

《 解 説 》

層状チタン酸塩の機能化

井出裕介*・小川 誠**

* 広島大学大学院工学研究科応用化学専攻

** 早稲田大学教育・総合科学学術院 地球科学専修

レピドクロサイト型層状チタン酸塩 ($A_xTi_{2-y}M_zO_4$, A: 層間陽イオン; M: 金属もしくは空孔) を母体に、無機イオンや有機官能基、金属微粒子の分布を精密に制御して固定したハイブリッドの構造と機能設計について紹介する。

キーワード: ハイブリッド, 層間化合物, 精密設計, 分子認識

1. はじめに

粘土鉱物やグラファイトなどの層状無機結晶は、吸着剤や触媒 (触媒担体)、薬剤担体などとして魅力的な材料であるが、それは nm の厚さのナノシートの構造と表面の化学的反応性 (イオン交換やグラフティングなど) を巧く使いナノシート表面に自在に機能ユニットを組織化し分子認識機能を設計できるからである¹⁻⁴⁾。最近のナノ構造評価技術の進歩にも裏打ちされ、様々な機能ユニットをインターカレートした無機-無機、無機-有機ハイブリッドの構造と、構造に由来した分子認識機能との相関の議論が進んでいる^{5, 6)}。ホスト, ゲストの選択, あるいはゲストの分布を制御することによって多様な構造を設計できる。有機アンモニウムピラー化粘土において電荷密度の異なる粘土を使い分け層間にサイズや化学的性質の異なる隙間を設計することで分子認識を実現した例がある^{7, 8)}。層間の拡がり (膨潤) は組成 (ホストの電荷密度, ゲストの種類や吸着量) に依存することがあるので⁹⁻¹¹⁾、スメクタイト

の単位シートが樹脂中で無限膨潤した樹脂添加剤としての応用¹²⁾、後述する層間距離の違いを利用した分子ふるい、吸着をあらかじめインターカレートした分子の構造変化 (配座や配向) により検知する材料設計などがなされている⁵⁾。触媒機能の最適化にむけて層状ゼオライトの有機修飾に関する興味深い研究が活発に行われているが¹³⁻¹⁸⁾、本稿では層状結晶を母体として層間に場を設計することにしぼって紹介することとする。最近、ナノシート構造内にテトラメチルアンモニウム (TMA) を含む層状ケイ酸塩をシリル化し元の構造を維持させ TMA を脱着させると (TMA の刷り込み)、誘導体が TMA を選択的に吸着することが報告された¹⁹⁾。

層状チタン酸塩は負に帯電したチタネートナノシートと陽イオンとの交互積層によりなる物質である。この材料は陽イオン交換^{20, 21)}や層表面水酸基のグラフティング^{22, 23)}などの反応性に加え、ワイドバンドギャップ半導体で光触媒活性があるので^{24, 25)}、光触媒や新規光機能材料の開発に向けて盛んに研究されている²⁶⁻²⁸⁾。本稿では層状チタン酸塩の中でもレピドクロサイト型構造をとるものをホストに用い、ゲストの分布を精密に制御し分離や選択的光触媒反応、樹脂中での膨潤を実現した我々の最近の研究を、固定した機能ユニット (無機イオン, 有機官能基, 微粒子) で分けて紹介する。

