



粉砕技術を駆使したナノサイズゼオライトの新規調製法と その応用

Novel Preparation Method of Nano-Sized Zeolite Using Pulverization Technology and Its Application

脇原 徹¹, 山本 真矢²

¹ 東京大学大学院工学系研究科 教授

² 株式会社中村超硬

Toru WAKIHARA¹, Shinya YAMAMOTO²

¹Professor, School of Engineering, The University of Tokyo, JAPAN

²Nakamura Choukou Co., Ltd., JAPAN

抄 録

ゼオライトを触媒や吸着剤として用いる場合、マイクロ細孔中の拡散が触媒・吸着現象そのものに影響を与えることがあるため、微細粒子の調製を可能とする技術の開発は重要である。しかし、ゼオライト合成においてボトムアップ法、すなわち核生成と結晶成長の制御により、ナノサイズ結晶（～100 nm）を直接合成することは容易ではない。通常、ゼオライトは水熱条件下で数ミクロン程度の大きさに成長することが多く、これを粉砕により整粒化する方法もありえる。しかしながら緻密な金属酸化物に比べ、多孔体であるゼオライトは機械的な衝撃によりダメージを受けやすい。近年、筆者らは機械的な負荷の少ないビーズミリング法とアルミノシリケート水溶液による再結晶化法を組み合わせ、ナノサイズのゼオライトの新規調製法を提案している（Wakihara et al., *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 4, 955–958）。現在その対象は、当初の LTA 型ゼオライトから様々なゼオライト系に展開されている。

ABSTRACT

When zeolites are used as catalysts or adsorbents, diffusion in micropores affects the catalyst/adsorption phenomenon itself. Therefore, the development of technology that enables the preparation of fine particles is important. However, it is not easy to directly synthesize nano-sized crystals (~100 nm) by the bottom-up method in zeolite synthesis, that is, by controlling nucleation and crystal growth. Normally, zeolites often grow to a size of about several microns under hydrothermal conditions, and there is also a method for pulverizing the zeolite to size-regulate it. However, zeolite, which is a porous material, is more susceptible to damage from mechanical impact than dense metal oxides. In recent years, the authors have developed a new method for preparing nanosized zeolites by combining a bead milling method with low mechanical load and a recrystallization method using an aluminosilicate aqueous solution (Wakihara et al., *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 4, 955–958). At present, the target is expanded from the initial LTA-type zeolite to various zeolite systems.

1 はじめに

ゼオライトはマイクロ孔領域 (< 2 nm) に空間を有する結晶質物質として、18 世紀半ばに天然鉱物中で発見された。ゼオライトの骨格構造は、シリコンあるいはアルミニウムが酸素原子を介して結合し、構成されている。また骨格の負電荷を補償するため、アルカリ金属等のカチオンが含まれる。今日では年間 100 万トンを超えるゼオライトが製造されている。特にゼオライトの有する特異な固体酸性を利用した不均一触媒としての応用が多い。例えば、流動接触触媒 (FCC 触媒: FAU 型ゼオライトを主成分とする) は、原油成分中のそのままでは利用が困難な重質成分を、クラッキングによりガソリンやナフサに転換、様々なエネルギー源や化成品製造原料を供給している。他の用途としてはイオン交換剤が挙げられる。例えば、LTA 型や GIS 型ゼオライトは洗浄が困難な硬水をイオン交換により軟水化しているビルダーとして利用されている。さらに、Beta 型ゼオライト、CHA 型ゼオライトはガソリン車の炭化水素の排出規制/ディーゼル車の NO_x 排出規制に対し、吸着剤/触媒として用いられている。以上のように、ゼオライトは持続的社会的形成のために大きく貢献するキーマテリアルである。

ゼオライトが実用に供されるためには、あるニーズに対して構造、組成、形態の 3 条件が同時に最適化され、現実的な製造プロセス・コストで生産されなければならない。構造に関しては、過去 20 年間のゼオライト合成技術の進展はめざましく、現在では 250 種程度の骨格構造が見出されている (図 1 参照)^[1]。特に、複雑な構造を有する有機構造規定剤 (Organic Structure Directing Agent: OSDA) やフッ素イオンを用いる、あるいは化学的な安定性が考慮された金属種 (例えば Ge) を Al の代わりに用いる手法が多いようである。現在においても年間数種類程度の新規構造が報告されている。

