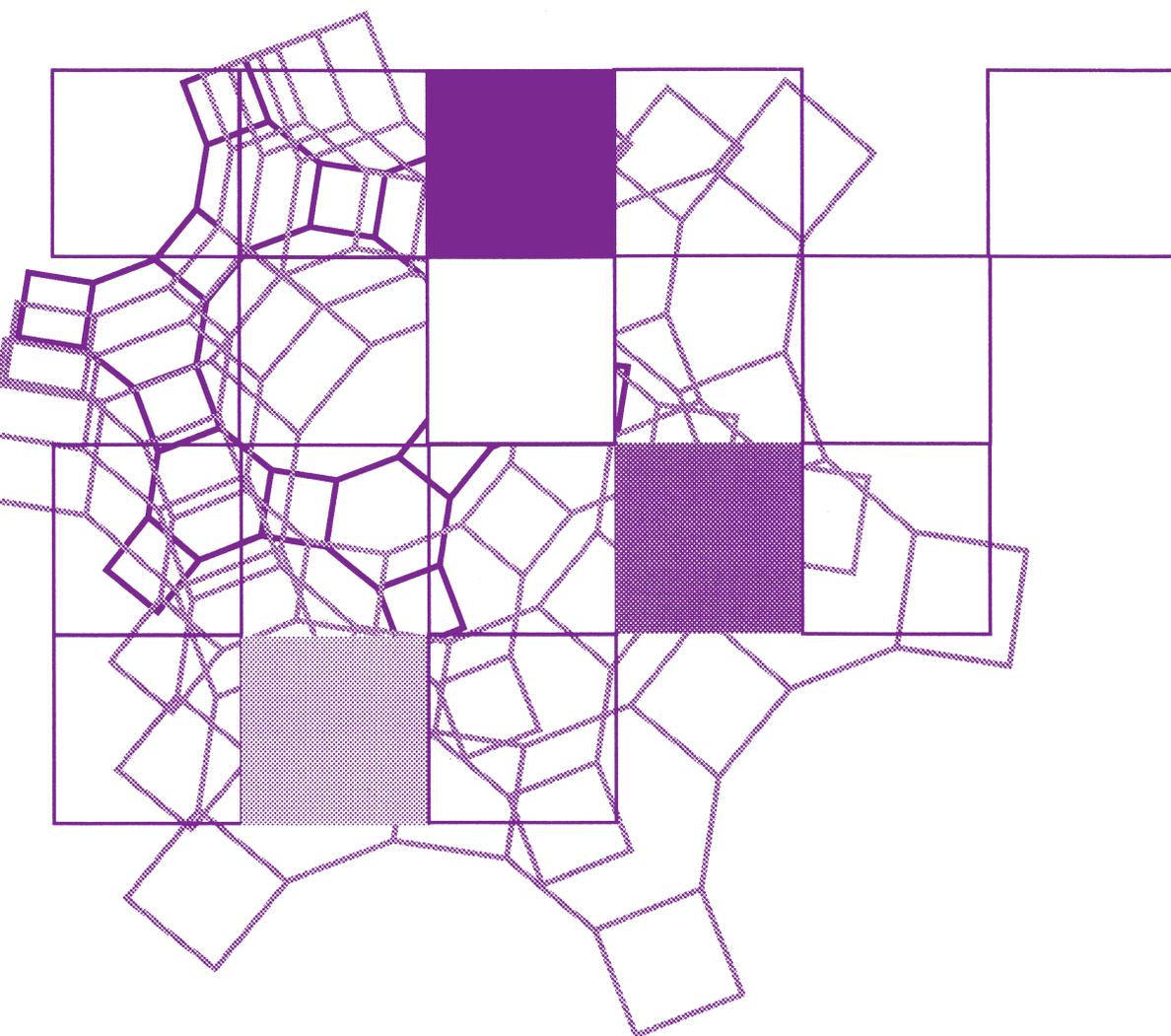


Vol.34  
No.3  
2017

# ゼオライト



日本ゼオライト学会  
Japan Zeolite Association

## 目次

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 副会長挨拶.....                             | 77                        |
| 解 説 三脚型配位子を用いたハイブリッド金<br>属水酸化物の設計..... | 黒田義之 ...78                |
| 解 説 シリカゲル表面における層状ケイ酸塩<br>の結晶成長.....    | 岡田友彦 ...86                |
| 解 説 銀含有ゼオライト蛍光体.....                   | 杉山公寿・花谷俊和・山口 薫・藤木伸爾 ...98 |

レポート (106) お知らせ (107) 法人会員名簿 (109)

## 《 副会長挨拶 》



東ソー株式会社 上席執行役員  
中野 雅雄

本会は昨年4月1日より一般社団法人として再スタートしました。と同時に本会の副会長を仰せつかっております。

法人化は旧ゼオライト学会の平成26年度総会で承認され、小職も企画担当理事として参画した平成27年度役員体制になってから本格的に検討が開始されました。まずは、庶務理事と事務局で一般社団法人としての組織体制作り、定款および各種規定類案等の準備が精力的に進められ、理事会等において活発な議論が交わされて、予定通りに法人としてスタートすることができました。

その間、理事会メンバーの皆様が法人化およびその後の学会をより良いものにしようと献身的に取り組んでおられる姿を間近に拝見して、改めて、旧ゼオライト学会の発足から本学会活動の運営を支えていただいていた皆様のご努力に心より敬意を表する次第です。

法人化に伴って、健全な財務状況を維持していくため、会員の拡充を思案しているところです。その一環として、ゼオライト研究発表会の登壇者は会員に限ることになりましたが、会費は据置いています。研究発表会を日頃の研究成果の披露の場・プレゼンの経験の場と捉え、また若手優秀講演賞（学生部門と一般部門）も新設しましたので、学生を含め若手が積極的に会員登録して発表会に登壇していただくことを期待します。

法人会員についてはここ数年ほぼステイですが、ゼオライトの利用分野の広がりを見ると、より多くの企業がゼオライトに興味を持っている筈です。

理事会としても法人会員数の増加に努めていますが、現会員の皆様からも積極的な勧誘をお願いいたします。

ゼオライトの研究領域は、“合成・修飾”，“評価・解析”，“応用・利用”に大別できます。発表会のセッションもこの領域毎に括って、3会場パラレルで行ってきましたが、より多くの発表を聴講できるように2会場化の試みも検討されています。

近年の研究発表会では合成（モノづくり）を主体とした発表が主流になっているように思います。モノづくりの議論も勿論重要ですが、そのモノがどのような特徴・機能を持ち、どのような応用の可能性があるのかをアピールする発表が増えれば、利用側（企業）からの参加（法人会員）も増加し、新たなアプリケーションの創出に繋がるのではないかと考えている次第です。

私とゼオライトとの関わりについては、本誌の30周年特別号（Vol. 30, No. 1 (2013)）に寄稿させていただいていますように、学生時代に知合って今日までずっとゼオライトに関わる仕事に携わってきましたが、興味は一向に尽きません。ゼオライトの最大の特徴は多様性であり、モノづくりの面からも、アプリケーションの面からも可能性は無限大で、評価・解析の面からもユニークな材料です。

このゼオライトの面白さ・有効性を広め、本会の益々の発展に微力ながらお手伝いさせていただくとともに、ゼオライト産業の拡大と振興に貢献できればと思っております。会員の皆様にも学会活動への積極的な参加をお願い申し上げます。

## 《 解 説 》

## 三脚型配位子を用いたハイブリッド金属水酸化物の設計

黒田義之\*

層状化合物は層間に様々な分子を取り込むナノ空間を有し、触媒や吸着剤、分離媒体等へ利用される有用な物質である。本稿では、多くの金属水酸化物や層状複水酸化物が共通のブルーサイト型構造を取ることに着目した、構成元素の影響を受けにくい新たな表面修飾法について概説する。3つのアルコール部位と1つの末端官能基を有する三脚型配位子は、ブルーサイト型構造を構成する稜共有された八面体ユニットと安定な結合を形成する。これにより、本来はインターカレーション能を持たない水酸化マグネシウムをハイブリッド化し、有機分子のインターカレーションや剥離が可能となった。この結合は層の結晶構造に由来する結合様式であり、同じ構造を有する様々な金属水酸化物に適用可能である。さらに、層状複水酸化物に三脚型配位子を作用させると、極めて粒子径の小さなナノ粒子を得ることができ、これらはアニオン交換体、触媒前駆体、触媒担体として高い性能を示した。したがって、三脚型配位子はブルーサイト型構造を有する種々の金属水酸化物を、汎用的手法で制御するための有用な修飾剤であると言える。

キーワード：金属水酸化物、層状複水酸化物、三脚型配位子、ナノシート、アニオン交換、固体塩基

## 1. はじめに

近年、環境問題、資源問題、エネルギー問題といった我々人類の直面する諸問題を解決するため、ナノ空間物質を活用した省エネルギー、低環境負荷な物質合成、環境浄化、豊富な資源を利用した高機能材料の創製に期待が高まっている<sup>1)</sup>。層状化合物は層間に様々な物質を取り込むナノ空間を有し、触媒や吸着剤、分離媒体等への応用が可能であり、これらの諸問題の解決に向けた重要な物質の一つである。さらに、層を剥離することでナノシートとすることができ、これらはナノコンポジットのフィラーや超薄膜、種々のナノ材料のビルディングブロックとしても利用できる<sup>2)</sup>。

層状構造の中でも、 $MO_6$  ( $M$ =金属カチオン)等

の八面体ユニットが稜共有により連なった $CdI_2$ 型の構造は、様々な物質系に共通して見られる代表的な構造である<sup>3)</sup>。例えば、金属水酸化物においては水酸化マグネシウム(ブルーサイト)の構造がこの構造を有し、ブルーサイト型構造として知られている(図1(a))。水酸化マグネシウム以外にも、様々な2価カチオンからなる金属水酸化物についてブルーサイト型構造の相が知られている。ブルーサイト型水酸化物の2価カチオンの一部が3価カチオンで置換された物質は、層自体は $CdI_2$ 型構造を保つが、全体として3価カチオンに由来する余剰の正電荷を有しており、アニオン交換能を示す。このような物質は層状複水酸化物(layered double hydroxides, LDHs, 図1(b))またはハイロドタルサイト様化合物として知られている<sup>4)</sup>。3価カチオンのみからなるオキシ水酸化物にも $CdI_2$ 型の構造を有する $\alpha$ - $CrOOH$ 型構造が知られている(図1(c))。この構造の物質の多くはブルーサイト型構造の金属水酸化物( $\beta$ - $Mn(OH)_2$ ,  $\beta$ - $Co(OH)_2$ ,  $\beta$ - $Ni(OH)_2$ など)を酸化することでトポタクティックに調製することもできる<sup>5)</sup>。 $\alpha$ - $NaFeO_2$ ,  $LiCoO_2$ 等に代表される層状岩塩型構造も、 $CdI_2$ 型の層構造を有している(図1

受理日：2017年5月12日

\*横浜国立大学大学院工学研究院

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

Tel: 045-339-3872

Fax: 045-339-4024

E-mail: kuroda-yoshiyuki-ph@ynu.ac.jp

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

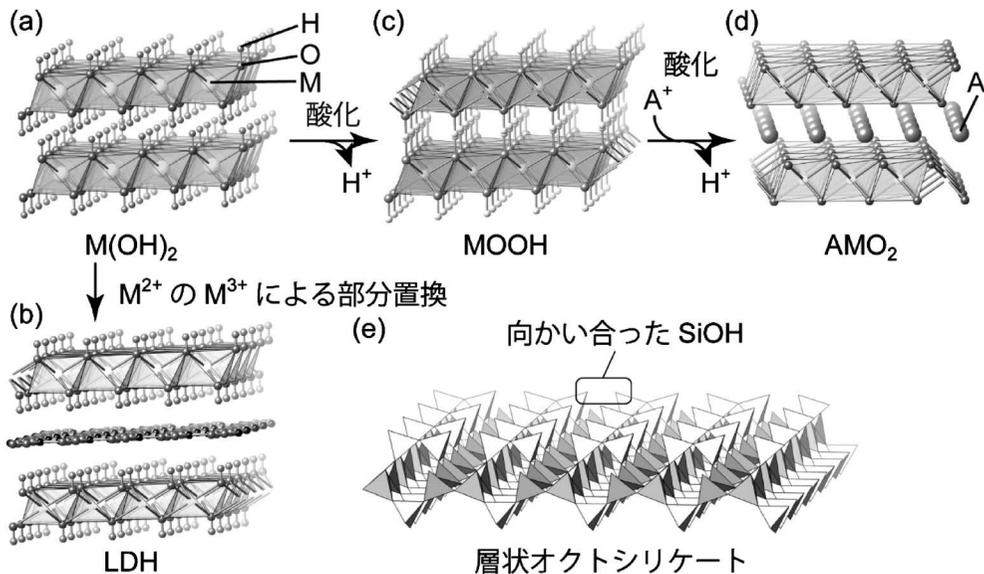


図1. 構造モデル；(a) ブルーサイト型層状水酸化物，(b) LDH，(c) オキシ水酸化物，(d) 層状岩塩型構造酸化物，(e) 層状オクトシリケート。

(d)。層を構成する主要な金属元素は3価～4価の状態を取り，層自体は負に帯電している。この電荷を保証するため，アルカリ金属カチオン等が層間に取り込まれている。同様の層構造を有する $\delta$ -MnO<sub>2</sub>（パーネサイト）等は，対応するオキシ水酸化物の酸化によりトポクティックに得られるとされている。さらに，MoS<sub>2</sub>のような硫化物にもCdI<sub>2</sub>型構造は広く見られる<sup>6)</sup>。

このように，CdI<sub>2</sub>型構造の水酸化物，酸化物は様々な金属元素からなる化合物に対して普遍的に見られる構造であり，レドックス反応によるトポクティックな構造制御も期待できる。それぞれの化合物は構成元素の物性に応じた多様な物性を示し，その応用分野も多様である。しかし，構成元素の多様性は，その一方で構成元素に応じて合成や構造制御の手法を適切に選択する必要があることを意味している。様々な元素からなる層状化合物に対し，共通した手法で表面修飾やインターカレーション，剥離といった手法が適用できれば，材料開発を大いに加速できるものと期待される。

元素固有の性質に依存せず，構造制御を行うためには，層構造の特徴に支配された反応制御を検討することが有効である。例えば，層状ケイ酸塩は有機修飾反応に利用できるSiO<sup>-</sup>/OH基が層表面に規則

的に配列した構造を有している。層状ケイ酸塩の中でも，層状オクトシリケートは層表面に向かい合ったSiO<sup>-</sup>/OH基の組が配列した構造を有している（図1(e)）<sup>7)</sup>。層状オクトシリケートを二官能性のオルガノクロシランで反応させると，1分子のオルガノクロシランは必ず向かい合ったSiO<sup>-</sup>/OH基の両方と反応することとなり，層表面を結晶のように規則的に修飾することができる<sup>8,9)</sup>。このような反応は，層状ゼオライトに対しても適用でき，ミクロ孔の精密制御に利用されている<sup>10)</sup>。層自体の構造の持つ特徴を解析し，それを有機修飾反応の反応性に利用することで，元素固有の性質に依存しない反応が可能になると考えられる。

層状化合物の構造上の特徴を抽出するために，ポリオキシメタレート（POM）は有用なモデル化合物となる。POMはMO<sub>6</sub>八面体がクラスターを形成した分子状物質であり，金属酸化物や金属水酸化物の局所構造を抽出した分子と見ることもできる<sup>11)</sup>。POMの中でもAnderson型構造（図2(a)）を有するPOMは，7つのMO<sub>6</sub>八面体が稜共有により平面的に連なった構造を有しており，ブルーサイト型層状水酸化物のモデル物質と捉えることができる（図2(d)）<sup>12)</sup>。

Anderson型POMは種々の有機分子とのハイブ

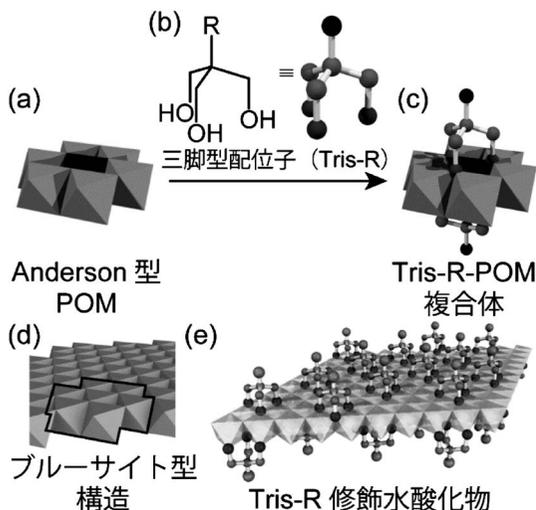


図2. 構造モデル：(a) Anderson型POM, (b) 三脚型配位子, (c) Tris-R-POM複合体, (d) ブルーサイト型構造, (e) Tris-R修飾水酸化物。

リッド化が報告されているが、その殆どは三脚型配位子 (R-C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, 以降Tris-Rと示す(図2(b))) を用いて修飾されている。<sup>12)</sup> 三脚型配位子の3つの結合部位の構造が、POMの表面の酸素の配置と良く一致しているため、図2(c)に示すように三脚型配位子は3つのM-O-C結合(Mは構成金属)を通じてPOMに固定化される。M-O-C結合は通常は加水分解されてしまうが、3本の結合を有する三脚型配位子は水の存在下でも安定である。このことは、POMと三脚型配位子の構造上の特徴に由来した現象であるため、ブルーサイト型水酸化物等の層状化合物にも一般化できる可能性がある。本稿では、三脚型配位子を用いた層状金属水酸化物の表面修飾と、LDHの外表面修飾によるナノ粒子化について紹介し、層状水酸化物の汎用的な構造制御法について議論する。

## 2. 層状金属水酸化物の表面修飾

水酸化マグネシウムなどの2価カチオンのみからなるブルーサイト型水酸化物は、層電荷を持たないため、インターカレーション能に乏しい。このため、層表面の水酸基を反応点とした表面修飾による、インターカレーション能の向上が求められているが、様々な金属種からなる層状水酸化物を安定に表面修飾する方法は確立されていない。例えば、アルコー

ルを用いた修飾では、加水分解が問題となり<sup>13)</sup>、シランカップリング剤を用いた修飾<sup>14,15)</sup>では、シランカップリング剤と遷移金属種との縮合の制御が課題である。三脚型配位子は、反応制御の容易なアルコールであるが、結合部位を3つに増やすことで加水分解耐性の問題を解決することができる。

