

規則性細孔構造を持つ炭素材料の合成

(産総研) ○(正)片岡 祥*・山本拓司・竹内康隆・遠藤明・大森隆夫

1.緒言： 活性炭などの多孔質炭素材料は、吸着剤、電極材料、触媒担体といった様々な用途に使用することが出来る。そこで多孔質炭素材料に規則的な細孔構造を持たせるために、炭素材料の原料の一つである熱硬化性樹脂に、鋳型剤となる界面活性剤を加えることが考えられる。しかし、溶媒に対して、樹脂と界面活性剤の混合物の溶解度が低いため、応用例は限られてきた¹⁾。そこで本研究では、フェノール類と界面活性剤の混合液を基材に塗布し、架橋剤となるホルムアルデヒドを気相で蒸着することによって、反応を進行させる手法²⁾を取り入れ、規則性細孔構造を持つ炭素材料の合成を試みた。

2.実験： 原料混合液は、フェノール類とエタノール、希水酸化ナトリウム水溶液、ブロックコポリマー (F127、BASF) を含む。フェノール類には、レゾルシノールとフロログシノールを使用した。この混合溶液をシリコン基板上にディップコートし、28～80℃のホルムアルデヒド雰囲気下に基板を置くことで樹脂薄膜を合成した。その後、70℃で 12 時間硬化し、不活性雰囲気下で 400℃に加熱することにより界面活性剤を除去した。得られた炭素膜の構造を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて評価した。更に、800℃で炭化した炭素膜を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した。

3.結果と考察： 本手法では、原料混合液の組成のほかに、ホルムアルデヒドの蒸着温度も、炭素膜の構造を決める因子となる。蒸着温度 28～80℃で、得られた炭素膜の AFM 像を Fig.1 に示す。室温 (28℃) で反応を行った場合、表面に開かれた細孔と短いチューブ状の細孔チャンネルが見られた (Fig.1a)。一方、蒸着温度が 40～60℃の場合には、表面に開かれた細孔が格子状に配列した 3D キュービック構造が観察された (Fig.1 b)。そして蒸着温度が 70℃以上の場合には、縞模様が顕著に現れた (Fig.1c,d)。この縞模様の構造では、細孔チャンネルが基板に対して平行に配列した 2D ヘキサゴナル構造を持っていると考えられる。このように、原料組成は変えずに、蒸着温度を変えることで細孔構造を制御できることが分かった。これは、ディップコートした液膜中で界面活性剤ミセルの構造が変化することを示唆している。更に Fig.1b の膜を 800℃で炭化し、SEM を用いて観察した。得られた膜は、Fig.1b と同様の構造を維持しており (Fig.2)、規則的な細孔構造を持つ炭素膜を合成できることが示された。

【引用文献】

- 1) Tanaka S. *et al.*, *Chem Comm.*, **16**, 2125-2127 (2005)
- 2) Liang, C. *et al.*, *Advanced Materials*, **43**, 5785-5789 (2004)

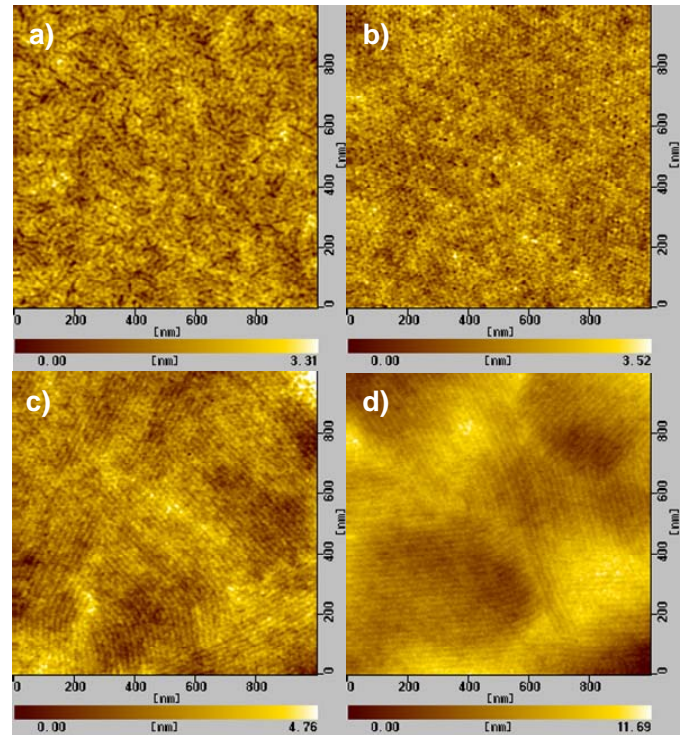


Fig.1 AFM images of mesoporous carbon films on Si wafers prepared at different temperatures: a) 28℃, b) 50℃ c) 70℃ d) 80℃.

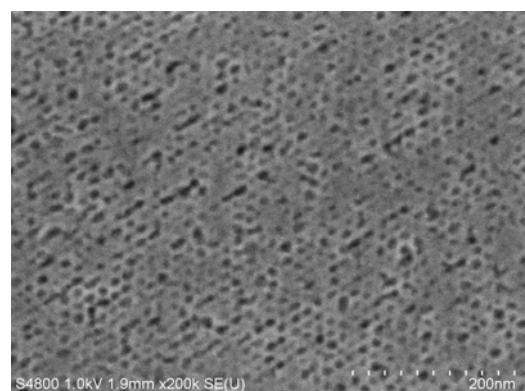


Fig.2 SEM image of mesoporous film carbonized at 800℃.

謝辞： 本研究は NEDO 産業技術助成事業の支援を受け行われた。

*Fax:029-861-4660, E-mail:s-kataoka@aist.go.jp,

かたおかしょう、やまもとたくじ、たけうちやすたか、えんどうあきら、おおもりたかお

メソポーラスカーボンを鋳型とした TEOS 気相輸送法による メソ多孔体の合成

(東農工大院工) 島内優一・大出祥子・山崎務・鈴木健之・前田和之*

【緒言】

メソポーラスシリカ SBA-15 を鋳型として合成したメソポーラスカーボン CMK-3 は、SBA-15 の構造規則性 (二次元六方構造) を保持しており、鋳型 (solid template) として用いることで元の SBA-15 と同様の構造規則性を有するメソ多孔体を合成できることが報告されている。Parmentier らは、CMK-3 への TEOS の低圧気相導入・高温分解によるシリカレプリカの合成を報告しているが、¹⁾ 気相導入量を制御するための装置が必要であり、簡便な合成法ではない。そこで、本研究ではオートクレーブ中で TEOS を CMK-3 の細孔内に気相輸送する、より簡便なメソポーラスシリカレプリカ合成を試みた。特に、TEOS/H₂O 比がレプリカ形成に与える影響について検討した。

【実験】

CMK-3 0.1 g を TEOS/H₂O 混合液と接しないようにオートクレーブ内に配置した。これを 180℃、2 日間加熱して得た複合体を 550℃、6 時間焼成してシリカを得た。用いた TEOS 量は、CMK-3 の細孔がアモルファスシリカ ($d=2.2 \text{ g/cm}^3$) によって完全に充填されると仮定したときの TEOS:SiO₂ 比から計算した。H₂O/TEOS = 2 および 0 のサンプルをそれぞれ SR1、SR2 とした。

【結果と考察】

図 1 に SBA-15、CMK-3、SR1、SR2 の XRD パターンを示す。SR1 は 2 段階のレプリケーション過程での骨格収縮により回折線の位置が高角側にシフトしているものの、SBA-15 と同様に低角部に二次元六方構造特有の XRD パターンを示した。水を用いていない SR2 でもやや幅広いものの周期性が保たれていた。窒素吸着ではどちらもメソ孔の存在を示す型の吸着等温線を示した。SBA-15 を用いて CMK-3 を合成した際に得られるシリカ除去前の複合体の TG/DTA においては、カーボンに対するシリカ重量比は 180% であった。よって CMK-3 を鋳型としてシリカレプリカを合成する際も、同程度の重量比までカーボン細孔内にシリカが導入されれば、構造規則性を保持できると考えられる。そこで、カーボン焼成除去前のシリカ-カーボン複合体の TG/DTA を測定したところ、SR1、SR2 のカーボンに対するシリカ重量比はそれぞれ 171% および 183% であった。また、TEOS を計算量より多くオートクレーブ中に入れた場合もシリカ重量比に大きな差異はみられず、XRD パターンにもほとんど影響がみ

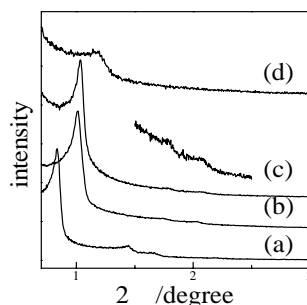


図 1. 各試料の XRD パターン
(a) SBA-15
(b) CMK-3
(c) SR1
(d) SR2

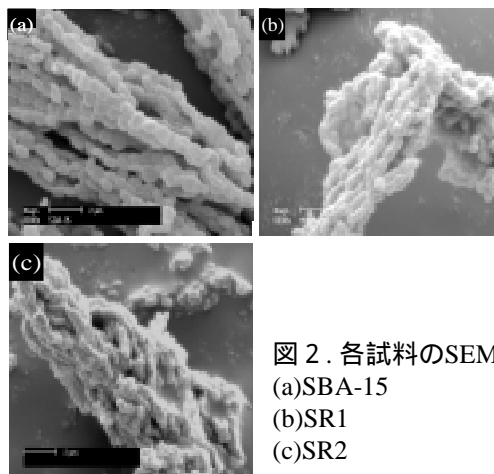


図 2. 各試料の SEM 像
(a) SBA-15
(b) SR1
(c) SR2

られなかった。これより、気相輸送法を用いることにより一度に CMK-3 の細孔内に充分量のシリカを導入できることが確認された。図 2 に SBA-15 と SR1、SR2 の SEM 像を示す。SR1、SR2 はともに SBA-15 と同様の数珠状のモルホロジーを有することも確認された。

ここで注目すべきは、酸等の触媒を加えていないにも関わらずシリカの縮合がカーボンメソ孔内で選択的に起きたことである。Hoffman らは、グラファイトカーボン表面には TEOS を化学吸着しシリカへ分解する活性点が存在することを報告しており、今回の CMK-3 細孔内での選択的なシリカ縮合もカーボン表面が触媒的に関わっているものと考えられる。²⁾

参考文献

- 1) J. Parmentier et al., *Chem. Lett.*, **32**, 262 (2003).
- 2) W.P. Hoffman et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **15**, 275 (1989).

* 前田和之 Fax: 042-388-7040

E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

しまうちゅういち、おおでさちこ、やまざきつとむ、
すずきたけゆき、まえだかずゆき

規則性球状シリカ粒子のカーボンレプリカを鋳型に用いた メソポーラス遷移金属酸化物の合成

(東工大資源研)太田誠吾・○横井俊之・渡邊亮太・野村淳子・辰巳 敬*

1. 緒言

規則性ポーラス遷移金属酸化物・複合酸化物は、高い比表面積と制御されたナノ細孔空間による特殊反応場だけでなく、多彩な電子物性を有する為、触媒・吸着剤に加え機能性材料としての応用が期待されている¹⁻³。一方、我々は塩基性アミノ酸を用いることで規則性球状シリカナノ粒子の合成、ならびにこのシリカ粒子を鋳型とした規則性三次元ポーラスカーボンの合成に成功している⁴。今回、この新規なポーラスカーボンを鋳型として用いることで、規則性三次元ポーラス Ta₂O₅ の調製に成功した。

2. 実験

既存の方法で 20 nm 程度の粒径を有する規則性球状シリカ粒子およびシリカ粒子のカーボンレプリカを合成した⁴。Ta(OBuⁿ)のエタノール溶液をカーボンレプリカへ浸漬し乾燥を行った。この操作を 10 回繰り返し、カーボン/Ta₂O₅ コンポジットを得た。このコンポジットを空气中 400℃で処理し、カーボンを燃焼除去し生成物（白色の Ta₂O₅ 粉末）を得た。XRD、N₂ 吸脱着測定、FE-SEM、TEM、TG/DTA などにより生成物のキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果と考察

FE-SEM 観察より、20 nm 程度の規則性球状シリカ粒子が調製できたこと、ならびにそのカーボンレプリカは均一な 20 nm 程度の三次元的なメソ細孔を有していることが確認できた。

生成物の TG/DTA 及び元素分析より、コンポジットを空气中 400℃で処理することで鋳型として用いたカーボンを完全に除去できたことを確認した。生成物の XRD パターンより $2\theta=0.92^\circ$ 付近に鋭い回折ピークが観測され、得られた Ta₂O₅ は高いメソ構造規則性を有していることが分かった。高角度 ($2\theta=5-40^\circ$) 側の XRD パターンより、Ta₂O₅ 構造はアモルファスであることが分かった。

生成物の FE-SEM 像及び N₂ 吸脱着等温線を Fig.1(a)及び(b)に示す。FE-SEM 像より、約 7 nm の均一な細孔が三次元的に規則的に存在していることが分かった。N₂ 吸脱着等温線は IV 型を示し、均一なメソ細孔の存在が示唆された。BET 比表面積は $165\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。また、分布の狭い BJH 細孔径分布曲線が得られ、平均細孔径は 7.1 nm であった。この値は FE-SEM 像の結果とほぼ一致している。以上より、規則性球状シリカ粒子のカーボンレプリカを鋳型に用いることで規則性三次元ポーラス Ta₂O₅ の調製に成功した。当日はコンポジット、生成物の

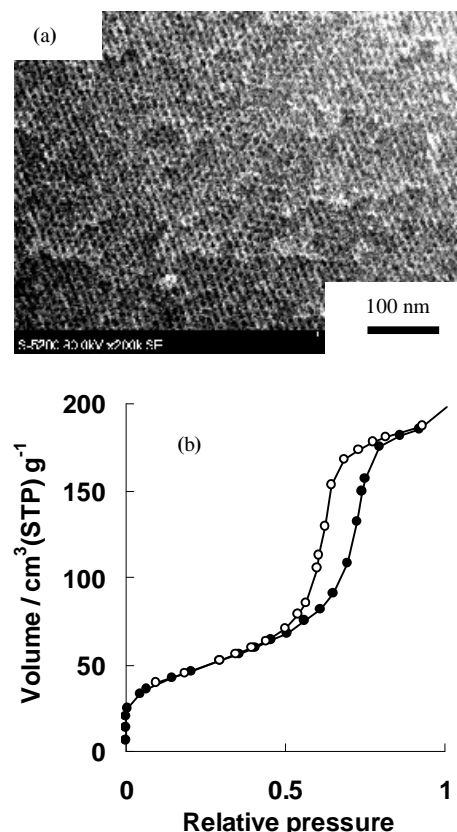


Fig. 1 (a) FESEM image and N₂ adsorption-desorption isotherms of mesoporous Ta₂O₅.

詳細な構造解析、合成機構及び Ta₂O₅ の結晶化に関する結果についても報告する。

参考文献

- 1) T. Katou, B. Lee, D. Lu, J.N. Kondo, M. Hara and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(21) 2382-2385 (2003).
- 2) K. Nakajima, M. Hara, K. Domen, J. N. Kondo, *Chem. Lett.*, 34(3), 394-395 (2005).
- 3) N. Shirokura, K. Nakajima, A. Nakabayashi, D. Lu, M. Hara, K. Domen, T. Tatsumi and J. N. Kondo, *Chem. Commun.*, 2188-2190 (2006).
- 4) T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 13664-13665 (2006).

