする試み、さらにはプロピレン、ブテン用の気相水和触媒を開発しようとする試みの一環である。気相でのエチレンからのエチルアルコールの生成反応に対してプ

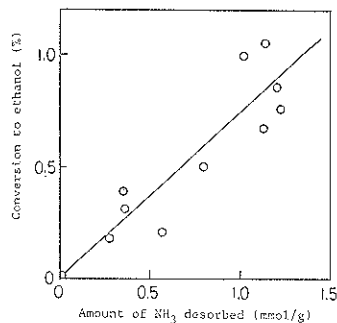


図6 アンモニアの昇温脱離測定から求めた酸量とプロトン交換ゼオライトの触媒活性の関係。反応温度 200°C。

ロトン交換ゼオライトはいずれも活性を示すが、特にモルデナイト、フェリエライトは高活性を示す^{21,22)}。この研究で用いられたゼオライトの酸量をアンモニアの昇温脱離によって測定したところ²³⁾、酸量と水和反応の間に直線関係が成立することが明らかになった(図6)²¹⁾。この反応に対する触媒活性は酸量によって一義的に決定されると考えられる。このようにプロトン交換ゼオライトはエチレン水和に対してかなり高い活性を示すが、エチレンの重合も進行しやすく活性低下が著しい。ゼオライトの水蒸気処理や水/エチレン比を高めることにより活性低下を抑制する方法が提案されている²⁴⁾。

プロトン交換ゼオライト上でのイソブテンの水和反応は n-ブテンに比べてかなり高速で進み、高い収率でアルコールが得られる²⁵⁾。この場合、特に注目すべき点はイソブテンの水和速度が最大を示す条件下 (110°C, イソブテン/水=0.7) で n-ブテンの水和速度はイソブテンの約 1/100 にすぎないことである。つまり、本触媒系を用いると、混合ブテンを原料とした場合に、イソブテンの水和のみが高収率、高選択率で進行することになり、ブテンの精製が不要になる可能性がある。

原料がプロピレンの場合、2-プロパノールの選択性はよいが収率が低い。Pd-Cu を担持した ZSM-5 型ゼオライトを用いると 2-プロパノールが高収率で得られる²⁶⁾が、イソプロパノール以外にかなりの量のアセトンが生成する。水和条件下でのプロピレンからアセトンへの酸化反応はプロトン交換型でもおこり²⁷⁾、検討されたゼオライトの中では超安定 Y 型ゼオライトが最も活性が高かった。この場合、アセトン収率は反応時間とともに増加し、数十分後に最大収率を示した後、徐々に減少する。この反応はオレフィンの水による酸化反応と見なすことができ興味をもたれるが、経時的に安定な触媒を見いだすことが課題である。

ゼオライトにアルカリ金属イオンを交換すると塩基的

な性質を持ち、Claus 反応 ($\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$) やテトラヒドロフランと硫化水素の反応に高い活性を示すようになる。この他、Harthaway ら²⁸⁾ はアルカリ金属交換ゼオライトの塩基性、触媒活性を調べ、Na 交換 X 型では 2-プロパノールからプロピレンが高い選択性で得られるが、Y 型ゼオライト (NaY, KNaY, CsNaY) ではアセトンが主生成物であるとしている。彼らは担持に用いた酢酸セシウムの分解により生じた酸化セシウムが強塩基点となって、脱水素活性が増加したと考えている。

4. 酸化、還元特性

ゼオライトは固体触媒反応で活性点として作用することの多い金属イオンを、担持状態が比較的明確な状態で担持 (イオン交換) できる。この分散担持された金属イオンの酸化還元特性や電子状態などが、溶液中はもちろん、他の担体とは大きく異なっていることが知られている。ここでは、銅イオン交換体を中心にして、その酸化還元特性、酸素吸脱着能、触媒への応用例を述べる。

Minachev ら²⁹⁾ は XPS によって種々の MNaY の H_2 あるいは CO による還元特性を調べ、還元されやすさが $\text{Ag} > \text{Pd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pt} \gg \text{Co}$ の順になっていることを報告した。しかし、Suib と Stucky³⁰⁾ は Auger スペクトルの測定から、還元序列は $\text{Ag} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co}$ であるとし、Minachev らの実験では脱水が不完全なため Zn^{2+} の還元特性が変化したのでであろうとしている。これらの分光学的手法に対して H_2 を用いる昇温還元実験から還元性を測定する試みもなされている。Mahoney ら³¹⁾ は昇温還元ピークが認められる温度の序列から、金属イオンは $\text{Pd} \gg \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Co}$ の順で還元されやすいことを見いだした。彼らの報告の中で水素消費量はほかの研究結果と矛盾する点がかかなり多いが、還元ピーク出現温度については妥当な結果である。筆者らの同様な測定では $\text{Ag}^+ \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} \gg \text{Mn}^{2+}$, Zn^{2+} , Co^{2+} , Na^+ となっており³²⁾ 上記の序列と比較的よく一致している。