前述のように水酸化マグネシウムはインターカレーション反応性を持たないため、三脚型配位子による水酸化物の修飾には*in situ*修飾法を用いた。例えば、塩化マグネシウムの水溶液とTris-NH<sub>2</sub>の水溶液を混合し、加熱することでTris-NH<sub>2</sub>が層表面に固定化された水酸化マグネシウム(Mg-Tris-NH<sub>2</sub>, 推定構造モデルは図2(e)を参照)が得られた<sup>16)</sup>。Tris-NH<sub>2</sub>は表面修飾剤と水酸化マグネシウムを生成するための塩基の両方の役割を持った試薬であると言える。

Mg-Tris-NH<sub>2</sub>のXRDパターンはブロードな回折線のみからなる、乱層構造の層状化合物に特徴的なものであった(図3(a))。回折線はブロードであるが、XRDと電子線回折パターンから、層の基本構造は水酸化マグネシウム(図3(b))と同様であることが確認でき、大きく拡大した底面間隔(Mg-Tris-NH<sub>2</sub>: 1.06 nm, 水酸化マグネシウム: 0.48 nm)は層間にTris-NH<sub>2</sub>が存在することを示唆していた。Tris-NH<sub>2</sub>が層と共有結合していることは、FTIRおよび<sup>13</sup>C CP/MAS NMRスペクトルから確認された<sup>17,18)</sup>。特に、Mg-Tris-NH<sub>2</sub>の<sup>13</sup>C CP/MAS NMRスペクトルには、Tris-NH<sub>2</sub>に由来するシグナルは2環境しか見られなかったことから、全てのCH<sub>2</sub>OH基がブルーサイト層とMg-O-C結合を形成していることが示唆された(図3(c, d))。

三座結合を仮定すると、Tris-NH<sub>2</sub>はブルーサイト層の表面水酸基の36%と結合していることになる。この値は一見小さい値であるが、詳細な修飾構造の検討から、立体障害のため、Tris-NH<sub>2</sub>はブルーサイト層表面で隣り合って存在することができないことがわかった。このため、最も高密度に修飾した場合、Tris-NH<sub>2</sub>は表面水酸基の43%と結合すると考えられる。層間においてTris-NH<sub>2</sub>同士の間にはある程度の隙間が空いており、層間への分子の侵入を容易にしている。

Mg-TRIS-NH<sub>2</sub>は水や種々の有機溶媒中で攪拌するだけで、これらの分子を容易にインターカレート

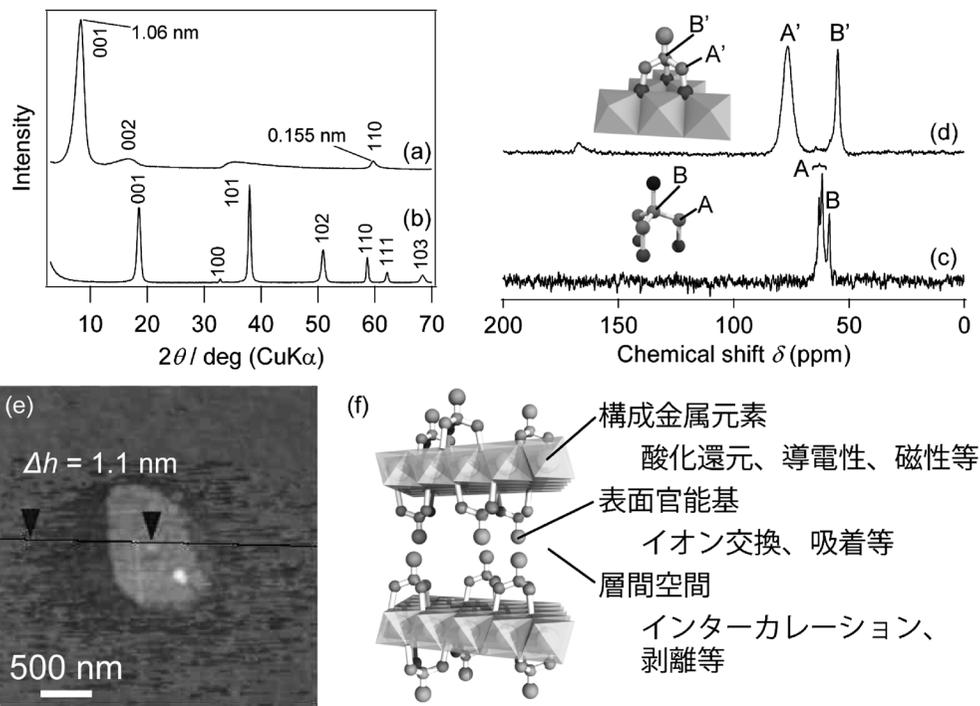


図3. (a) Mg-Tris-NH<sub>2</sub>と (b) 水酸化マグネシウムのXRDパターン. (c) Tris-NH<sub>2</sub>結晶と (d) Mg-Tris-NH<sub>2</sub>の<sup>13</sup>C CP/MAS NMRスペクトル. (e) Mg-Tris-NH<sub>2</sub>を水中で剥離して得られたナノシートのAFM像. (f) M-Tris-Rの構造モデルと特徴. 文献16より許可を得て転載Copyright 2017 Wiley-VCH.

することができた。一般式C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH ( $n=0-8$ ;  $n=0$ の場合は水に相当) で表される直鎖アルコールをインターカレートした場合、底面間隔は炭素数 $n$ に対して概ね直線的に変化した。また、*N,N*-dimethylformamideのような極性分子も容易にインターカレートした。本来水酸化マグネシウムはインターカレーション能が低く、常温常圧では水や有機溶媒を全くといって良いほどインターカレートしない。しかし、層表面をTris-NH<sub>2</sub>で修飾し、層同士の相互作用を弱めると共に、層間に微小な空間を形成することにより、インターカレーション能を有するに至ったと考えられる。さらに、Mg-Tris-NH<sub>2</sub>を水中で超音波処理すると、透明なコロイド溶液が得られた。これを基板上で乾燥して得られた試料のAFM像から、厚さが約1 nm、面に平行方向のサイズが数百nmのナノシートの存在が確認された(図3(e))。Mg-Tris-NH<sub>2</sub>は層同士の相互作用が小さいため、容易に剥離することができたものと推察される。

この合成法は水酸化マグネシウム以外のブルーサイト型層状水酸化物にも一般化することができる。

また、Tris-NH<sub>2</sub>のみならず、Tris-CH<sub>2</sub>OH, Tris-NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H等も三脚型配位子として用いることができる。Tris-NH<sub>2</sub>以外の三脚型配位子は塩基性官能基を有しておらず、水酸化物層を形成するための塩基を加えてやる必要がある。したがって、本合成法は2価カチオンを三脚型配位子および塩基と同時に反応させる反応と一般化することができる。Tris-NH<sub>2</sub>を用いる場合、金属塩の水溶液とTris-NH<sub>2</sub>の水溶液を混合すれば良い。一方、Tris-NH<sub>2</sub>以外の三脚型配位子を用いる場合、金属塩とTris-Rの両方を含む水溶液をNaOH水溶液等の塩基により滴定し、水酸化物を生成させることで同様の生成物を得ることができる。

以上のように、三脚型配位子は種々の構成元素からなるブルーサイト型層状水酸化物を容易に修飾することのできる有用な修飾剤となる。表面修飾を行うことで、本来インターカレーション反応性に乏しい層状水酸化物へのインターカレーションが可能となり、剥離してナノシートとして取り扱うことも可能となった。得られるハイブリッド水酸化物はM-

Tris-Rとして一般化することができ、ブルーサイト層の構成元素であるMと三脚型配位子の末端官能基であるRをそれぞれ別個に置換することが可能であり、無機骨格に由来する酸化還元能、導電性、磁性、有機官能基に由来するイオン交換、吸着等の反応性、層間空間に由来するインターカレーションや剥離等の性質をそれぞれ別個に制御することが可能となる(図3(f))。

### 3. 層状複水酸化物ナノ粒子

#### 3.1. 合成法

LDHもブルーサイト構造の層状水酸化物であり、同様に三脚型配位子による表面修飾が可能であると考えられる。しかし、Tris-NH<sub>2</sub>を用い、同様の合成法をMg-Al型LDHに適用したところ、底面間隔は未修飾のLDHとほとんど変わらず、Tris-NH<sub>2</sub>は層間に取り込まれていないと考えられた。一方、生成物のSEM観察から、得られたLDHは均一で、平均粒子径が10 nm (Tris-NH<sub>2</sub>濃度=1.0 M)、26 nm (同0.25 M)と非常に小さいナノ粒子であった(図4(a, b))<sup>19)</sup>。FTIRおよび<sup>13</sup>C CP/MAS NMRスペクトルから、Tris-NH<sub>2</sub>は層間には取り込まれていないものの、LDH層と共有結合していることが示された。このことは、Tris-NH<sub>2</sub>がLDHナノ粒子の外表面に結合していることを意味している。さらに、Tris-NH<sub>2</sub>が高濃度である程小さいナノ粒子が得られたことから、Tris-NH<sub>2</sub>はLDHナノ粒子の外表面に結合し、結晶成長を抑制していることが示唆された。LDHは高い層電荷密度を有するため、層間アニオンを高密度に保持している。このため、層間にアニオン種を保持しつつ表面修飾することが困難であったと考えられる。しかし、層外表面においてはそのようなアニオン種の影響が小さく、三脚型配位子が結合できるため、結果としてナノ粒子が得られたと考えられる。

LDHナノ粒子の形成は三脚型配位子に特徴的な現象であった。Tris-NH<sub>2</sub>の代わりにTris-CH<sub>2</sub>OHを用い、水酸化ナトリウム水溶液を用いて塩基を供給しても、同様に10 nm程度のナノ粒子を得ることができた。一方、CH<sub>2</sub>OH基を2つしか持たない2-amino-1,3-propanediolを用いた場合は生成物の粒子径は50 nm程度であった。三脚型配位子が3つのCH<sub>2</sub>OH基によりブルーサイト層と安定な結合を形成すると

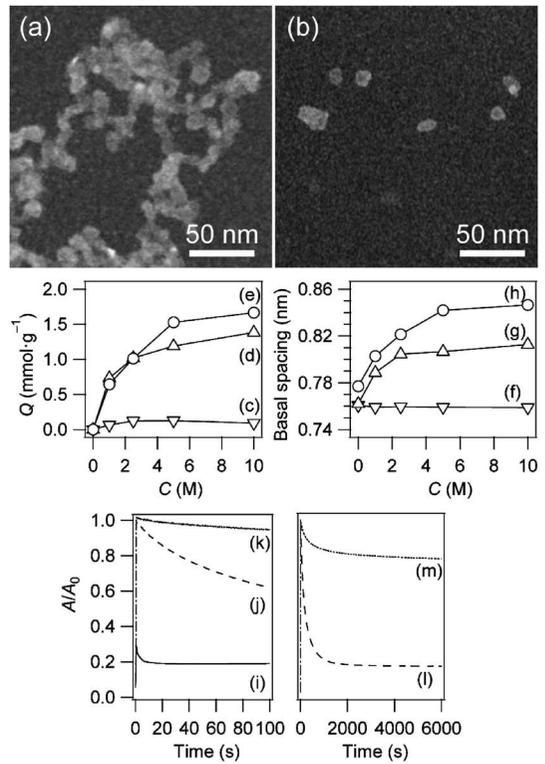


図4. (a) 粒子径10 nm, (b) 粒子径26 nmのLDHナノ粒子のSEM像. (c-e) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>型LDHナノ粒子によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の交換挙動 ( $Q$ はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の交換量,  $C$ はNaNO<sub>3</sub>濃度を示す): (c) LDH粒子 (粒子径106 nm), (d) LDHナノ粒子 (粒子径26 nm), (e) LDHナノ粒子 (粒子径10 nm). (f-h) アニオン交換に伴う底面間隔の変化: (f) LDH粒子 (粒子径106 nm), (g) LDHナノ粒子 (粒子径26 nm), (h) LDHナノ粒子 (粒子径10 nm). (i-m) LDH試料によるメチルオレンジの交換挙動 ( $A$ はメチルオレンジの465 nmにおける吸光度,  $A_0$ は初期吸光度を示す): (i) LDHナノ粒子 (粒子径10 nm), (j, l) LDHナノ粒子 (粒子径26 nm), (k, m) LDH粒子 (粒子径106 nm). 文献19より許可を得て転載 Copyright 2013 American Chemical Society.

いうことは、層状水酸化物における結果と合致しており、結果は異なるものの、同様のメカニズムにより理解できる現象であることがわかる。

#### 3.2. アニオン交換能

LDHは層状化合物の中でも珍しいアニオン交換体であり、有害物質の除去等への応用が期待されている。しかし、LDHは炭酸アニオンをほぼ不可逆

的に取り込んでしまうため、大気中では二酸化炭素を吸収してアニオン交換能が失われてしまう。取り込まれた炭酸アニオンを取り除くためには酸や緩衝溶液、アルコール溶媒等を用いた脱炭酸が必要となる<sup>20-22)</sup>。近年、本郷、山崎らは急速反応により調製したLDH微結晶が大気下でも有効なアニオン交換体となることを報告しており<sup>23)</sup>、LDHナノ粒子のアニオン交換能に注目が集まっている。

そこで、10 nmのLDHナノ粒子を用い、大気下でのアニオン交換能を評価した。特にアニオン交換が困難な状況を再現するため、層間アニオンはあらかじめ炭酸アニオンと交換し、アニオン交換選択性の小さい硝酸アニオンとの交換を行った。実験は大気下で添加物は用いていない。この条件では従来の共沈法で合成したLDH粒子(粒子径106 nm)は全くアニオン交換が進行しないが、LDHナノ粒子ではアニオン交換が部分的に進行し、層間の炭酸アニオンが交換可能であることがわかった(図4(c-e))。層間アニオンが交換していることは、基本面間隔の変化から確認された(図4(f-h))。Langmuir式により、粒径が小さいほど多くの炭酸アニオンが交換可能と見積もられた。LDHのエッジ部には層との相互作用が弱く、外部からのアクセス性の高い炭酸アニオンが存在すると考えられる。このような炭酸アニオンの量はLDHの粒子径縮小に伴い増大するため、アニオン交換能が向上したと考えられる。

一方、LDHナノ粒子は水によく分散するという特長も有しており、このことはアニオン交換速度に大きな影響を与えた<sup>24)</sup>。LDHナノ粒子を合成する際に金属塩濃度を10 mM ( $Mg/Al=3$ )、Tris- $NH_2$ 濃度を0.5 Mとすると、濾過、乾燥を経て粉末として得られたLDHナノ粒子は水に対する分散性を失ったが、金属塩濃度を50 mMとして合成した試料は水に良く再分散した(高分散性LDHナノ粒子)。金属塩濃度が高いとLDHナノ粒子が疎に充填された凝集体を形成したため、粒子間相互作用が小さく、分散性が向上したと考えられる。

このような高分散性LDHナノ粒子を用いることで、アニオン種を水溶液から高速に除去することが可能であった。アニオン性色素であるメチルオレンジの水溶液に粉末状のLDHナノ粒子を分散させ、メチルオレンジの濃度の経時変化をUV/Visスペクトロメーターにより測定した。低分散性LDHナノ

粒子(粒子径12.5 nm)や共沈法により調製したLDH粒子(粒子径106 nm)を用いた場合、メチルオレンジの濃度が平衡に到達するまでに2000-4000 sの攪拌が必要であった(図4(i-m))。一方、高分散性LDHナノ粒子(粒子径10.3 nm)を用いた場合、わずか20 s以内に平衡に到達した(図4(i))。

粒子径が同等であるにもかかわらず、平衡到達時間に大きな違いが生じたのは、LDHナノ粒子の凝集に由来すると考えられる。高分散性LDHナノ粒子をメチルオレンジ水溶液に分散させると、一次粒子ないし非常に小さい二次粒子として分散すると考えられる。一方、低分散性LDHナノ粒子はマイクロメートルスケールの大きな二次粒子として分散すると考えられる。メチルオレンジがLDHナノ粒子に取り込まれるためには、分子が一次粒子間隙を拡散する必要がある。この拡散過程が律速段階となり、低分散性LDHナノ粒子ではゆっくりとアニオン交換が進行したと考えられる。分散したLDHナノ粒子の一次粒子がメチルオレンジを取り込む際は、まず溶液の沖合からLDHナノ粒子の表面にメチルオレンジが吸着し、これが層間に取り込まれる。律速段階は表面吸着であり、その速度はLangmuirの吸着理論により表現可能である<sup>25)</sup>。一方、メチルオレンジが一次粒子間隙を拡散する過程はFickの拡散方程式に従う現象である<sup>26)</sup>。それぞれのLDHナノ粒子を用いた際のメチルオレンジの濃度の経時変化を数値計算によりフィッティングしたところ、高分散性LDHナノ粒子を用いた場合には主にLangmuir方程式に従う挙動を示し、低分散性LDHナノ粒子を用いた場合には主に拡散方程式に従う挙動を示すことが明らかになった。このように、LDHナノ粒子の高分散性を利用することで、有害アニオンを高速に水中から除去することが可能である。

### 3.3. 触媒/触媒担体への利用

Mg-Al LDHは焼成することで塩基性複酸化物になり、固体塩基触媒として利用することができる<sup>27)</sup>。LDHナノ粒子を焼成することで得られた複酸化物は高い比表面積を示し固体塩基触媒として有望であった<sup>28)</sup>。加えて、LDHナノ粒子の分散液とブロックコポリマー(Pluronic F127)水溶液を混合したものを濾過し、LDHナノ粒子の周囲にブロックコポリマーが取り込まれた複合体を調製した。こ

れを焼成して得られた複酸化物は、より高い比表面積、細孔容積、細孔径を示し、粒子径12 nmのLDHナノ粒子を用いた場合、比表面積は最大で400 m<sup>2</sup>/gであった。生成物の一次粒子の形状は用いたLDHナノ粒子の形状を保持しており、その凝集構造がブロックコポリマーの有無により変化した。したがって、複酸化物の細孔構造を前駆体であるLDHナノ粒子のサイズと集合構造により制御することができた。これらの複酸化物を固体塩基触媒としてシアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドのKnövenagel縮合を検討した結果、LDHナノ粒子より調製した複酸化物は従来のLDHより調製したものに比して高い触媒活性を示した。