受理日: 2012年6月29日

* 〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

広島大学大学院工学研究科応用化学専攻

E-mail: yusuke-ide@hiroshima-u.ac.jp

** 〒169-8050 東京都新宿区西早稲田1-6-1

早稲田大学教育・総合科学学術院 地球科学専修

E-mail: makoto@waseda.jp

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

2. レピドクロサイト型層状チタン酸塩の組成制御, 組成に依存した膨潤および選択的光触媒反応^{29, 30)}

レピドクロサイト型チタン酸塩 ($A_xTi_{2-y}M_yO_4$, A: 層間陽イオン; M: 金属もしくは空孔) は, TiO_6 八面体が頂点と稜共有によって連結したナノシートと, Tiの一部が低電荷の金属 (もしくは空孔) で置換されることで生じるナノシートの負電荷を補償する層間アルカリ金属イオンからなる (図1に結晶構造とSEM像を示す)。他の層状チタン酸塩と同様, TiO_2 と金属炭酸塩との固相反応によって合成できるが, 原料の組成によって多様な組成をとるのが特徴である (例えば $CsRb_{0.75}Ti_{1.25}Mn_{0.75}O_4$ や $K_{0.8}Ti_{1.6}Ni_{0.4}O_4$, $Cs_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$ (\square は空孔サイト) など)^{31, 32)}。我々は電荷密度を制御できれば粘土鉱物のようにイオン交換による機能設計が可能であると考え, $K_xTi_{2-y}Li_yO_4$ の合成を調査した。炭酸リチウムと炭酸カリウム, ルチル型酸化チタンの混合比を調整し反応させても (800°C), 単相で得られる生成物は $x=0.80$ 程度の $K_xTi_{2-y}Li_yO_4$ のみであった。一方, 固相反応で得られた $K_{0.78}Ti_{1.81}Li_{0.19}O_4$ を硫酸水溶液で処理しアニール (600°C) することで, 硫酸の添加量に応じて $x=0.73, 0.67$, および 0.64 の $K_xTi_{2-y}Li_yO_4$ を合成できた²⁹⁾。さらに層間Kを定量的にLiとNaと交換することで, 層間陽イオンの種類と量の異なるチタン酸塩が得られる ($A_xTi_{2-y}Li_yO_4$, A=K, Li, Na; $x=0.61\sim 0.76$)³⁰⁾。層状粘土鉱物スメクタイト族の水和・膨潤が組成 (電荷密度と層間陽イオンの種類) に依存することをヒントに⁹⁾, 得られた材料を水和させたところ, 組成によって吸着水量および水和時の層間距離が異なり, K型は水をほとんど吸着しない一方, Li型とNa型は層間陽イオンが少ないもの程多量の水を吸着し層

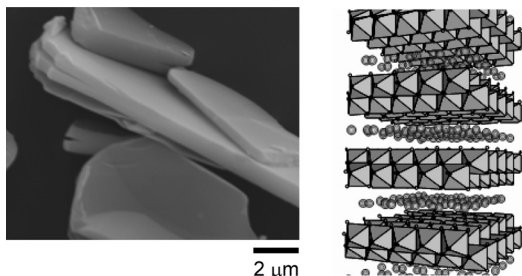


図1 $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ の形態と構造

間距離が広がった³⁰⁾。この結果は $K_xTi_{2-y}Li_yO_4$ の電荷密度が制御できたことに起因していると考えている。

$A_xTi_{2-y}Li_yO_4$ とベンゼン, フェノールおよびブチルフェノール混合水溶液とを反応させると, 層間距離に応じてベンゼンを選択的に吸着し, 紫外線照射に伴ってベンゼンを選択的に分解した (図2)³⁰⁾。層間距離よりも分子サイズの小さいベンゼンが分子ふるい的に層間に吸着した結果であると考えた。この組成制御は様々な層状無機結晶に応用でき, 基質選択性を付与する一手法として期待できる。ここでは層間陽イオンは触媒活性点ではなく, 基質選択性に寄与している。

層状チタン酸塩の層間陽イオンをアルキルアンモニウムで交換したものは, 後述する層間シリル化の中間体や, 有機樹脂のフィラーに利用される。アルキルアンモニウム交換型チタン酸塩は, 一般的に, 直接合成できず, 例えば長鎖アルキルアンモニウム型を合成する際は, 母体とプロピルアミンとの反応生成物を中間体とする多段階の操作を要する²²⁾。一方固相反応後の酸処理とアニリングを経て合成した $K_xTi_{2-y}Li_yO_4$ とドデシルアミンとを反応させるとドデシルアンモニウム交換型チタン酸塩がone-stepで得られる。これは電荷密度の低さが一因と