組成に関しては、近年多くの研究がなされており、様々な組成を有するゼオライトが開発されている。例えば、Si/Al 比が 1~2 近傍の構造しか合成できなかった LTA 型ゼオライト構造のピュアシリカタイプが合成された報告は大きな注目を集めた^[2]。また、Ti や Sn などのヘテロ金属元素を骨格構造内に含んだゼオライトを直接合成法、または後処理 (Post-

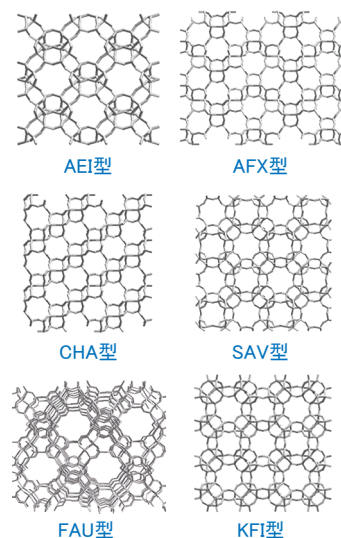


図 1 ゼオライト骨格構造の例
Fig. 1 Framework structure of zeolites.

synthesis modification) により調製する報告が多くなされている^[3-5]。なお、CHA 型ゼオライトは長らく Si/Al 比が 2 程度の組成しか合成できなかったが、Zones らが TMAdaOH (N,N,N-trimethyl-1-adamantanamine hydroxide) という特殊な OSDA を用いることにより、その Si/Al 比を 15 程度まで高めることに成功した^[6]。その結果、上述のようにディーゼル車搭載用触媒としての道筋が開かれ、実用化に至っている。このようにゼオライト組成のプレイクスルーにより、実用化に成功した例は多く報告されている。

形態に関しても同様に多くの研究がなされている。通常的合成法により得られるミクロンサイズのゼオライト粒子に比べ、ゼオライトナノ粒子 (~100 nm) は外表面積が大きく、分子やイオンの拡散の観点から有利であり、拡散が律速する系を改善する可能性がある (図 2 参照)。よって現在、各種特性向上を目的としたゼオライトナノ粒子合成に関する研究が盛んに行われている^[7-13]。例えばメタノールからハイドロカーボンを得る反応系では主として外表面近傍の細孔が反応に主に貢献しており、大きい粒子では失活が早々に起きてしまう。一方、ゼオライトナノ粒子を用いた場合、失活を抑えることが可能である^[14,15]。さらにゼオライトナノ粒子を光学用途やセンサー用途といった、これまでミクロンサイズのゼオライトでは実現できなかった応用へ適用することも考えられている^[16-18]。既往のゼオライトナノ粒

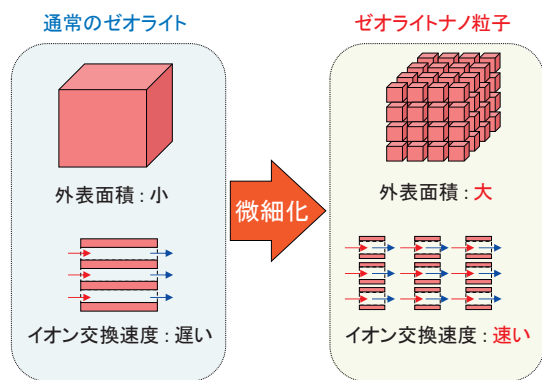


図2 通常のゼオライト (mm サイズ) とゼオライトナノ粒子の比較 (例えば, 微細化により細孔内拡散が促進されイオン交換特性向上)

Fig. 2 Comparison of ordinary zeolite (mm size) and zeolite nanoparticles (e.g., miniaturization promotes diffusion in the pores and improves ion exchange properties).

子合成に関する研究の多くはボトムアップ法, すなわち4級アンモニウム塩や特殊な有機物を用い, 核発生・結晶成長を制御することにより達成されてきた^[10]。当然のことであるが, ゼオライト合成液中でより多くのゼオライト核が発生し, 各々が少しずつしか成長しなければナノ粒子が得られることになる。ボトムアップ法によりゼオライトナノ粒子を合成する研究は非常に多くあり, 本著引用文献や他の総説を参照されたい。例えば, 典型的なゼオライトであるLTA型, FAU型, MOR型, MFI型ゼオライトのナノ粒子を合成する際には, 核発生・結晶成長を制御する目的でOSDAである4級アミンを添加する^[10]。しかし, 一般的にOSDAは他の原材料(水ガラスやアルミン酸ナトリウム)に比べはるかに高価である。さらに, 4級アンモニウム塩は最終的に焼成して除去する必要があるが, 排ガスは窒素酸化物(NO_x)を含んでいるため, これを処理する施設を設置しなければならない。よってゼオライト合成時に有機物を使用しない新規ゼオライトナノ粒子製造プロセスの確立が望まれている。