また、LDHはPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>のような触媒活性なPOMを担持するための担体としても有用である。これらのPOMをLDHにインターカレートすることで、LDHをピラー化し、マイクロ多孔体とすることができる。しかし、粒子径の大きなLDHにおいては、一般的な共沈法や再構築法といった方法では、POMの様な大きなアニオンの導入が困難であったり、不純物の生成が問題となる。しかし、三脚型配位子を用いて調製したLDHナノ粒子は前述の様に高いアニオン交換能を有するため、POMをアニオン交換によりインターカレートすることができる<sup>29-31)</sup>。このようなLDHナノ粒子は種々の触媒反応に高活性を示し、触媒活性種を安定に保持することが可能であった。以上のように、LDHナノ粒子は高比表面積を示し、触媒の前駆体や触媒担体として有用であると言える。

#### 4. おわりに

以上のように、三脚型配位子はブルーサイト型構造を有する金属水酸化物、LDHの表面を修飾する有用な修飾剤となることがわかった。この有機修飾反応の反応性は金属水酸化物およびLDHの構成元素よりも、むしろその結晶構造に支配されており、様々な組成の化合物に対して同じような反応を適用することが可能である。このような汎用性のある有機修飾法を利用することで、金属水酸化物の無機骨格に由来する物性、有機官能基に由来する物性、層状構造(層間空間)に由来する物性をそれぞれ独立に制御することが可能になると期待される。無機化合物の構造的特徴を活かした物質合成法は、構成元

素を自由に選択しながら材料の物性を検討する、合理的な材料設計の一助になるものと考えられる。

#### 引用文献

- 1) 有賀克彦監修, “ナノ空間材料ハンドブッカーナノ多孔性材料, ナノ層状物質等が切り開く新たな応用展開—”, エヌ・ティー・エス (2016).
- 2) 黒田一幸, 佐々木高義監修, “無機ナノシートの科学と応用”, シーエムシー (2005).
- 3) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry 5th Ed.*, Oxford University Press, Oxford (2012).
- 4) X. Duan, D. G. Evans, Eds., *Layered Double Hydroxides: Structure and Bonding*, Springer, Berlin/Heidelberg, Germany (2006).
- 5) M. Oba, Y. Oaki, H. Imai, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 4279 (2010).
- 6) X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 1934 (2013).
- 7) M. Borowski, B. Marler, H. Gies, *Z. Krist.*, **217**, 233 (2002).
- 8) D. Mochizuki, A. Shimojima, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12082 (2002).
- 9) D. Mochizuki, A. Shimojima, T. Imagawa, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7183 (2005).
- 10) P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8178 (2008).
- 11) N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Catal. Surv. Asia*, **15**, 68 (2011).
- 12) A. Blazevic, A. Rompel, *Coord. Chem. Rev.*, **307**, 42 (2016).
- 13) Y. Diao, W. P. Walawender, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, T. Ricker, *Chem. Mater.*, **14**, 362 (2002).
- 14) Y. Fukushima, M. Tani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 241 (1995).
- 15) S. L. Burkett, A. Press, S. Mann, *Chem. Mater.*, **9**, 1071 (1997).
- 16) Y. Kuroda, T. Koichi, K. Muramatsu, K. Yamaguchi, N. Mizuno, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, *Chem. Eur. J.*, **23**, 5023 (2017).
- 17) Y. Mitamura, Y. Komori, S. Hayashi, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **13**, 3747 (2001).
- 18) D. Li, J. Song, P. Yin, S. Simotwo, A. J. Bassler, Y. Y. Aung, J. E. Roberts, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14010 (2011).
- 19) Y. Kuroda, Y. Miyamoto, M. Hibino, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Mater.*, **25**, 2291 (2013).
- 20) N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, *Chem. Mater.*, **16**, 2926 (2004).
- 21) N. Iyi, H. Yamada, T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.*, **54**, 132 (2011).
- 22) N. Iyi, H. Yamada, *Appl. Clay Sci.*, **65-66**, 121 (2012).
- 23) T. Hongo, M. Takahashi, A. Yamazaki, *Chem. Lett.*, **35**, 1296 (2006).
- 24) Y. Kuroda, K. Yamaguchi, K. Kuroda, N. Mizuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 1765 (2015).
- 25) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).

- 26) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed., Oxford University Press, London, (1975).
- 27) S. Kannan, *Catal. Survey Asia*, **10**, 117 (2006).
- 28) Y. Oka, Y. Kuroda, T. Matsuno, K. Kamata, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, submitted.
- 29) Y. Chen, D. Yan, Y.-F. Song, *Dalton Trans.*, **43**, 14570 (2014).
- 30) K. Liu, Z. Yao, H. N. Miras, Y.-F. Song, *ChemCatChem*, **7**, 3903 (2015).
- 31) Y. Chen, Z. Yao, H. N. Miras, Y.-F. Song, *Chem. Eur. J.*, **21**, 10812 (2015).

---

## Design of Hybrid Layered Metal Hydroxides by Using Tripodal Ligands

Yoshiyuki Kuroda

Graduate School of Engineering, Yokohama National University

Layered compounds possess interlayer nanospaces that incorporate various molecules, and they are useful for the potential applications in catalysis, adsorption, separation, and so on. In this paper, a novel surface modification method for layered compounds is reported. Tripodal ligands have three hydroxymethyl groups and one terminal functional group. They form a stable tridentate linkage with the surface hydroxy groups of brucite-type metal hydroxides and layered double hydroxides, consisting of various metallic elements because the tridentate linkage is formed by the structural matching between the hydroxymethyl groups of tripodal ligands and the surface hydroxy groups of the metal hydroxides. Using this method, hybrid magnesium hydroxide that can intercalate various organic molecules and can be exfoliated into nanosheets is obtained, even though conventional magnesium hydroxide does not have an intercalation ability. In addition, when layered double hydroxides were synthesized in the presence of the tripodal ligands, very small nanoparticles were obtained. The layered double hydroxide nanoparticles show improved anion exchangeabilities under ambient conditions without exclusion of CO<sub>2</sub>, and they are used for rapid adsorption of aqueous anionic species because of their high dispersibility. They are also useful as ion-exchanger, catalyst precursors, and catalyst supports. Consequently, tripodal ligands are quite useful modifier for controlling brucite-type layered metal hydroxides by a generalized method.

Key words: Metal hydroxides, Layered double hydroxides, Tripodal ligands, Nanosheets, Anion exchangers, Solid bases

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

## シリカゲル表面における層状ケイ酸塩の結晶成長

岡田友彦\*

\*信州大学学術研究院（工学系）

スメクタイト族粘土鉱物のような、シリケート層間に交換性のアルカリ金属イオンを含む層状ケイ酸塩は、分子認識的な吸着剤などとして応用が検討されている物質群である。本稿では、スメクタイト様層状ケイ酸塩を、種々の形状のシリカ表面上で直接結晶成長させ、シリカ表面を均一に被覆する方法について解説する。非晶質シリカに所定量のフッ化リチウム、塩化マグネシウムおよび尿素の水溶液を加え水熱処理すると、シリカ表面上でヘクトライト様層状ケイ酸塩の不均一核生成反応が進行する。また、出発原料にアルミニウムを添加すると、層状アルミノケイ酸塩が成長する。いずれも固体状シリカの一部のみを溶出させるので、もとのシリカの形状は損なわれない。用いるシリカの形状としては、球状粒子、ファイバー、中空状粒子等に適用できる。出発原料の化学組成が被覆の均一性や生成する微結晶の構造などへ及ぼす影響について述べるとともに、シリカの形状を活かした応用例（光学分割用カラム充填剤やフィルター、磁気回収型吸着剤など）について紹介する。

キーワード：層状ケイ酸塩、不均一核生成、水熱反応、結晶成長、階層設計

## 1. はじめに

## 1.1. シリカ系物質の構造と形態の柔軟性

非晶質シリカの形態 (morphology) は、カルシウム塩など他の無機化合物と比較して自由度が高く、球状、板状、繊維状、中空状、モノリス等々である。また、粒子が集積して発現する物性を機能として利用することもある。球状シリカの合成と粒子径制御 (Stöber法)<sup>1)</sup> は端的な一例であり、オパール (蛋白石) でみられるような遊色現象は、単分散球状シリカ粒子が3次元に集積した結果であるように、粒子形態と集積体が光物性と深く関係することがある<sup>2)</sup>。単分散な球状メソポーラスシリカ粒子の合成<sup>3)</sup> のように、シリカ粒子の階層的設計 (構造と形態の双方の設計) も行われている。球状メソポーラスシリカの合成とほぼ時を同じくして、シリカ中空微粒子の合成について報告された<sup>4)</sup>。シリカ中空

微粒子がナノ粒子を内包する、すなわち中空粒子壁でナノ粒子を隔離することで発現する機能 (例えば多孔質な中空粒子=分子篩い、ナノ粒子=触媒活性種) についても報告されている<sup>5,6)</sup>。これらのような階層的設計により、光物性、磁気物性、触媒活性などあらゆる側面で特異な機能の発現が期待される。

筆者は、シリカ系物質の構造と形態の柔軟性に興味をもっており、吸着剤や分離材、触媒担体などの設計に取り組んでいる。構造設計としては、分子認識的な吸着活性サイトの設計であり、ナノシート「層間」という二次元微小空間を有する物質の吸着特性に着目している<sup>7-9)</sup>。特にシリケート層 (1 nm程度のナノシート) が積層した粘土鉱物は、長らく研究対象となっている<sup>10,11)</sup>。粘土鉱物の中でも、スメクタイトと呼ばれる一群の層状ケイ酸塩類は、シリケート層間に交換性のアルカリ金属イオンを挟んだ結晶である<sup>12-14)</sup>。その陽イオン交換性を活かした層間修飾により、分子認識的な吸着剤や触媒担体などとしての応用に展開する例もみられる<sup>7,15-19)</sup>。他方、形態制御 (粒子径、結晶子サイズ、形状) も材料としての応用性を高めるうえでは注視すべき観点である。一般に粉末を流通系で用いる場合、しば

受理日：2017年5月14日

〒380-0928 長野県長野市若里4-17-1

Tel: 026-269-5414, Fax: 026-269-5424

E-mail: tomohiko@shinshu-u.ac.jp

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

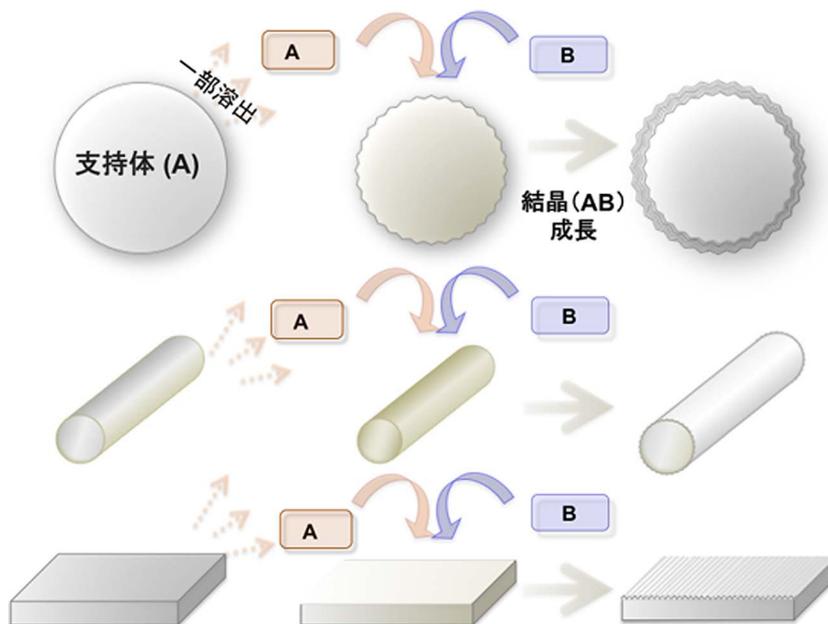


図1. 犠牲鋳型法の模式図. 支持体 (A) を一部溶出させるとともに溶液側から結晶の原料の一部 (B) を供給し、支持体表面で結晶ABを成長させる。

しばしば圧力損失による接触効率の低下によって機能が低下することがある。流体透過性に優れた多孔体(モノリス)<sup>20)</sup>は支持体として有用と考えられる。他方、分子篩い機能を備える粒子を支持体に担持する場合には、支持体との化学反応を利用して、担体表面から直接粒子成長させる方法がある。図1のように、支持体 (A) を溶媒と接触させることで部分溶解させ、一方の溶媒からは目的粒子の成分 (B) を供給すると、支持体表面で不均一核生成反応が進行し、目的粒子 (AB: 多くは結晶質物質) が成長することがある。支持体の一部が溶解し、これが目的粒子の構成成分となることから、この方法は犠牲鋳型法 (sacrificial template method) や自己鋳型法 (self-template method), *in situ* 結晶化 (*in situ* crystallization) などと呼ばれる。用途に応じて支持体を選択し、その表面で所望の微結晶を支持体の形状を損ねることなく成長させることができれば、微結晶のミクロな性質と支持体のマクロな性質の双方を機能として有効に活用できると期待される。

本稿では、犠牲鋳型法で固体表面から無機結晶が成長する例について、シリカ (犠牲鋳型)–層状ケイ酸塩 (目的結晶) の組み合わせを中心に発現する機能を交えながら紹介する。

## 2. 固体表面で成長する無機多孔質結晶

非晶質の支持体から直接成長する無機多孔質結晶の代表例は、ゼオライト類である。アルミノケイ酸塩ゼオライトの不均一核生成反応では、支持体側からSiおよびAlが供給され、溶液側からはNaを供給する。気相流通で応用することを念頭に、繊維状あるいはハニカム状の支持体を用いられている。繊維状シリカアルミナ (Si/Al=1) を支持体にして、NaOHの添加によって部分溶出させると、支持体のSi/Al比を反映してSi/Al=1のA型ゼオライトが繊維表面で生成する<sup>21)</sup>。コーゼライト (Si/Al=1.25) の場合には、硫酸処理によってシリカリッチな表面を露出させ (これが結晶化を促進させる)、これにメタカオリナイト (Si/Al=2) を含浸したうえでNaOHと水熱反応させると、図2のようにA型ゼオライトが接着すると報告されている<sup>22)</sup>。ゼオライト骨格中のSi/Alは支持体の組成を強く反映しているので、Si/Alを調節する場合は、2種類の支持体を混合することも有用である。例えば、シリカ繊維 (SO) とシリカアルミナ繊維 (SA) を混合して溶液側からNaを供給すると、SA/(SO+SA) が0.1~0.6ではX型ゼオライトが生成する<sup>23)</sup>。

Alフリーのゼオライトでは、支持体にシリカが用

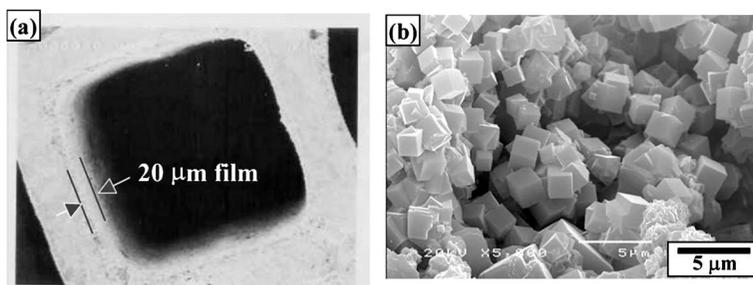


図2. コージェライト表面でのA型ゼオライトの結晶成長。(a) ハニカムセルおよび (b) 表面の拡大SEM像。Ref. 22, Taylor&Francisより許可を得て転載。

いられる。繊維状シリカ（市販のガラス製ろ紙）表面でシリカライト-1の結晶を育成するには、溶液側からテトラエチルオルソシリケートと構造規定剤としての水酸化テトラプロピルアンモニウムを供給する<sup>24)</sup>。ハニカム型カオリンを高熱処理すると、シリカガラスと多孔質なムライト (Si/Al=0.33) の混合物になる。NaOHを水溶液中で接触させるとシリカガラス成分が選択的に溶出するので、これと構造規定剤（テトラプロピルアンモニウムプロミド）との反応によって、多孔質化したムライトの表面にZSM-5 (Al含有量は少ない) が結晶成長する<sup>25)</sup>。

### 3. 固体表面で成長する無機層状結晶

#### 3.1. 層状複水酸化物

無機層状物質では、層状複水酸化物 (LDH) の不均一核生成反応が層状ケイ酸塩に先んじて報告されている。LDHは、 $[M_1^{2+}_x M_2^{3+}_y (OH)_2] [A_{x/n}^{n-} yH_2O]$  で表される陰イオン交換性の複水酸化物である。例えば、 $Mg^{2+}$  および  $Al^{3+}$  の組み合わせで層間に  $CO_3^{2-}$  を含むものはハイドロタルサイトと呼ばれ、合成物は工業製品として入手可能である。LDHはケイ酸塩系ではないので本解説の趣旨からは外れるが、インターカレーション能を具備する点では共通であるため紹介したい。均一核生成反応によりLDHを得るには、所定の濃度とモル比の二価および三価金属イオンを含む混合水溶液をpH調整して、金属イオンを加水分解する方法が多く見られる<sup>26-28)</sup>。また、金属水酸化物ゲルをあらかじめ調製しこれを所定のモル比で混合した後加熱することで合成する方法や、二種の水酸化物粒子同士を反応させる例<sup>29,30)</sup>もある。LDH粒子（結晶）そのものの形態制御法も検討されており、尿素<sup>31)</sup> やヘキサメチレンテ

ラミン<sup>32)</sup> を沈殿剤に用いると、長径数 $\mu m$ の比較的大きくかつ粒径の揃ったLDHの結晶が得られる。

Duanら<sup>33)</sup> は陽極酸化ポーラスアルミナ（アルミニウムを酸性の電解液中で陽極酸化した際に形成される酸化皮膜）基板表面からのNi/Al系LDHの微結晶育成に成功している。LDHを構成する $Ni^{2+}$ を水溶液から供給し、 $Al^{3+}$ をポーラスアルミナ基板から供給すると、図3のように厚み約 $2\mu m$ のLDH結晶が垂直かつ密に配向した膜が形成する。このLDH結晶の層間をイオン交換により疎水化すると、表面の凹凸の均一性も反映して、超はっ水性を示すようになる。同様の方法でZn/Al系LDHの結晶育成も行っている<sup>34)</sup>。また、Zhangらは繊維状アルミナとMg塩<sup>35)</sup> またはZn塩<sup>36)</sup> を水熱反応させると、Mg/Al系またはZn/Al系LDHの微結晶 ( $0.4\sim 0.8\mu m$ ) が繊維状アルミナ表面上でそれぞれ成長することを報告している。