辰巳 敬

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

おた せいご、よこい としゆき、わたなべ りょうた、
のむら じゅんこ、たつみ たかし

ポリエチレンオキシド鎖を有するポルフィリン誘導体からの無機-有機ハイブリッドメソ構造体の合成

(1 早大理工・2CREST, JST) ○那須 慎太郎¹・黒田 一幸^{*1,2}

1. 緒言

分子の自己組織化により規則構造を得ることは基礎化学のみならず材料化学の観点からも興味深い。ポルフィリン誘導体は自己集合によりナノワイヤーやディスコティック液晶、螺旋リボンといった様々な超分子を形成することが報告されている。加えてポルフィリン誘導体は自然界においてヘムやクロフィルとして生命活動を支えており、構造、機能の両面から魅力的な分子である。しかしこれらの超分子のほとんどは π - π 相互作用や van der Waals 力といった比較的弱い駆動力により形成されており、熱や溶媒により容易に崩壊する。

一方でメソ構造体は、メソ多孔体の前駆物質としての意義のみならず、有機種の集合形態や機能と無機種が有する安定性を兼ね備えた無機-有機ハイブリッドが得られることから盛んに研究がなされている。ポルフィリン誘導体の自己集合体を利用してメソ構造体を合成すれば、ポルフィリン誘導体の集合構造や機能と無機の安定性を兼ね備えた新たな無機-有機ハイブリッド材料の創成へと繋がると考えられる。

そこで本研究では、一般的な非イオン性界面活性剤の親水部であるポリエチレングリコール部を有する Cu ポルフィリン誘導体 (PEG-Cu-Por, Fig. 1) を合成し、テトラエトキシラン (TEOS) とのゾル-ゲル反応を行う

こ と で

PEG-Cu-Por

の自己集合を利用したシリカ-有機ハイブリッド

(SiO₂-PEG-

Cu-Por) を合

成した。

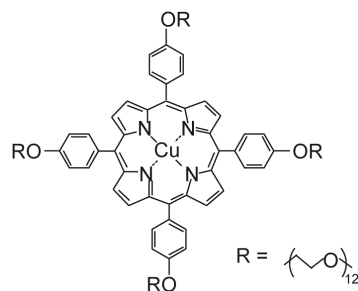


Fig. 1 Structure of PEG-Cu-Por

2. 実験方法

エタノール、水、HCl 混合溶液中で TEOS を加水分解し、その溶液を PEG-Cu-Por に加えて前駆溶液を調製した。前駆溶液をガラス基板上にスピンコートし、乾燥することで SiO₂-PEG-Cu-Por 薄膜を得た。

また、前駆溶液をガラス基板上にキャスト・乾燥して得た厚膜を基板から剥がし、粉碎して粉末試料とした。

3. 結果と考察

XRD 分析により SiO₂-PEG-Cu-Por 薄膜の構造を調べたところ、 $d = 3.9, 2.2, 1.9$ nm の 3 つのピークを有する回折パターンが得られ、二次元ヘキサゴナル構造に帰属された (Fig 2)。また、2D および in-plane XRD 分析からも二次元ヘキサゴナル構造を示す結果が得られた。TEM 観察では繰り返し周期 3.3 nm の規則正しく配列した筋状のコントラストが観測された (Fig 2 inset)。これらの情報から、PEG-Cu-Por を用いることで二次元ヘキサゴナル構造のメソ構造体を得ることがわかった。SiO₂-PEG-Cu-Por 薄膜試料の可視吸収スペクトルには、411 と 429 nm に分裂した吸収極大を有する Cu ポルフィリン環の Soret 帯由来の吸収帯が観測された。一般に、分裂した Soret 帯の吸収は H 会合と J 会合との特徴を併せ持った集合に由来することから、SiO₂-PEG-Cu-Por においてポルフィリン環は面をずらして会合し、2D ヘキサゴナル構造の一次元チャンネルを形成していると考えられる。

また、粉末試料においても、薄膜試料と同様に二次元ヘキサゴナル構造の (10), (11), (20) 面に帰属される回折パターンが得られ、TEM 観察でもメソチャンネルの配列を観察した。

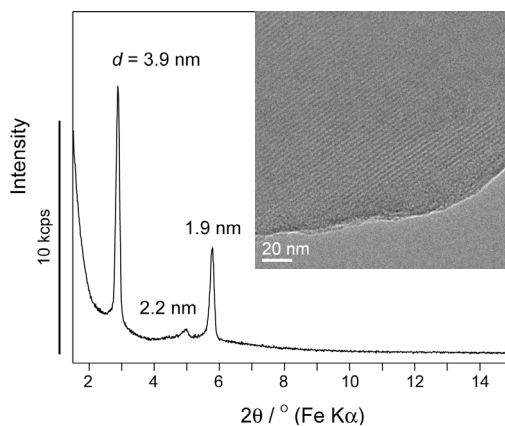


Fig. 2 XRD pattern of SiO₂-PEG-Cu-Por film
inset : TEM image of SiO₂-PEG-Cu-Por film

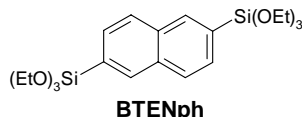
*黒田 一幸 Fax : 03-5286-3199 E-mail : kuroda@waseda.jp
なす しんたろう, くらだ かずゆき

メソ多孔ナフタレンーシリカの合成と構造制御

(豊田中研^A・CREST, JST^B・奈良高専^C) ○溝下倫大^{A,B}・後藤康友^{A,B}・
マヘンドラ P. カプール^A・嶋田豊司^{B,C}・谷 孝夫^{A,B}・稲垣伸二^{*A,B}

1. 緒言

架橋型有機シラン前駆体 $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$, R, R': 有機基) から形成されるメソポーラス有機シリカは、メソ多孔構造と骨格内架橋有機基Rの特性を利用できる新規機能性ハイブリッドとして注目されている¹⁻³。これまで、*p*-フェニレン型架橋基の導入によって細孔壁内に分子スケールの秩序が発現することを報告した³。本研究では、架橋有機基として2,6-ナフチレン基に注目した。ナフチレン架橋基は平面性・剛直性を有しており、細孔壁内の秩序形成に有利と考えられる。さらに、ナフタレン環の導入は、細孔壁内に埋め込まれた架橋有機基の局所環境を発光挙動から調べるのに好適である。本発表では、ナフタレン誘導体BTENphからのメソ多孔ナフタレンーシリカの合成とそれらの発光挙動について報告する。



2. 実験

鋳型界面活性剤 $(C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3Cl^-)$ 存在下、BTENphの酸性または塩基性条件での加水分解・重縮合により、メソ多孔ナフタレンーシリカ粉末を合成した。界面活性剤の除去はエタノール/塩酸混合溶液を用いた抽出処理によって行った。粉末の構造をX線回折測定、SEM・TEM観察、窒素吸着等温線測定により調べた。鋳型除去前のサンプルに対して、発光および励起スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

Figure 1 に酸性および塩基性条件で合成したナフタレンーシリカハイブリッドのX線回折パターンを示す。酸性条件で得られたナフタレンーシリカでは、メソ構造の形成を示す $d=4.46$ nm のピークが見られるのみであり、

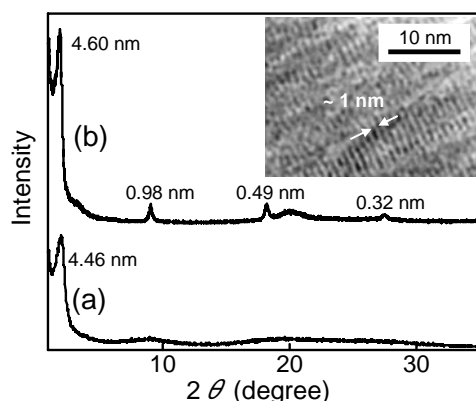


Figure 1. X-ray diffraction patterns of naphthalene-silica hybrids: (a) prepared in an acidic condition; (b) prepared in a basic condition. Inset shows a TEM image of the naphthalene-silica framework prepared in the basic condition.

骨格はアモルファスであった (Figure 1a)。これに対し、塩基性条件では、細孔壁に分子スケールの秩序構造を有する結晶性メソポーラスシリカが得られた。X線回折パターンにおいて、メソ構造の形成を示す $d=4.60$ nm のピークに加え、広角領域に 0.98 nm の周期構造の形成を示す鋭いピークが見られた (Figure 1b)。 0.98 nm の周期はTEMにおいても観察され (Figure 1, inset)、ナフタレンーシリカからなる層状骨格モデルの周期と一致した。

窒素吸着等温線の測定から、酸性および塩基性条件で合成したメソ多孔ナフタレンーシリカのBET比表面積はそれぞれ 847 , 807 m^2/g 、BJH法で求めた細孔径はそれぞれ 1.8 nm、 2.8 nmであった。

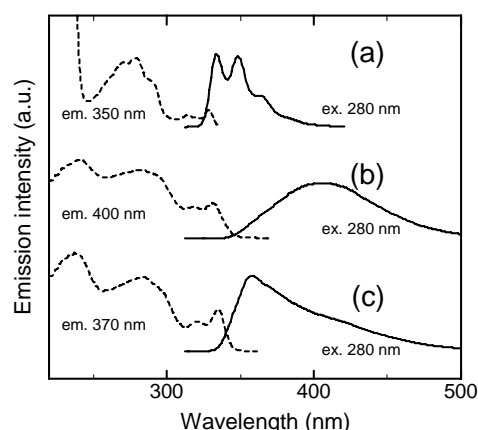


Figure 2. Excitation and emission spectra of (a) 2-propanol solution of BTENph, (b) naphthalene-silica prepared in an acidic condition, and (c) naphthalene-silica prepared in a basic condition.

BTENph の2-プロパノール溶液およびナフタレンーシリカ粉末の励起・発光スペクトルを Figure 2 に示す。酸性条件で合成したアモルファス骨格のナフタレンーシリカでは、 400 nm 付近にエキシマー発光に帰属されるブロードな発光が観察された。これに対し、塩基性条件で合成した結晶性ナフタレンーシリカは、モノマー発光と考えられる 358 nm の発光を示した。結晶性骨格中に固定化されたナフタレン環は強い相互作用を持たず孤立した状態にあることを示唆している。

1. S. Inagaki et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 1463.
2. S. Inagaki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611.
3. S. Inagaki et al., *Nature* **2002**, 416, 304; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15176.

*稲垣伸二 Fax: 0561-63-6507

E-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp

○みぞした のりひろ・ごとう やすとも・まへんどら か
ぷーる・しまだ とよし・たに たかお・いながき しんじ

O₃P-C₆H₄-SiO₃ 骨格を有する Zr 系ハイブリッドメソ構造体の合成

(東農工大院工) 大津理人・山崎務・鈴木健之・前田和之*

【緒言】

有機基が無機骨格内に均一分散した有機-無機ハイブリッド型のメソポーラス物質の合成が近年注目を集めており、オルガノシリコネート[-O₃Si-R-SiO₃-]¹⁾ やオルガノホスホネート[-O₃P-R-PO₃-]²⁾ 等を骨格に含むメソ多孔体が報告されている。2種の官能基(Si, P)を有する非対称架橋モノマーから無機-有機ハイブリッドメソ多孔体を合成すれば、メソポーラスシリカの構造安定性に加え、ホスホネートの性質として種々の金属と容易にフレームワークを形成することが期待される。

昨年我々はフェニレン基を含む非対称有機架橋物質[(HO)₂OP-C₆H₄-Si(OH)₃]₁₅:PPS-H]を原料とし、アルミニウムを含む2Dヘキサゴナル構造のメソ構造体の合成を報告した³⁾。今回は金属種としてホスホン酸とフレームワークを形成しやすいZrを用いることで、反応条件により異なる2種の周期構造を持ったメソ構造体が得られたので報告する。

【実験】

蒸留水に界面活性剤[C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃Br : C_nTAB]、TMAOH、NH₄Fを加えて1時間攪拌させ、PPS-H、ジルコニウム(IV)プロポキシド(75% 1-プロパノール溶液)を加えてさらに24時間攪拌した。その後オートクレーブ中で100~140℃で24時間水熱合成し、洗浄、風乾することで白色固体生成物を得た。用いた原料組成は 1.0 PPS-H : 1.0-2.0 Zr : 1.0 C_nTAB : 1.0 TMAOH : 2.0 NH₄F : 1000 H₂O である。

【結果と考察】

原料組成比がZr/P=1.0のときに得られたZPS-1は、反応温度100℃では2本の回折線を示し、それぞれ(100)、(110)面に帰属できることから、ヘキサゴナル相であることが確認できた(Fig 1)。反応温度を140℃とした場合には新たな3本の回折線を与えるZPS-2が得られ、Zrの導入量を増やしてZr/P=2.0とすることでよりシャープな回折線が観測された(Fig 1; ZPS-2)。この時の回折線はそれぞ

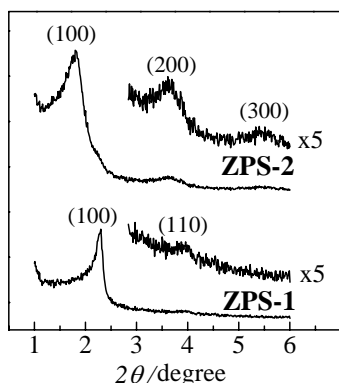


Fig 1. メソ構造体のXRDパターン (界面活性剤: C₁₆TAB)

れ(100)、(200)、(300)面に帰属することができた。ZPS-1、ZPS-2ともに界面活性剤のアルキル鎖長を長くすることで回折線は低角側にシフトし、より大きな周期構造を持ったメソ構造体が合成できた。

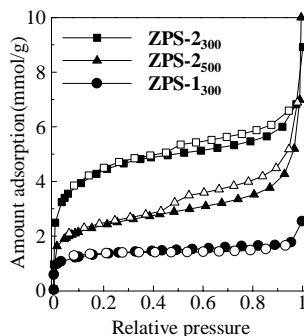


Fig 2. 吸着等温線 (ZPS-1,2,x ; x=熱処理温度)

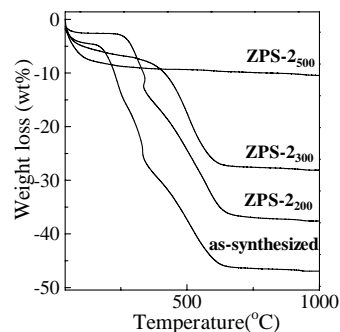


Fig 3. TG-DTA 曲線 (ZPS-2,x ; x=熱処理温度)

生成物の熱処理を行ったところ、ZPS-1は200℃、ZPS-2は300℃の熱処理で大部分の周期性が失われた。300℃で熱処理後のZPS-1₃₀₀、ZPS-2₃₀₀の吸着測定を行った結果、いずれもマイクロ孔の存在を示す吸着等温線を示し、特にZPS-2は高い吸着量を示したので(Fig 2)、さらに詳細な検討を行った。TG-DTAおよび有機元素分析より、300℃で熱処理後の生成物は界面活性剤がほぼ除去されているもののフェニレン架橋はほとんど保持されていることが確認された(Fig 3)。また、処理温度を400℃とすると、吸着量は300℃熱処理後の生成物とほぼ等しかったが、界面活性剤とともにフェニレン架橋部の燃焼も進んでいることがわかった。さらに温度を上げて500℃で処理を行った場合には、有機基は完全に燃焼した。ZPS-2₃₀₀に比べZPS-2₅₀₀の吸着量が少ないことから、骨格中のフェニレン架橋の存在がマイクロ孔に寄与しているものと考えられる。現在、さらに規則性のよいメソ構造体の合成および、温和な条件化での界面活性剤除去を検討している。

参考文献

- 1) S. Inagaki et al, *Nature*, **416**, 304 (2000).
- 2) T. Kimura, *Chem. Mater.*, **15**, 3742 (2003).
- 3) 大津ら, 第22回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A11 (2006).

* 前田和之 Fax : 042-388-7040

E-mail : k-maeda@cc.tuat.ac.jp

おおつまさと、やまざきつとむ、すずきたけゆき、
まえたかづゆき

鎖状ケイ酸塩をナノ構造単位としたナノ構造体の合成

(早大理工^A・早大材研^B・CREST(JST)^C)

○石田侑己^A・木幡幸子^A・望月大^A・黒田一幸^{A,B,C*}

1. 緒言

高い規則性を有するナノ構造体は、吸着材料や触媒などのさまざまな分野での応用に加え基礎科学的な興味から多くの関心が寄せられている。ケイ酸塩は、環状 (0 次元)・鎖状 (1 次元)・層状 (2 次元)・網目状 (3 次元) といった多様な構造を形成することが可能である。層状ケイ酸塩は、出発物質の結晶構造を反映させた二次元ナノ空間を提供するのに加え、シリル化やトポタクティクな転換により、結晶性 3 次元ケイ酸構造が合成可能であるため、ナノ構造を設計する構造単位として有用である^{1,2)}。我々はこれまでに、層状ケイ酸塩カネマイトとアルキルトリメチルアンモニウムとの反応により層状ナノ複合体を合成し、酸処理により有機種を部分的に除去し、層の折れ曲がり誘起させ格子状メソポーラスシリカを合成した³⁾。規則性ケイ酸構造を出発物質として用いたシリカナノ構造の構築は、溶解したケイ酸種を出発物質とした系では得られない新規ナノ構造を創造する可能性を有している。

本研究では、1 次元のケイ酸骨格構造を構造単位として用い、新規ナノ構造体の合成を目指した。1 次元ケイ酸構造は、2 次元構造に比べ高い設計自由度を有していると考えられることから、新規ナノ構造の構築が期待できる。最近報告された鎖状ケイ酸塩 $\text{NaRbSi}_2\text{O}_5$ (Fig.1)⁴⁾ を 1 次元構造単位として用い、アルキルトリメチルアンモニウムイオンと反応させることによりナノ複合体を合成した。さらに酸処理による 3 次元構造への転換を試みた。

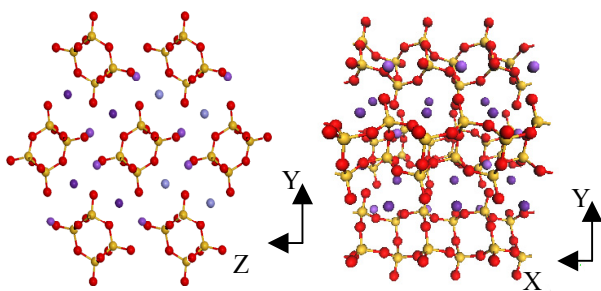


Fig. 1 鎖状ケイ酸塩 $\text{NaRbSi}_2\text{O}_5$ の構造

2. 実験

既報⁴⁾を参考に、鎖状ケイ酸塩 $\text{NaRbSi}_2\text{O}_5$ を合成した。 $\text{NaRbSi}_2\text{O}_5$ を 0.1 M 塩化オクタデシルトリメチルアンモニウム ($\text{C}_{18}\text{TMACl}$) 水溶液に加え、室温で 6 時間攪拌し、ろ過・風乾後、 C_{18}TMA ナノ複合体を得た。この複合体を温水 (40 °C) に分散し、0.1 M 酢酸で酸処理することでナノ構造の転換を行った。その後焼成により有機成分を除去した。

3. 結果と考察

鎖状ケイ酸塩 $\text{NaRbSi}_2\text{O}_5$ と界面活性剤 $\text{C}_{18}\text{TMACl}$ との反応により得られた生成物は、 $d=3.3$ nm に新たなピーク及びその高次回折ピークを示した。(Fig.2) また高角度領域にピークを観測したことからケイ酸骨格に分子レベルの規則性を有していることが示された。 CHN 分析より界面活性剤の導入が示され、 ^{13}C CP/MAS NMR よりアルキル鎖は *all-trans* で配向していることがわかった。 ^{29}Si MAS NMR では Q^3 領域 ($\text{OSi}(\text{OSi}\equiv)_3$) のみのシグナルが観察されたことにより鎖状ケイ酸構造の保持が確認された。

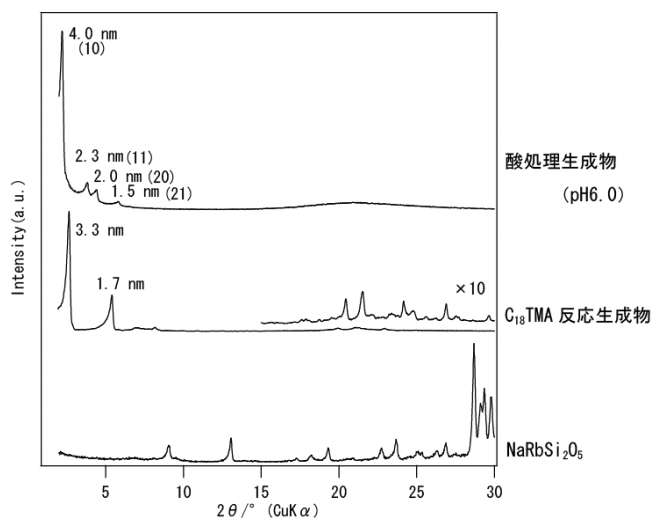


Fig. 2 鎖状ケイ酸塩及びナノ構造体の XRD パターン

続いて、酢酸処理により界面活性剤を部分的に除去した。特に pH6.0 で酸処理したものは、XRD より $d=4.0, 2.3, 2.0, 1.5$ nm にピークを示し (Fig.2)、2D ヘキサゴナル構造の形成を示した。また、 ^{29}Si MAS NMR より Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_4$) 領域のシグナルが新たに観測されたことから鎖間で重合が起こることが示された。焼成後の試料の窒素吸着、TEM よりメソ孔の存在が確認された。

References

- 1) D. Mochizuki, A. Shimojima, T. Imagawa, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7183 (2005).
- 2) T. Ikeda, Y. Oumi, and F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4892 (2004).
- 3) T. Kimura, T. Kamata, and K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3855 (2000).
- 4) B. H. W. S. de Jong, H. T. J. Super, and G. Nachttegaal, *Z. Kristallogr.*, **215**, 397 (2000).