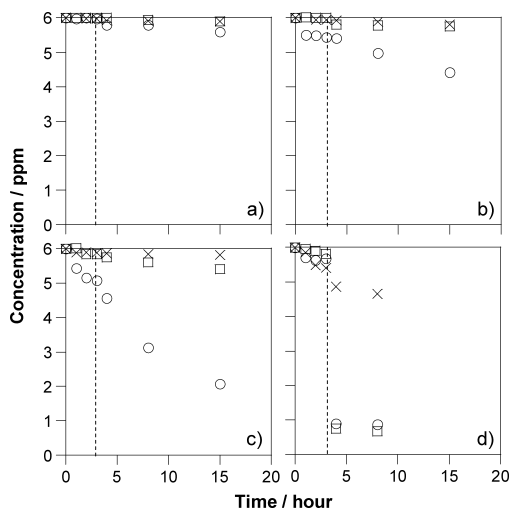


図2 (a) $K_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O_4$ ($x=0.74$), (b) $Li_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O_4$ ($x=0.76$), (c) $Na_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O_4$ ($x=0.61$), および (d) TiO_2 (P25) による (○) ベンゼン, (□) フェノール, および (×) 4-ブチルフェノールの分解 (点線はUV光照射の開始を示す)

考えられ、層状チタン酸塩有機誘導体を合成する上でのレビドクロサイト型層状チタン酸塩のメリットと言える。

3. アルキル基/フェニル基修飾チタン酸塩によるノニルフェノールの濃集^{33, 34)}

筆者らは層状アルカリケイ酸塩の一種マガディアイト ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$) の層間にオクチルシリル基を固定したシリル化誘導体へのアルキルアルコールの吸着を調査し、オクチルトリクロロシランを使って調製したシリル化物にはアルキルアルコールが吸着する一方、オクチルジメチルクロロシランを使ったシリル化物には吸着せず、さらにオクチルシリル基による被覆密度が小さいもの程多くのアルコールを吸着することを報告した³⁵⁻³⁷⁾。この現象は、層表面に固定されたオクチル基と(シロキサ結合形成に加え層表面に残る SiCl 基と水との反応により形成した) SiOH 基が、アルキルアルコールのアルキル基および水酸基と協奏的に相互作用するためであると考えられた。そこで層間に複数の種類の有機シリル基を固定することで、さらに精密な分子認識機能が設計できると考えた。ドデシルアンモニウム交換型 $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ をオクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランと続けて反応させることで、図3のようにオクタデシルシリル基とフェニルシリル基が同一層間に固定されたシリル化

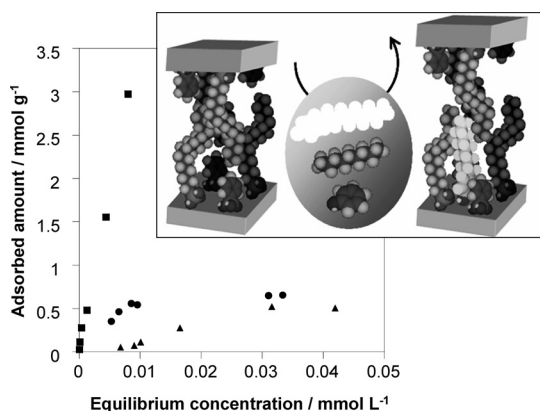


図3 (■) 4-ノニルフェノール, (●) ノナン, および (▲) フェノールのオクタデシルシリル基/フェニルシリル基修飾 $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ への吸着等温線 (挿図: シリル化物へのノニルフェノールの吸着)

物が合成できる。このハイブリッドはノニルフェノール、ノナンおよびフェノール混合水溶液中からノニルフェノールを選択的かつ(活性炭よりも)大容量に吸着した(図3)³³⁾。どちらか一方の有機官能基で表面修飾したシリル化物にはノニルフェノールが効果的には吸着しなかったため、層表面に近接して存在するオクタデシル基とフェニル基、 SiOCH_3 の加水分解によって生じた SiOH とノニルフェノールのノニル基、フェニル基および水酸基がノニルフェノールの濃集に重要な役割を果たしていると考えた。