#### 3.2. 層状ケイ酸塩

##### 3.2.1. シリカ表面上におけるヘクトライトの不均一核生成反応

スメクタイトやアルカリシリケート、膨潤性雲母などの層状ケイ酸塩は、水溶液からの沈殿反応や水熱反応、固相・融液反応などにより得られる<sup>37-39)</sup>。水熱合成スメクタイトの中でもヘクトライト様層状ケイ酸塩（理想組成： $Li_x(Li_x, Mg_{6-x})Si_8O_{20}(OH)_4$ 、以下ヘクトライトと呼称）は、比較的温和な条件下で得られ、シリカゾルとLi塩、Mg塩、およびアルカリを混合して反応させる<sup>40-45)</sup>。ヘクトライトの不均一核生成反応には、支持体として非晶質シリカが用いられ、ヘクトライトを構成する成分のうちSiは支持体側から、Li, Mgは溶液側から塩基性条件下

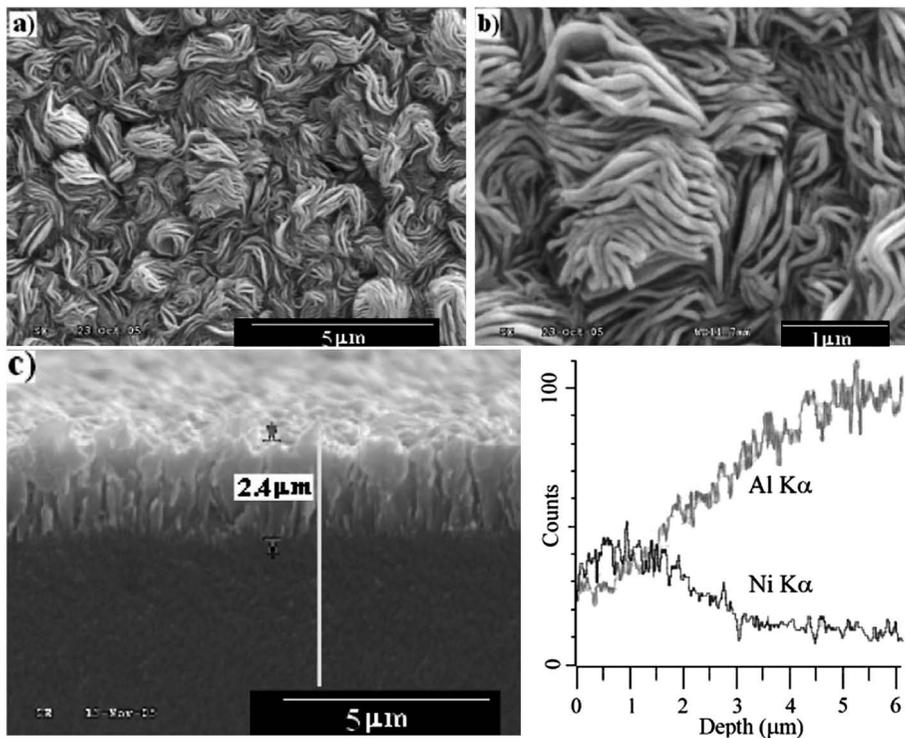


図3. 陽極酸化アルミナ基板に対し垂直に成長したNi/Al-LDHのSEM像. a) は真上から観察した像, b) はa) の拡大像, c) は断面SEM像, d) は深さ方向のEDX線分析結果. Ref. 33, Wiley-VCHより許可を得て転載.

で供給している。例えば、図4(a)のように単分散球状シリカの水懸濁液にLiF、MgCl<sub>2</sub>および尿素を加え水熱反応させると、尿素の加水分解でpHが上昇することで球状シリカが一部表面から溶出し、Li<sup>+</sup>およびMg<sup>2+</sup>とが反応してヘクトライトの不均一核生成反応がシリカ表面で進行する<sup>46)</sup>。添加するLiおよびMg量を従来のヘクトライト合成条件(Li:Mg:Si=1.4:5.3:8.0)<sup>41)</sup>と比較して2割に減らして水熱反応(100°C 48時間)すると、もとのシリカ形状と粒度分布幅をほとんど変えることなく、粒子表面に多数の微細な凹凸(ヘクトライト)が現れる。TEMの表界面観察(図4(b)および4(c))ではもとの平滑なシリカ(図4(d))とは異なり、厚さ1 nm程度のシリケート層がスタックした様子がみられ、シリカ表面とシリケート層が接着した様子もみられる。

この反応はシリカ表面で進行するので、出発物質に粉末状のシリカ粒子を用いる場合、水熱反応中に水溶液とシリカ表面を十分に接触させる必要がある。そのためテフロン内筒型密閉容器に封入する前に、室温であらかじめシリカ粒子を水溶液と十分な

じませておく(このとき尿素は加水分解されないので、水溶液のpHは上昇せずシリカの溶出は起こらない)。また、シリカ表面を均一にヘクトライトで被覆するには水熱反応中でも攪拌することが好ましく、ゼオライト合成でも多用されるようなオートクレーブごと回転できる装置を用いると、もとのシリカが凝集したまま反応が進行するといった不均一性が回避できる<sup>47)</sup>。生成したヘクトライト層間へは、陽イオン性界面活性剤(ジオクタデシルジメチルアンモニウム、2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>と略記)がイオン交換反応によってインターカレートする。2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>のような嵩高な陽イオンをヘクトライト層間に取り込むと、層間が拡大(膨潤)する。この層間距離の拡大を反映して、図5のように単分散で球状の被覆粒子径が増大した。加えたシリカ粒子全体が均一にヘクトライトで被覆されていることを示唆する結果といえる。

支持体としてのシリカは形状が多様であることから、用途に応じその形状を選択できる点が特徴といえる。筆者らは、単分散球状シリカ粒子だけでなく、クロマト用シリカゲル(不定形)<sup>48)</sup>やガラス製のろ

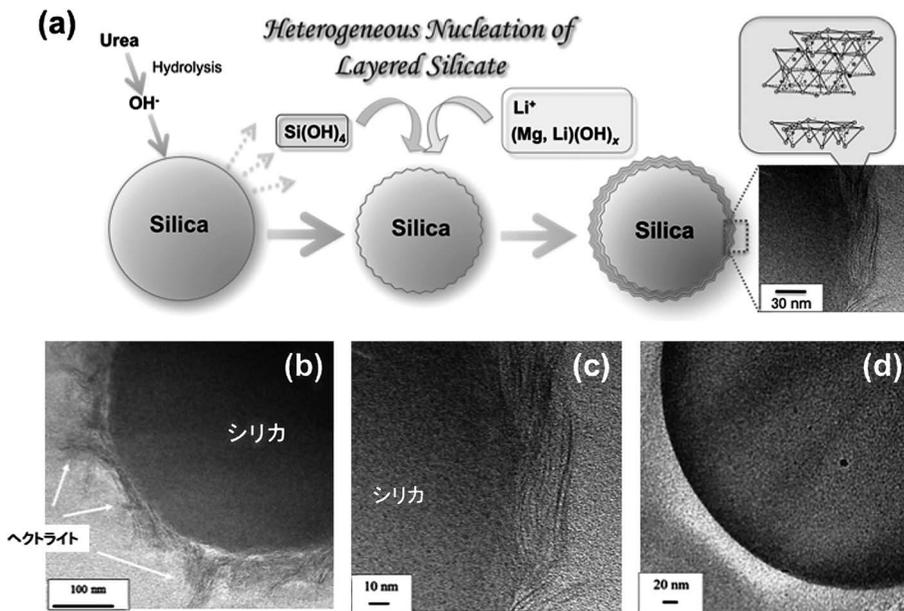


図4. (a) 球状シリカ表面におけるヘクトライトの不均一核生成反応機構の模式図, (b) および (c) 生成物の断面TEM像, (d) 原料シリカの断面TEM像. Ref. 46, アメリカ化学会より許可を得て転載.

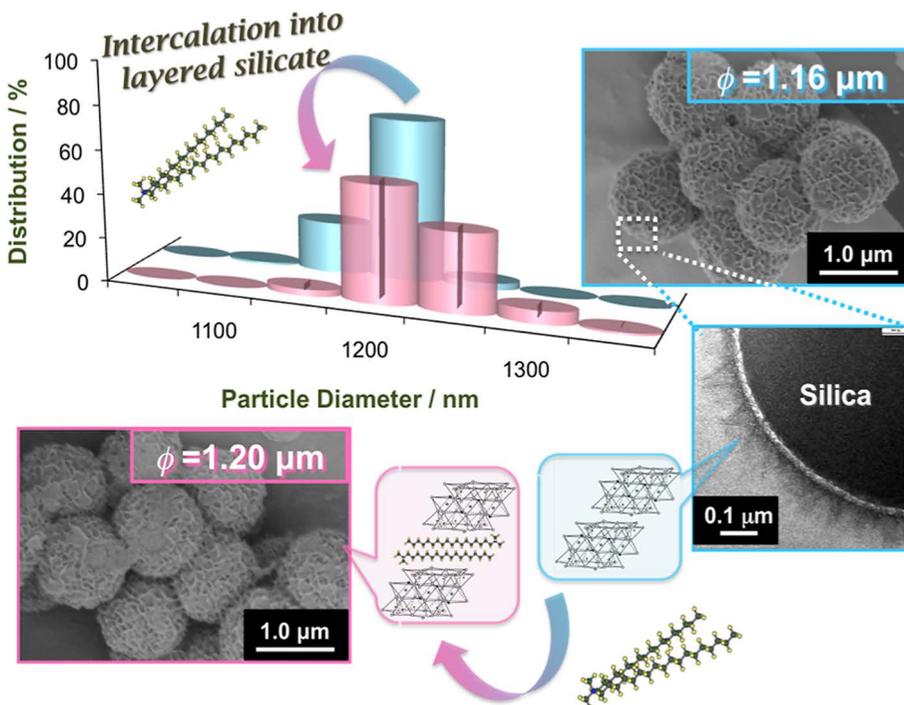


図5. 単分散球状シリカを均一に被覆したヘクトライト層間へ $2\text{C}_{18}\text{N}^+$ をインターカレートしたときの粒子径分布変化. Ref. 47, Elsevierより許可を得て転載.

紙（繊維状シリカ）<sup>49)</sup>、中空シリカ粒子<sup>50)</sup>それぞれの表面で成長するヘクトライトの機能についても検討している。ヘクトライトの不均一核生成について基礎的な検討も意図しており、次のようにいくつかの知見が得られている。

### 3.2.2. 出発物質の化学組成が及ぼす影響

シリカ表面上におけるヘクトライトの不均一核生成に関して、出発原料 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$  および尿素) の仕込み比が、反応に及ぼす影響について述べる。シリカ表面上におけるヘクトライトの典型的な仕込み比は、 $\text{LiF} : \text{MgCl}_2 : \text{SiO}_2 : \text{urea} = 0.21 : 0.8 : 8 : 8$  (モル比) であり、 $100^\circ\text{C}$  48時間 で水熱反応させることを基本としている。

#### 3.2.2.1. Li/Mg比<sup>47)</sup>

ヘクトライトの理想組成は、 $\text{M}_x(\text{Li}_x, \text{Mg}_{6-x})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  であり、 $\text{Mg}^{2+}$ の一部が $\text{Li}^+$ に同形置換されることでシリケート層は負の永久電荷をもつ。交換性陽イオン ( $\text{M}^n+$ ) は一般には $\text{Li}^+$ であるが、本系では尿素的加水分解によって生ずる $\text{NH}_4^+$ が負電荷を補償している。よってLi/Mg比が異なると、層表面負電荷密度も異なる。そこで、表1に示すLi/Mg比で4種の試料S1~S4を調製し、試料の陽イオン交換容量 (CEC) を測定した。陽イオン性色素であるメチレンブルー ( $\text{MB}^+\text{Cl}^-$ ) はCECの計測に有用な試薬の一つである。Langmuir式に回帰して得られた吸着平衡定数 $K$ および飽和吸着量 $q_m$ を表1に示す。合成時に添加するLiFを増やすことで $q_m$ が増大する結果となった。

$2\text{C}_{18}\text{N}^+$ で飽和させた場合、ヘクトライトの基本層間隔は表1に示す値となった。図6のように $2\text{C}_{18}\text{N}^+$ はS1の層間では二分子層、S2およびS3では擬三分

子層、S4ではパラフィンタイプで配向していると考えられる。この配向の違いは、層表面電荷密度の違いを直接反映しており、添加するLi/Mg比を増やすことで、シリカ表面上のヘクトライトの電荷密度が増大することを実験的に示している。また、シリカ表面のヘクトライトに吸着される $2\text{C}_{18}\text{N}^+$ 量とその配向 (層電荷密度) によって、複合体に含まれるヘクトライトの割合を見積もることができる。表1にTG-DTA分析から計算した $2\text{C}_{18}\text{N}^+$ の吸着量をまとめた。例えば、S1では $2\text{C}_{18}\text{N}^+$ の吸着量は $0.11 \text{ mmol/g-sample}$ であり、層間の $2\text{C}_{18}\text{N}^+$ の配向は二分子層である。二分子層の配向をとる場合のヘクトライトのCECは、 $0.5 \sim 0.6 \text{ meq/g-hectorite}$ <sup>43)</sup>であることを考慮すると、試料中の2割がヘクトライトであると見積もられる。S2~S4についても同様に計算すると、いずれもヘクトライトの割合は2割程度である。

#### 3.2.2.2. 尿素<sup>49,50)</sup>

尿素は $70^\circ\text{C}$ 以上で加水分解され $\text{NH}_4^+$ と $\text{OH}^-$ を生成し、水溶液のpHを上昇させる。これによってシリカ粒子が溶出するので、水溶液の体積を一定にして添加する尿素量を変えると、シリカの溶出量も変わる。尿素添加量 (シリカ溶出量) とヘクトライト生成量との関係について調べるため、原料シリカとして、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を内包した中空シリカカプセル<sup>52)</sup>を用いた。塩基性の水熱条件下ではマグネタイトが変質し磁性が失われるので、磁化の減少をシリカカプセルの溶出量とみなし、磁化の値とヘクトライトの生成量との関係を求めた。その結果、表2のように尿素添加量を多くすると、磁化が低下 (すなわちシリカ溶出量が増大) し、ヘクトライトの生成量も増える傾向となった。繊維状シリカ (直径数 $\mu\text{m}$ ) を支持体として、典型的な仕込み比

表1. シリカ表面上におけるヘクトライトの層電荷密度変化。

| 試料名 | 仕込みモル比<br>LiF : MgCl <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> : urea | 2C <sub>18</sub> N <sup>+</sup> |                 | MB <sup>+</sup> Langmuirパラメータ |                            |
|-----|---|---------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------------|
|     |   | 基本層間隔<br>[nm]                   | 吸着量<br>[mmol/g] | K<br>[10 <sup>3</sup> L/g]    | q <sub>m</sub><br>[mmol/g] |
| S1  | 0.21 : 0.80 : 8.0 : 8.0                                     | 1.9                             | 0.11            | 5.7                           | 0.12                       |
| S2  | 0.42 : 0.69 : 8.0 : 8.0                                     | 2.3                             | 0.16            | 4.3                           | 0.17                       |
| S3  | 0.63 : 0.69 : 8.0 : 8.0                                     | 2.2                             | 0.19            | 4.7                           | 0.19                       |
| S4  | 0.84 : 0.69 : 8.0 : 8.0                                     | 2.5                             | 0.23            | 2.0                           | 0.23                       |

Langmuir式:  $C/q = 1/(Kq_m) + C/q_m$  (C: 平衡濃度,  $q_m$ : 飽和吸着量, K: 平衡定数)

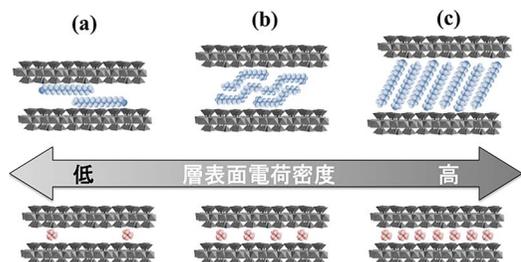


図6. ヘクトライトの層電荷密度の違いが及ぼす層間アルキルアンモニウムの配向。(a) 二分子層, (b) 擬三分子層, (c) パラフィン型。

(LiF : MgCl<sub>2</sub> : SiO<sub>2</sub> : urea = 0.21 : 0.8 : 8 : 8) で反応させた場合では、シリカの溶出量が多いために繊維が細くなり機械的強度が低下した (図7(a))。また、溶出シリカが溶液中で重合し、図7(b) のように数百nm程度の球状シリカが共生した (この球状シリカ表面は、図7(c) の模式図のようにヘクトライトの不均一核生成の場にもなる)。尿素の添加量のみを1/4に減らすと、繊維状シリカの破断や球状シリカの共生がみられなくなり、溶出シリカのほとんどがヘクトライトの不均一核生成に使われ、図7(d) および(e) のように繊維状シリカと複合化した。

### 3.2.2.3. フッ素イオン<sup>50,51)</sup>

フッ素イオンは、鉍化剤として作用しシリカの溶出を促進することが知られている。出発組成のモル比を変えずに、ヘクトライトのLi源をLiFからLiClに変更すると、試料のCECが減少した (ヘクトライトの生成量が減少したことに対応している)。同時に (001) 回折線強度が弱まりヘクトライトの結晶子サイズも若干小さくなる (表面の凹凸が小さくなる) 傾向にあった。ヘクトライト生成に必要なシリカの溶出量が減少したためと考えられ、尿素のほかにLiFの添加量もヘクトライトの生成量に関与していることを示す結果が得られている。

### 3.2.2.4. Siに対するLiおよびMgの添加量<sup>49,50)</sup>

典型的な仕込み比 (LiF : MgCl<sub>2</sub> : SiO<sub>2</sub> : urea = 0.21 : 0.8 : 8 : 8) を基準に、LiおよびMgの添加量のみを増やすと、表2のようにヘクトライトの生成量が増大することがある。Li<sup>+</sup>およびMg<sup>2+</sup>の他に、F<sup>-</sup>の添加量も増やしているため、3.2.2.3で記述したように、ヘクトライト源としてのシリカが支持体から多