*黒田一幸 FAX: 03-5286-3199 E-mail: kuroda@waseda.jp

○いしだゆうき こわたさちこ もちづきだい くろだかずゆき*

Na₂Si₂O₅ ポリタイプを前駆体として作製した メソポーラスシリカの細孔配向制御

(JFCC ナノ構造研) 佐々木優吉^{*}、田中久美子、
吉田絵美、市原康広、西川敬則

1. 緒言

FSM-16 に代表される層状ポリ珪酸塩を前駆体として合成されるメソポーラスシリカは、シリケートシートの折れ曲がりによって細孔が形成されるとする細孔形成機構が提案されている。しかし、シリケートシートがどのように折れ曲がるかについては、細かな議論がなされていない。規則的な原子配列構造を有する結晶構造を前駆体とするメソポーラスシリカの合成においては、シートの折れ曲がる方向、則ち細孔チャンネルの方位と前駆体の結晶構造との間に一様な関係が存在することが期待される。この関係を明らかにすることができれば、前駆体の結晶形状を制御することによって細孔の三次元配向制御可能となる。本研究では、層状ポリ珪酸塩からメソポーラスシリカに至るまでのプロセスを透過電子顕微鏡 (TEM) による微細構造観察によって解明し、メソ細孔チャンネルの三次元配向制御の可能性について検討した。

2. 実験

水ガラス (化学組成 Na:Si= 1 : 1) をセラミックスの匣鉢に入れ 650 または 800 で焼成し、 -Na₂Si₂O₅ (orthorhombic a=0.8393nm、b=1.2083nm、c=0.4843nm) および - Na₂Si₂O₅ (orthorhombic a=0.6049nm、b=1.5422nm、c=0.4896nm) を作製した。これらをそれぞれ室温で水と反応させ、さらにその後界面活性剤 (HDTMS) と加熱反応させてメソポーラスシリカを合成した。

これら合成過程にそって逐次反応物を採取し TEM 観察を行った。焼成直後の Na₂Si₂O₅ は粉末のまま TEM 観察用マイクログリッドに振りかけて観察試料とし、水溶液中の反応物は一部をサンプリングして

イオン交換水で希釈して TEM 観察試料とした。

3. 結果と考察

図 1 に水ガラスの焼成で得られた -Na₂Si₂O₅ および -Na₂Si₂O₅ の SEM 写真を示す。

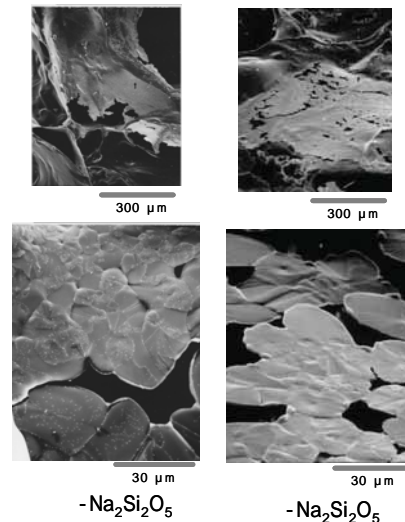


図 1 水ガラスの焼成で得られた -,
-Na₂Si₂O₅

水ガラスは焼成時に発泡し、一部に薄片状の - および -Na₂Si₂O₅ を形成している。この薄片試料を対象に、メソポーラスシリカに至る過程を観察した。

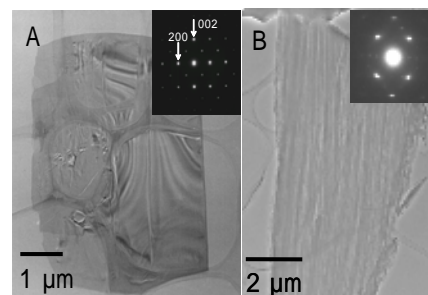


図 2 水ガラスの焼成で得られた -Na₂Si₂O₅ と、その後水との反応によって得られた層状ポリ珪酸塩

図 2 (A) に薄片状 -Na₂Si₂O₅ の TEM 写真とその電子線回折図形を示す。電子線回折の結果から、紙面に垂直な方位が <010>

(=シリケートシートの積層方位)であることが分かる。一般的に薄片状層状化合物は、表面エネルギーを小さくするために積層シート方向に薄い薄片試料となる。

-Na₂Si₂O₅を水と反応させて得られた層状ポリ珪酸塩(図2(B))は、少しディフューズな電子線回折図形を示す結晶であった。この結晶構造は明らかではなく、ここではPoly-Aと称する。Poly-Aは、前駆体である -Na₂Si₂O₅と図2に示すような結晶学的方位関係を持っていることを確認した。

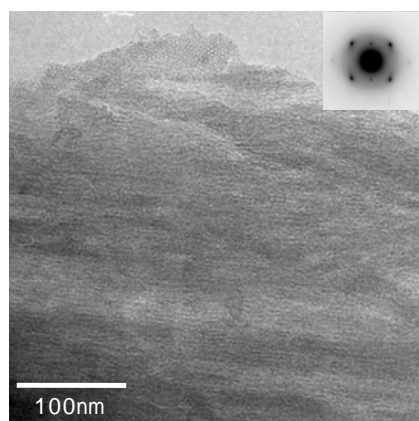


図3 界面活性剤との反応が進行した層状ポリ珪酸塩。平行に等間隔のスジ状のコントラストが表れる

次にこの試料を界面活性剤と塩基性水溶液中で反応させると、電子線回折図形はさらにディフューズになり徐々に結晶性が失われる様子が確認された。一方、結晶性が低下すると同時に、試料には図3に示すような等間隔のスジ状のコントラストが表れた。このスジ状のコントラストの間隔は約4nmと見積もられた。

この後、反応が進むと結晶構造は完全に消失し、それに伴ってこのスジ状コントラストが徐々に折れ曲がり細孔が形成される様子が観察された。則ち、図3の粒子に対しては紙面に垂直に細孔が形成される。一連の観察から、前駆体である -Na₂Si₂O₅結晶とメソポーラスシリカの細孔チャンネルは、「<010> -Na₂Si₂O₅//細孔チャンネル」の関係にあることがわかった。一般的に薄片状の -Na₂Si₂O₅は<010>方位に薄いことから、 -Na₂Si₂O₅を前駆体とするメソポーラスシリカの合成では、必然的に垂直に細孔が配列したメソポーラスプレートが形成

されることになる。

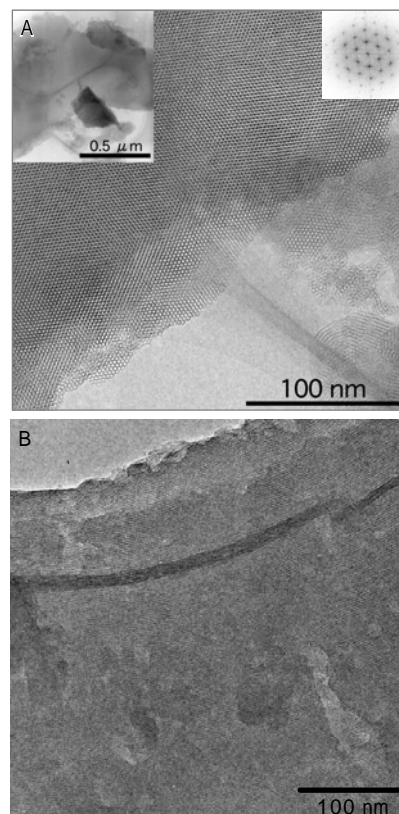


図4 -Na₂Si₂O₅(A)および -Na₂Si₂O₅(A)から形成されたメソポーラスシリカ

-Na₂Si₂O₅を前駆体とするメソポーラスシリカの形成過程についても同様の解析を実施した結果。 -Na₂Si₂O₅の<001>方位に沿って細孔が形成されることが確認された。 -Na₂Si₂O₅も<010>方向に薄い薄片試料となることから、この系では、必然的に水平配向メソポーラスシリカが形成されることになる。

本研究から、結晶質を前駆体とするメソポーラスシリカ合成では、前駆体の結晶方位とメソポーラスシリカの細孔チャンネルの間に特定の方位関係があることが明らかとなった。本研究結果は、Na₂Si₂O₅結晶の形状を制御することで、メソ細孔の配向方位を三次元的に制御した薄片状メソポーラスシリカの合成が可能であることを示唆している。

*佐々木優吉 FAX 052-871-3599, e-mail sasaki@jfcc.or.jp、

ささきゆうきち、たなかくみこ、よしだえみ、いちはらやすひろ、にしかわかつのり

層状ケイ酸塩から誘導されるメソポーラスシリカに関する研究

(産総研^A、早大理工^B、CREST, JST^C) ○木村辰雄^{A,*}、黒田一幸^{B,C}

1. はじめに

均一メソ孔を有するシリカ多孔体は比較的大きな有機化合物を選択的に取り扱うための特異反応場として期待されている。有機分子が溶液中で自己集合する性質を利用した新たな合成法の提案は学術的に関心を集め、構造制御、組成制御、形態制御に関する研究が世界的に展開されるようになった。ゼオライトのミクロ孔内で取り扱うことが困難な反応にはメソ多孔体は有効であるが、結晶性物質であるゼオライトとは大きく異なり、シリカ系メソポーラス物質は非晶質骨格で取り囲まれた均一メソ孔を有するに過ぎず、ほとんどの反応で十分な触媒活性を示さないことが指摘されている。シリカ骨格内への異種ユニットの導入に加え、表面修飾による機能付与も開発されるなど、ゼオライト系物質とは異なる応用研究も幅広く進められている。最近になって漸く、骨格の結晶化に関する幾つかの成功例が報告され、実際に、骨格のゼオライト化が触媒活性を向上させるという知見が示された。

筆者らは、層状ケイ酸塩を出発物質としたメソポーラスシリカ合成に関する研究を通じて、層状ケイ酸塩の結晶構造を反映したメソポーラスシリカ合成の実現に向けて様々な検討を重ねてきた。骨格のゼオライト化とは全く異なるメソポーラスシリカ合成法の提案として意義あるものと考えている。本講演では、層状ケイ酸塩から誘導されるメソポーラスシリカに関する研究を総括するなかで、最近的研究成果を中心に紹介し、層状ケイ酸塩からメソポーラスシリカを合成することの意義や将来展望を紹介する。

2. 層状ケイ酸塩から誘導されるメソポーラスシリカ

層状ケイ酸塩カネマイトから誘導されるメソポーラスシリカには、初期に報告した例（現在 KSW-1 と呼称）を除くと二次元六方構造の FSM-16 と二次元斜方構造の KSW-2 がある。図 1 に示す透過型電子顕微鏡（TEM）観察結果から明らかなように、全く異なる細孔形状を示す。非晶質骨格からなる MCM-41 と比較して、FSM-16 は高い構造安定性や強い酸性質を示すことが報告されているが、骨格内にカネマイト由来の構造規則性が存在しているという実験的な証拠は示されていない。

FSM-16 前駆物質の生成過程の調査や種々の分子構造を有するアルキルアンモニウム系界面活性剤との

反応生成物の構造評価によって、カネマイトから誘導されるシリカメソ構造体の生成機構が明らかになってきた。ケイ酸シートの構造変化や二次元的に制限された空間内での有機分子集合体を考慮することが生成機構の解釈には重要である。最近では、カネマイト以外の層状ケイ酸塩（ α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の水和物及びマカタイト）からの合成も検討し、層状ケイ酸塩の結晶構造の相違が界面活性剤との反応性に大きく影響し、得られる生成物の構造に影響することを見出した。

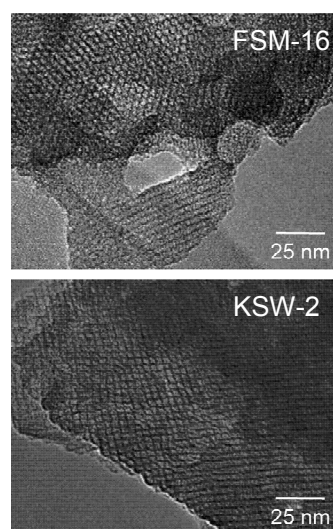


図 1. FSM-16 と KSW-2 の TEM 像

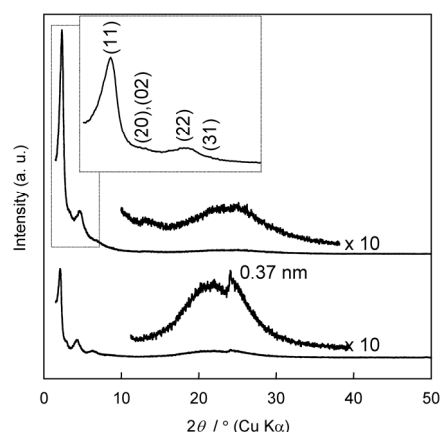


図 2. (下) KSW-2 前駆物質及び(上) その焼成後の XRD パターン

FSM-16 の生成過程を追跡した結果、ケイ酸シートの断片化を経て、メソ構造体が生成していることが実証された。KSW-2 前駆物質はケイ酸シートの折れ曲

がりによって生成しており、その様子が TEM によって直接観察された。メソ孔の形状が有機分子集合体に規定されないという特徴に加え、KSW-2 の特徴は骨格内に周期構造が保持されている点にもある。図2に焼成前後の KSW-2 の X 線回折 (XRD) パターンを示す。KSW-2 前駆物質ではメソ構造の周期性に加え、0.37 nm の繰り返し間隔に対応した回折ピークも存在している。最近の詳細な TEM 観察から、この繰り返し構造がカネマイトの *c* 軸方向に対応した規則性であることが明らかになっている。

3. 結晶性メソポーラスシリカ合成への挑戦

図2に示すように、カネマイト由来の 0.37 nm の構造規則性は焼成によって消滅してしまう。これは層内で隣接するシラノール (Si-OH) 基同士が縮合することによる。この反応を抑制することで構造規則性の保持が可能になるものと考え、一方の Si-OH 基とオクチルジメチルクロロシランとの反応を検討した。シリル化反応後、骨格内の構造規則性は消失したが、メソ構造の安定性は大きく向上した。

カネマイト由来の周期構造保持の実現に向けて、図3に示す有機修飾法を提案した。カネマイト由来の周期構造に新たな環構造を構築し、安定化させるというものである。オクチルメチルジクロロシランやオクトキシトリクロロシランとの反応を行った結果、骨格内に周期構造を有するメソポーラスシリカ合成に成功した。この周期構造は、カネマイト由来の構造ではあるが、シリル化剤との反応によって積み上げた複雑な構造へと変化している。2 又は 3 官能性の長鎖アルキル基を有するシリル化剤が表面 Si-OH 基とスムーズに反応し、構造規則性を保持するのに適していた。