CuNaY における Cu^{2+} イオンの還元、再酸化挙動は、吸着酸素や格子外酸素の生成、脱離との関連の下に詳しく検討されている^{33,34)}。 H_2 による昇温還元実験において、CuNaY 中の吸着酸素および extra-framework oxygen は、それぞれ 473 K 付近および 593 K 付近で還元されることが IR や ESR、昇温脱離法を併用した実験によって結論された³³⁾。また、 O_2 による昇温再酸化実験において、extra-framework oxygen は 543 K 付近で再生された。これらの結果から $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ およびその逆反応は比較的容易であるのに対し、 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$

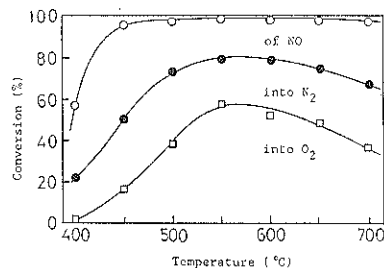


図 7 73% 交換 Cu-ZSM-5 上での NO 分解反応。NO 分圧 4.0%，接触時間 4.0 g・s・cm⁻³。

はかなり困難であることがわかった。この還元特性は SiO_2 上に担持された Cu^{2+} とは全く異なっている。Cu/ SiO_2 の場合、 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ の還元反応が 200~300°C で一段で進行し、 Cu^+ が安定に存在することはない³⁵⁾。この相違が銅ゼオライトが多くの接触酸化反応のよい触媒となりえている理由の一つかも知れない。

著者らは上記の研究成果の上に立った新しい触媒反応系として、一酸化窒素 (NO) の接触分解法を開発したので、最後にこれを紹介する。これまで検討されていたシリカ担触媒などははじめは分解活性を示すが、時間と共に活性が低下し、ついには活性を示さなくなるという大きな欠点があった³⁶⁾。これは分解生成物である酸素によって活性点が被毒されるためである。著者らは金属イオン交換 Y 型ゼオライト上での酸素の吸脱着を昇温脱離法で調べ³⁷⁾、銅イオン交換体が 300~400°C で吸着酸素を容易に放出すること、それ以外の交換カチオン (Ni, Mn, Co, Na) では吸着酸素の放出に 600~700°C の高温が必要であること³⁸⁾ を明らかにした。銅イオン交換体のこのような低温での酸素脱離能と先に述べた還元特性を考え合わせ、銅イオン交換ゼオライトの NO 分解反応への利用を着想した³⁹⁾。本反応に関連する最近の結果の例を図 7 に示した⁴⁰⁾。図には交換率 73% の銅イオン交換 ZSM 5 型ゼオライト (以下 Cu-ZSM 5-73 と略) の NO 分解活性を示している。分解反応は反応温度と共に増加し、500~650°C で最大活性を示した後、徐々に減少した。700°C で使用した触媒を再度 550°C で使用しても活性の低下は認められなかった。この触媒を、最高活性を示す温度で 30 時間連続運転しても活性に変化はなかった⁴¹⁾。この Cu-ZSM-5 触媒は、他の金属、酸化物触媒に比べて実排ガス温度 (400~500°C) 付近での活性が高い⁴²⁾。

銅イオン交換率と活性の関係を調べたところ、図 8 の結果が得られた⁴¹⁾。ここで交換は $2\text{Na}^+ + \text{Cu}^{2+}$ の交換を仮定して計算している。図 8 から銅イオン交換率が 40~50% 以上になると触媒活性が急激に増加し、100%

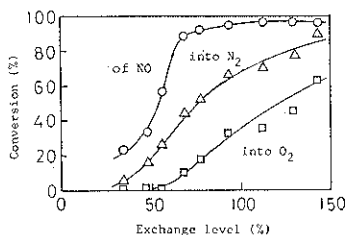
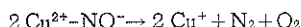
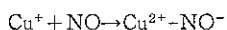