2 粉砕・再結晶化法

本著では, 報告例の多いボトムアップ法ではなく, トップダウン法によるゼオライトナノ粒子調製法について解説する。これは著者が世界に先駆けて報告し

た, ミクロンサイズのゼオライトを粉砕法と再結晶化法を組み合わせたトップダウン法によりナノサイズ化させる新規手法である。著者は, これまでにゼオライト合成及びセラミックス全般に関する研究を行ってきた。近年は両者の知見を融合させることにより, ゼオライトサイエンスに新しい合成法・ポスト処理法を導入することを試みている。本手法はそのような背景のもとに見出されたものである^[19-24]。具体的には, 以下に示す通り, ゼオライト特性向上のためにニーズが多い, “ゼオライトナノ粒子”を全く新しい手法で調製する方法を開発した。

ゼオライトはビーズミル等を用いて粉砕させると, 微細化は可能であるが, ある程度非晶質化が進行する(特性が低下する)ことが知られている。しかし粉砕処理後, 粉砕したゼオライトを希薄アルミノシリケート溶液中においてポスト処理すると, 粉砕したゼオライトを溶解させずに, また粒成長させることなく非晶質化した部分を再結晶化できることを明らかにした(図3参照)。また, 後処理したゼオライトは平均粒径約40-100 nmであり, イオン交換特性・触媒特性が大幅に向上することを明らかにした^[22-24]。以下にその詳細について解説する。

3 粉砕・再結晶化法を行うための必要条件

著者らはこれまでにLTA, FAU, MFI, AFI, CHA型ゼオライトに対し, ビーズミルにより微細化処理を行った。その結果, 0.5~5 μm の原料ゼオライトが100 nm以下まで粉砕可能ではあるものの, 粉砕による非晶質化により細孔がつぶれてしまい, 結果として本来の特性である触媒作用・イオン交換能力が低下してしまうことを明らかにしてきた。特に高エネルギー放射光X線全散乱法による二体分布解析より, 座屈による骨格構造の崩壊が非晶質化の原因であることを明らかにしている^[24]。ビーズミル以外にも, ボールミル, ピンミル, アトライター, ジェットミル, 遊星ミルなど様々な粉砕法を試み, 微細化の促進と非晶質化の抑制の両立を目指したが, 多孔体であるゼオライトは粉砕による圧縮応力, せん断応力, おそらくは局所摩擦による加熱によって必ず一部は非晶質化するとの結論に至っている。よって, 高結晶性ナノ粒子を得るという当初の目的を達成するため, 粉砕後に非晶質化した部分を再結

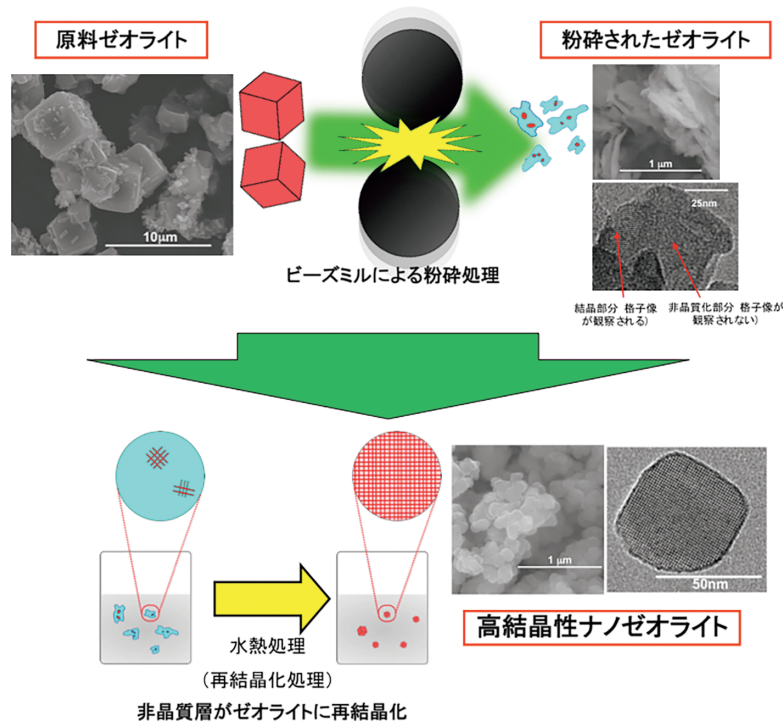


図3 粉砕・再結晶化法の模式図

Fig. 3 Schematics of post milling recrystallization method.