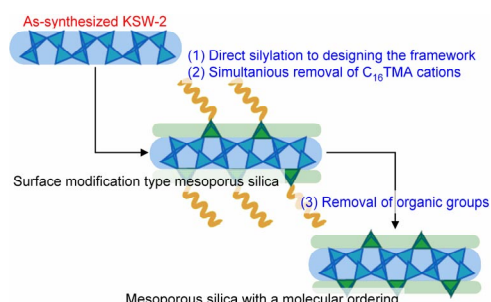


図3. 周期構造保持を可能とする有機修飾技術

ケイ酸骨格のデザインはカネマイトの構造規則性に大きく依存するため、構造設計には制限がある。一方、図4に示すように、有機官能基は様々なデザインが可能である。アルコキシ基を有するクロロシランでは、アルコキシ基が加水分解反応によって容易に除去できるため、骨格内に構造規則性を有するメソポーラ

スシリカを得ることができる。また、種々の有機官能基を導入したままでも応用展開が図れるだろう。

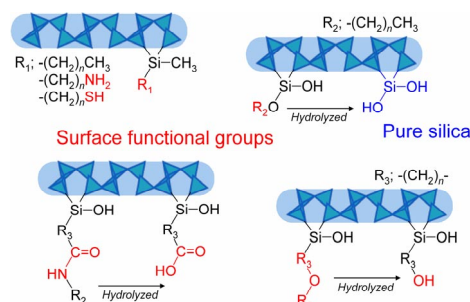


図4. 周期構造表面での有機官能基のデザイン

4. 結晶性の向上と触媒活性との関係

構造規則性を有するメソポーラスシリカが得られるようになったため、結晶性の向上と触媒活性との関係を調査した。オクチルメチルジクロロシランを用いて周期構造を保持する過程で、シクロペンタジエニルトリクロロチタンを共存させることで骨格表面にチタン種を固定化した。焼成により有機成分を完全に除去した後に、シクロヘキセンの酸化反応を行った (触媒 0.2 g, C₆H₄ 0.82 g, CHCl₃ 7.4 g)。H₂O₂ (30%, 2.45 mL) を酸化剤とした場合には、生成物のほとんどがシクロヘキサジオールであり、転化率は 10 % 程度であった。酸化剤に *t*-(CH₃)₃COOH (70% in water, 0.35 mL) を用いた場合には、転化率は 50 % 近くになり、シクロヘキセンオキシドの選択率は 90 % 以上へと大きく向上した。また、同様に調製した FSM-16 及び MCM-41 表面に固定化したチタン種よりも高い転化率であった。この結果は、骨格内の構造規則性が触媒活性に大きく影響することを示したものである。

5. おわりに

層状ケイ酸塩から誘導されるメソポーラスシリカに関する研究から、出発物質の結晶構造を利用したシリカ骨格内への周期構造付与という技術を開発することができた。同時に、精密に骨格構造制御したシリカ系メソ多孔体が優れた触媒機能を発現することを示すこともできた。今後は、本研究を通じて開発した有機修飾技術などの高度な合成技術が他の材料開発にも応用されることを期待すると同時に、多様な触媒反応への展開を通じて、層状ケイ酸塩からのシリカ系メソポーラス物質の合成法の優位性が理解されるものと期待している。

* 木村辰雄 Fax: 052-736-7182

E-mail: t-kimura@aist.go.jp

きむらたつお、くろだかずゆき

新規アニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカの合成

(横国大院工^A・東工大資源研^B)

藤田 恭平^A・横井 俊之^B・辰巳 敬^B・窪田 好浩^{A*}

1. 緒言

当研究グループではこれまでに、構造規定剤(SDA)として主にアミノ酸系アニオン性界面活性剤を、共構造規定剤(CSDA)としてカチオン性官能基含有アルコキシシラン類を用いてメソポーラスシリカ AMS (anionic surfactant templated mesoporous silica)の合成を行い、種々の新規構造を得てきた^{1, 2}。本研究では SDA として、アニオン性ジェミニ界面活性剤を用いてメソポーラスシリカの合成を検討した。ジェミニ界面活性剤は Fig. 1 に示すように、2 本の界面活性剤分子鎖がスペーサーで結ばれた化学構造をしており、その高い界面特性から次世代型界面活性剤として様々な分野で注目されている³。メソポーラスシリカの構造を決める重要な因子として、界面活性剤の充填パラメータ g ($= V/a_0l$, V : 溶媒和疎水基の全体積, a_0 : 親水基の有効面積, l : 疎水基の動的長さ)があるが、ジェミニ界面活性剤はスペーサーの長さを変えることによって、充填パラメータ g 値を意図的に変えることが可能であり、新規構造を有する AMS の合成が期待できる。

2. 実験

エチレンジアミンから 3 工程で Fig. 1 に示すジェミニ界面活性剤(C₁₄₋₂₋₁₄)を合成した。これを用いてメソポーラスシリカの合成条件の探索を行った。その際シリカ源として Si(OC₂H₅)₄ (=TEOS)を、CSDA としては、
(CH₃O)₃Si(CH₂)₃NH(CH₃) (=MAPS),
(CH₃O)₃Si(CH₂)₃N(CH₃)₂ (=DMAPS),
(CH₃O)₃Si(CH₂)₃N(CH₂CH₃)₂ (=DEAPS) を用いた。

キャラクタリゼーションは XRD, N₂ 吸脱着測定, FE-SEM により行った。

3. 結果及び考察

一般に AMS は、シリカ源を加えて [$T_1(^{\circ}\text{C})$ で $t_1(\text{min})$ 攪拌] [$T_2(^{\circ}\text{C})$ で $t_2(\text{h})$ 静置] [$T_3(^{\circ}\text{C})$ で $t_3(\text{h})$ 静置] という手順で合成する。既報²の L-アラニン誘導体の場合、 $T_1=T_2$ =室温, $t_1=10$ min, $t_2=2$ h, $T_3=80^{\circ}\text{C}$, $t_3=15$ h が通常の合成条件である。C₁₄₋₂₋₁₄を用いた場合、種々条件検討の結果 CSDA として DMAPS を用い、 T_1 =室温, $t_1=60$ min, $T_2=60^{\circ}\text{C}$, $t_2=12$ h, $T_3=100^{\circ}\text{C}$, $t_3=24$ h, 出発ゲル組成を 0.80TEOS–0.20DMAPS–0.07(C₁₄₋₂₋₁₄)–254H₂O とした時に構造規則性の高い AMS が得られた。XRD においては、2d-hexagonal 構造($p6mm$)に相当する回折パターンが認められ(Fig. 2),

モルフォロジーもこの構造を反映していた(Fig. 3)。これは、アニオン性ジェミニ界面活性剤を用いた高規則性メソポーラスシリカ合成における初めての成功例である。

さらに、CSDA として MAPS, DEAPS を用いても同様に規則性の高い 2d-hexagonal 構造($p6mm$)の AMS を合成することに成功した。これらの AMS は従来のものよりも構造規則性が高かった。これはジェミニ界面活性剤が 2 つの極性基を有するため、より強く CSDA と相互作用を起こすためと考えられる。現在、ジェミニ界面活性剤のスペーサー長やキラリティーの影響を検討中である。

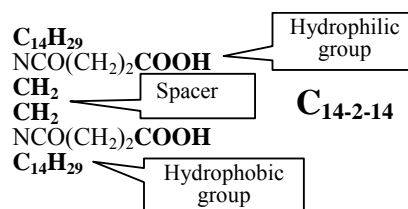


Fig.1 Structure of C₁₄₋₂₋₁₄

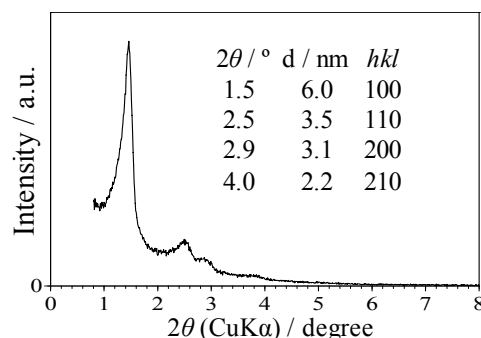


Fig.2 XRD pattern of calcined AMS sample.

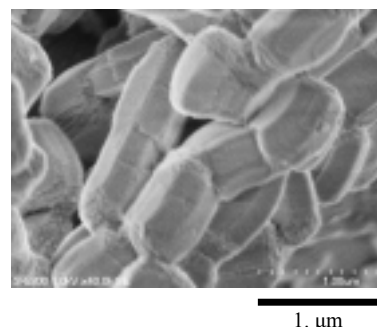


Fig.3 FE-SEM image of calcined AMS sample.

参考文献

1. S. Che et al., *Nature Materials*, **2**, 801 (2003).
2. S. Che et al., *Nature*, **429**, 281 (2004).
3. D. P. Acharya et al., *J. Coll. Int. Sci.*, **291**, 236 (2005)

窪田 好浩 Fax 045-339-3941, E-mail: kubota@ynu.ac.jp
ふじた きょうへい, よこい としゆき, たつみ たかし, くぼた よしひろ

トリエトキシシリル基を末端に有するPEO-PPO-PEOトリブロックコポリマーを用いたシリカメソ構造体の設計

(早大理工^A・物材機構^B・東大院工^C・CREST, JST^D)

○浦田 千尋^A・山内 悠輔^B・望月 大^A・下嶋 敦^C・黒田 一幸^{A, D}

1. 緒言

疎水部にポリプロピレンオキシド (PPO) 鎖、親水部にポリエチレンオキシド (PEO) 鎖をもつ両親媒性トリブロックコポリマー $((EO)_n(PO)_m(EO)_n)$ は大孔径メソポーラスシリカの合成に広く利用されている。有機除去前のメソ構造体は細孔内に PPO 鎖をコアとして有しており、比較的大きな薬物や疎水性分子の吸着材料としての応用が期待できる。しかし、ブロックコポリマーはシリカ骨格に共有結合しておらず、そのため安定性に問題がある。最近、我々は $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ (P123) の両末端にトリエトキシシリル (TES) 基を有する新規ブロックコポリマー (TES-P123) を設計し、約 8 nm の細孔を有するメソ構造体を水溶液中で合成し、細孔内部への PPO ブロックの固定化に成功した (Fig.1)。^[1] しかしながら、得られた構造体の形態は不定形な微粒子の集合体であり、応用の観点から薄膜や球状粒子等の形態制御が必要である。

そこで本研究では、形態制御に優れた手法である溶媒揮発法^[2]を適用し、TES-P123 を用いてメソ構造体の合成を試みた。溶媒揮発法を用いることで、薄膜・ファイバー・球状粒子等の様々な形態が期待できる。また、任意の比で P123 と TES-P123 を混合してメソ構造体を合成した後、P123 のみを選択的に除去することによって、細孔内部の有機量を調整することも試みた。

2. 実験方法

TES-P123 は既報^[1]に従い合成した。まず、エタノール中に P123 と TES-P123 を加え溶解させた。TES-P123 の混合率は 0, 25, 50, 75, 100% となるようにした。この溶液に、塩酸とテトラエトキシラン (TEOS) を加え攪拌し前駆溶液とした。この前駆溶液をシャーレにキャストし 2 日間乾燥させ厚膜を得た。その後、これを粉砕して得られた粉末を THF/HCl 溶液中において加熱、攪拌し、細孔内部に結合していない P123 を除去(溶媒抽出)し、最終生成物を得た。

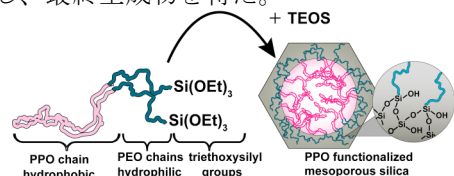


Fig.1 TES-P123 を用いたメソ構造体の合成

3. 実験結果

低角度 XRD 測定より、溶媒抽出前のすべての試料において同様のメソ構造の形成を確認した ($d=11$ nm)。興味深いことに、溶媒抽出後は TES-P123 の混合率が高くなるほど $d=9.2, 9.6, 11, 12, 13$ nm と d 値が増加した。このような傾向は窒素ガス吸脱着測定により得られた等温線から算出した細孔径にも現れた。次に、

溶媒抽出前後の有機量の変化を CHN 分析により評価した。Fig.2 に溶媒抽出後の有機成分の残存率を示す。P123 のみを用いた試料では溶媒抽出後に殆どの有機が除去されているのに対し、TES-P123 のみを用いた試料では溶媒抽出前後で有機量の変化は殆ど見られなかった。また、P123 と TES-P123 を混合した試料において、有機成分の残存率は TES-P123 の混合率とほぼ一致した。このことから、溶媒抽出により P123 のみが除去され TES-P123 由来成分の殆どはメソ構造体内部に残存していることが考えられる。さらに、 $^{13}\text{C} \cdot ^{29}\text{Si}$ CP/MAS NMR の結果より、溶媒抽出後も PPO および PEO ブロックが存在することと、末端の TES 基がシロキサン結合を形成したことを確認した。また、同組成の前駆溶液を用いて、キャスト膜以外にも薄膜・ファイバー・球状の形態を有するメソ構造体の合成にも成功した。

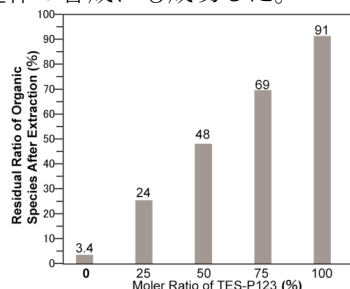


Fig.2 TES-P123 の混合率及び生成物中の有機成分の残存率

4. 参考文献

- [1] C. Urata, Y. Yamauchi, D. Mochizuki, K. Kuroda, *Chem. Lett.*, **36**, 850 (2007).
- [2] M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994); M. Ogawa, *Chem. Commun.*, 1149 (1996); C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, *Adv. Mater.*, **11**, 579 (1999).

5. 謝辞

本研究は文部科学省グローバル COE プログラム「実践的・化学知」教育研究拠点において行われ、一部は文部科学省科学技術振興調整費戦略的研究拠点 (スーパーCOE) 育成プログラム「先端科学と健康医療の融合研究拠点の形成」の研究助成を受けて行われた。また、本研究の一部は日本学術振興会日中韓フォーサイト事業「新規メソポーラス材料の合成と構造解明」の研究助成もを受けて行われた。

代表者氏名：黒田 一幸

FAX : 03-5286-3199, E-mail : kuroda@waseda.jp

浦田 千尋(うらた ちひろ)、山内 悠輔(やまうち ゆうすけ)、望月 大(もちづき だい)、下嶋 敦(しもじま あつし)、黒田 一幸(くろだ かずゆき)

メソ孔にポスト導入したミセルを用いる厚壁 MCM-41 の調製

秋田大工学資源 中澤佑太・○進藤隆世志*・北林茂明・小沢泉太郎

1. 緒言

MCM-41 に代表されるメソポーラスモレキュラーシーブは 2nm 以上の規則的な細孔をもつためゼオライトなどのミクロ多孔性物質では適用できない大きなサイズの分子を対象にできることから、触媒や吸着・分離など広い分野において興味を持たれている。しかしながら、触媒プロセスにおいては熱水あるいは水熱条件での操作を伴うことが多く、このような条件下では、壁厚みの薄い部分において Si-O-Si 結合の加水分解により MCM-41 の構造安定性が低下することが指摘されている。

本研究では、MCM-41 の壁の厚さを調整するための新規合成法について検討した。すなわち、予め調製した大孔径の MCM-41 の細孔内に界面活性剤ミセルおよびアルカリ源からなるミセル溶液を導入し、その後シリカ源を加えることによって細孔壁表面にあらたにシリカのネットワークを構築する方法である。調製された厚壁 MCM-41 の壁厚みおよび構造におよぼすミセル溶液の添加量およびミセル溶液中のミセル濃度の影響について検討した。

2. 実験

大孔径 MCM-41 の調製: Sayari ら(1999)の方法を参考に、ジメチルヘキサデシルアミンを添加剤として用いて調製した。すなわち、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTMABr) をミセル源に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAOH) およびアンモニア水をアルカリ源とし、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) をシリカ源として水熱合成により as-synthesized MCM-41 を得た。これに、ジメチルデシルアミンと水のエマルジョンを加え、393 K にて 3 日間水熱合成を行った。生成物をろ過・洗浄、乾燥後、823 K、6h 焼成して大孔径 MCM-41 (LP-MCM-41) を得た。

厚壁 MCM-41 の調製: モル比 0.17-0.68 CTMABr:0.33 TMAOH:0.17NH₄OH:17H₂O に調整したミセル溶液を LP-MCM-41 の細孔容積の 1-2 倍量加え、さらに所定量の TEOS (TEOS:CTMABr=1:0.17-0.68, モル比) を噴霧し、0.5h 室温で攪拌した。その後、生成物を 353 K、16h 乾燥し、823 K、6h 焼成することによって厚壁 MCM-41 (TW-MCM-41) を得た。

分析: 生成物の分析は主に粉末 X 線回折および窒素吸着法により行った。厚壁 MCM-41 の細孔壁の厚さ T_w は面間隔 d_{100} および DH 法により算出した細孔直径 D_p から次式に

より評価した。

$$T_w = 2d_{100}/\sqrt{3} - D_p$$

3. 結果と考察

厚壁 MCM-41 の母材である LP-MCM-41 は 2d-六方構造を有し、BET 比表面積、細孔容積、細孔直径および細孔壁厚みはそれぞれ 772 m²g⁻¹、1.10 mLg⁻¹、4.75 nm および 2.09 nm であった。この細孔直径から、LP-MCM-41 はその細孔内に CTMABr のロッド状ミセルおよびシリカ源を取り込むのに十分な大きさのメソ孔を有すると判断された。

TW-MCM-41-1 および TW-MCM-41-2 はそれぞれ LP-MCM-41 の細孔容積と同量および 2 倍量のミセル溶液を用いて調製した試料である。Table 1 に示すように、TW-MCM-41-1 の壁厚みは 3.05 nm であり、本実験条件内では最大であった。これに対し、TW-MCM-41-2 の壁厚みは母材より増えたものの TW-MCM-41-1 よりは小さかった。TW-MCM-41-2 の調製には細孔容積以上のミセル溶液を用いているので、外表面にもミセル溶液が存在し、ここで TEOS が消費され細孔内部に充分供給されなかったためと考えられる。

次に、LP-MCM-41 の細孔容積と同量のミセル溶液を用い、ミセル濃度の影響を検討した。TW-MCM-41-1-0.34 および TW-MCM-41-1-0.68 はそれぞれ TW-MCM-41-1 の 2、4 倍のミセル濃度の溶液を用いて調製したものである。Table 1 に示すように、生成物の構造パラメータはミセル溶液中の CTMABr 濃度の影響を強く受けず、類似した壁厚さ (2.84-3.05 nm) を示した。

Table 1 Structural parameters for LP-MCM-41 and TW-MCM-41 samples

Sample	$S_{\text{BET}}^1)$ (m ² g ⁻¹)	$V_p^2)$ (mLg ⁻¹)	d_{100} (nm)	D_p (nm)	T_w (nm)
LP-MCM-41	772	1.10	5.92	4.75	2.09
TW-MCM-41-1	700	0.827	5.59	3.40	3.05
TW-MCM-41-2	717	0.781	5.85	4.20	2.55
TW-MCM-41-1-0.34	682	0.789	6.17	4.20	2.84
TW-MCM-41-1-0.68	669	0.774	6.05	4.09	2.89

1) S_{BET} , BET specific surface area, 2) V_p , primary pore volume.