図 8 銅イオン交換率と NO 分解活性の関係。反応温度 450°C, NO 分圧 1.0%, 接触時間 4.0g・s・cm⁻³。

以上の交換体でも活性向上が続くことがわかる。100%を越える場合のイオン交換挙動等、今後検討しなければならない課題は多いが、図の S 字曲線の原因としては、①イオン交換サイトが 2 種以上存在し (図 1 参照)、初期にイオン交換される銅イオンはそれほど分解活性が高くなく、後に交換されるものほど活性点として有効に作用している、②NO の分解活性は 2 個以上の銅イオンの協奏作用によって発現し、交換率がある程度大きくなると活性が発現しない、の 2 つが考えられる。

以上、銅ゼオライトの NO 分解能について概説したが、紙数の関係で、NO 分圧依存性⁴³⁾、酸素の影響、他のイオンの添加効果⁴⁴⁾、反応中間体等の詳細については他の総説⁴⁵⁾を参照されたい。この反応における活性点 (Cu²⁺, Cu⁺) の状態、NO 吸着状態、反応機構を IR, TPD, UV, ESR, りん光スペクトルによって検討し⁴⁶⁾、現段階では



のサイクルで分解が進行していると考えている。活性点として作用する Cu⁺ がイオン交換後高温排気処理で生じていることは確かめている。

なぜ銅イオン-ゼオライトという組み合わせが特異的に NO の分解活性を示すのかについてはまだ不明の部分が多いが、現在のところ、以下の要因が組み合わされているためであろうと考えている。

- 1) ゼオライトのイオン交換特性のために銅イオンが細孔内に分散担持される。
- 2) このイオンはゼオライトの特異な細孔構造のため凝集しにくい。
- 3) 反応生成物である酸素は酸化物形成による安定化を受けることなく (触媒活性点を被毒することなく)、反応系外に脱離する。
- 4) 昇温還元実験から明らかなように、ゼオライト上での銅イオンの酸化還元特性が溶液中はもちろん SiO₂ 上とも大きく異なり、Cu⁺ が比較的安定に存在できる。

- 5) ゼオライト中で還元再酸化サイクルが容易かつ可逆的に進行するのはほぼ銅イオンだけである。
(貴金属イオンはメタルまで還元され、凝集しやすい。他の金属イオンは Cu²⁺ ほど還元されやすい。)

5. おわりに

以上、ゼオライト中のイオンを交換した場合にどのような新しい機能が発現するかを駆け足で見てきた。イオン交換挙動そのものの研究、交換された金属イオンの電子状態や反応性の究明、さらにはその特性を生かした新しい機能材料としての用途の開発等、まだまだ今後検討しなければならないことは多い。本稿がいささかでも役に立てば幸いである。

文 献

- 1) 富永博夫編: “ゼオライトの化学と応用” (講談社 1987)。
- 2) 原 伸宣, 高橋 浩編: “ゼオライト 基礎と応用” 講談社, 1975)。
- 3) ゼオライトとその利用編集委員会編: “ゼオライトとその利用” (技報堂, 1967)。
- 4) H. S. Sherry: J. Phys. Chem. **70**, 1158 (1966) **72**, 4088 (1968)。
- 5) R. P. Townsend: “New Developments in Zeolite Science and Technology”, ed. by Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward (Kodansha and Elsevier, Tokyo, 1986) p. 273。
- 6) W. J. Mortier: “Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites” (Butterworth, London, 1982)。
- 7) J. V. Smith: “Zeolite Chemistry and Catalysis”, ACS Monograph 171, 1976, p. 1。
- 8) 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光: 日本化学会誌, **1985**, 1372 (1985); 中田真一: 東京大学学位論文。
- 9) M. Iwamoto, Y. Sado and S. Kagawa: “High Tech. Ceramics”, ed. by P. Vincenzini (Elsevier, New York, 1987) p. 2227。
- 10) J. Koresch and A. Soffer: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **76**, 2457 (1980)。
- 11) M. Iwamoto, K. Yamaguchi, Y. Akutagawa and S. Kagawa: J. Phys. Chem. **88**, 4195 (1984)。
- 12) K. Ogawa, M. Nitta and K. Aomura: J. Phys. Chem. **82**, 1655 (1978); **83**, 1235 (1979); **84**, 1061 (1980)。
- 13) 泉 順, 安武昭典, 大嶋一晃, 岩間直也, 船山保男, 板倉裕司: 触媒 **31**, 397 (1989)。
- 14) 伊藤正義, 安部智弘: ゼオライト **5**(4), 1 (1988)。
- 15) 木藤 晃, 石井英一: ゼオライト **5**(4), 7 (1988)。
- 16) M. Niwa, M. Iwamoto and K. Segawa: Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 3735 (1986)。
- 17) 服部 忠, 丹羽 幹, 宮本 明: “触媒設計”, 化