晶化させ、結晶性の高いゼオライトナノ粒子を得るプロセスを開発することにした。

一般的にゼオライトはSi, Al源をアルカリ溶液に溶解させ、必要に応じてOSDAを添加し、オートクレーブ中で加熱（～250℃）することにより得られる。この際、生成したゼオライトは合成容器底部に沈殿する。厳密には長時間放置すると他の安定相に変化することも多いが、あえて批判を恐れずに表現すると、ゼオライト合成後の上澄み溶液はゼオライトにとって成長も溶解もしないほぼ平衡状態の溶液とみなすことができる。すなわちゼオライト結晶化が終了した溶液中では、ゼオライトは上澄み溶液と接触しているものの、もはや成長もせず、また溶解もしない状況であるといえる（図4参照）。著者はここで、もしこのような溶液に粉砕したゼオライトを投入したら？と考えた。この着想こそが一連の研究の原点である。すなわち、このような溶液中では、粉砕により一部非晶質化したゼオライトは、より不安定な非晶質部分が液相を介して非晶質化していない結晶部分に再析出し、結晶性を高めることができるかもしれない。場合によっては液相を介さずに直接的に結晶化するかもしれない。また、粉砕

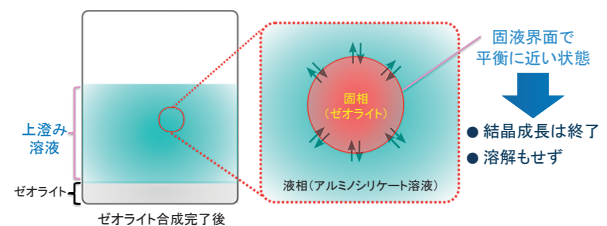


図4 ゼオライト結晶化完了時点の模式図

Fig. 4 Schematic diagram of zeolite crystallization at completion.

処理後はすべてが非晶質化しているわけではなく、一部残存したゼオライト結晶部分は成長も溶解もせずそのままである（粉砕処理後も結晶性は数十%残存している）。よって核となるゼオライト結晶子は粉砕により多数生成しているため、各結晶子はそれほど成長しないで、ナノサイズのゼオライトが得られるかもしれない。これらの仮説を検証すべく、粉砕したゼオライト粉末をゼオライト合成後の上澄み溶液、もしくはあらかじめ組成を調べた上で調整した上澄み溶液と同組成溶液中で加熱することにより、非晶質相を再結晶化させ、結晶性の高いゼオライトナノ粒子を作製することを試みた。その結果、

後述のように、本手法は 30~300 nm 程度のゼオライトナノ粒子を調製する非常に優れた手法であることが明らかになった。

粉砕・再結晶化法を実現するためのキーポイントは以下の通りである。

- ・ゼオライト表面がゼオライト合成終了直後の合成母液と似たような組成の液体でぬれており、溶解・再析出が促進される状態（温度）であること。

これを実現するためには、以下の条件が有効である。

- ・ゼオライト合成後にゼオライトが沈殿した上澄み溶液に粉砕したゼオライトを投入
- ・ゼオライト合成時と同様の温度で保持
- ・もしくは上澄み溶液の組成を調べ、あらかじめ調製した同組成の溶液中に粉砕したゼオライトを投入。合成時と同様の温度で保持。

4 粉砕・再結晶化法の具体例^[24]

原料粉末には LTA 型ゼオライト（LTA 型ゼオライト、Si/Al = 1, Cation:Na⁺）を用いた。水 100 mL を分散媒とし、原料ゼオライト 60 g を投入し、スラリーを調製した。ビーズミル処理に際し、粉砕メディアとしてジルコニアビーズを用いた。アルミナビーズも市販されているが、コンタミとして Al が最終生成物に混在し、ゼオライト分野では重要な値である Si/Al 比に影響を及ぼすことを恐れ、使用しなかった。まず、300 ミクロンのビーズをビーズミ