A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 3651.

*進藤隆世志, 018-837-0404, shindo@ipc.akita-u.ac.jp

なかざわゆうた・しんどう たかよし・きたばやし しげあき・おざわせんたろう

繊維状メソポーラスシリカのマクロ形態および 細孔特性に及ぼす NaCl 添加の影響

(産総研・環境管理) ○久保史織*・小菅勝典・菊川伸行

1.はじめに

長く規則的な一次元メソ孔と、隣接するメソ孔同士を連結するマイクロ孔を有するメソポーラスシリカSBA-15は、揮発性有機化合物(VOC)の吸着剤としての展開が期待される。我々はこれまで、ロッド状や繊維状といったSBA-15のマクロ形態の違いがもたらすVOCの吸着特性の変化を考察し、トルエンの吸着においては繊維状形態の粒子が優れた吸着能を発揮することを明らかにしたり。これに基づき、本発表では合成時の各種パラメータの厳密な制御による、繊維状SBA-15の選択的な合成について報告する。得られるSBA-15は、数百マイクロメートルの均一な繊維形状を有する。本合成手法では、攪拌・熟成における温度・時間の制御および無機塩の添加のみにより繊維状SBA-15を得ることができ、細孔特性を保ったままマクロ形態の制御が可能である点、シンプルかつ短時間の合成手法という点から有利である。さらに、得られた繊維状SBA-15のうち、繊維長と細孔特性の異なる代表的な4種類の試料を用いて、VOC吸着剤としての応用を検討した結果についても併せて報告する²⁾。

2.合成方法

繊維状SBA-15は、TEOS、塩酸、P123およびNaClを用いて合成した。45℃においてP123を2M塩酸に攪拌溶解させ、NaClを添加し、さらにTEOSを混合した(原料混合比;TEOS/P123/H₂O/HCl=1:0.017:199:5.85)。その後攪拌を止め、80℃で一定時間熟成することにより、白色の固体沈殿物を得た。これを洗浄・ろ過し、最後に600℃で焼成して、繊維状のマクロ形態を有するSBA-15を得た。塩の添加効果および攪拌・熟成における温度・時間の影響を検討するため、上記パラメータを様々に変化させて合成を行った。

3.NaClの添加と繊維長および細孔特性の関係

攪拌・熟成における温度・時間のコントロール、さらにNaClの添加により図1に示す繊維状SBA-15を合成した。図1から分かるように、NaClの添加量の変化に応じて、繊維長および繊維形態が変化することが分かった。特にNaClをNaCl/Si比1.5で加えた場合、最も長い繊維形態が得られた(図1(b))。攪拌下におけるNaClの添加は、繊

維状粒子の基本構成ユニットであるロッドユニットの長さ方向への連結を促進させる役割があると考えられる。NaClをNaCl/Si比3.0で加えた場合には、図2(d)に見られるように、ロッドユニットの粒子の幅方向への連結が促進され、短く太い粒子が得られた。また、これらの繊維状SBA-15のマイクロ孔およびメソ孔容量は表1に示すようにそれぞれ十分に保たれていると言える。

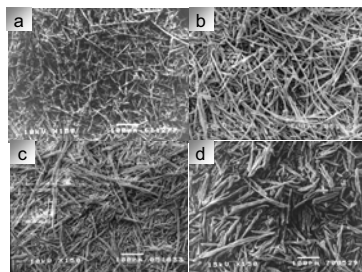


図1. 得られた4種類の繊維状SBA-15のSEM像; NaCl/Si = (a)0, (b)1.5, (c) 1.8, (d)3.0

表1. 得られた4種類の繊維状SBA-15の細孔特性パラメータ

Sample name	V_{micro} (ml/g)	V_{meso} (ml/g)	d (nm)	S_{BET} (m ² /g)
A	0.14	0.67	6.3	876
B	0.12	0.66	6.6	794
C	0.12	0.63	6.6	762
D	0.17	0.58	7.1	837

4.トルエンの吸着特性

得られた繊維状SBA-15の中から代表的な試料を4つ選び、トルエンガスの動的吸着特性を評価した(図2)。図1(b)に示す最も繊維長の長いSBA-15を用いた場合に破過時間が最も長くなり、また破過曲線の立ち上がりもシャープであったことから、実用的には最も優れた吸着能を発揮すると考えられる。

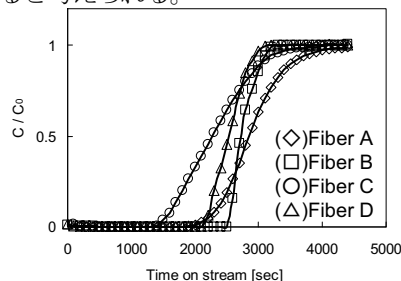


図2. トルエンの動的吸着における破過曲線

1)Kosuge et al., Langmuir, 2007, 23, 3095

2)Kubo and Kosuge, Langmuir, accepted

*久保史織 (Fax)029-861-8459 (E-mail) kubo-shiori@aist.go.jp

くぼしおり、こすげかつのり

アルミノゲルマネートナノチューブの合成

(愛媛大院理工) ○大川政志*・平尾好宏・篠原 亮・山下 浩・前川 尚

1. 緒言

イモゴライトは、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の化学組成を持つアルミノシリケートチューブである。イモゴライトの Si をすべて Ge に置換することにより、類似形状を有するアルミノゲルマネートナノチューブ (AGNT)^{1,2)} が合成されている。イモゴライトの構造から推定される AGNT の断面構造のモデルを Fig.1 に示した。AGNT のチューブ径はイモゴライトより大きく、外表面は Al-OH、内表面は Ge-OH で覆われている。従来、イモゴライトや AGNT は、モノケイ酸 (モノゲルマニウム酸) の縮合を避けるために非常に希薄な溶液からしか合成ができず収量がわずかであった。近年、イモゴライトをより高濃度な無機溶液から合成できる方法が開発された³⁾。我々はこの合成法を改良し、AGNT を、 GeO_2 を溶解したアルカリ水溶液を出発溶液として合成できることを報告した⁴⁾。本講演では、合成した AGNT のキャラクターゼーション結果を示す。

2. 実験

AGNT の合成は以下の手順で行った 0.1 M の GeO_2 を溶解した NaOH 水溶液 100 ml と 0.15 M の AlCl_3 水溶液 100 ml を出発溶液とした。出発溶液を混合攪拌し、0.1 M の NaOH 水溶液を pH 5.5 まで滴下して白濁溶液を得た。遠心分離によって得られた脱塩した前駆体を希塩酸に分散し 100 °C、48 h 熟成を行った。室温まで冷却後、 NH_3 水を pH 9.5 まで滴下した後、遠心分離を行いゲル状物質と上澄み溶液に分けた。ゲル状物質を 100 °C で乾燥させた。AFM、TEM、 ^{27}Al NMR を用いて試料の評価を行った。

3. 結果及び考察

TEM 及び AFM 観察には NH_3 処理を行う前の熟成溶液を乾燥させて使用した。合成された AGNT の TEM 像を Fig.2 に示した。短いチューブ状の物質が凝集した状態で観測された。さらにチューブの断面と考えられる円状の形態 (矢印) も観測された。1000 倍に希釈した熟成溶液を乾燥した試料を AFM 観察 (Fig. 3) に用いた。イモゴライトの AFM 像と比較すると、AGNT は円筒状の形状でその長さが短く太いことが分かった。これまで合成されている AGNT¹⁾ のチューブ外径は 3.3 nm であったが、本試料のチューブ外径は TEM 写真より 4.0~4.5 nm、AFM を用いた Section Analysis からおよそ 4.5 nm と見積もられた。つまり、本研究で合成した試料は、これまでに報告されている AGNT より太い 4 nm 程度の外径を持つチューブ状物質であることが分かった。

^{27}Al MAS NMR 測定の結果、0 ppm 付近にピークが観測され、Al は六配位であることが示された。しかし、イモゴライトのピーク位置より、AGNT のピ

ークは高周波数側にシフトしていた。この違いは Ge と Si の元素種の違いのほかに、イモゴライトと AGNT では、チューブ径が異なるため、Al 周囲の局所構造の歪などが影響していると考えられる。現在測定法を含め詳細な検討を行っている。

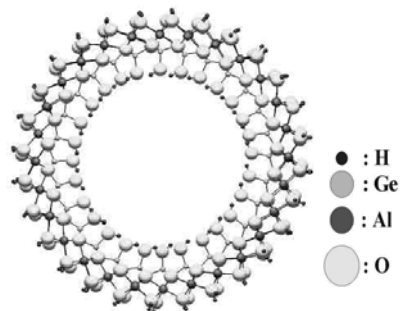


Fig.1 AGNT の構造モデル

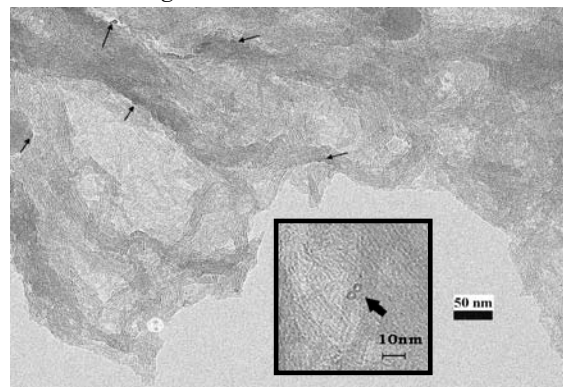


Fig.2 AGNT の TEM 像

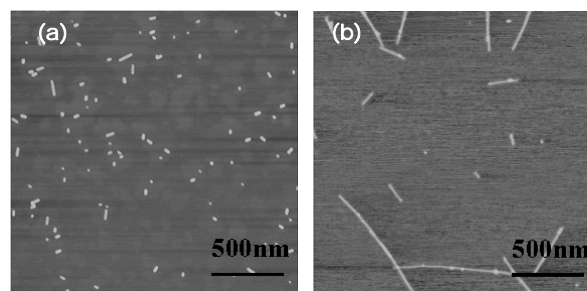


Fig. 3 AGNT(a)及びイモゴライト(b)の AFM 像

参考文献

- 1) Wada and Wada, *Clays Clay Miner.*, **30**, 123 (1982).
- 2) Mukherjee et al., *Chem. Mater.*, **17**, 4900 (2005).
- 3) 鈴木ら, 粘土科学, **40**, 1 (2000).
- 4) Ookawa et al., *Clay Sci.*, **13**, 69 (2006)

大川政志 Fax.089-927-9932

E-mail:ookawa@eng.ehime-u.ac.jp

おおかわまさし・ひらおよしひろ・しのはらりょう・やましたひろし・まえかわたかし

陽極酸化ポーラスアルミナを用いたメソポーラス Pt ロッドの合成

(早大先進理工^A・物材機構^B・早大材研^C・CREST, JST^D)

高井あずさ^A・山内悠輔^{B,C*}・永浦友太^B・井上悟^B・黒田一幸^{A,C,D*}

Introduction

メソポーラス金属は、骨格が金属のみから形成されており電気伝導性の高い多孔体であり、従来の無機酸化物系メソポーラス物質とは異なる応用が期待される。近年、界面活性剤からなるリオトロピック液晶 (LLC) を直接鋳型として用いる方法が提案され、電気化学プロセスと融合させることにより、一段階でメソポーラス金属を合成することができるようになった[1]。特に、LLC 中の金属の析出を精緻に制御することにより、高規則性メソポーラス金属の合成が可能となる[2]。

最近では、我々はマイクロシステムへの展開を念頭におき、微細部位におけるメソポーラス金属の合成を報告してきた[3]。溶媒を加えることで低粘性前駆溶液を調製し、溶媒の揮発を経て微細空間内で LLC を形成させた後、電気化学的手法により金属を析出する手法 (EDIT) を適用することで、様々な微細部位へメソポーラス金属を直接組み込むことができる。本研究では、この EDIT をさらに展開させ、陽極酸化ポーラスアルミナ (PAAM) のマイクロチャンネルを利用することで、メソポーラス Pt ロッドとチューブの合成を行った。

Experimental

塩化白金(IV)酸水溶液に非イオン性界面活性剤 ($C_{16}EO_8$)、溶媒であるエタノールを混合し、前駆溶液を調製した。この前駆溶液を PAAM のマイクロチャンネル中に浸透させ、エタノールの揮発を経て LLC を形成させた。この PAAM を、還元剤であるジメチルアミンボラン (DMAB) 粉末と同一密閉容器内に静置し、DMAB の昇華による気相輸送により Pt 種の還元を行った。その後、PAAM を溶解させ、水とエタノールにより LLC の除去を行った。

Results and Discussion

マイクロチャンネルの直径が約 200 nm の PAAM を用いたとき、直径 200 nm のロッドを形成し、これらロッド同士はアレイ状に配列していた。ロッドの直径は、用いた PAAM のマイクロチャンネルの直径によって制御可能であった。HR-SEM 観察から、ロッド中のメソ構造は部分的には規則的に配列しているものの、多くは秩序性の低いメソ構造であった。 N_2 吸着測定の結果、比較的高い比表面積 ($77 \text{ m}^2/\text{g}$) を有していた。

一方、直径 100 nm 以下の PAAM を用いて合成したところ、すべてのロッドの最表面において規則的なメソ構造の形成を HR-SEM 観察から確認した (Figure a)。メソチャンネルはロッドの長軸に対して、ほぼ垂直方向に配向していた。

BF-TEM を用いてこのロッド内部のより詳細な構造解析を行ったところ、メソチャンネルはドーナツ状に巻いてスタッキングしていることが明らかになった (Figure b, c)。溶媒が揮発し LLC が形成する段階において、制限空間場の影響 (Confined effect) により、液晶中のメソチャンネルがマイクロチャンネルの壁面に沿ってドーナツ状に巻いて形成していくためであると考えられる。

さらに、同様の前駆溶液を PAAM (直径: 200 nm) のマイクロチャンネルへ導入する際に、真空含浸法を適用することで、メソポーラス Pt チューブも合成できた。また、異種の金属イオンを含む前駆溶液[4]を用いることで、骨格の合金化も可能となった。

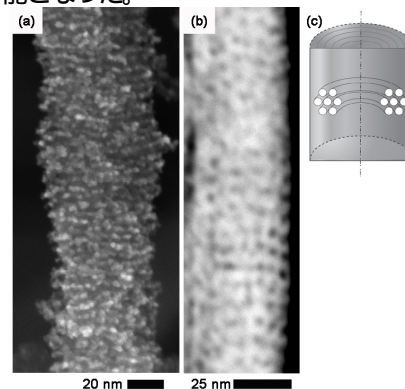


Figure Mesoporous Pt rod. (a) HR-SEM image, (b) BF-TEM image, and (c) illustration of stacked doughnut mesostructure.

References

- 1) G. S. Attard *et al.*, *Science*, **278**, 838 (1997).
- 2) Y. Yamauchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1987 (2005); *Electrochem. Solid-State. Lett.*, **8**, C141 (2005); *Chem. Mater.*, **17**, 6342 (2005).
- 3) Y. Yamauchi *et al.*, *Electrochem. Commun.* **7** 1364 (2005); *Electrochem. Commun.* **8** 1677 (2006); *Chem. Mater.*, **19**, 1335 (2007); *Electrochim. Acta*, accepted (2007); *Japanese Patent* 2006-233272.
- 4) Y. Yamauchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2935 (2004); *J. Mater. Chem.*, **16**, 2229 (2006).