く供給されており、これを反映してヘクトライトの生成量が増えたと解釈している。原理的には、LiFおよびMgCl<sub>2</sub>の添加量を増やすほどヘクトライトの生成量が増大することになるが、支持体に固定化できるヘクトライトの量は、支持体の表面積に依存するため、その量には限度があると考えられる。

### 3.2.3. シリケート層の剥離

層状物質の支持体への固定化は、吸着・分離応用において検討すべき点である。とくにヘクトライトなどの層電荷密度が比較的小さいスメクタイト族粘土鉱物では、水中で容易に膨潤し、支持体に固定されていないものは剥離 (exfoliation) する可能性がある。筆者らは、種々の陽イオン (Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) の水溶液での吸着特性から、シリカ表面で成長したヘクトライトの化学的安定性について検討している。マグネタイトを内包したシリカカプセルとの複合物では、2Na<sup>+</sup> ⇌ Ca<sup>2+</sup> の繰り返し反応後でも、表面のヘクトライト微結晶の構造をほとんど変えずに、永久磁石によってイオンが吸着した複合物を回収できる<sup>50)</sup>。図8(a) のように、3Na<sup>+</sup> ⇌ Eu<sup>3+</sup> の交換反応においても繰り返し性がみられ、繊維状シリカを支持体とした場合では、Eu<sup>3+</sup> の発光は繊維全体に分布しており (図8(b))、シリカ表面のヘクトライト全体でイオン交換反応が進行したことがわかる<sup>49)</sup>。MB<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>の通液試験では、CECと同程度の量で破過しており、破過後でも成型体 (フィルター) の変形はほとんどなく全体がMB<sup>+</sup>で着色されていることもわかる (図8(c))。あえて成型体からヘクトライトの剥離を促すため、12 mM LiCl水溶液に3週間浸してみたが、剥離した量は7%未満であった (図8(d))。この試料は、直径数μmの繊維状シリカにLiF : MgCl<sub>2</sub> : SiO<sub>2</sub> : urea = 0.21 : 0.8 : 8 : 2の組成で反応させたものであり、試料中にヘクトライトが15%程度含まれている。もとのシリカの表面積 (粒子径あるいは繊維直径) とヘクトライト含有量が、剥離する量とどのように関係するかについて系統的に整理すると、ヘクトライトのシリケート層がシリカに接着する面積密度が求まると考えられる。また、シリカに直接接着せず、静電的な相互作用で付着したヘクトライトが存在する場合、次に示すような加圧流通系での応用の際、剥離が起き圧力損失の原因となりうる。

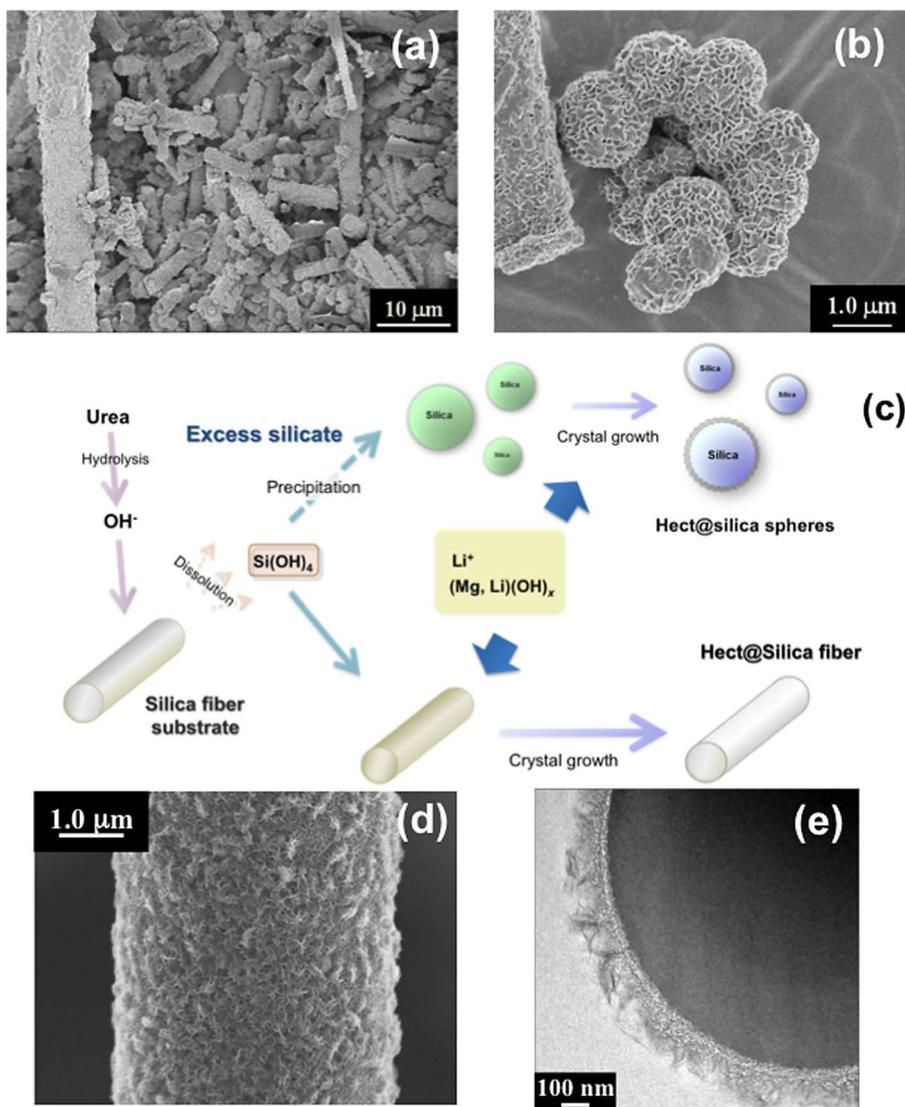


図7. 繊維状シリカを原料とした場合のヘクトライト合成. (a) 尿素の添加量が多いと反応容器の底に堆積する破断したシリカ繊維と (b) 球状粒子 (表面はヘクトライトと思われる) (c) a, bの生成過程をまとめた模式図, (d) 尿素の添加量を減らすとcの反応は起きず, 均一にヘクトライトで被覆された繊維のみみられる, (e) 生成物dの断面図. Ref. 49, 王立化学会より許可を得て転載.

表2. マグネタイトを内包したシリカカプセル ( $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2^{52}$ ) を犠牲鋳型としたヘクトライトの不均一核生成反応.

| Sample   | LiF : MgCl <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> : urea | CEC [ $10^{-5}$ eq/g] | Ms [emu/g] |
|--|---|-----------------------|------------|
| Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> @SiO <sub>2</sub> | —   | —                     | 4.0        |
| F15  | 0.21 : 0.8 : 8 : 8                                | 2.9                   | 0.78       |
| F15-1/4  | 0.21 : 0.8 : 8 : 2                                | 1.6                   | 3.4        |
| F15-1/800  | 0.21 : 0.8 : 8 : 0.01                             | 0.36                  | 4.0        |
| F30  | 0.42 : 1.6 : 8 : 8                                | 6.1                   | 0.71       |
| F30-1/4  | 0.42 : 1.6 : 8 : 2                                | 4.3                   | 0.85       |

Ref. 50, Elsevierより許可を得て転載.

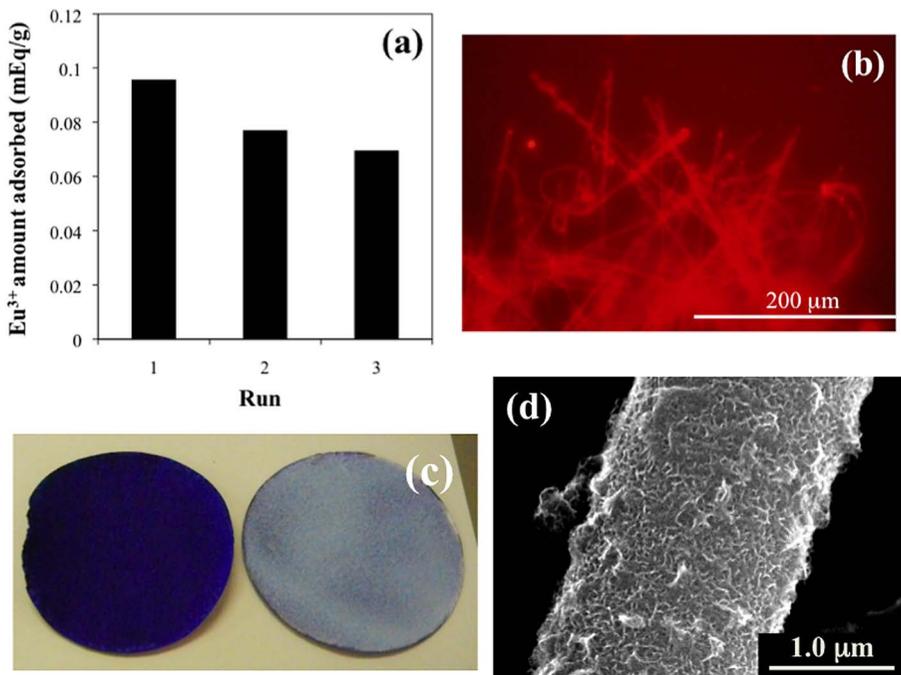


図8. 均一にヘクトライトで被覆されたシリカ繊維に対する (a)  $\text{Eu}^{3+}$ の吸着量 ( $3\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+}$ の繰り返し反応), (b)  $\text{Eu}^{3+}$ 吸着物の蛍光顕微鏡像 (励起波長: 400–410 nm), (c)  $\text{MB}^+$ 水溶液浸漬後の繊維状シリカフィルター (左がヘクトライト被覆物, 右が水熱反応なし), (d)  $\text{LiCl}$ 水溶液で3週間浸漬し乾燥させたヘクトライト被覆物. Ref. 49, 王立化学会より許可を得て転載.

### 3.2.4. 光学分割カラム充填剤への応用<sup>48)</sup>

シリカ表面のヘクトライト相 (殻) の厚みは薄いため, ヘクトライト相を出入りする分子の物質移動抵抗は小さいと予想できる。筆者らは, 溶離液の使用量を極力抑えることのできる光学分割用HPLCカラム充填剤の応用を検討した。キラルな金属錯体が層状ケイ酸塩に吸着する現象については, 山岸皓彦東大名誉教授, 愛媛大学佐藤久子教授らによって次のように説明されている。 $D_3$ 対称性を有するトリスキレート型錯体である  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  ( $\text{phen} = 1,10\text{-フェナントロリン}$ ) や  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $\text{bpy} = 2,2'\text{-ビピリジル}$ ) では, 隣り合った錯体間で立体選択的な相互作用が働き, その結果エナンチオマーとラセミ混合物では飽和吸着量に大きな差が生じる<sup>53)</sup>。エナンチオマーの場合には図9の右側のように立体的な反発によって吸着分子は隙間のある配列をとる<sup>54)</sup>。分子間にできたミクロな隙間はキラルであり, そこに別の分子が吸着したり化学変化を起こす時には大きな不斉識別効果が表れる。この原理に基づくと,

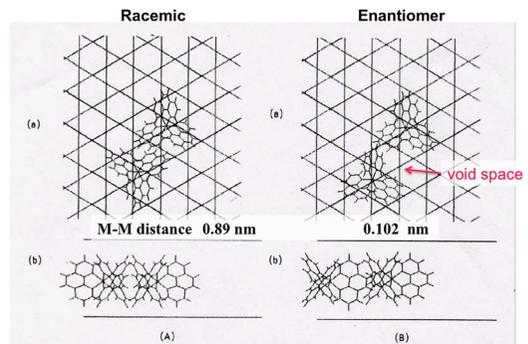


図9. モンテカルロ法により求められたシリケート層間における  $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ の空間配置. 左側: ラセミ混合物の場合, 右側: エナンチオマーの場合 (錯体間に隙間がある). Ref. 54, 王立化学会より許可を得て転載.

金属錯体を吸着させた層状ケイ酸塩の球状粒子は, 光学分割用HPLCカラム充填剤に応用でき, 種々のラセミ混合物に対して高い分離能や保持容量を示すことが報告されている<sup>55,56)</sup>。溶離に要する時間を抑

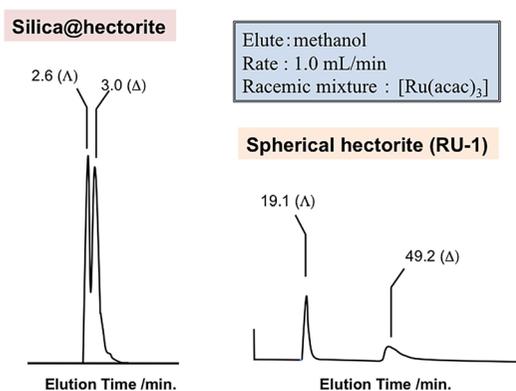


図10.  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  ラセミ混合物の光学分割クロマトグラム.  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  修飾ヘクトライトが光学活性であり, 左がシリカ被覆型, 右が市販の球状ヘクトライトを用いた場合である. RU-1: 球状ヘクトライトを  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  で修飾した市販カラムの商品名. Ref. 48, Oxford Academic より許可を得て転載.

え (分子拡散距離および吸着平衡に要する時間を短く), 少量の有機溶媒で溶離を完了させるため, 層状ケイ酸塩がシリカ粒子表面に接着した複合体に置き換えて試してみた。HPLCカラム充填剤用の比較的安価なシリカゲル (粒子径約  $5\mu\text{m}$ ) を出発物質として調製し, シリカ表面で生成した層状ケイ酸塩層間に  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  を取り込むと, 例えば図10のように  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  (acac = アセチルアセトナート) のラセミ混合物が  $\Delta$  体と  $\Lambda$  体に光学分割され, 球状に固めたカラムと比べて分割に要する時間が短くなった。流速を変えてもピークの形状 (半値幅) はほとんど変化がなかった。ラセミ混合物としては,  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  だけでなく, 表3のように各種有機金属錯体や有機分子に対しても, 同様の結果が得られている。圧力損失もほとんどなく, 接着したナノシートの剥離はほとんどないと考えられる。

表3. 種々のラセミ混合物に対する光学分割試験の結果. カラム充填剤はいずれも  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  修飾ヘクトライトで被覆したシリカゲル。

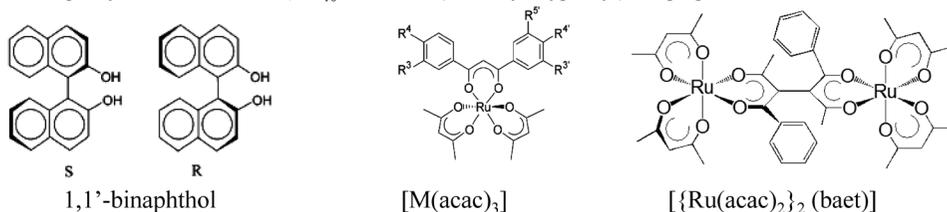
| Racemic mixture  | Absolute configuration | $V_1/\text{mL}$ | $V_2/\text{mL}$ | Separation Factor ( $V_2/V_1$ ) |
|--|------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|
| $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$                           | $\Lambda/\Delta$       | 2.60            | 3.00            | 1.15                            |
| RU-1 *1  | $\Lambda/\Delta$       | 19.1            | 49.2            | 2.58                            |
| $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{C}_{10}\text{-dbm})]$ | $\Lambda/\Delta$       | 1.55            | 1.70            | 1.10                            |
| $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\text{baet})]$        | $\Lambda/\Delta$       | 1.00            | 1.40            | 1.40                            |
| $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$                           | $\Lambda/\Delta$       | 1.05            | 1.20            | 1.20                            |
| $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$                           | $\Lambda/\Delta$       | 1.05            | 1.30            | 1.25                            |
| $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{phacac})]$            | $\Lambda/\Delta$       | 1.00            | 1.40            | 1.40                            |
| 1,1'-binaphthol  | $R/S$                  | 2.10            | 2.30            | 1.10                            |

Column:  $\Lambda$ - $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  hectorite-coated silica (Elute: methanol 1mL/min)

\*1 RU-1 Ceramosphoere

acac:acetylacetonate, baet:1,2-diacetyl-1,2-dibenzoylathanate

phacac: 1-phenyl-1,3-butanedionate,  $\text{C}_{10}\text{-dbm}$ : 1,3-(4-n-decyloxyphenyl)-1,3-propanedionate



#### 4. まとめと展望

犠牲鋳型法で固体表面から無機結晶が成長する例について、シリカ表面上におけるLiO-MgO-SiO<sub>2</sub>系層状ケイ酸塩（ヘクトライト）の不均一核生成反応を中心に紹介した。この反応は、出発シリカの形状に関係なく進行する。加えて出発原料の化学組成によって、ヘクトライトの生成量、層電荷密度、および結晶性に影響を与える。特にヘクトライトの層電荷密度は、層間陽イオンの平均空間充填密度と直接的に関係し、これが吸着選択性などの機能にも影響を与える。同様の方法でSiO<sub>4</sub>四面体のAl<sup>3+</sup>への同形置換型（サポナイト様<sup>57)</sup> やチタノシリケート<sup>58)</sup> もシリカ表面上で結晶育成できることも報告されている。支持体の形状・サイズを適切に選択しつつ、出発組成を考慮することによって、とくに流通系で高い吸着・分離機能を発揮できる結晶デザインが提案されることを期待したい。