ル装置（アシザワファインテック（株）：LMZ015）のベッセル内に 70% 充填し、粉砕室内および配管内を水で満たした。およそ 150 mL の水が必要であったことから結局 60 g のゼオライトを 250 mL の水で分散させたスラリーを粉砕させることになった。このベッセル内のローターを 3000 rpm で回転させ、30~480 分間粉砕処理を行った。所定の時間粉砕させた後、スラリーを回収し、60~100°C の恒温槽にて乾燥させ、得られた粉末を回収した。

次に粉砕により生じた非晶質相を再結晶化させるため、以下の操作を行った。

粉砕処理済みゼオライト粉末をアルミノシリケート溶液中（溶液の調製：Na₂SiO₃；1.961 g, Al(OH)₃；0.056 g, NaOH；11.57 g, イオン交換水；190 ml）で 80~120°C, 1~24 時間、攪拌条件下もしくは静置条件下で水熱処理した。溶液/ゼオライトの重量比は 10~100 とした。

本解説記事ではごく限られた例のみを紹介するが、上記実験はとても簡便なものである。特に粉砕時間を長くすればするほど、より微細な粒子が得られる。再結晶化操作では顕著な粒成長が起これないため、事実上最終生成物の粒径は粉砕処理時間によって決定されるといっても過言ではない。すなわち、粉砕・再結晶化法は最終生成物の平均粒径を任意に決定できることを意味し、核発生と結晶成長のバランスにより生成物の粒径を制御する既往の手法とは大きく異なる。

原料及び得られたサンプルの電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）写真を図 5 に示す。図 5 より、

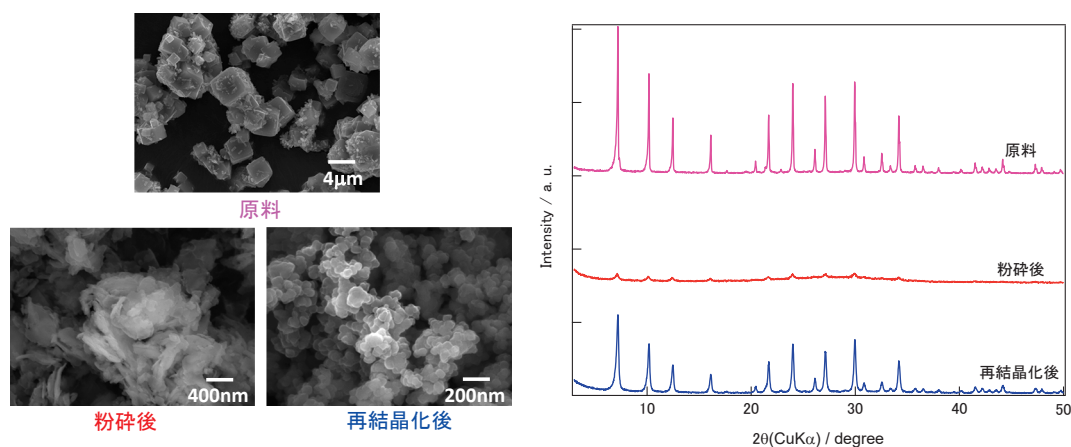


図 5 LTA 型ゼオライトの粉砕・再結晶化

Fig. 5 Post milling recrystallization of LTA type zeolite.

原料粉末が120分間のビーズミル粉砕処理により微細化していることが分かる。FE-SEM写真を解析すると粒径はおよそ200–400 nmであった（粉砕により板状に変形するため正確に評価することは困難）。以上より、ビーズミル粉砕はゼオライトの微細化に有効であることが分かった。一方、粉砕したゼオライトを再結晶化処理させたサンプルは、粒径が約100 nmであった。上述のとおり再結晶化処理により、粒成長が進行していないことが分かる。粒成長の駆動力はオストワルト成長に起因すると思われるが、本系ではすべての粒子が微細であるため、粒子間の表面エネルギー差が小さく、結果として溶解再析出を通じたオストワルト成長は進行しなかったと考えられる。なお、再結晶化時間を極端に長くすると粒成長が確認されることから、適切な再結晶化時間でサンプルを回収することが重要であることも強調したい。投入したゼオライトに対してビーズミル粉砕処理後の回収率は99%以上、再結晶化処理後の回収率は95%以上であった。つまり、投入したゼオライトのほぼ全量をナノサイズのゼオライトとして回収できることを意味し、この点は投入した原料のすべてを結晶化できない通常の水熱合成法によるアプローチ（ボトムアップ法）よりも優れていると思われる。