- 学工学協会編, (1981) p. 102.
- 18) J. Ward: *J. Catal.* **9**, 213 (1976).
- 19) S. Sawa, M. Niwa and Y. Murakami: *Chem. Lett.* **1987**, 1637 (1987).
- 20) 触媒学会編: “C₁ ケミストリー” (講談社, 1984).
- 21) M. Iwamoto, M. Tajima and S. Kagawa: *J. Catal.* **101**, 195 (1986).
- 22) K. Eguchi, T. Tokiai and H. Arai: *Chem. Lett.* **1986**, 567 (1986); E. Kikuchi, T. Matsuda, K. Shimomura, K. Kawahara and Y. Morita: “New Developments in Zeolite Science and Technology”, ed. by Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward (Elsevier, Amsterdam, 1986) p. 771.
- 23) M. Iwamoto, M. Tajima and S. Kagawa: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 598 (1986).
- 24) 中野雅雄, 関沢和彦, 藤井 智, 堤 幸弘: *日本化学会誌* **1989**, 535 (1989).
- 25) 岩本正和, 森 寛, 田島政弘, 鹿川修一: *日本化学会誌* **1989**, 586 (1989).
- 26) K. Eguchi, T. Tokiai and H. Arai: *J. Catal.* **111**, 457 (1988).
- 27) 上野久史, 八尋秀典, 森 寛, 岩本正和: *日本化学会第 58 春季年会講演予稿集 I*, p. 793.
- 28) P. E. Harathaway and M. E. Davis: *J. Catal.* **116**, 263 (1989); **116**, 279 (1989).
- 29) Kh. M. Minachev, G. V. Antoshin, E. S. Shpiro and Yu. A. Yusifov: *Proc. 6th Inter. Congr. Catal.* (1976) p. 621.
- 30) S. L. Suib and G. D. Stucky: *J. Catal.* **65**, 179 (1980).
- 31) F. Mahoney, R. Rudham and J. V. Summers: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 314 (1979).
- 32) M. Iwamoto, T. Hasuwa, H. Furukawa and S. Kagawa: *J. Catal.* **79**, 291 (1983).
- 33) a) M. Iwamoto, S. Ohkura and S. Kagawa: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 842.
b) M. Iwamoto, S. Ohura, H. Furukawa, H. Nagano and S. Kagawa: *Chem. Lett.* **1983**, 471 (1983).
- 34) a) P. A. Jacobs, M. Tielen, J. P. Linart, J. B. Uytterhoeven and H. Beyer: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 2793 (1976). b) S. J. Gentry, N. W. Hurst and A. Jonus: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 1688 (1979). c) S. Tanabe and H. Matsumoto: *Appl. Catal.* **45**, 27 (1988).
- 35) a) S. J. Gentry and P. T. Walsh: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 1515 (1982). b) M. Shimokawabe, N. Takezawa and H. Kobayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 1337 (1983).
- 36) J. Hightower and D. A. Van Leirsburg: “The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides”, ed. by R. L. Klimish and J. G. Larsou (Plenum, London, 1975) p. 63.
- 37) M. Iwamoto, K. Maruyama, N. Yamazoe and T. Seiyama: *J. Phys. Chem.* **81**, 622 (1977).
- 38) a) M. Iwamoto, S. Morita, S. Kagawa and T. Seiyama: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 842 (1980). b) M. Iwamoto, M. Nakamura, H. Nagano, S. Kagawa and T. Seiyama: *J. Phys. Chem.* **86**, 153 (1982).
- 39) M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai and S. Kagawa: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1629 (1981).
- 40) M. Iwamoto, H. Furukawa and S. Kagawa: “New Developments in Zeolite Science and Technology”, ed. by Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward (Elsevier, Amsterdam, 1986) p. 943.
- 41) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine and S. Kagawa: *Chem. Lett.* **1989**, 213 (1989).
- 42) 浜田秀昭, 桑原 靖, 金田一嘉昭, 伊藤建彦: *日本化学会第 56 回春季年会講演予稿集 I*, p. 849.
- 43) M. Iwamoto, H. Yahiro and K. Tanda: “Successful Design of Catalysts”, ed. by T. Inui (Elsevier, Amsterdam, 1988) p. 219.
- 44) M. Iwamoto, H. Yahiro, T. Kutuno, S. Bunyu and S. Kagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 583 (1989).
- 45) M. Iwamoto: “Future Opportunities in Catalytic Industry” (Elsevier, Amsterdam) (in press).
- 46) 岩本正和, 八尋秀典, 峰 義博, 古川博志, 鹿川修一: *触媒* **31**, 385 (1989).