オクタデシルシリル基とフェニルシリル基の分布密度を制御することで、さらに複雑な分子認識も可能であった。層状アルカリケイ酸塩(オクトシリケート, $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}$) を用い、両シリル基の固定量の異なるシリル化物を創り分け、それらを用いて、ノナン、フェノールおよびノニルフェノールよりも分子構造の類似性から分離が困難なプチルフェノール、ヘキシルフェノールおよびノニルフェノールの分離を調査した。するとオクタデシルシリル基とフェニルシリル基が同じ割合で且つ密に固定されたハイブリッドにのみノニルフェノールが濃集した(図4)³⁴⁾。この結果はチタネート、シリケートナノシート上のアルキル基とフェニル基(および水酸基)の分布が制御されていることを支持すると共

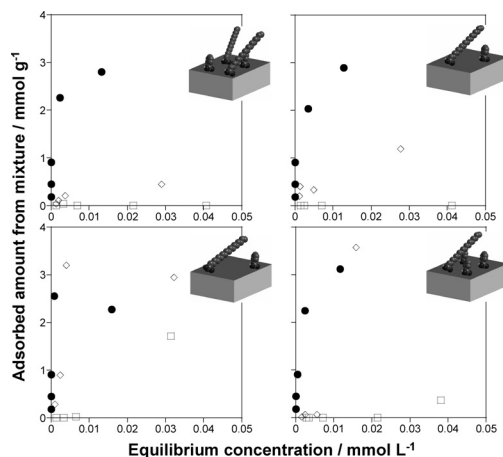


図4 (●) 4-ノニルフェノール, (◇) 4-ヘキシルフェノール, および (□) 4-プチルフェノールのオクタデシルシリル基とフェニル基の分布が制御されたシリル化オクトシリケートへの吸着等温線

に、層状無機結晶とシランカップリング剤との反応で得たハイブリッド中での酵素-基質間で見られるような複雑かつ精緻な多点相互作用の存在を示唆している⁶⁾。

オクタシリケート誘導体は、表面シリル基の被覆密度を $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ 誘導体のものと同じになるよう調整すれば、シリカはチタニアに比べ密度が低いいため、グラムあたりのノニルフェノール吸着容量が大きいと期待した。ところが両シリル化物の吸着等温線(ともにH型)から予想される最大吸着容量はほとんど変わらなかった³⁴⁾。ノニルフェノールの吸着に伴い $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ 誘導体の方が層間の拡がりが大きく、吸着量にはシリル基の空間分布だけでなく膨潤能も影響していると考えている。

4. アルキル基/グリシジル基修飾チタン酸塩とエポキシ樹脂との複合化³⁸⁾

層状粘土鉱物や層間陽イオンを長鎖アルキルアンモニウムなどで交換した有機修飾粘土が樹脂中で無限膨潤した構造をとるクレイ-ポリマーナノコンポジットは、スメクタイト粘土との複合化によるポリイミドのガスバリア性向上が報告されて以来¹²⁾、様々な樹脂の物性改善や新たな機能の付与が報告されてきた³⁹⁾。一方、粘土鉱物以外の層状結晶に関しては、組成の異なる様々なものが利用できるのにも関わらず、膨潤しにくいことから、樹脂と複合化できた例はほとんどなかった^{40, 41)}。レピドクロサイト型層状チタン酸塩は膨潤性があるため、表面設計次第ではナノコンポジットを合成できると考えた。エポキシ樹脂はLEDの封止材として利用されるため、紫外線に対する耐候性の向上と屈折率の制御が求められている。そこで紫外線を吸収し、エポキシ樹脂よりも高い屈折率をもつチタネートナノシートとの複合化を試みた。

層間にオクタデシルシリル基、およびエポキシモノマーと共重合可能なグリシジル基を有するシリル基を固定した $K_{0.59}Ti_{1.66}Li_{0.34}O_4$ とエポキシ樹脂とを混合し、その後硬化させると、エポキシ樹脂中にチタネートナノシートが分散したナノコンポジットが得られた(図5)³⁸⁾。グリシジル基のみで表面修飾した層状チタン酸塩はエポキシ樹脂と複合化しなかったことから、オクタデシル基で層間を拡げたことで、エポキシモノマーの層間への導入、およびそ