原料及び得られたサンプルのXRDプロファイルを図5に示す。図5より粉砕処理後サンプルは $2\theta = 25\sim 30^\circ$ 付近の非晶質バックグラウンドの増加および回折強度の減少が確認されたことから、非晶質化が進行したと考えられる。なお、典型的な粉砕法であるボールミルを用いた場合、平均粒径200 nm以下まで粉砕することは困難である。また、粒度分布が極めて大きくなってしまうという問題点もある。これに対し、本実験で用いたビーズミルによる粉砕では、200~400 nmまで粉砕したにもかかわらず、結晶性を残すことができる。したがって、ビーズミル粉砕法はゼオライトの非晶質化を最低限に抑えた粉砕手法として有効であると考えられる。一方、再結晶化処理により、回折強度の向上及び非晶質由来のブロードピークの減少が確認されたことから、結晶性が向上していることがうかがえる。回折ピークの面積から生成物の結晶性を評価すると原料とほぼ同じ、すなわちほぼ100%であることが分かった。

5 ナノサイズゼオライトを用いた応用

トップダウン法により微細化されたゼオライトには、上述した触媒用途への適用以外にも様々な応用が期待できる。以下に応用例を示す。

50 nmまで微細化したゼオライトは、ポリオレフィンなどの透明な樹脂中に分散させ、フィルム化しても可視光波長よりも小さな粒子であるため、フィルム本来の透明性を損なうことがない。さらに、ゼオライトを分散したことで、ゼオライトの特性、例えば吸湿特性やガス吸着特性を有した透明樹脂フィルムを作製することができる。吸湿特性以外にも、銀イオンで交換したナノサイズゼオライトを配合すれば抗菌特性を付与することも可能である。一例として、(株)中村超硬で作製した透明樹脂フィルムの外観(図6)、及び吸着特性を示す(図7)。

300 nmに調整したナノサイズゼオライトは、人体に影響があると言われるナノリスクを回避しながらミクロンサイズよりも高機能化することができる。例えば、シェービングフォームなど直接人体に触れる用途において、スプレーノズルの射出詰まりを抑制しつつ、ゼオライトが有する吸着由来の発熱特性を持たせ、温感コスメティック用品に応用されている。

この他、有機ELや電子部品を保護する封止剤、接着剤への応用展開についての検討も進んでいる。このように、粉砕条件を精緻に制御し、ゼオライトを粒径制御しつつナノサイズ化することで、さらなる応用が期待される。

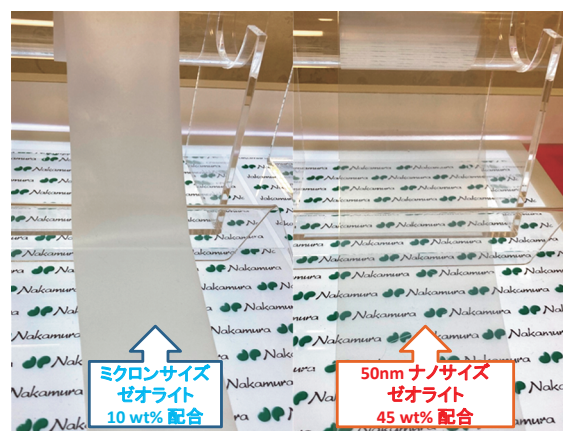


図6 50 nm ナノサイズゼオライトを45 wt% 配合したポリエチレンフィルム

Fig. 6 Polyethylene film containing 45 wt% 50 nm nano-sized zeolite.