Acknowledgements

本研究は、文部科学省グローバルCOE プログラム「『実践的化学知』教育研究拠点」において行われ、一部は文部科学省科学技術振興調整費戦略的研究拠点 (スーパーCOE) 育成プログラム「先端科学と健康医療の融合研究拠点の形成」や日本学術振興会日中韓フォーサイト事業「新規メソポーラス材料の合成と構造解明」の研究助成も受けても行われた。

*山内悠輔 E-mail: YAMAUCHI.Yusuke@nims.go.jp

FAX: 029-862-4635

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp

FAX: 03-5286-3199

○たかいあずさ・やまうちゆうすけ・ながうらとまた・いのうえさとる・くろだかずゆき

FAU 型ゼオライトからの BEA 型ゼオライト合成過程の検討

(広大院工^A・東ソー^B) ○Hery Jon^A・井川信彰^A・近江靖則^A・
高光泰之^B・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

筆者らは既存のゼオライトから得られる構造ユニットをナノパーツとして用いたゼオライト合成の可能性について検討しており、最近 FAU 型ゼオライトから BEA 型ゼオライトが得られることを見出した[1]。FAU 型ゼオライトを出発 Si、Al 源に用いた場合、アモルファスシリカおよび γ -アルミナを用いた場合に比べ合成時に使用する構造規定剤テトラエチルアンモニウム水酸化物(TEAOH)量を低減でき、また結晶化が促進されたことから、この合成法の優位性が示されている。この結晶化の促進はFAU型ゼオライトの分解により生成した構造ユニットの存在を示唆していると考え、FAU→BEA 転換過程で得られた X 線回折ではアモルファスであった中間体を IR、ラマンで測定し解析したが、出発原料にアモルファス原料を用いた場合と比べ、明確な違いは得られていない。そこで本研究では、FAU→BEA 転換過程で観察されるアモルファス相に MCM-41 合成に有効な界面活性剤を添加し、得られたメソ構造体の構造規則性の違いから構造ユニットの存在について検討した。

2. 実験

出発Si、Al源にFAU型ゼオライト(Si/Al比 23)またはアモルファスシリカ/ γ -アルミナ、構造規定剤にTEAOHおよび蒸留水を用い、所定のモル組成(TEAOH/SiO₂=0.2、H₂O/SiO₂=5)の出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルを内容量 30 ml のテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブに仕込み、140°C で 2-24 時間水熱処理を行った。その後、オートクレーブを冷却し一度開封し、界面活性剤*n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTABr、CTABr/SiO₂=0.15)と蒸留水(H₂O/SiO₂=40)を添加し攪拌した後に再びオートクレーブに戻し 150°C で 5 日間水熱処理を行った。得られた生成物は蒸留水で十分洗浄し、70°C で一晚乾燥した後、XRD、XRF、SEM、TEM、N₂吸着、²⁷Al および²⁹Si MAS NMR、FT-IRおよびピリジン吸着によりキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果および考察

FAU型ゼオライトおよびアモルファス原料を構造規定剤TEAOHで2、18 および 24 時間処理した後、界面活性剤CTABrを添加し、さらに水熱処理を行った。得られた生成物の焼成後のXRDパターンをFig. 1 に示す。図から明らかなように、低角度領域にメソポーラス体の特徴的なピークが観察され、FAU型ゼオライト用いた場合にはそのピーク強度は、TEAOH処理時間の増大とともに減少し、24 時間処理後ではBEA型ゼオライトに基づく小さなピークが観察された。一方、アモルファス原料を用いた場合にはこうした低角度領域の挙動は観察されなかった。TEAOH処理時間の増大とともにFAU→BEA転換が進行しており、反応ゲル中ではBEA型ゼオライト結晶構造形成に必要な構造ユニットの成長が起きていると考えられる。この構造ユニットの成長のため、MCM-41 骨格構造形成が起こりにくくなり、構造規則性が低下したと思われる。TEAOH処理時間とともにBET比表面積および細

孔容量が減少したこともこのことを支持している。これらの結果は、FAUゼオライトを用いた場合にはメソポーラス体の細孔壁にゼオライト構造ユニットが組み込まれている可能性を示している。また、ある程度大きな構造ユニットの存在は橋掛け水酸基Si(OH)Alの存在を示唆する。そこで、水酸基領域のIRスペクトルを測定した(Fig. 2)。予想通り 3610cm⁻¹付近には強度は小さいものの明瞭な水酸基に基づくピークが観察され、ピリジン吸着により消失した。このことは観察されたピークは酸性水酸基であることを示している。以上の結果より、FAU→BEA転換の過程でゼオライト由来の構造ユニットが存在していることが明らかとなった。

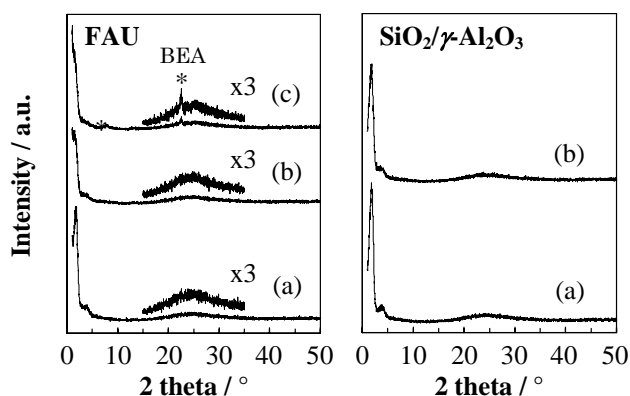


Fig. 1 XRD patterns of calcined mesoporous products from intermediate phases after crystallization times: (a) 2 h, (b) 18 h and (c) 24 h.

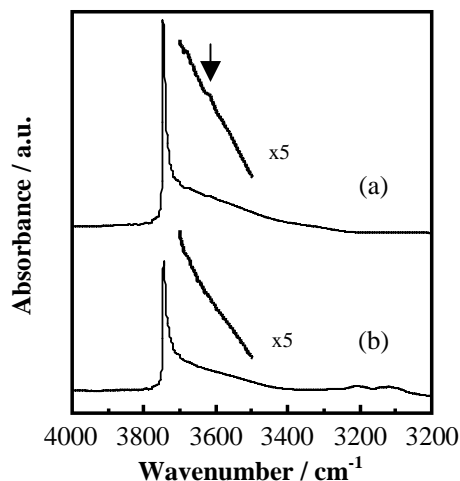


Fig. 2 FT-IR spectra of calcined mesoporous products (a) before and (b) after pyridine adsorption.

[1] H.Jon et al., Micropor. Mesopor. Mater., 96 (2006) 72.

*佐野庸治、

Fax:082-424-7606, E-mail:tsano@hiroshima-u.ac.jp

へりーじょん・いかわのぶあき・おうみやすのり・たかみつ
やすゆき・さのつねじ

X 型ゼオライトナノ粒子のコロイド分散性に関する評価

(富士化学^A・静岡理工科大^B) 西野英哉^{A*}・山崎誠志^B・磯部 弘^A

1. 緒言

大きな外表面積を有するゼオライトナノ粒子は、外界（気相や液相）との接触面積が大きいこと、通常のゼオライト粒子よりも優れた特性を示すことが期待できる。これまでゼオライトナノ粒子の合成例としては、金属アルコキシドを原料とする合成¹⁾や有機 SDA を用いる合成あるいはエマルジョン法を用いた合成²⁾があるが、廉価な原料のみを用いた簡便な合成例は少ない。

本研究では、ケイ酸ナトリウムをシリカ源としたクリアー溶液からの X 型ゼオライトナノ粒子の合成を試みた。そして得られた生成物のコロイド分散性に関する評価を行ったので報告する。

2. 実験

原料には、シリカ源としてケイ酸ナトリウム、アルミナ源としてアルミン酸ナトリウムを用い、水酸化ナトリウムとイオン交換水にて所定のモル組成になるようにクリアー溶液を調製した。その後、オートクレーブにて 25～180℃ で結晶化を行った。得られた生成物のキャラクタリゼーションは、XRD、FE-SEM、N₂ 吸着、および ²⁹Si MAS NMR により行った。また、コロイド分散性については、動的光散乱光度計 (DLS) による粒度分布測定を行った。

3. 結果と考察

出発モル組成 10 Na₂O- Al₂O₃- x SiO₂- 100 H₂O において、x = 8-12 の組成のときにクリアー溶液を得ることができた。このクリアー溶液を 40℃ で結晶化すると、結晶化後の溶液はコロイド状態であり、生成した粒子はナノサイズ領域であった。一方、クリアー溶液が得られない仕込みモル組成（例えば x = 6）で結晶化を行ったときには、ミクロンオーダーの凝集体が生成した。また、結晶化の温度を高くすると粒子径は大きくなり、180℃ の結晶化後の溶液は沈殿と液相に分離しており、得られた生成物の粒子径はミクロンオーダーであった（表 1）。これらのことから、仕込みの段階でクリアー溶液を調製することと結晶化温度を低くすることが重要であることがわかった。

図 1 に 10 Na₂O- Al₂O₃- 10 SiO₂- 100 H₂O の出発モル組成において 40℃ で結晶化した試料の XRD パターンを示す。図において、FAU を主相として LTA が一部混合している回折パターンであることがわかる。Sherrer 式を用いて各格子面において、粒子径、回折角、そして FAU と LTA の混合比をパラメータとして生データをフィッティングした結果、FAU に 10% 程度の LTA が混合しており、両者の粒子径はともに 40nm 程度であった。この粒子径は、FE-SEM で観察した粒子径とほぼ一致した。また、²⁹Si MAS NMR 測定より算出した Si/Al 比は、1.08 であり X 型ゼオライトであることが確認された。

DLS 法は、コロイド分散液にレーザー光を照射したときの散乱を測定する手法で、粒度分布や分散性に関する情報が得られる。40℃ で結晶化した試料の DLS 測定を行った結果、平均粒子径は、140nm であり、XRD と FE-SEM 観察で得られた粒子径 40 nm より大きい結果であった。これは、ゼオライトナノ粒子の水への分散が不十分であり、粒子径が 40nm の粒子が凝集体を形成しているためと考えられる。しかし、粒子径の標準偏差は±10%程度であり、単分散コロイド分散液であった。

以上のことより、ケイ酸ナトリウムを用いた簡便な合成法においても、ゼオライトナノ粒子が生成することが確認できた。しかし、生成物は混合物であり、単一相を合成する条件および分散条件についてさらに検討する必要があることがわかった。

表 1 結晶化温度の影響
(10 Na₂O- Al₂O₃- 10 SiO₂- 100 H₂O の出発モル組成)

結晶化温度 /	40	60	80	180
平均粒子径 / nm	140	250	540	1000<
ゼオライト種	FAU + LTA	FAU + LTA	SOD	CAN

平均粒子径は DLS 法

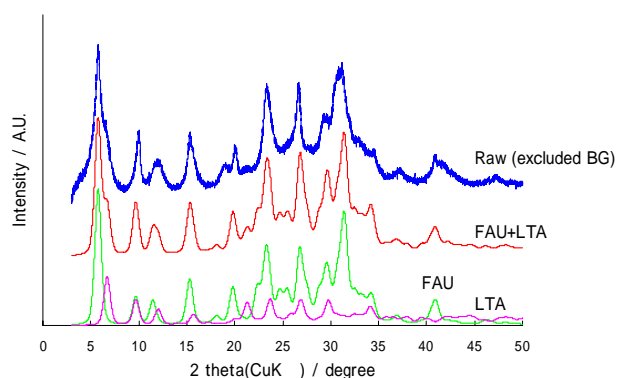


図 1 10 Na₂O- Al₂O₃- 10 SiO₂- 100 H₂O の出発モル組成において 40℃ で結晶化した試料の XRD パターン

参考文献

- 1) Qinghua Li et al., *Chem. Mater.*, **14**, 1319 (2002).
- 2) 多湖輝興, 増田隆夫, ゼオライト **22**, 68 (2005).

* 西野英哉 Fax:0573-68-7228

E-mail : nishino@fuji-chemical.jp

にしひのひでき・やまざきさとし・いそべひろし

Ga 含有量の異なる SSZ-13 ゼオライトの合成

(東工大資源研^A・横国大院工^B) ○吉岡真人^A・稲垣怜史^A・日出真由美^B・横井俊之^A・窪田好浩^B・辰巳敬^{A*}

1. 緒 言

酸素 8 員環を有したゼオライトは軽質炭化水素の転換反応のための固体酸触媒として期待されている。しかし、酸強度が強い、または酸量が多いとコーキングを起こして触媒が失活してしまうことが懸念される。これまで当研究室では触媒として用いるため、よりハイシリカナ[Al]-SSZ-13 ゼオライトの調製を行ってきたが、Al よりも骨格に組み込むことでより弱い酸を発現する Ga を含んだ SSZ-13 ゼオライトの合成に成功したので報告する。

2. 実 験

20mlオートクレーブにSi源としてCab-O-Sil M5、Ga源として硝酸ガリウム n 水和物 ($n=7\sim9$)、構造規定剤としてN,N,N'-トリメチル-1-アダマンタンアンモニウムハイドロキシド (TMAdaOH) を加え [Ga]-SSZ-13 ゼオライトを水熱合成した。結晶化は 150 °C、15rpm回転下で 7 日間行った。キャラクタリゼーションとしてはXRD、ICP、SEM、⁷¹Ga MAS NMR、窒素吸着を行った。

3. 結果と考察

得られたサンプルのXRDパターンをFig. 1に示す。仕込み Si/Ga 比 20~200 の範囲においてCHA構造に起因するXRDパターンが得られ、SSZ-13 ゼオライトを得ることができた。しかし、Si/Ga 比が 20 ではCHA構造に起因するピークは見られたものの、構造規則性はやや低くなった。Si/Ga 比が 150 および 200 に関してはCHA構造に起因するピークのみではなく、不純物に由来するピークが見られた。[Al]-SSZ-13 では Si/Al 比 100 程度のハイシリカナ条件ではSTT型ゼオライトが生成してしまうのに対し、[Ga]-SSZ-13 は Si/Ga 比で 100 程度の、比較的ハイシリカナ条件で調製可能であった。

また SEM により粒子の形状を観察したところ、いずれの条件でも立方体の粒子が確認されたが、そのサイズは Si/Ga 比 20 において 50 nm 程度であったのに対し、Si/Ga 比 200 では 1 μ m となり、Ga 量の減少に従いサイズは大きくなっていくことを確認した。

さらに⁷¹Ga MAS NMRによりGaの配位状態を確認したところ、Si/Ga比が 20, 70, 100, 150 のいずれの場合でも 170ppm付近のtetrahedralのピークのみが確認され、0ppm付近のoctahedralのピークは確認されなかった。このことから、Gaの量にかかわらずGaはゼオライト骨格内に導入されていることを確認した。

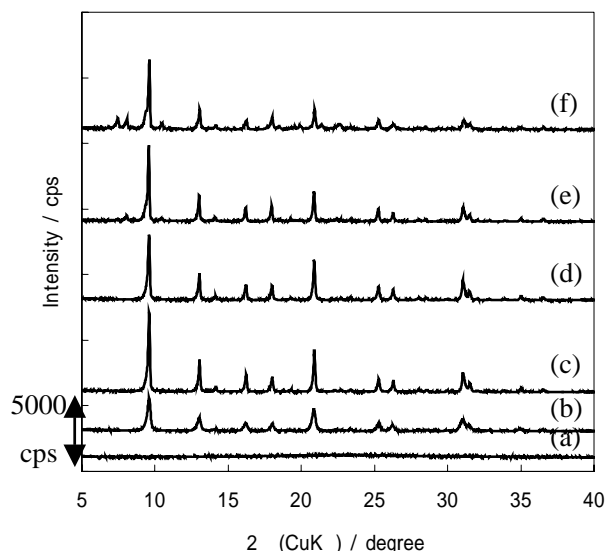


Fig. 1 XRD patterns of [Ga]-SSZ-13 obtained from the parent mixtures with Si/Ga = (a) 10, (b) 20, (c) 70, (d) 100, (e) 150 and (f) 200.

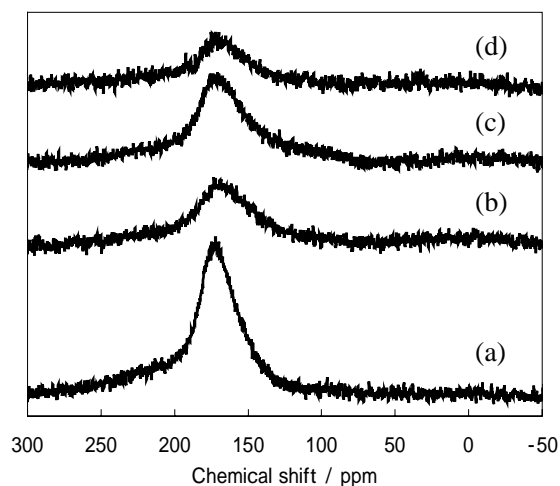


Fig. 2 ⁷¹Ga MAS NMR spectra of [Ga]-SSZ-13 obtained from parent mixtures with Si/Ga = (a) 20, (b) 70, (c) 100 and (d) 150.