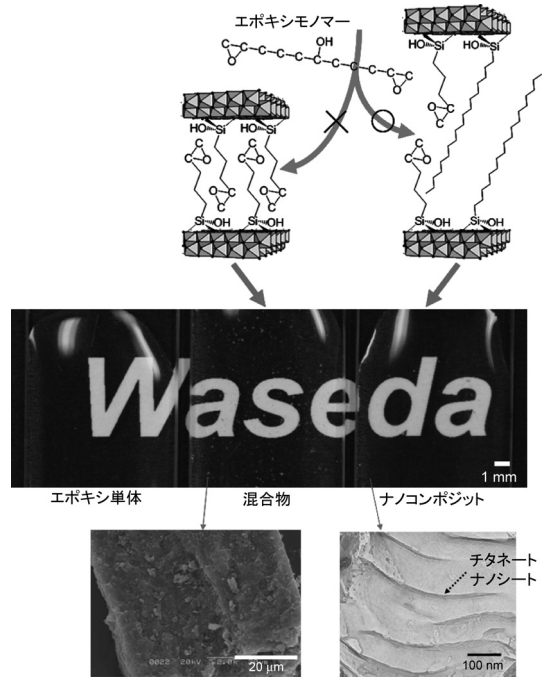


図5 オクタデシル基/グリシジル基、グリシジル基のみで表面修飾した $K_{0.59}Ti_{1.66}Li_{0.34}O_4$ とエポキシ樹脂との混合

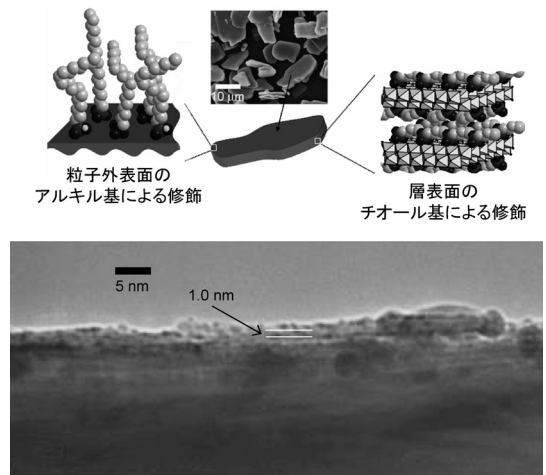


図6 $K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ 層間への金微粒子の析出方法及び生成物の断面TEM像

の後のモノマーとナノシート表面グリシジル基との共重合が促進されたと考えた(図5)⁴²⁾。期待通り、ナノコンポジットはエポキシ樹脂単体やグリシジル基のみで表面修飾した $K_{0.59}Ti_{1.66}Li_{0.34}O_4$ を用いて得られた混合物に比べ優れた紫外線安定性を示し、さ

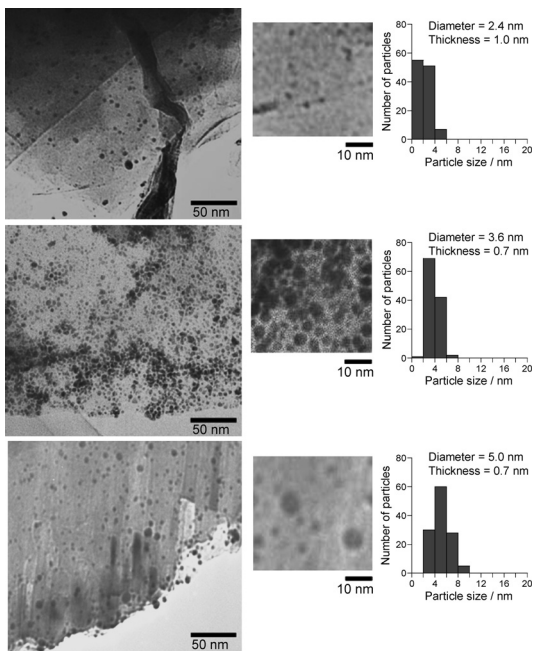


図7 金微粒子ピラー化 $K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ のTEM像 (アルカンチオールによる被覆密度は上から下の順に大きい)