#### 文献

- 1) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *E. J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
- 2) 最近の総説として, Y. Takeoka, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 6059 (2013).
- 3) M. Grün, I. Lauer, K. K. Unger, *Adv. Mater.*, **9**, 254 (1997).
- 4) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
- 5) G. Prieto, H. Tüysüz, N. Duyckaerts, J. Knossalla, G.-H. Wang, F. Schüth, *Chem. Rev.*, **116**, 14096 (2016).
- 6) 岡田友彦. 油中水滴分散型エマルションを利用した中空粒子合成, 「中空微粒子の合成と応用(藤正督監修)」, シーエムシー出版, pp.86-97 (2016); T. Okada, K. Miyamoto, T. Sakai, S. Mishima, *ACS Catal.*, **4**, 73 (2014); T. Okada, Y. Takeda, N. Watanabe, T. Haeiwa, T. Sakai, S. Mishima, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5751 (2014).
- 7) T. Okada, Y. Ide, M. Ogawa, *Chem.-Asian J.*, **7**, 1980 (2012).
- 8) Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, M. Ogawa, *J. Nanoscience Nanotechnol.*, **14**, 2135 (2014).
- 9) T. Okada, M. Ogawa, Chapter 6. Inorganic-organic interactions. in *Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials*, Ed. by T. Nakato, J. Kawamata, S. Takagi, Springer, pp. 163-186 (2017).
- 10) M. Ogawa and K. Kuroda, *Chem. Rev.*, **95**, 399 (1995).
- 11) 「CSJカレントレビュー25二次元物質の科学」(日本化学会編), 化学同人(2017).
- 12) 白水晴雄, 「粘土鉱物学(新装版)-粘土科学の基礎」, 朝倉書店(2010)
- 13) 「粘土ハンドブック第3版」(日本粘土学会編), 技報堂(2011).
- 14) 「機能性粘土素材の最新動向」(小川誠監修), シーエムシー出版(東京)(2010).
- 15) T. Okada, M. Ogawa, Chapter 9. Adsorbents derived from layered solids. in *Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials*, Ed. by T. Nakato, J. Kawamata, S. Takagi, Springer, pp. 263-301 (2017).
- 16) 最近の総説として, T. Okada, Y. Seki, M. Ogawa, *J. Nanosci. Nanotech.*, **14**, 2135 (2014).
- 17) Y. Seki, Y. Ide, T. Okada, M. Ogawa, *Appl. Clay Sci.*, **109-110**, 64 (2015).
- 18) T. Okada, J. Oguchi, K. Yamamoto, T. Shiono, M. Fujita, T. Iiyama, *Langmuir*, **31**, 180 (2015).
- 19) T. Okada, T. Yoshida, T. Iiyama, in press.
- 20) K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 863 (2007).
- 21) K. Okada, H. Shinkawa, T. Takei, S. Hayashi, A. Yasumori, *J. Porous Mater.*, **5**, 163 (1998).
- 22) K. Okada, Y. Kaemshima, C. D. Madhusoodana, R. N. Das, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **5**, 479 (2004).
- 23) K. Okada, K. Kuboyama, T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, M. Yoshimura, *Microporous Mesoporous Mater.*, **37**, 99 (2000).
- 24) L. Tosheva, V. Valtchev, *Microporous Mesoporous Mater.*, **81**, 11 (2005).
- 25) H. Katsuki, S. Furuta, S. Komarneni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1093 (2000).
- 26) *Layered Double Hydroxides*, Ed. by X. Duan, D. G. Evans, Springer-Verlag, Heidelberg (2006).
- 27) 日比野俊行, 粘土科学, **42**, 139 (2003).
- 28) 成田榮一・會澤純雄, 層状複水酸化物(ハイドロタルサイト様化合物), 「機能性粘土素材の最新動向(小川誠監修)」シーエムシー出版, pp.43-58 (2010).
- 29) Z. P. Xu, G. Q. Lu, *Chem. Mater.*, **17**, 1055 (2005).
- 30) K. Kuramoto and M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 675 (2011).
- 31) M. Ogawa, H. Kaiho, *Langmuir*, **18**, 4240 (2002).
- 32) J. Liang, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takeda, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **22**, 371 (2010).
- 33) H. Chen, F. Zhang, S. Fu, X. Duan, *Adv. Mater.*, **18**, 3089 (2006).
- 34) F. Zhang, L. Zhan, H. Chen, S. Xu, D. G. Evans, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2466 (2008).
- 35) T. Zhang, Y. Zhou, X. Bu, J. Xue, J. Hu, Y. Wang, M. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.*, **188**, 37 (2014).
- 36) T. Zhang, Y. Zhou, M. He, Y. Zhu, X. Bu, Y. Wang, *Chem. Eng. J.*, **219**, 278 (2013).
- 37) 山田裕久・田村堅志, 合成法(粘土鉱物の合成と安定関係)「粘土ハンドブック第3版」pp.192-196, 技報堂(2009).
- 38) J. T. Kloprogge, S. Komarneni, J. E. Amonette, *Clays Clay Miner.*, **47**, 529 (1999).
- 39) K. A. Carrado, *Appl. Clay Sci.*, **17**, 1 (2000).
- 40) B. S. Newmann, K. G. Sansom, *Clay Miner.*, **8**, 389 (1970).
- 41) K. A. Carrado, P. Thiyagarajan, K. Song, *Clay Miner.*, **32**, 29 (1997).
- 42) M. Jaber, J. Miché-Brendlé, *Microporous Mesoporous Mater.*, **107**, 121 (2008).
- 43) M. Ogawa, T. Matsutomo, T. Okada, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 1309 (2008).

- 44) T. Okada, T. Matsutomo, M. Ogawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 539 (2010).
- 45) M. Stöter, D. A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, *Langmuir*, **29**, 1280 (2013).
- 46) T. Okada, S. Yoshido, H. Miura, T. Yamakami, T. Sakai and S. Mishima, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 21864 (2012) : 特許 6029052, スメクタイト被覆シリカ粒子及びその製造方法.
- 47) T. Okada, A. Suzuki, S. Yoshido and H. M. Minamisawa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **215**, 168 (2015).
- 48) T. Okada, A. Kumasaki, K. Shimizu, A. Yamagishi, H. Sato, *J. Chromatogr. Sci.*, **54**, 1238 (2016) : 特開 2016-057067, カラム充填剤及び高速液体クロマトグラフィー装置.
- 49) T. Okada, K. Shimizu, T. Yamakami, *RSC Adv.*, **6**, 26130 (2016).
- 50) T. Okada, H. Kobari, T. Haeiwa, *Appl. Clay Sci.*, **132-133**, 320 (2016).
- 51) T. Okada, A. Suzuki, *Clay Sci.*, **19**, 45 (2015).
- 52) T. Okada, S. Ozono, M. Okamoto, Y. Takeda, H. M. Minamisawa, T. Haeiwa, T. Sakai, S. Mishima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 8759 (2014).
- 53) A. Yamagishi and M. Soma, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4640 (1981).
- 54) H. Sato, A. Yamagishi, S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10933 (1992).
- 55) A. Yamagishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 732 (1985).
- 56) A. Yamagishi and H. Sato, *Clays Clay Miner.*, **60**, 411 (2012).
- 57) T. Okada, M. Sueyoshi, H. M. Minamisawa, *Langmuir*, **31**, 13842 (2015).
- 58) J. Pérez-Carvajal, P. Aranda, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, J. Coronas, E. Ruiz-Hitzky, *Langmuir*, **29**, 7449 (2013).

---

## Crystal Growth of Layered Silicates on the Surface of Silica Gels

Tomohiko Okada\*

\*Faculty of Engineering, Shinshu University

Cation-exchangeable layered silicates including smectite group of layered clay minerals have been investigated in various applications such as molecular recognizable adsorbents. Here, we overview the surface coverage of an amorphous silica with smectite-like layered silicates through the direct crystallization technique. The silica substrates (e.g., monodisperse spherical particles, fibers, hollow microspheres) undergo the heterogeneous nucleation of a hectorite-like silicate after the hydrothermal reactions with lithium fluoride and magnesium dichlorides in the presence of urea. An aluminosilicate microcrystal has also grown on the surfaces by adding aluminum ions to the initial solution. Because of partial dissolution of the silica substrates initiated by the hydrolysis of urea, the shape of the silica substrate has been maintained after the hydrothermal reactions. Cation exchange properties are displayed for the interlayer cations in the formed hectorite crystals to be replaced with metal (a rare-earth ion) and organic (quaternary alkylammonium and methylene blue) cations, as is usually observed for the smectites. We focus in this article on the reaction mechanism (affected by the chemical compositions of the starting mixtures) and applications of the resulting hybrids (e.g., HPLC column packing materials for chiral discrimination, filtering, and magnetic recovery). Such a hierarchical design including the crystal engineering on the surface of defined morphology will be useful for separation of a target molecule especially in a flow system.

Key words: layered silicates, heterogeneous nucleation, hydrothermal reactions, crystal growth, hierarchical design

## 《 解 説 》

## 銀含有ゼオライト蛍光体

杉山公寿\*・花谷俊和・山口 薫・藤木伸爾

蛍光体とは光などのエネルギーを吸収し、発光する材料のことであり、一般的にはレアアースが使用されている。今回、レアアースではない銀をゼオライトに陽イオン交換法を用いて担持させることにより、この材料が蛍光体としての特性を有することを見出した。本材料はレアアースを含む蛍光体に比べ、安価で安全な材料である。現在、紫光LED励起型の高演色性白色照明向け蛍光体としての開発を進めている。さらに化粧品や偽造防止材としての応用も検討している。本稿ではこれまでに得られた銀含有ゼオライト蛍光体の研究成果および今後の展開について解説する。

キーワード：蛍光体、銀、ゼオライト、LED照明、化粧品、偽造防止

## 1. はじめに

蛍光体とは、光の色すなわち波長を変換する材料であり、一般に吸収した光の波長よりもやや長い波長の光を放出する。身近なところでは旧来の蛍光灯、液晶のバックライト、ディスプレイ、車載ランプ、インクや塗料、また特殊な用途としてシンチレータなどに無機蛍光体が応用されている。近年青色LEDの開発に伴い、旧来の蛍光灯の代替としてLED照明が急速に増加しているが、白色のLED照明であっても三原色のLEDを搭載したタイプのもは非常に少なく、青色LEDをベースに無機蛍光体を塗布してあるものが大半である。それら無機蛍光体は、用途や求められる発光色および特性によって様々な種類がありながら、現在市場に出回っているもののほぼ全てにレアアースが使用されている。また無機蛍光体の製造は現状そのほとんどが固相法に依っているが、1,000℃を優に超える高温での焼成を経るために量産性が比較的低く<sup>1)</sup>、硬度の高い結晶の粉碎工程を経ることやレアアースを原料として使用していることと併せて、高性能の無機蛍光体は非常に単価の高い材料となっている<sup>2)</sup>。

レアアースとは、スカンジウム、イットリウムおよびランタノイド元素からなる計17元素の総称である。それぞれの性質は似通っており、精製の難しさゆえ特に分離済みの単体元素は高価であるが、特異な電子配置やイオン半径をもつために付加価値の高い様々な部材に応用されている。世界のレアアース産出量は酸化物換算で年間12万トン以上になるが、実にその80%以上が中国により産出されている<sup>3,4)</sup>。2010年、尖閣諸島沖にて発生した中国漁船衝突事故を機に中国政府がレアアースの輸出量を絞り、世界的にレアアースの価格が高騰した。レアアースという資源の応用範囲の広さとともに、その資源が中国一国の寡占状態であることが知られることとなった契機である。現在では価格も比較的安定しているが、潜在的なリスクは解消されておらず、わが国でも継続的にレアアースの代替・低減技術の開発支援が行われてきている。

銀含有ゼオライトの蛍光発光現象は偶然により発見されたものであったが、レアアースを使用せず、かつ量産適性の高い条件で製造できるために比較的 low price での提供が可能であること、粒径コントロールが容易であること、その蛍光特性が市販品と比較して特徴的であること、人体への高い安全性をもつことなど、多くの点で優れていることがわかってきた。本研究は、この銀含有ゼオライト蛍光体の性能を向上させ、その特徴を活かした市場に投入することを目的としている。

受理日：2017年5月26日

\*レンゴー株式会社 中央研究所 新素材研究グループ

〒553-0007 大阪市福島区大開4-1-186

Tel. 06-6466-7448

E-mail: ko-sugiyama@rengo.co.jp

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 2. 類似技術との相違

ゼオライトの構造中には、数Åオーダーの微細な孔が高い規則性をもって並んでいる(図1)。その孔の径よりも小さい分子は構造内部へ侵入できるが、大きい分子は侵入することができないという特徴を活かし、分子ふるいとしてガスの濃縮や不純物除去、脱水などに多く使用されている。またその孔には水中で交換可能なカチオンが含有されており、このカチオンの交換機能ゆえ、ゼオライトの構造中に銀イオンを取り込ませることは非常に容易である。

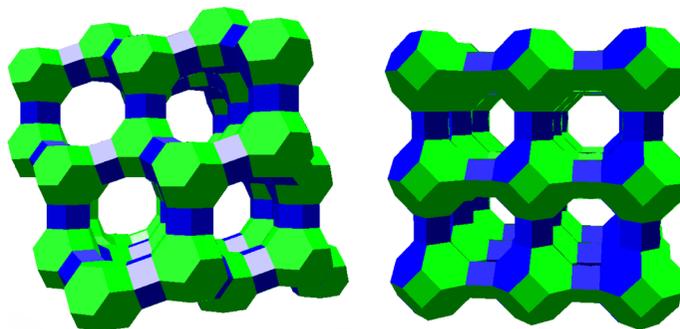
製造方法の一例を以下に示す。まず市販の硝酸銀を1.60 g秤量し、これを1000 mLのイオン交換水に室温下で溶解させる。これにX型ゼオライトを5.0 g投入し、60分攪拌する。濾過および洗浄を行い、50℃に設定した乾燥機で16時間乾燥させることにより、302 nmのUV-B照射で黄色に発光する銀含有ゼオライト蛍光体を得ることができる。

銀イオンを水中でのイオン交換によりゼオライトの構造中に導入して蛍光体とする技術については、これまでもベルギーのK. U. Leuven(カトリック・ルーベン大学)や日本の弘前大学などから報告されていたが、そのいずれもが比較的高温、400~500℃程度での焼成を必要とし、かつ大気雰囲気下に放置すると500時間程度で蛍光特性が失われるものであった。蛍光特性が発現するメカニズムは焼成時に銀イオンが還元されることによるオリゴ金属銀クラスターの生成であるとされ、大気中では水蒸気や酸素の影響によりそのクラスターが徐々に崩壊して蛍光特性が失われるとされていた<sup>5~7)</sup>。ゼオライトを母材として蛍光体を作製する技術に関しては吉澤石

灰工業などから報告されていたが、蛍光特性の中心を担うものとしてレアアースであるユウロビウムをイオン交換により導入することが重要であると述べられていた。こちらの技術についても、吸湿による特性劣化を防ぐために700~1,100℃程度での焼成が必要であるとされていた<sup>8)</sup>。

本研究における蛍光体は、レアアースを使用せず、焼成が不要であり、大気中に放置していても蛍光特性を失わない世界初の銀含有ゼオライト蛍光体であって、前述の金属銀クラスターを作製する技術とは明らかに異なっている。金属銀クラスターに依らない蛍光発光の原理はまだ完全には解明されていないが、粉末X線回折法によるリートベルト解析からは、銀やその他のイオンを含有するゼオライトに結晶構造の歪みが生まれていると推察できる結果が得られており、また蛍光寿命測定や、励起波長と発光波長の三次元マッピングから、銀やその他のイオンの配位子場またはゼオライト骨格、あるいはその両方が影響を受けて新たな電子軌道が生じ、蛍光発光特性の獲得に至っているものと推察している。

銀含有ゼオライト蛍光体は、母材となるゼオライトの構造やSi/Al比、さらに銀以外の成分の追加により、様々な発光色を示す(図2)。母材としてはごく一般的なフォージャサイト型ゼオライトやA型ゼオライトが使用でき、中でも可視光により励起され、赤色の蛍光を発するA型ゼオライトの蛍光体を見出したことにより、本研究は大きく飛躍することとなった。特にA型ゼオライトが赤色に発光する蛍光体となるためには、第二成分として亜鉛の配合が必須であり、この発光メカニズムの解明はまさに現



フォージャサイト型ゼオライト

A型ゼオライト

図1 フォージャサイト型ゼオライトおよびA型ゼオライトの構造モデル

在も重要なテーマとして取り組み中である。

3. 白色LED照明への応用

可視光により励起され、赤色の蛍光を発する蛍光体は、希少であるといわれている。その需要が特に高まっているのが、白色のLED照明用途である。白色LED照明の多くは、青色の光を発するLEDとYAGと呼ばれる青色の光を吸収して黄色に発光する蛍光体を組み合わせた疑似白色LED照明である<sup>2)</sup>。このYAG蛍光体は非常に高い波長変換効率を誇る黄色蛍光体であるが、青色LEDと黄色蛍光体の組み合わせだけでは太陽光と比較した際に赤の色成分が

不足し、太陽光で鮮やかに見えていた赤色の物体の色がくすんで見えてしまう。太陽光と比較した際の色再現性は演色性という言葉で表されるが、白色LED照明の演色性を向上させるためには黄色蛍光体だけでなく赤色の蛍光体も同時に使用すればよく(図3)、高性能の赤色蛍光体の需要が高まることとなった。また更なる演色性の向上を目指し、励起光源となるLEDの発光波長を近紫外～紫程度まで短くし、代わりに青色や青緑色の蛍光体を加えるという改良も一部では進められている。この場合には蛍光体が青色でなく紫色の光で効率よく励起されることが有利になる。その理由の中には蛍光体由来の青色の光が別の蛍光体によって再吸収されてしまうなどの問題が含まれている。銀含有A型ゼオライト蛍光体は430 nm程度までの紫色の光で最も効率よく赤色の光を発するため、その点で優位にある(図4)。

銀含有A型ゼオライト蛍光体を白色LED照明に適用するにあたり、最も大きな障壁となったのは熱の問題である。LEDは高効率、長寿命、省電力などを謳っており、実際にその効率も旧来の蛍光灯を凌ぐところまで向上しているが、発熱の問題は常に付きまとっている。正確に測定することは難しいが、LEDチップの直上に塗布される蛍光体は、使用中に最高で150℃程度、より高輝度のLED照明となれば200℃以上ともいわれる温度に晒されることとなる。それゆえに白色LED照明向けの蛍光体の評価指標の中には「熱特性(または温度特性)」と呼ばれる