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

よしおかまさとし・いながきさとし・ひのでまゆみ・よこいとしゆき・くぼたよしひろ・たつみたかし

FAU型ゼオライトからのゼオライト合成に及ぼすSDAの影響

(広大院工^A・広大工^B・産総研^C)○井上貴之^A・板倉正也^B・Hery Jon^A・
池田拓史^C・近江靖則^A・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

新規ゼオライトの多くは構造規定剤(SDA)を用いて合成されているため、その構造は SDA のみによって決まる印象を与える。しかし、同じ SDA から構造の異なるゼオライトが幾つか合成される。このことは、SDA とポリアルミノケイ酸イオンの相互作用によって形成されるゼオライト前駆体(構造ユニット)の構造が合成条件により異なることを示唆している。この構造ユニットをナノパーツとしてゼオライトの結晶成長が進行すると考えれば、構造ユニットが規定されれば生成するゼオライトの構造はある程度類推できる。こうした考えから、筆者らは各種 SDA 存在下での既存ゼオライトの分解による構造ユニットの形成、およびそれをナノパーツとして用いた効率的なゼオライト合成の可能性について検討している。

最近、 $(C_2H_5)_4NOH$ (TEAOH) および $(CH_3)_4NOH$ (TMAOH) 存在下で FAU 型ゼオライトから BEA 型および RUT 型ゼオライトがそれぞれ生成することを見出した[1,2]。そこで本研究では、TMA カチオンの CH_3 基の一部を C_2H_5 基および $C_6H_5CH_2$ 基に変えた SDA を用いてゼオライト合成を行い、本ゼオライト合成に及ぼす 4 級アンモニウムカチオンの化学構造の影響について検討した。

2. 実験

FAU 型ゼオライト、湿式法シリカ、 γ -アルミナ、水酸化アルミニウム、種々の SDA を用い、所定のモル組成 ($SDA/SiO_2=0.2$, $H_2O/SiO_2=5$) を有する出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルを内容量 30 ml のテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブに仕込み、所定温度・時間静置条件下で水熱処理を行った。得られた生成物は蒸留水で十分洗浄し、70 °C で一晩乾燥した後、XRD、XRF、SEM、TG-DTA、FT-IR、 ^{13}C CP/MAS NMR、 ^{29}Si MAS NMR および ^{27}Al MAS NMR によりキャラクターゼーションを行った。

3. 結果と考察

Table 1 には $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NOH$ (DEDMAOH)、 $(C_2H_5)_3CH_3NOH$ (TEMAOH) および $C_6H_5CH_2(CH_3)_3NOH$ (BTMAOH) 存在下での FAU 型ゼオライトからのゼオライト合成の代表的な結果を示す。なお、比較のためアモル

ファス原料を用いた結果も併せて示す。表から明らかのように、RUT(BEA)型ゼオライトを与えた TMA(TEA) カチオンの $CH_3(C_2H_5)$ 基の一部を変化させるだけで、ゼオライトを全く得ることはできなくなった。しかし、BTMAOH の場合には NaCl 添加により結晶性の高い MTN 型ゼオライトが単一相で得られた。なお、湿式法シリカおよび γ -アルミナを用いた場合には、MTW 型ゼオライト、アモルファスが共存した。Fig.1 には得られた MTN 型ゼオライトの XRD パターンと SEM 写真を示す。 ^{13}C CP/MAS NMR 測定より得られた MTN 型ゼオライト中には BTMA カチオンは含まれておらず、TMA カチオンが存在していることが明らかとなった。TMAOH 存在下では RUT 型ゼオライトが優先的に得られることを考慮すれば、この結果は、BTMA カチオンは合成過程で分解しながら MTN 型ゼオライトの細孔内に取り込まれていくことを示唆している[3]。

以上の結果から、FAU 型ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト転換法の有用性が示された。また、本ゼオライト合成には SDA として用いる 4 級アンモニウムカチオンの化学構造が大きな影響を与えることがわかった。

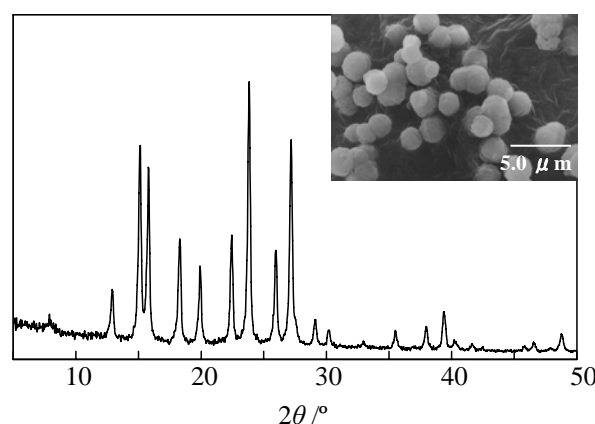


Fig.1 XRD pattern and SEM image of MTN type zeolite obtained.

- [1] H.Jon et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 96 (2006) 72.
[2] 高橋ら、日化第 87 春季年会、3M2-31 (2007).
[3] A.Moini et al., *Zeolites*, 18 (1997) 2.

Table 1 Synthesis conditions and products obtained

Run No.	Synthesis conditions				Product (by product)
	Si & Al sources	Si/Al ratio	SDA	Additive	
1	FAU	23	DEDMAOH	-	Am
2	FAU	23	TEMAOH	-	Am
3	FAU	23	BTMAOH	-	Am
4	FAU	22	BTMAOH	NaCl	MTN
5	$SiO_2/\gamma-Al_2O_3$	22	BTMAOH	NaCl	MTN (MTW, Am)

Temp.=170°C, SDA/SiO₂=0.2, Time=10 days, H₂O/SiO₂=5

*佐野庸治

Fax:082-424-7606,

E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp

いのうえたかゆき・いたくらまさや・
ヘリージョン・いけだたくじ・おうみ
やすのり・さのつねじ

六角板状リンデQゼオライトの低温合成

(栃木県産業技術センター^A、龍谷大理工^B)

○松本泰治^{A*}・加藤 栄^A・後藤義昭^B

【緒言】リンデQゼオライトは、BPH型フレームワークであり、自形結晶が六角板状の形態である。著者らは、このリンデQゼオライトの六角板状形態に着目し、リンデQゼオライトをEuやTbなどの希土類元素でイオン交換することによる、六角板状蛍光体の作製に成功している^{1,2)}。板状蛍光体は、スクリーン等に対する塗布特性・隠蔽性に優れるが、それらの特性は形態及び粒径に大きく影響される。また、蛍光体の発光強度も、粒径に影響されることが知られている。本研究では、蛍光体母結晶としてのリンデQゼオライトの形態及び粒径制御を目的として、 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 系からのリンデQゼオライト合成における、 K_2O/Al_2O_3 比及び反応温度が形態、粒径に及ぼす影響を調べた。特に、60℃以下の低温について検討した。

【実験】水酸化アルミニウムと水酸化カリウム水溶液を90ml蓋付テフロン製密閉容器に入れ、90℃で加熱溶解しアルミン酸カリウム溶液を調整した。室温まで冷却後、ケイ酸カリウム溶液を加え、生成したゲルの水熱反応を行った。バッチ組成のモル比を $SiO_2/Al_2O_3=2$ 、 $H_2O/Al_2O_3=120$ に固定し、 K_2O/Al_2O_3 比、反応温度、反応時間が生成物に及ぼす影響について調べた。生成物は粉末X線回折法(XRD)により同定し、走査型電子顕微鏡(SEM)により形態観察及び粒径測定を行った。

【結果及び考察】 K_2O/Al_2O_3 比：4～7、反応温度：40～60℃、反応時間：20日間以内の条件で、合成実験を行った。その生成物をFig. 1に示す。合成実験を行ったすべてのバッチにおいてリンデQゼオライトが

生成した。しかしながら、反応温度60℃においては、チャバサイト型ゼオライトが共生し、また、 K_2O/Al_2O_3 比=7ではリンデFゼオライトが共生した。リンデQゼオライトの生成速度は、反応温度が高いほど速く、また、 K_2O/Al_2O_3 比が大きいほど速くなった。具体的には、 K_2O/Al_2O_3 比=4の場合、反応温度40℃ではリンデQゼオライトの生成量が最大に達するためには20日間を要したが、50℃では16日間、60℃ではチャバサイト型ゼオライトが共生するが11日間であり、反応温度の上昇と共に反応速度が速くなった。 K_2O/Al_2O_3 比が反応速度に及ぼす影響を見ると、反応温度が40℃の場合、 K_2O/Al_2O_3 比=4ではリンデQゼオライトが最大生成量に達するまでに、16日間要するが、 K_2O/Al_2O_3 比が、5, 6, 7と増加するにつれて、それぞれ、9, 6, 5日間に反応時間が減少し、反応速度が速くなった。

得られたリンデQゼオライトの形態は、すべて六角板状形態であったが、その粒径は合成条件によって異なった。Fig. 2には、本研究で得られた試料の中で、最大粒径と最小粒径のリンデQゼオライトのSEM像を示した。本研究の合成条件の中で、最も高い反応温度：60℃、最小の K_2O/Al_2O_3 比：4の場合、粒径の最も大きな約10 μm のリンデQゼオライトが得られた。一方、反応温度：40℃、 K_2O/Al_2O_3 比：7の最も低温、高 K_2O/Al_2O_3 比の場合は、リンデQゼオライトの粒径が最小となり約1 μm であった。この結果は、反応温度が高いほど粒径が大きく、 K_2O/Al_2O_3 比が大きいほど粒径が小さくなることを示している。

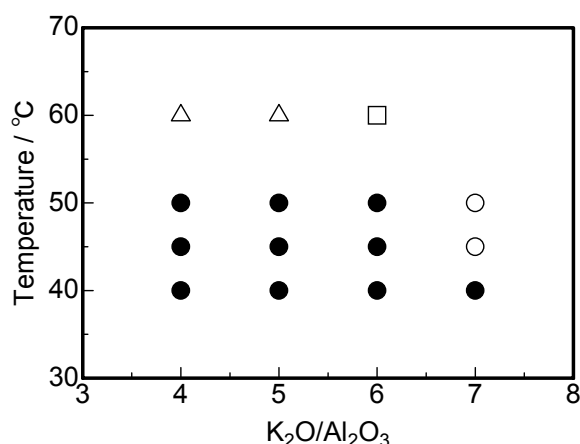


Fig.1 Formation diagram of zeolites in $xK_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 120H_2O$ system.

●:Linde Q, □:Linde Q + Linde F + Chabazite, ○:Linde Q + Linde F, △:Linde Q + Chabazite

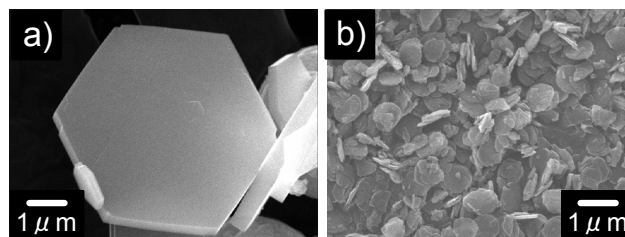


Fig.2 SEM images of Linde Q.

a): $K_2O/Al_2O_3=4$, 60℃, b): $K_2O/Al_2O_3=7$, 40℃

1) 加藤・松本・伊東・山田・後藤, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム講演予稿集, p70(2006)

2) 加藤・松本・伊東・山田・後藤, 日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム講演予稿集, p349(2007)

*松本泰治

Fax 028-667-9430, matsumotot04@pref.tochigi.jp
まつもと たいじ・かとう さかえ・ごとう よしあき

*BEA 型中空ゼオライトの合成

(東京工大院理工) 〇尤 ^{ゆう} 晶環・岩元 ^{いわたもと} 弘・岡本 ^{ひろし} 昌樹 ^{おかもと まさき}

1. 緒 言

中空ゼオライトはシェルに分子レベルの細孔を有し、内部が空洞のゼオライトである。この二つの特徴を生かして、形状選択性を有する触媒、拡散制御用のカプセルなどへの利用が期待されている。中空ゼオライトの合成法についてはいくつか報告されている。一つは球状ポリスチレン粒子などを鋳型として用い、その外側にゼオライト粒子を成長させたのち、鋳型を取り除いて合成する方法¹、もう一つはゼオライトのアルカリ処理により中空粒子を形成する方法である²。これらの合成法では、合成した中空粒子の壁がゼオライト微粒子の集まりであり、分子ふるい効果があまり期待できない、また、中空部の形状が整っていないなどの問題がある。

本研究では、[Si, Al]-*BEA の外側に [Si]-*BEA を結晶成長させたコア-シェルゼオライトからコアを取り除くことにより、欠陥の少ない中空ゼオライトの合成を試みた。コアを取り除く方法には、シリカ分解反応である炭酸ジメチル(DMC)処理³を用いた。

2. 実 験

1 [Si, Al]-*BEA ゼオライト (コア) の合成

Si 源に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS)、Al 源に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、構造規定剤に $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ (TEAOH) を用い、ゲル比 TEOS : Al : TEAOH : HF : H_2O = 1 : 0.04 : 0.6 : 0.6 : 7.8、150°C、175 h 水熱合成を行った。その後、洗浄・ろ過し、550°C、6 h 焼成した。

2 コア-シェルゼオライトの合成 (結晶成長)

ゲル比 TEOS : Si (*BEA コア) : TEAOH : HF : H_2O = 1 : 1 : 0.6 : 0.6 : 7.8、140°C、90 h 水熱合成を行った。その後、洗浄・ろ過し、550°C、6 h 焼成した。

3 脱アルミニウム (コアの親水性化)

コア-シェルゼオライトに 6 M 塩酸を用いて脱アルミニウムを行い、洗浄・乾燥した。

4 コアの除去 (DMC 処理)

シリカ分解触媒である酢酸ナトリウム (1 wt%) を親水性のコアのみに担持した。固定床流通式反応装置を用いて、DMC (80 kPa)、400°C でシリカの分解を行った。分解率が 50% に達する時に反応を停止した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に結晶成長前後と DMC 処理後の粒子の形態と粒子径分布を示す。生成した微粒子を除けば結晶成長後の粒子径分布は 4–7 μm であり、結晶成長に用いたゲル中のケイ素のほぼすべてが結晶成長に用いられたことがわかった(a, b)。また、DMC 処理後の粒子径分布に変化がなかった(b, c)。すなわち、DMC 処理により結晶内部のみが分解した。

Fig. 2 は、DMC 処理後の粒子を 60 nm スライスした TEM 像である。この像から、中空粒子が形成していることがわかった。

以上のことから、コア-シェルゼオライトのコアを DMC 処理することにより、*BEA 型中空ゼオライトを合成できることがわかった。

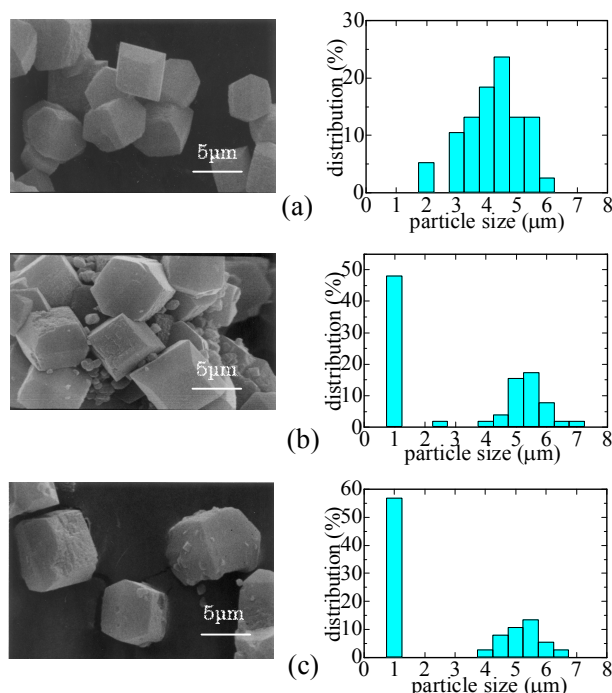


Fig. 1 SEM images and particles size distribution. (a) before crystal growth, (b) after crystal growth and (c) after DMC treatment.

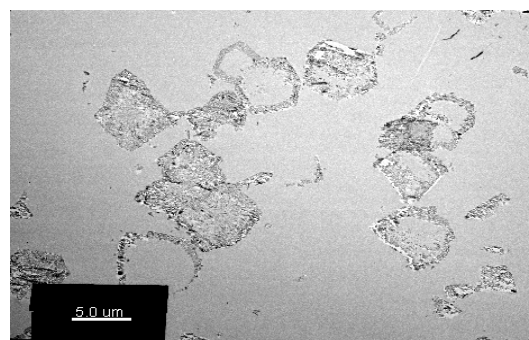


Fig. 2 TEM image after DMC treatment.

参考文献

- 1) A. Dong et al., *Chem. Commun.* (2000) 2161.
- 2) J. C. Groen et al., *J. Am. Chem. Soc.* (2005) **127**, 10792.
- 3) Y. Ono et al., *Chem. Mater.*, (1993) **5**, 442.