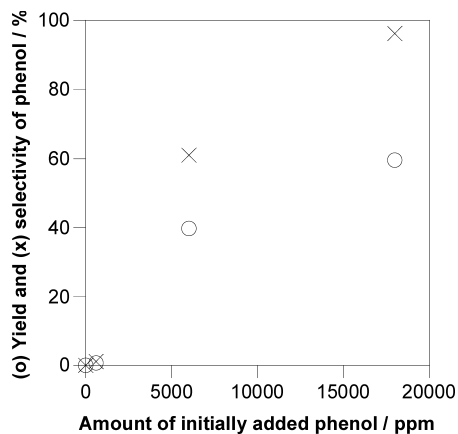


図8 金微粒子ピラー化 $K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ によるフェノール存在下でのベンゼンの直接酸化

らに、シリル化物添加量に応じて屈折率を制御できた³⁸⁾。

5. ディスク状金微粒子ピラー化チタン酸塩によるベンゼン直接酸化^{43, 44)}

金微粒子担持酸化チタンは最近、可視光応答型光

触媒としても盛んに研究されている⁴⁵⁻⁴⁷⁾。筆者らは、 $K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ の層表面にメルカプトプロピルシリル基を固定したシリル化物を塩化金酸と反応させ、その後 $NaBH_4$ によって還元することにより、1 nm 以下の厚さのディスク状金微粒子を層間に析出させることに成功した (図6)⁴³⁾。このハイブリッドのDSC曲線において金の融解に由来するピークが160°C付近に検出でき、nmの厚さの金微粒子をチタニアナノシートに結合したチオールとの相互作用によって安定に固定できたことがわかった。さらにメルカプトプロピルシリル基の被覆密度を調整すると、金微粒子の厚さや直径が変化し、層間での分布密度も変わった (図7)。この構造の違いはニトロフェノールの吸着にも反映され、同分子は、厚く、大きな金ナノディスクが少量固定されたハイブリッドにより効率的に吸着した。

同材料を可視光照射によるベンゼン直接酸化触媒に応用したところ、フェノールが生成した。この反応を出発混合液にフェノールを添加して行くと、フェノール添加量に応じて収率と選択率 (ベンゼン基準) が劇的に向上した (図8)⁴⁴⁾。ベンゼンを選択的に吸着しない触媒 (粒子表面にのみ金微粒子を析出させた $K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ と有機色素増感 TiO_2) を同じ条件で反応させても活性の向上は見られなかった。従ってベンゼンとフェノールを認識する光触媒活性には、構造に由来する分子認識機能が重要な役割を果していると考えた。

6. まとめと展望

レピドクロサイト型層状チタン酸塩を使った機能設計に関する最近の我々の研究を紹介した。組成の多様性、構造の設計性に由来した興味深い分離や選択的光触媒反応、樹脂との複合化が実現している。薄膜化⁴⁸⁾や微粒子化などマクロな形態の制御にも着実な進歩がみられ、レピドクロサイト型層状チタン酸塩を用いた機能性材料設計の更なる発展に期待したい。

文献

- 1) M. Ogawa and K. Kuroda, *Chem. Rev.*, **95**, 399 (1995).
- 2) M. Ogawa and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2593 (1997).
- 3) S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta (eds.), *Handbook of Layered Materials*, Marcel Dekker (2004).