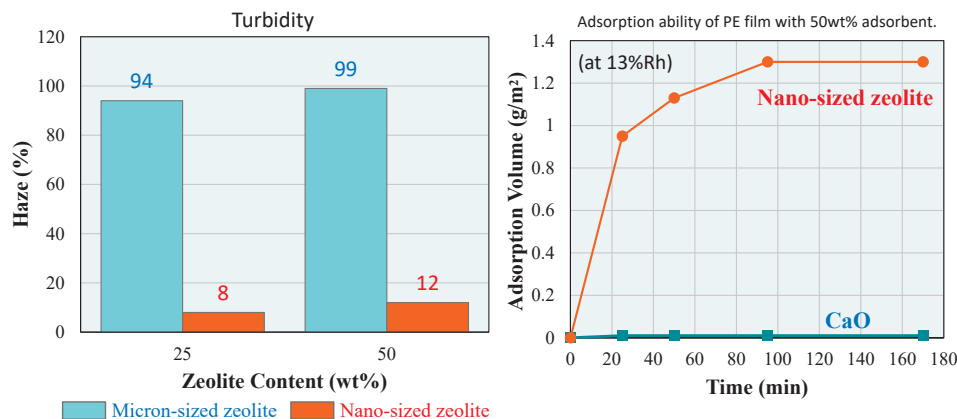


図7 50 nm ナノサイズゼオライトを配合したポリエチレンフィルムの特
Fig. 7 Properties of polyethylene film with 50 nm nano-sized zeolite.

6 まとめ

粉砕したゼオライトを希薄アルミノシリケート溶液中においてポスト処理すると、粉砕したゼオライトを溶解させずに、また粒成長させることなく非晶質相を再結晶化できる。この解釈として、粉砕後に部分的に残存した結晶部分は再結晶化処理中に無数に存在する種結晶（結晶核）の役割を果たし、不安定な非晶質相がこの残存結晶表面で結晶成長したことにより結晶性の高いナノ粒子が得られたと考えられる。中村超硬により、このナノサイズのゼオライトを用いた様々な応用が実現しつつある。吸着剤や触媒としての実用化が数年の内に実現することが期待される。

References

- [1] IZA-SC, Database of zeolite structures. <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [2] Corma A., Rey F., Rius J., Sabater M.J., Valencia S., Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites, *Nature*, 431 (2004) 287–290. <https://doi.org/10.1038/nature02909>
- [3] Iida T., Takagaki A., Kohara S., Okubo T., Wakihara T., Sn-beta zeolite catalysts with high Sn contents prepared from Sn-Si mixed oxide composites, *ChemNanoMat*, 1 (2015) 155–158. <https://doi.org/10.1002/cnma.201500038>
- [4] Fan W., Duan R.-G., Yokoi T., Wu P., Kubota Y., Tatsumi T., Synthesis, crystallization mechanism, and catalytic properties of titanium-rich TS-1 free of extraframework titanium species, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 10150–10164. <https://doi.org/10.1021/ja7100399>
- [5] Yamamoto K., Borjas García S.E., Muramatsu A., Zeolite synthesis using mechanochemical reaction, *Microporous and Mesoporous Materials*, 101 (2007) 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.034>
- [6] Zones S.I., Zeolite SSZ-13 and its method of preparation, U.S. Patent, (1985) US4544538A. <https://patents.google.com/patent/US4544538A/en>
- [7] Fan W., Snyder M.A., Kumar S., Lee P.-S., Yoo W.C., McCormick A.V., Lee Penn R., Stein A., Tsapatsis M., Hierarchical nanofabrication of microporous crystals with ordered mesoporosity, *Nature Materials*, 7 (2008) 984–991. <https://doi.org/10.1038/nmat2302>
- [8] Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto Y., Terasaki O., Ryoo R., Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts, *Nature*, 461 (2009) 246–249. <https://doi.org/10.1038/nature08288>
- [9] Mintova S., Olson N.H., Valtchev V., Bein T., Mechanism of zeolite a nanocrystal growth from colloids at room temperature, *Science*, 283 (1999) 958–960. <https://doi.org/10.1126/science.283.5404.958>
- [10] Tosheva L., Valtchev V.P., Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 2494–2513. <https://doi.org/10.1021/cm047908z>
- [11] Valtchev V., Tosheva L., Porous nanosized particles: preparation, properties, and applications, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 6734–6760. <https://doi.org/10.1021/cr300439k>
- [12] Chen L.-H., Li X.-Y., Rooke J.C., Zhang Y.-H., Yang X.-Y., Tang Y., Xiao F.-S., Su B.-L., Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 17381–17403. <https://doi.org/10.1039/C2JM31957H>
- [13] Mintova S., Gilson J.-P., Valtchev V., Advances in nanosized zeolites, *Nanoscale*, 5 (2013) 6693–6703. <https://doi.org/10.1039/C3NR01629C>
- [14] Hereijgers B.P.C., Bleken F., Nilsen M.H., Svelle S.,