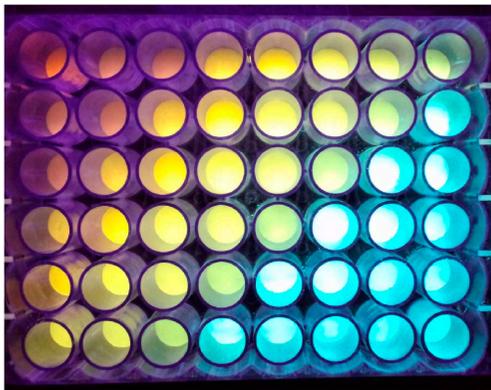


図2 銀含有ゼオライト蛍光体の発光の様子  
UV-B照射により左上が茜色、中央が黄色～黄緑色、右下が水色に発光する

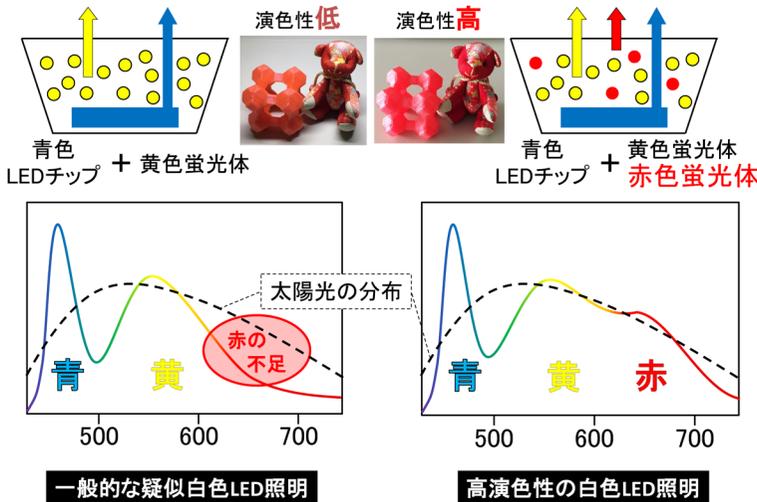


図3 白色LED照明の演色性向上のための手段

項目があり、室温から加温しながらその場での波長変換効率の低下を調べるという試験の結果が特に厳しく評価される。銀含有A型ゼオライト蛍光体は、開発当初は熱特性においては充分ではなかったが、偶然にもイオン交換時に別の金属イオンを追加する

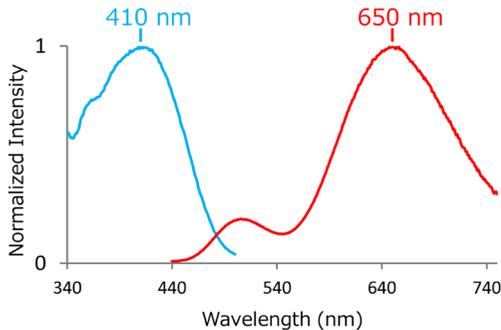


図4 銀含有A型ゼオライト蛍光体の励起-発光スペクトル

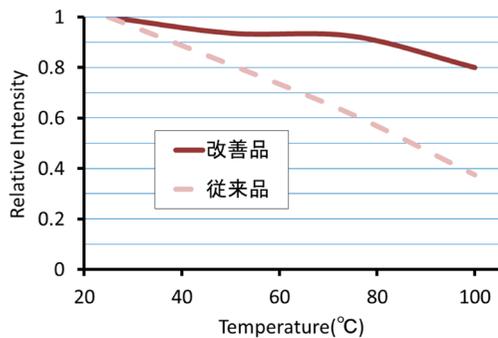


図5 銀含有A型ゼオライト蛍光体の温度特性

ことによって、最終的に得られる蛍光体が比較的高温の下でも室温時の蛍光強度を保つということを見出すことができた(図5)。このことを機に熱特性の改善に集中的に取り組むこととなり、現在では温度の上がりにくいデバイス向けであれば使用に耐えうるレベルの熱特性にまで改善されている。

大きな課題である熱の問題を解決するアプローチとして、蛍光体自身の改良の目処が立っていなかった時期に照明デバイス側での対応策も検討していた。前述の通りLEDチップ直上の蛍光体は熱に晒されることとなるが、LEDチップから離れた位置に蛍光体を配置した場合には熱の影響は小さくなる。この蛍光体をLEDチップから離すという照明形式はリモートフォスファーと呼ばれるが、LEDチップ直上であれば少量で済んだ蛍光体が、LEDチップから離れるほど多量に必要となってくる。ゆえに価格の高い蛍光体は使用しづらく、その面では量産性の高さ由来するコストの安さを狙う銀含有ゼオライト蛍光体は優位にある。このことを受けて、前述の熱特性の向上と並行してリモートフォスファー形式での使用検討も進めている。具体的には、透明度の高いシリコンゴムと蛍光体を混練して成形し、励起光源となりうる既存のLEDパッケージに被せるという手法である。この手法自体は既に自動車のインテリア照明などに応用されており、銀含有ゼオライト蛍光体に比較的合った使用方法であるといえる(図6)。

#### 4. 変色の抑制

銀の光に関わる工業利用として、写真フィルムが

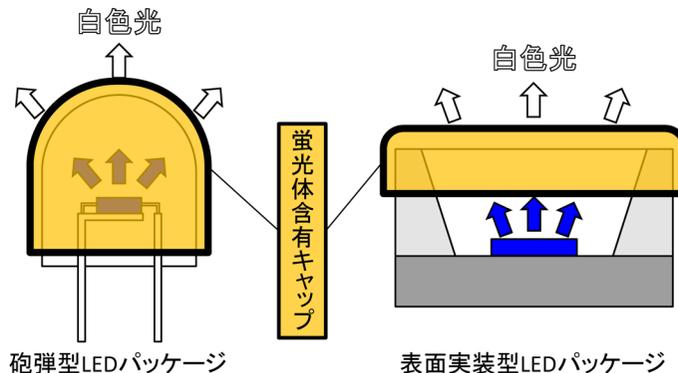


図6 銀含有ゼオライト蛍光体に適したLED照明への展開方法

ある。近年ではほとんど見られなくなったが、銀塩写真と呼ばれる旧来の写真は、ハロゲン化銀を感光させて微小な金属銀粒子を析出させ、現像のための核とする。この原理から分かるように銀は光に対して敏感であり、銀イオンは光、特に紫外線の照射により還元され凝集しやすく金属銀の微粒子をつくりやすい。ゼオライトの構造中に保持されている銀イオンは基本的に移動しないが、結晶表面に存在する極微量の銀イオンがしばしば還元されて金属銀となる。この現象は変色として人の目に捉えられ、励起光や蛍光を吸収するために性能の劣化を伴う。また蛍光体をいかなる用途で使用する際にも、固定化のためには必ずと言ってよいほど樹脂と混練して硬化させるというプロセスが必要となり、樹脂との複合化においても変色抑制は避けて通れない課題であった。

樹脂との混練に関わる変色にも、成形加工時に発生するものと、加工後に紫外線や水蒸気あるいは酸素に晒されることで経時的に発生するものの二通りがある。両方を同時にケアしながらの対策として、銀含有ゼオライトが古くから抗菌剤として利用されてきたという点に着目し、抗菌剤の変色抑制手法を応用することで解決に向かおうとしている。例えば銀含有A型ゼオライトを可視光の励起で使用する場合には紫外線吸収剤が使用可能であり、ゼオライト粒子の周りに低～中程度の分子量の樹脂コーティング層を形成するという手法も有用である。現在も検討は継続しているが、開発当初とは比較にならないほど変色は抑制され、応用先次第では既に適用可能なレベルへ到達している。

## 5. その他の用途

ゼオライトは、多くの結晶水および付着水を保持することが知られている。銀含有ゼオライト蛍光体の構造中にも水分子が含有されており、熱特性のより一層の向上に対してはその水分子のコントロールが鍵となるが、その一方で弊社は熱および水分子の吸脱着を活かした用途の展開も考えている。その背景には、保持された水分子の吸脱着により銀含有ゼオライト蛍光体の蛍光発光波長が大きく変化するという興味深い性質の存在がある（図7）。ある一定以上の吸湿度になると発光色が変化するインジケータや、温度の上昇により発光強度がリニアに変化する



室温状態  
(茜色に発光)      105°C以上  
(レモン色に発光)

図7 銀含有A型ゼオライト蛍光体の水吸着による発光色の変化

温度センサーのような使用方法は独自性を活かせるものである。

銀含有ゼオライトは古くから抗菌剤として利用されてきたと述べたが、そこから派生する大きな長所として、人体への安全性の高さが挙げられる。肌に触れる用途に使用可能であるため、化粧品や整髪料、ボディペイントなどへの応用が考えられる。化粧品へ蛍光体を配合する試みは既になされており、太陽光由来の紫外線を吸収しつつ赤～赤外の光を放出することで血流改善や顔色を良く見せる効果を狙うというコンセプトのものが市場に出ている。人体に触れる用途での使用実績を含む安全性という面では銀含有ゼオライト蛍光体は優れた材料であり、このような分野の商品への応用も期待できる。

フォージャサイト型ゼオライトを母材とする銀含有ゼオライト蛍光体は280～315 nmのUV-Bでのみ蛍光発光を示す材料であり、ブラックライトなどの一般的な波長350～370 nm程度の紫外線ではほとんど蛍光発光しない。通常は例えば蛍光灯用であったり電子線励起用であったりというような蛍光体であっても、必ずと言っていいほどブラックライトなどの長波長の紫外線でも蛍光発光が視認できる。ゆえに315～380 nmのUV-Aで視認できるほどの蛍光発光しない蛍光体という特徴は貴重であり、偽造防止用途などに応用できる。このことから、セキュリティを更に高める工夫として、弊社で従来から製造

していたゼオライトとパルプの複合繊維の利用を考えた<sup>9)</sup>。これまでも蛍光繊維として、レーヨンやナイロンなどの合成繊維に蛍光体を練り込んだものは使用されていたが、パルプ繊維の様な天然由来の形状のランダムさは合成繊維には得難いものであり、そのパターンニング自体がセキュリティの一段階となる(図8)。パルプ繊維はセルロースを主成分とするため、200℃を超えると分解し始め、400℃程度で完全に分解してしまう。そのため、一般的に1000℃以上の焼成を必要とする蛍光体の製法ではパルプ繊維との複合化は達成されず、天然由来の形状を活かすことはできない。このゼオライトとパルプの複合繊維の製造技術を有しているのは当社一社のみであり、偽造のハードルをより高くしている。

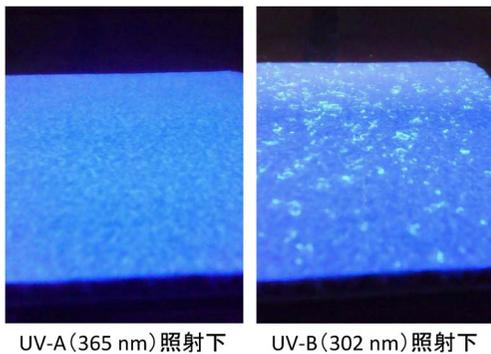


図8 銀含有ゼオライト蛍光体を配合したパルプ繊維の発光の様子

フォージャサイト型の銀含有ゼオライト蛍光体は、既存の市販無機蛍光体と比較しても遜色ない波長変換効率を誇る。そして母材となるゼオライトの組成において、Si/Al比を適切に変えることで高い耐熱性を獲得できる。組成を適正化した銀含有フォージャサイト型ゼオライト蛍光体は、600℃で数時間の焼成であってもその後で蛍光特性に変化がなく、低融点のガラス原料と混合することでガラス焼結を行うことができる(図9)。ガラス焼結の最大のメリットは有機物を使用せずに蛍光体を固定化できることにあり、短波長の紫外線に対しても高い耐久性を発揮することが期待できる。このことから、適用先としては殺菌用の光源などのインジケータが考えられ、人体への安全性の高さを考慮すると皮膚にマーキングするような使用方法も適している。

有機物を使用しない蛍光体の固定化という面では、更に新規な技術を開発している。ゼオライトの用途として、分子ふるい効果を利用するものが多くあると前に述べたが、この分子ふるい効果を利用するにはゼオライト粒子間がガスの通り道とならないため、膜状に結晶成長させたゼオライト膜が使用される。そして通常ゼオライト膜を成長させる基材となるのは、ゼオライトの細孔よりも大きい空隙をもつ多孔体である。弊社は、このゼオライト膜を形成させる技術を応用し、ガラスなどの透明基板上に厚み数μmのゼオライト層を設けることに成功している。このゼオライト層を蛍光体化する

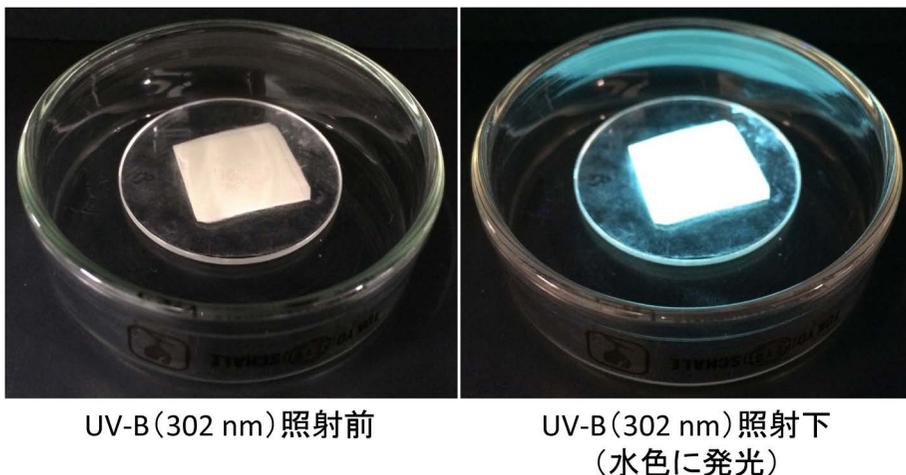


図9 銀含有Y型ゼオライト蛍光体をガラス焼結させたサンプルの発光の様子

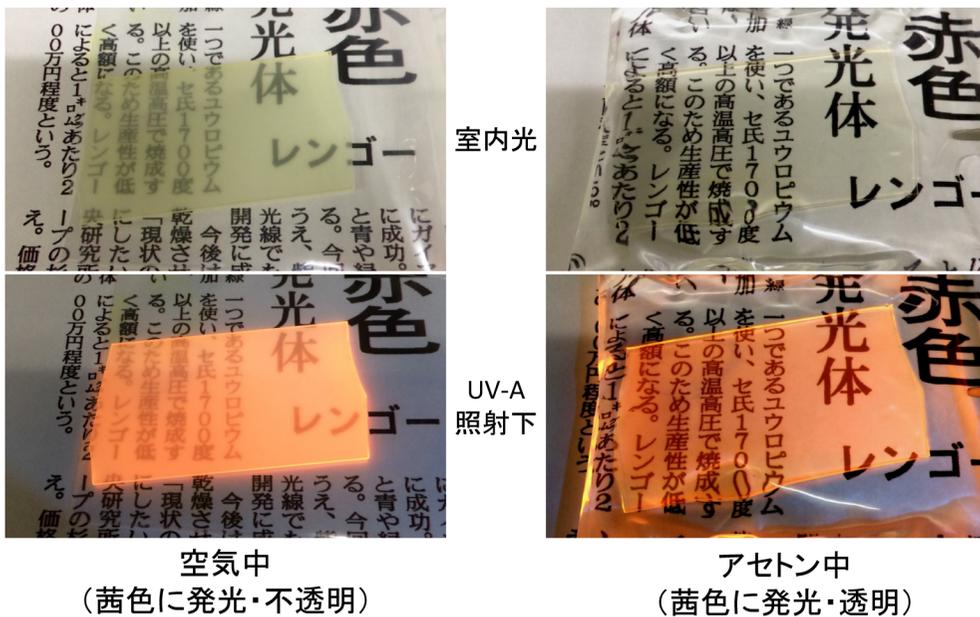


図10 銀含有A型ゼオライト蛍光体を析出させたガラスプレートの発光の様子

と、平板状の蛍光プレートを得ることができる。固定化のために樹脂等を使用していないため、耐久性や耐熱性の面で大きなアドバンテージをもつ素材といえる。これにゼオライトの屈折率に近い素材で表面をコーティングして平滑化すれば、透明な蛍光プレートを得ることも可能である (図10)。

更に一部の銀含有ゼオライト蛍光体はX線の照射後に、発光波長が大きく変わるものも見つかり、医療用途などへの応用も検討している。

## 6. おわりに

ごく一般的な工業材料であるゼオライトに銀イオンを担持させることにより、蛍光特性が発現することを見出した。また別種のゼオライトについて同様の検討を行い、安定的に可視光を吸収して赤色の蛍光を発する希少な材料を得ることができた。それらの応用に関しても、白色LED照明、化粧品、偽造防止技術、高耐久デバイスなど、各方面に応じてそれぞれ検討を交えながら、実用に向けて大きく前進を遂げることができた。銀含有ゼオライト蛍光体は今後、既存の市場を一部置き換えるだけでなく、より

幅広く独自の市場を開拓することが期待される。

## 引用文献

- 1) 垣花真人, 小林 亮, 加藤英樹, 佐藤泰史, 富田恒之, 「無機材料合成・探索法」(2014)。
- 2) 富士キメラ総研, 「2014 LED関連市場総調査 (下巻)」 pp. 144-147 (2014)。
- 3) U. S. Geological Survey, "Rare Earths," Mineral Commodity Summaries 2017, pp. 134-135 (2017)。
- 4) 機能材料マーケットデータ, 「レアアース工業の市場動向」, 月刊機能材料, 37, 57-69 (2017)。
- 5) E. C.-Gonzalez, M. B. J. Roelfaers, B. Dieu, G. D. Cremer, S. Leyre, P. Hanselaer, W. Fyen, B. Sels, and J. Hofkens, "Determination and Optimization of the Luminescence External Quantum Efficiency of Silver Clusters Zeolite Composites," *J. Phys. Chem. C*, 117, 6998-7004 (2013)。
- 6) Y. Suzuki, N. Matsumoto, T. Ainai, T. Miyanaga, and H. Hoshino, "In Situ Infrared and EXAFS Studies of an Ag Cluster in Zeolite X," *polyhedron*, 24, 685-691 (2005)。
- 7) 星野英興, 三戸祐介, 柳沼慶祐, 鈴木裕史, 小豆畑 敬, 宮永崇史, 「大気中で密封された着色銀型ゼオライト12Ag-Aの発光」, 弘前大学教育学部紀要, 99, 55-62 (2008)。
- 8) 特開2005-48107「蛍光体およびその製造方法」。
- 9) 杉山公寿, 「光る! 高機能繊維『ハイパー銀セルガイア®』」, 機能紙研究会誌, (51) 17-21 (2012)。

## Phosphor of Silver-Containing Zeolite

Koju Sugiyama, Toshikazu Hanatani, Kaoru Yamaguchi, Shinji Fujiki

Rengo Co., Ltd. Central laboratory New material Development Group

4-1-186, Ohiraki, Fukushima-Ku, Osaka-City, 553-0007 Japan

Tel. +81-6-6466-7448

E-mail: ko-sugiyama@rengo.co.jp

Phosphors are materials emitting light by absorbing energy such as light, and rare earth elements are generally used to them. The zeolites introduced silver which was not rare earth element by using the cation exchange method, and that the materials had the property of phosphors. These materials are cheaper than the phosphors including rare earth elements, and are safe. At present, we push forward the development as the phosphors for high color rendering white LED illuminations by the violet light excitation. Furthermore, we examine the application as cosmetic components and anti-counterfeit materials. In this paper, we describe the results of research for the zeolites containing silver as phosphors to date and future developments.