- 4) 小川 誠 (監修), 機能性粘土素材の最新動向, シーエムシー出版 (2010).
 - 5) T. Okada, Y. Ide and M. Ogawa, *Chem. Asian J.*, **7**, 1980 (2012).
 - 6) Y. Ide, N. Kagawa, M. Itakura, M. Sadakane and T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2186 (2012).
 - 7) R. M. Barrer, *Clay Clays Miner.*, **37**, 385 (1989).
 - 8) T. Okada, T. Matsutomo and M. Ogawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 539 (2010).
 - 9) H. V. Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York (1977).
 - 10) Y. Ide, G. Ozaki and M. Ogawa, *Langmuir*, **25**, 5276 (2009).
 - 11) M. Sohmiya, S. Omata and M. Ogawa, *Polym. Chem.*, **3**, 1069 (2012).
 - 12) Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **23**, 27 (1988).
 - 13) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 5188 (2007).
 - 14) P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki and T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8178 (2008).
 - 15) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki and R. Ryoo, *Nature*, **461**, 246 (2009).
 - 16) A. Corma, U. Diaz, T. Garcia, G. Sastre and A. Velty, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15011 (2010).
 - 17) 池田卓史, 触媒, **53**, 398 (2011).
 - 18) Y. Asakura, Y. Matsuo, N. Takahashi and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 968 (2011).
 - 19) Y. Ide, M. Torii, N. Tsunoji, M. Sadakane and T. Sano, *Chem. Commun.*, **48**, 7073 (2012).
 - 20) Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Chem. Lett.*, **9**, 1525 (1980).
 - 21) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **107**, 111 (1986).
 - 22) Y. Ide and M. Ogawa, *Chem. Commun.*, 1262 (2003).
 - 23) Y. Ide and M. Ogawa, *Chem. Lett.*, **34**, 360 (2005).
 - 24) M. Shibata, A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya and T. Onishi, *Chem. Lett.*, 1017 (1987).
 - 25) Y. I. Kim, S. Salim, M. J. Huq and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9561 (1991).
 - 26) J. L. Gunjekar, T. W. Kim, H. N. Kim, I. Y. Kim and S.-J. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14998 (2011).
 - 27) R. Sasai, N. Iyi and H. Kusumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 562 (2011).
 - 28) H. Hattori, Y. Ide, S. Ogo, K. Inumaru, M. Sadakane and T. Sano, *ACS Catalysis*, **2**, 1910 (2012).
 - 29) Y. Fuse, Y. Ide and M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 767 (2008).
 - 30) Y. Ide, Y. Nakasato and M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3601 (2010).
 - 31) A. F. Reid, W. G. Mumme and A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24**, 1228 (1968).
 - 32) D. Groult, C. Mercey and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **32**, 289 (1980).
 - 33) Y. Ide and M. Ogawa, *Angew. Chem.*, **119**, 8601 (2007).
 - 34) Y. Ide, S. Iwasaki and M. Ogawa, *Langmuir*, **27**, 2522 (2011).
 - 35) M. Ogawa, S. Okutomo and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7361 (1998).
 - 36) I. Fujita, K. Kuroda and M. Ogawa, *Chem. Mater.*, **15**, 3134 (2003).
 - 37) I. Fujita, K. Kuroda and M. Ogawa, *Chem. Mater.*, **17**, 3717 (2005).
 - 38) Y. Fuse, Y. Ide and M. Ogawa, *Polym. Chem.*, **1**, 849 (2010).
 - 39) T. J. Pinnavaia and G. W. Beall (eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley, New York (2000).
 - 40) R. Hiroi, S. S. Ray, M. Okamoto and T. Shiroi, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1359 (2004).
 - 41) S. Tahara, T. Okamoto and Y. Sugahara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7**, 446 (2006).
 - 42) K. Isoda, K. Kuroda and M. Ogawa, *Chem. Mater.*, **12**, 1702 (2000).
 - 43) Y. Ide and M. Ogawa, submitted.
 - 44) Y. Ide, M. Matsuoka and M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16762 (2010).
 - 45) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7632 (2005).
 - 46) E. Kowalska, R. Abe and B. Ohtani, *Chem. Commun.*, 241 (2009); A. Primo, A. Corma and H. Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 886 (2011).
 - 47) D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka and T. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6309 (2012).
 - 48) M. Osada and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **24**, 210 (2012).
-

Functionalization of Layered Titanates

Yusuke Ide* and Makoto Ogawa**

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

**Department of Earth Sciences, Waseda University

Our recent studies on hybrid materials derived from the intercalation of inorganic cations, organic functional groups and metal nanoparticles into lepidocrocite-type layered titanates ($A_x\text{Ti}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, A: interlayer cation; M, metal or vacancy) are reviewed. The effect of the kind and the spatial distribution of guests of the hybrids on the functions is discussed.

Key words: hybrid, intercalation compound, precise design, molecular recognition

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.