- Lillerud K.-P., Bjørgen M., Weckhuysen B.M., Olsbye U., Product shape selectivity dominates the methanol-to-olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts, *Journal of Catalysis*, 264 (2009) 77–87.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.03.009>
- [15] Mores D., Stavitski E., Kox M.H.F., Kornatowski J., Olsbye U., Weckhuysen B.M., Space- and time-resolved in-situ spectroscopy on the coke formation in molecular sieves: methanol-to-olefin conversion over H-ZSM-5 and H-SAPO-34, *Chemistry—A European Journal*, 14 (2008) 11320–11327. <https://doi.org/10.1002/chem.200801293>
- [16] Minkowski C., Pansu R., Takano M., Calzaferri G., Energy collection, transport, and trapping by a supramolecular organization of dyes in hexagonal zeolite nanocrystals, *Advanced Functional Materials*, 16 (2006) 273–285.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200500284>
- [17] Vohra V., Calzaferri G., Destri S., Pasini M., Porzio W., Botta C., Toward white light emission through efficient two-step energy transfer in hybrid nanofibers, *ACS Nano*, 4 (2010) 1409–1416. <https://doi.org/10.1021/nn9017922>
- [18] Vohra V., Bolognesi A., Calzaferri G., Botta C., Self-assembled nanofibers of fluorescent zeolite I crystals and conjugated polymer, *Langmuir*, 26 (2010) 1590–1593.
<https://doi.org/10.1021/la904450e>
- [19] Inagaki S., Sato K., Hayashi S., Tatami J., Kubota Y., Wakihara T., Mechanochemical approach for selective deactivation of external surface acidity of ZSM-5 zeolite catalyst, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 4488–4493. <https://doi.org/10.1021/am507982n>
- [20] Torad N.L., Naito M., Tatami J., Endo A., Leo S.-Y., Ishihara S., Wu K.C.-W., Wakihara T., Yamauchi Y., Highly crystallized nanometer-sized zeolite a with large Cs adsorption capability for the decontamination of water, *Chemistry—An Asian Journal*, 9 (2014) 759–763.
<https://doi.org/10.1002/asia.201301132>
- [21] Wakihara T., Abe S., Tatami J., Endo A., Yoshida K., Sasaki Y., Facile synthesis of nano-sized zeolite by recrystallization of milled zeolite with small amount of NaOH solution, *Advanced Porous Materials*, 1 (2013) 214–218.
<https://doi.org/10.1166/apm.2013.1019>
- [22] Wakihara T., Sato K., Sato K., Tatami J., Kohara S., Komeya K., Meguro T., Preparation of nano-zeolite X by bead-milling and post-milling recrystallization, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 120 (2012) 341–343.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.120.341>
- [23] Wakihara T., Ihara A., Inagaki S., Tatami J., Sato K., Komeya K., Meguro T., Kubota Y., Nakahira A., Top-down tuning of nanosized ZSM-5 zeolite catalyst by bead milling and recrystallization, *Crystal Growth & Design*, 11 (2011) 5153–5158. <https://doi.org/10.1021/cg201078r>
- [24] Wakihara T., Ichikawa R., Tatami J., Endo A., Yoshida K., Sasaki Y., Komeya K., Meguro T., Bead-milling and post-milling recrystallization: an organic template-free methodology for the production of nano-zeolites, *Crystal Growth & Design*, 11 (2011) 955–958.
<https://doi.org/10.1021/cg2001656>

著者紹介



脇原 徹 Toru WAKIHARA

〔経歴〕 2004年東京大学大学院工学研究科博士課程修了。2004年～2013年横浜国立大学大学院環境情報研究院。2014年～2020年東京大学大学院工学系研究科准教授を経て、2020年4月から現職。

〔専門〕 ゼオライト・多孔体・化学工学・セラミックプロセッシング・粉体工学。最近は、粉砕やろ過といった粒子のハンドリングに関する研究にも取り組んでいる。

〔連絡先〕 wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp



山本 真矢 Shinya YAMAMOTO

〔経歴〕 2011年大阪公立大学大学院博士前期課程修了。2014年～現職

〔専門〕 ゼオライト・セラミックス・電気化学、ナノサイズゼオライト生産技術、工業応用に関する研究

〔その他〕 (株) 中村超硬 ナノサイズゼオライト

〔Zeolal®〕 http://www.nakamura-gp.co.jp/business/nano_zeolite/