Key words: Phosphor, Silver, Zeolite, LED illumination, Cosmetics, Anti-counterfeit material

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 レポート 》

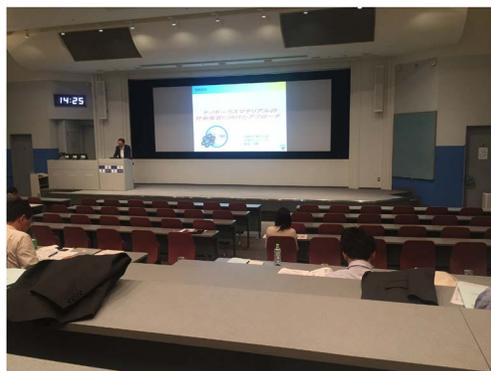
## 2017年度 ゼオライトフォーラム 参加報告

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 山崎清行

2017年6月9日にゼオライトフォーラムが新宿の工学院大学アーバンテックホールにおいて開催されました。今年は「ゼオライト類縁材料の広がり」と題して、豊田中央研究所の稲垣伸二様、太陽化学株式会社南部宏暢様、工学院大学の中尾真一様の3名に講演していただきました。

最初に「メソポーラス有機シリカを用いた高度な触媒反応場の構築」と題して、稲垣様が骨格内に有機基を導入したメソポーラスシリカ (PMO, Periodic Mesoporous Organosilica) について話されました。PMOは有機基の導入により幅広い用途に使われるようになり、発光体、光捕集アンテナ、太陽電池、センサー、錯体の固定化担体、ドラッグデリバリーに活用されています。今回は、ビビリジン基を導入したPMOが錯体触媒の固定化担体として利用できることと、色素を導入したPMOが光捕集アンテナ機能を有し、光触媒と組み合わせることで人工光合成に応用できることについて講演されました。とても興味深いお話で、PMOの機能と応用の幅広さを改めて認識する貴重な機会となりました。

次に「ナノポーラスマテリアルの社会実装に向けたアプローチ」と題して、南部様が話されました。太陽化学は、太陽化学製のメソポーラスシリカTMPS<sup>®</sup>の量産化に世界で初めて成功しました。今回は、TMPS<sup>®</sup>の機能を、触媒、ナノ空間利用、安定化、吸着、調湿、徐放の6つの観点から、その機能について講演されました。水分を吸着する性質を利用しエアコンの省エネに応用したこと、白金ナノ粒子をTMPS<sup>®</sup>に担持することで、COの選択酸化において白金の使用量を低減し、反応温度を下げる効果があること、アミンデンドリマーを担持することで常温においても分解せずに保持できることなど、興味深い話をたくさんしていただきました。講演を



フォーラムでの講演の様子

聴いて、今の研究が社会にどのように活かされていくのかに関して、とても参考になりました。

最後に「CVD法によるアモルファスシリカ水素分離膜の製膜と膜反応器」と題して、中尾様が話されました。水素分離膜の製法であるCVD法とゾルゲル法について性能の違いをわかりやすく説明していただきました。ゾルゲル法の問題点として挙げられる耐水蒸気性と再現性の低さをCVD法で克服できることをデータから明らかにしたこと、実際の反応に対してベンチスケールへの適応を試みたことがとても興味深く、聴いていて研究の楽しさを感じることができました。

今回のゼオライトフォーラムは、ゼオライト類縁材料についてお話を聴くことができる貴重な機会ということで参加いたしました。普段の研究生活では触れることのできない貴重なお話をたくさん聴いたため、とても有意義であったと感じています。今回のゼオライトフォーラムの運営に携わった関係者の皆様および講演者の皆様に感謝いたします。

## お知らせ

## 第25回ゼオライト夏の学校

2017年度のゼオライト夏の学校を、広島市で開催いたします。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手教員、企業の方を主たる対象として、研究の一線でご活躍されている講師の方々に、多孔体の合成、キャラクタリゼーションなどの基礎から応用事例などのトピックスまで、初学者にも分かり易く解説していただく予定です。ポスター発表も企画しますので、多くの皆様のご参加をお待ちしています。

開催要領の詳細は随時、学会ホームページでお知らせしますのでご参照ください。

主催：日本ゼオライト学会  
 協賛：日本化学会、触媒学会、石油学会、日本吸着学会  
 会期：2017年8月30日（水）～9月1日（金）  
 会場：JMS アステールプラザ  
 〒730-0812 広島市加古町4-17  
 (<http://h-culture.jp/>)  
 JR広島駅から広島バス24番路線  
 吉島営業所行または吉島病院行で加古町バス停下車（200 m）

## 講師（敬称略）：

山本勝俊（北九州市大）  
 「ゼオライト合成の基礎の基礎」  
 池田卓史（産総研）  
 「規則性ナノ空間材料の結晶構造解析」  
 松本明彦（豊橋技科大）  
 「気体吸着を用いた多孔体の細孔特性化」  
 片田直伸（鳥取大）  
 「固体酸性質」  
 有賀 耕（東ソー）  
 「工業材料としてのゼオライト」  
 松倉 実（ユニオン昭和）  
 「ゼオライトの環境・エネルギー・福島汚染水処理分野への応用—企業におけるゼオライトの

## 技術開発一]

※講義の順序は上記の並びと変わる可能性があります。  
 ポスター発表：20件程度 なお発表内容は部外秘とし、予稿集などの印刷物も作らないクローズドな催しとします。

参加募集人数：50名程度

参加費：本学会会員40,000円、学生25,000円、一般50,000円。当日会場でお支払いください。

申込方法：電子メールにて以下の情報を下記連絡先にご連絡下さい。

- ①氏名、②性別、③年齢あるいは学年、  
 ④所属（大学の方は研究室名まで）、  
 ⑤連絡先（住所、電話番号）、⑥メールアドレス、⑦ポスター発表の意向

申込締切：2017年7月10日（月）

世話人：佐野庸治（広島大学）、津野地 直（広島大学）、高光泰之（東ソー）

申込・問い合わせ先：佐野庸治（広島大学）

TEL: 082-424-7607

E-mail: [tsano@hiroshima-u.ac.jp](mailto:tsano@hiroshima-u.ac.jp)

## 第33回ゼオライト研究発表会

主催：一般社団法人日本ゼオライト学会  
 共催：岐阜大学  
 協賛：一般社団法人日本粘土学会公益社団法人石油学会、一般社団法人日本エネルギー学会、日本吸着学会、日本イオン交換学会、公益社団法人有機合成化学協会、公益社団法人日本化学会、一般社団法人触媒学会、公益社団法人化学工学会、日本地質学会、公益社団法人日本セラミックス協会、日本膜学会（予定、順不同）

日時：2017年11月30日（木）～12月1日（金）  
 会場：長良川国際会議場（〒502-0817 岐阜市長良福光2695-2, Tel: 058-296-1200, <http://www.g-ncc.jp/>)

テーマ：ゼオライト、メソ多孔体、およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

## 講演の種類：

- 1) 特別講演(一般公開講座)(討論を含めて60分)  
(1日目)  
黒田 泰重 先生(岡山大)  
「ゼオライト空間を利用した新奇電子状態  
の創出(仮)」  
清水慎一郎 氏(清水清三郎商店)  
「未定」
- 2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている  
研究を総合したもの。したがって、既発表  
の研究成果であっても、それらをまとめた内  
容であればよい。討論を含めて30分)
- 3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討  
論を含めて20分)

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表の  
み。PCは各自ご用意下さい。

講演申込：総合研究発表及び一般研究発表を募集  
いたします。総合研究発表及び一般研  
究発表の登壇者は日本ゼオライト学会  
会員に限ることとします(発表申込時  
入会申請中でも可)。7月1日(土)よ  
りゼオライト学会のホームページ上の  
講演申込フォームに従いお申し込みく  
ださい。

また、若手優秀講演賞(学生部門及び  
一般部門)を設けます。学生会員の発  
表は自動的に学生部門にエントリーさ  
れます。一般部門は一般会員または法

人会員の社員で30歳以下(2018年3月  
31日時点)の学生でない会員の発表を  
対象としますが、エントリーを希望さ  
れる方は講演申込フォームのエント  
リー希望欄にチェックしてください。  
総合研究発表・一般研究発表の別は問  
いません。

\*Web申込が利用できない場合には、  
2017年7月10日(月)までに問い合  
わせ先までご連絡ください。

講演申込締切：2017年9月1日(金)

予稿原稿締切：2017年10月31日(火)(9月中旬に執  
筆要領をお送りします。)

予稿送付先：zeolite@gifu-u.ac.jp(予定)

登録費：会員(主催ならびに協賛の学協会の個  
人会員、およびゼオライト学会団体会  
員の法人に所属する人を含む)5,000円、  
シニア会員・学生2,000円、非会員  
10,000円(予稿集代を含む。)

懇親会：11月30日(木)講演終了後。参加費(未  
定)

問い合わせ先：

上宮成之(岐阜大学)、近江靖則(岐阜大学)

Tel & FAX: 058-293-2583(上宮)、

Tel: 058-293-2037, FAX: 058-293-2036  
(近江)、

E-mail: uemiya@gifu-u.ac.jp(上宮)、  
oumi@gifu-u.ac.jp(近江)

## 一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成29年7月現在, 五十音順)

- |                                  |                   |
|----------------------------------|-------------------|
| 1. 旭化成(株)                        | 19 大陽日酸(株)        |
| 2. 出光興産(株)                       | 20 千代田化工建設(株)     |
| 3. イビデン(株)                       | 21 帝人(株)          |
| 4. 宇部興産(株)                       | 22 東ソー(株)         |
| 5. エア・ウォーター(株)                   | 23 (株)豊田中央研究所     |
| 6. エヌ・イーケムキャット(株)                | 24 日揮(株)          |
| 7. 花王(株)素材開発研究所                  | 25 日揮触媒化成(株)      |
| 8. カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン<br>合同会社 | 26 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 9. (株)キャタラー                      | 27 日本ガイシ(株)       |
| 10. クラリアント触媒(株)                  | 28 日本ケッチェン(株)     |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所                | 29 日立造船(株)        |
| 12. JXエネルギー(株)中央技術研究所            | 30 富士化学(株)        |
| 13. (株)シナネンゼオミック                 | 31 マイクロトラック・ベル(株) |
| 14. (株)島津製作所                     | 32 水澤化学工業(株)      |
| 15. 昭和電気(株)研究開発センター              | 33 三井化学(株)        |
| 16. 新東北化学工業(株)                   | 34 三菱化学(株)        |
| 17. 住友化学(株)                      | 35 ユニオン昭和(株)      |
| 18. 太陽化学(株)                      |                   |

### 表紙裏写真の説明

#### 果糖から合成される多孔質カーボンの走査型電子顕微鏡像

果糖を原料として、デュアルテンプレート水熱法により作られた多孔質カーボンの走査型電子顕微鏡像である。2~3マイクロメートルの太さのカーボン幹中に直径約50ナノメートルの球状細孔が互いに密に埋め込まれた、カーボンナノ構造が観察された。

関連文献：Shiori Kubo, Robin J. White, Klaus Tauer, Maria-Magdalena Titirici, *Chemistry of Materials* **2013**, 25 (23), 4781-4790.

(写真提供：久保史織 (産業技術総合研究所))

## 編集後記

もうすぐ東京オリンピックと言ったら気が早いでしょうか？その頃にはメソポーラスシリカも三十周年、ひとつの世代を経ることになりますね。脱線しますが「世」の漢字は三十を意味します。「十」が三つ合わさった会意文字です。では二十は？とつい考えてしまいますが「廿」の字を使うことがありますね。

メソポーラスシリカの最初の世代は私の研究活動とほぼ重なります。振り返ってみると、最初は学生だったので触媒実験は遊び感覚でした。当時アルカンの骨格異性化を研究しており、穴のない固体超強酸では選択的に進行する簡単なはずの骨格異性化が、MFIゼオライトを使ったとたんにアルカンがバラバラに分解されてしまい、なんて“使えない触媒”なんだと白い目で見ていたことを思い出します……。本当に、すみませんでした。

今は立場が変わり企業で触媒研究をしています、なかなか言うことを聞いてくれないわが子（触媒）に悪戦苦闘する毎日です。自分も世代を経つつあるんだと実感しながら、次の世代で活躍してくれるよう大事に育てていこうと思っています。

(T. S.)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

## 委員長

西山憲和 (大阪大)

## Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

## 幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

## Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K. K., Tokyo*)

鈴木哲生 (住友化学)

Tetsuo Suzuki (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

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

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (*AIST, Tsukuba*)

原 雅寛 (三菱ケミカル)

Masahiro Hara (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

平野 茂 (東ソー)

Shigeru Hirano (*TOSOH Corp., Shunan*)

深澤 峻 (出光興産)

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

望月 大 (信州大)

Dai Mochizuki (*Shinshu University, Ueda*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 34, No. 3 平成29年7月15日発行

発行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

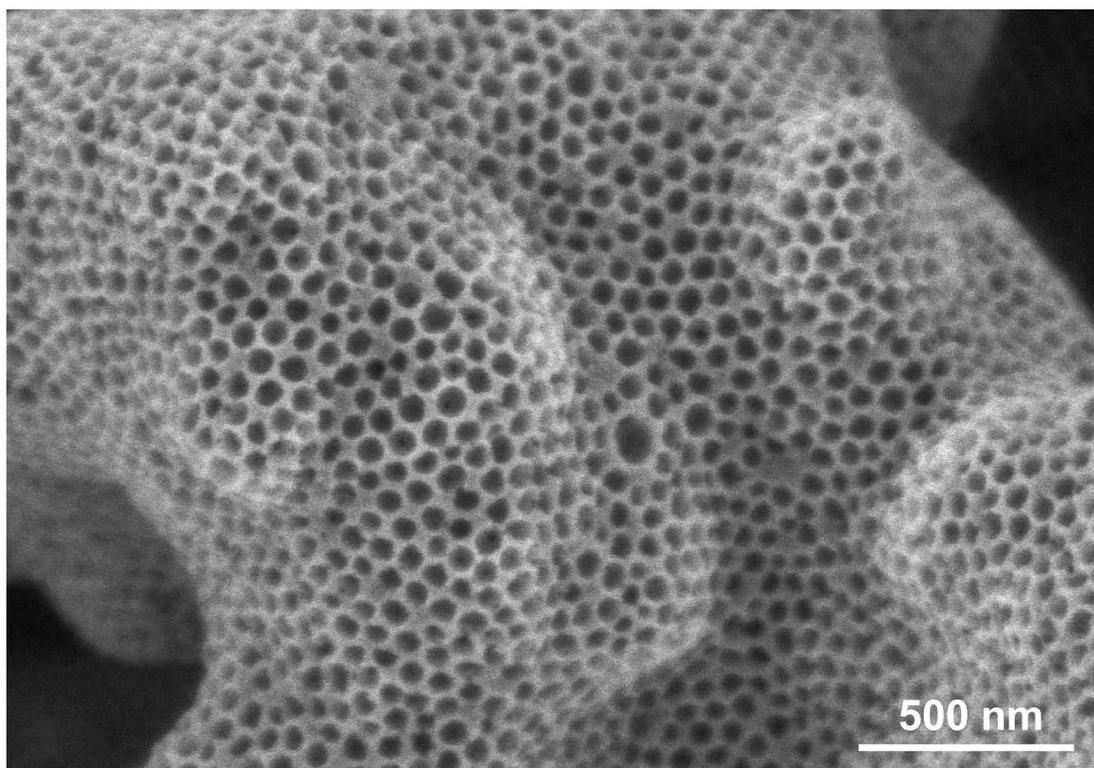
Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡はFaxまたはe-mailにてお願いいたします。)

URL <http://www.jaz-online.org>

印刷 株式会社 国際文献社



果糖から合成される多孔質カーボンの走査型電子顕微鏡像

関連文献：Shiori Kubo, Robin J. White, Klaus Tauer, Maria-Magdalena Titirici, *Chemistry of Materials*, **25** (23), 4781–4790 (2013).

(写真提供：久保史織（産業技術総合研究所）)

# 世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル 信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

## 世界最高峰の吸着装置

高精度ガス/蒸気吸着量測定装置

### BELSORP-maxⅡ

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 吸着等温線から最適な測定条件を自動構築するAMO (Auto Measurement Optimizing) 機能がついに登場
- 高速排気ラインとバルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲: 比表面積; 0.01m<sup>2</sup>/g以上 (N<sub>2</sub>)、0.0005m<sup>2</sup>/g以上 (Kr) 細孔分布; 0.35~500nm (直径)



BEL

## 固体触媒のキャラクタリゼーションに!

触媒分析装置

### BELCATⅡ

- TPD測定による酸/塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲: 常温~1,200°C (オプション-120~1,200°C)
- 使用可能ガス: H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO、NH<sub>3</sub>等



BEL

## あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

### マイクロトラック® MT3000Ⅱシリーズ

- 測定範囲: 0.02~2,800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能



Microtrac

## 未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

### ナノトラック® Nanotrac WaveⅡシリーズ

- 測定範囲: 0.8~6,500nm/±200mV/300Da~20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度~高濃度まで安定した測定を実現!
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能



Microtrac

評価項目 粒子径分布、粒子形状観察(画像解析)、個数カウント、スプレー粒子構造解析、スラリー分散性(ゼータ電位/流動電位)、比表面積/細孔分布、触媒評価(反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、高温高圧熱量測定/密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL:06-7166-2161(代表)

大阪営業所

TEL:06-7166-2162

東京営業所

TEL:03-6756-7391

名古屋営業所

TEL:052-228-6020

www.microtrac-bel.com

E-mail ad.particle@microtrac-bel.com