Pure Silica CHA/STT 型ゼオライトの

合成とキャラクタリゼーション

((財)RITE^A・奈良先端大^B)魚江康輔^A・○中谷剛尚^B・余語克則^{*A,B}・藤岡祐一^{A,B}

1. 緒言

CHA型ゼオライトは、細孔容積が大きく酸素8員環細孔を有するため、CH₄の吸着やCO₂/CH₄の分離膜¹⁾への工業的利用が期待されている。また、pure silicaのゼオライトは細孔内カチオンに起因する静電場がないため、疎水的で水の影響を受けにくく、耐熱・耐酸性に優れている。そこで、我々はSi-CHA (Pure Silica CHA型ゼオライト) に注目し、H₂O存在下でのガス分離材料としての応用を検討している。しかし、Si-CHAの合成事例は非常に少ない²⁾。また、原料のH₂O/SiO₂比が非常に小さい等、再現良い合成に難しさがある。

そこで本研究では、原料水分量の精密制御とともに合成手法を検討しSi-CHAおよびSi-STT (Pure Silica STT型ゼオライト)の生成条件について考察した。

2. 実験

既報の合成方法²⁾に従い、1M-TMAdOH (N,N,N-trimethyl-1-adamantammoniumhydroxide) にTEOS (Tetraethyl orthosilicate) を原料組成 (2SiO₂:TMAdOH:6H₂O:HF) となるように加え加水分解を行った。H₂OおよびC₂H₅OHをH₂O/SiO₂=3.0まで蒸発させ、所定量のHFを加えた。調製した試料を150℃で40時間、オートクレーブ内にて回転下で水熱合成を行い、生成物をろ過、洗浄し乾燥させた。その後、空气中、753Kで15時間焼成を行った。しかし、Si-CHA相は得られなかった。

そこで合成条件を種々検討した結果、本研究では下記の方法を行った。1M-TMAdOHにTEOSを加え室温で一晩、加水分解させた後、攪拌しながら蒸発乾固させた。所定量 HFを加え、90℃で加熱処理を行った。その試料の残存水分量を厳密に測定した。各種水分量を変化させた試料 (SiO₂:0.75TMAdOH:xH₂O:0.75HF, x (=H₂O/SiO₂) = 1.0~45) をオートクレーブ内にて回転下150℃で7日間水熱合成を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に本研究で合成したゼオライトのXRDパターンを示す。原料H₂O/SiO₂比 x=12においてSi-STT相のみが確認された。x=6.0ではCHA/STTの混合相が析出し、x=3.3, 5.3では、CHA型ゼオライト相のみが確認できた。一方、x=2.3, 3.0では再びCHA/STT型の混合物が析出した。また、このゼオライトは元素分析(ICP)の結果からAlが検出されずシリカ成分のみであることを確認した。これらのことからSi-CHAの生成範囲は非常に狭く原料のH₂O/SiO₂比が重要であることが分かった。また、SEM観察 (Fig.2) より、x=3.3, 12ではCHA型およびSTT型ゼオライトで見られる菱面体晶および単斜晶の結晶がそれぞれ確認された。また、その他の組成では二つの結晶が析出した。

また、x=3.3~5.3で合成したゼオライトの比表面積 (674m²/g) と細孔容積 (0.30cm³/g) はその他の組成と

比較して最も大きく、STT型と比較して、CHA型ゼオライトを特徴的に示すものであった。

我々は、Si-CHAの合成が困難な理由の主因としてTEOSの加水分解反応の終点が判定しにくく、残存したTEOSがゼオライト結晶析出を阻害すると考えた。そこでSi源としてコロイダルシリカを用い、ほぼ同様の実験操作を行った。その結果、合成時間を飛躍的に短縮できかつ簡易にSi-CHAの合成が可能となった。

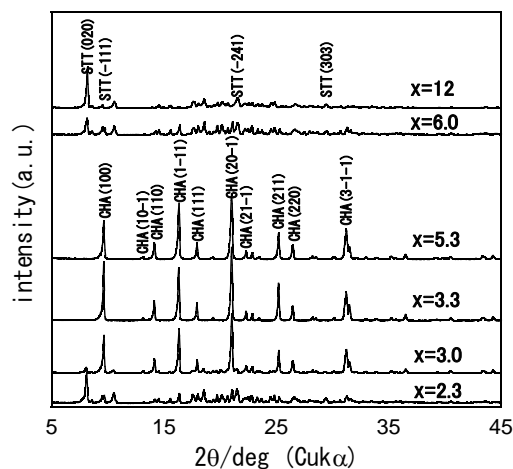


Fig.1 原料中の水分量を変えて合成したゼオライトのXRDパターン。

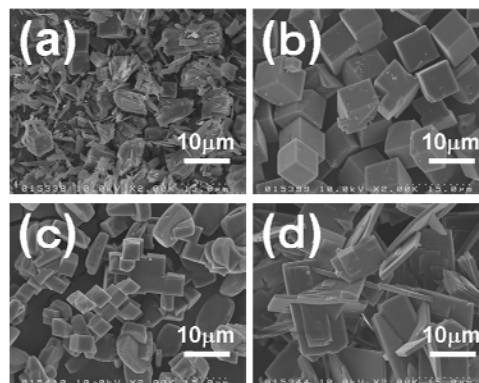


Fig.2 原料中の水分量を変えて合成したゼオライトのSEM像。(a)x=2.3, (b)x=3.3, (c)x=6.0, (d)x=12.

4. 結論

SiO₂:0.75TMAdOH:xH₂O:0.75HFの原料組成において析出するSi-CHA/STTの選択には、原料H₂O/SiO₂が大きく影響し、その値がx=3.3, 5.3で再現よくSi-CHAの純粋合成ができた。さらにコロイダルシリカを用いるとSi-CHAの簡便な合成が可能となった。

5. 参考文献

- 1) J. L. Falconer et al., *Ind. Eng., Chem. Res.* (2005), 44, 3220.
- 2) M. A. Camblor et al., *Chem. Commun.*, 1881 (1998).

*余語克則 Fax: (0774)-75-2318 E-mail: yogo@rite.or.jp うおえこうすけ・なかたにたけなお・よごかつのり・ふじおかゆういち

固相転移法を用いた Fe^{2+} , P^{5+} 導入ゼオライト合成

(東大院工^A・東大生研^B) 渡部 景一郎^A・小倉 賢^B

1. 緒言

我々はこれまでに、あらかじめシリカ骨格中にヘテロ元素を導入したメソポーラスシリカをゼオライトへ結晶化させる固相転移法が、水熱合成法と比較してゼオライト骨格への効率的なヘテロ元素導入に有効であることを報告した^[1]。

今回我々は、シリカ骨格に導入するヘテロ元素として、これまでに合成成功例がない 2 価と 5 価の正電荷をもつ Fe^{2+} , P^{5+} に着目した。 Fe^{2+} の有機錯体は生体中で酸素分子の可逆的吸脱着が可能な化学種である。 Fe^{2+} をシリカ骨格に導入することで、無機固体中に安定化された酸素分子吸着点を構築できることが期待される。一方ゼオライト骨格中の Si^{4+} を Al^{3+} で置換すると電荷補償のために酸点が発現することより、 Si^{4+} を P^{5+} で置換すると塩基点の発現が期待できる。

本研究ではまず、 Fe^{2+} , P^{5+} 元素を導入したメソポーラスシリカ ($\text{Fe}(\text{II})$ -MCM-41, P-MCM-41) の合成を試みた。さらにこれらのメソポーラスシリカを前駆体として用い、固相転移によって Fe^{2+} , P^{5+} が骨格内へ導入されたゼオライトの合成を試みた。

2. 実験

Fe(II), P-MCM-41 合成: シリカ源にはオルトケイ酸テトラエチル、界面活性剤にはセチルトリメチルアンモニウムブロミド (surfactant/Si = 0.27 または 0.5)、鉄源には $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Si/Fe = 50)、リン源には P_2O_5 (Si/P = 1-20) を用いた。塩基としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 25% 水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、または水酸化リチウム水溶液を用いた。pH 調整に約 1 M の塩酸を用いた。生成物に含まれる界面活性剤は焼成 (500 °C) により除去した。

Fe(II), P-beta, ZSM-5 合成: 前駆体となる $\text{Fe}(\text{II})$, P-MCM-41 に対して TEAOH (= テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、35% 水溶液) または TPAOH (= テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、25% 水溶液) を SDA (= structure directing agent) として所定量 (SDA/Si = 0.4 または 0.125) 滴下し、常温常圧で一晩静置した。これを耐圧容器に入れ 150 °C で加熱し結晶化を行った。その後 SDA を焼成 (500 °C) 除去し、得られた生成物を XRD、UV-vis、XRF、XPS、NMR などにより評価した。

3. 結果と考察

Fe(II), P-MCM-41 合成: いずれのヘテロ元素を用いて合成した場合にも、焼成後のサンプルに対する XRD 測定において MCM-41 構造に帰属可能な回折線を観測した。Figure 1 に示すように、P-MCM-41 は $\text{Fe}(\text{II})$ -MCM-41 と比較して構造規則性が高い。 $\text{Fe}(\text{II})$ -MCM-41 に対する XPS 測定では、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の混在を示唆するプロファイルを観測し、さらにその UV-vis 測定ではシリカ骨格内 4 配位 Fe に帰属可能

なスペクトルを得た。また P-MCM-41 に対する ^{31}P NMR 測定では、骨格シリカと結合したリン酸に帰属可能な化学シフトを観測した。以上より、 $\text{Fe}(\text{II})$, P がそれぞれシリカ骨格と相互作用した MCM-41 の合成に成功したと考えられる。

Fe(II), P-beta, ZSM-5 合成: SDA として TEAOH を用いた場合には、加熱後 7 日間で $\text{Fe}(\text{II})$ -MCM-41 は beta への結晶化が見られた。また P-MCM-41 はいずれのサンプルもゼオライトに結晶化しなかった。一方 SDA として TPAOH を用いた場合には、加熱後 7 日間でいずれのメソポーラスシリカも ZSM-5 に結晶化した。P-MCM-41 を結晶化させた場合、 $\text{Fe}(\text{II})$ -MCM-41 と比較して結晶性が高いことが示された (Figure 2)。以上より、 $\text{Fe}(\text{II})$, P-MCM-41 を用いて、MFI 構造を持つゼオライトの結晶化に成功したと考えられる。

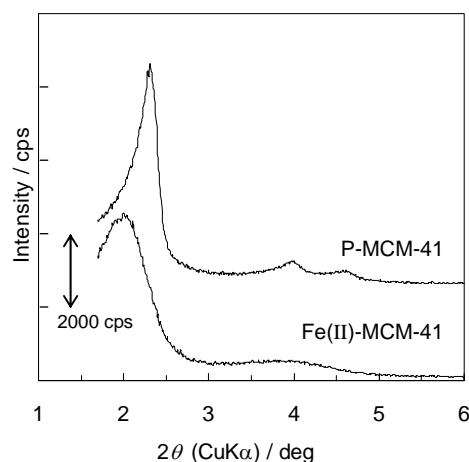


Figure 1. $\text{Fe}(\text{II})$, P-MCM-41 の XRD パターン

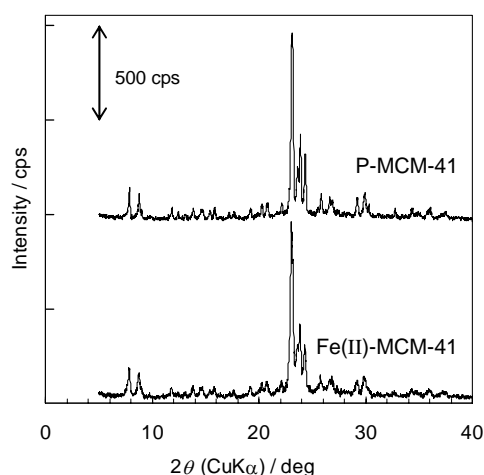


Figure 2. $\text{Fe}(\text{II})$, P-MCM-41 の固相転移後 1 週間後の XRD パターン

[1] K. Watanabe, M. Ogura, *submitted*

*小倉 賢, Fax: 03-5452-6322, E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp
わたなべけいいちろう・おぐらまさる

AFI 結晶相を経由する新規アルミノリン酸塩結晶の合成

(産総研) 小平哲也*・奈幡明子・池田卓史・水上富士夫

【緒言】我々はこれまでゼオライトの有する規則配列したナノ空間を利用した配列ナノ構造体の創製とその電子物性や構造について議論してきた。内径 0.7 nm の一次元細孔を有するアルミノリン酸塩 AFI 型ゼオライト ($\text{AlPO}_4\text{-5}$) は単結晶が得られやすく、一次元ナノ構造体創製に対するホスト結晶に適している。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ はフッ酸添加法により大きな結晶が得られるが、合成時の安全性等を考慮し、我々はフッ酸未添加による高品質かつ大きな単結晶を得る合成条件を検討してきた。

一般に、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 結晶相は VPI-5 ($\text{AlPO}_4\text{-8}$ に相転移) や $\text{AlPO}_4\text{-H3}$ (最終的に $\text{AlPO}_4\text{-D}$, $\text{AlPO}_4\text{-H6}$ に相転移) 等と比べ、高温水蒸気雰囲気下でも結晶構造が安定であると理解されてきた。本研究では、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の合成条件の過程を詳細に探索した結果、水熱合成過程における最終生成物として $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は溶液内には存在せず、結晶構造が未知なアルミノリン酸塩結晶へ更に転移する現象を見出したので報告する。

【実験】 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ を合成条件はよく知られ、

$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SDA} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1 \sim 4 : 100 \sim 1000$ の範囲で通常合成可能である。加熱温度は 150~210 で $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は通常合成できる。ここでは SDA (構造指向剤) として、本実験ではトリエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) を用いた。一例としてここでは加熱温度 170 の結果を示す。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ からの相転移過程を見るため、水熱合成時間をパラメータとした。

イオン交換水による洗浄、そして大気下での乾燥を経て、試料は粉末 X 線回折 (XRD) 法により結晶相の同定を行い、また結晶外形の変化の様子を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

【結果と考察】 図1は $0.5^\circ < 2\theta < 16.5^\circ$ の領域における XRD パターンの水熱合成時間依存性を示したものである。加熱時間1日では AFI 結晶相に特徴的な 100, 110, 200 回折ピークが $2\theta = 7.4, 12.9, 14.9^\circ$ に現れる。ところが、加熱時間が3日を越えると、で記した回折ピークが現れ、加熱時間が10日に達するとついに AFI 結晶相は完全に消失する。このことは、AFI 結晶相が新規結晶相に転移したことを明快に示している。更に、Cu-K α_1 線を用

いて得た高分解能粉末 XRD データからの指数付けによって、この新規アルミノリン酸塩結晶の格子は六方晶系に属し、格子定数は $a = b = 9.4154(3) \text{ \AA}$, $c = 52.293(2) \text{ \AA}$ であることが分かった。

水熱時間10日の試料の SEM 像を図2に示す。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 結晶に特徴的な細長い六角柱構造はもはやみられず、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 結晶の c 軸方向に劈開したような多数の亀裂の他、板状結晶が観測された。この劈開による1層の厚さは 100 nm 前後である。この新アルミノリン酸塩結晶相は $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 結晶が水熱合成過程において c 軸方向の結合が切れて生成されたものと考えられる。

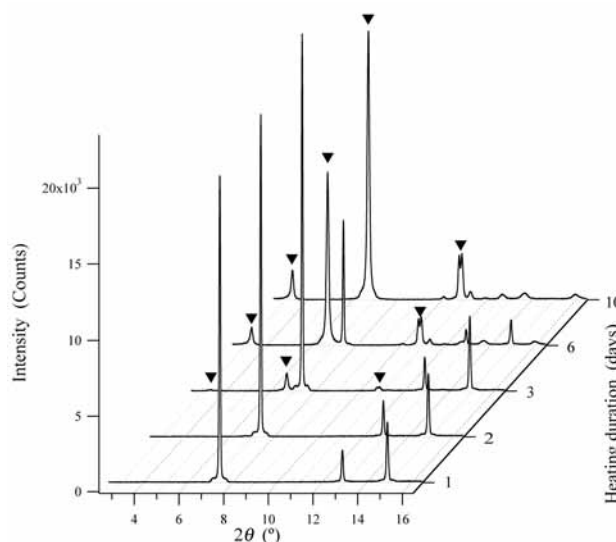


図1

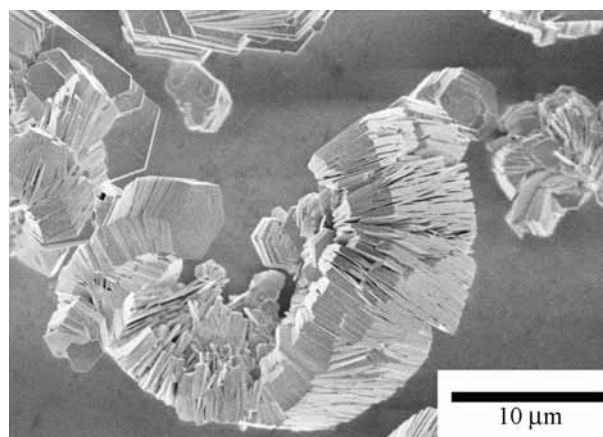


図2

* FAX:029-861-4631, E-mail: kodaira-t@aist.go.jp
こだいら てつや、なばた あきこ、いけだ たくじ、
みずかみ ふじお

周期的ナノ構造リン酸塩の合成とプロトン伝導性

(阪大院基工) 西山ゆうこ・西山憲和*・江頭靖幸・上山惟一

【緒言】

燃料電池やガスセンサー，リアクターの電解質として 200~300℃ で作動可能なイオン伝導体の利用が期待されている．メソポーラスリン酸塩はプロトン供与基であるリン酸基を有すると同時に，細孔構造をプロトン伝導に利用するために高いプロトン伝導度を示すと考えられる．また，無機材料であることから高い耐薬品性，耐溶媒性，耐熱性および機械的強度が期待できる．周期的ナノ構造を有するリン酸ジルコニウム薄膜を合成し，プロトン伝導性について評価した．

【実験方法】

界面活性剤としてトリブロック共重合体 Pluronic P123(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀)，リン源としてリン酸トリエチルおよびジルコニウム源としてジルコニウム(*n*-プロポキシドを用いた．前駆溶液を PluronicP123 : PO(OEt)₃:Zr(OEt)₄: HNO₃:EtOH:H₂O=0.055:1:1:1.4:20:55 に調整し，スピコート法により基板上に塗布した．得られた薄膜をリン酸の蒸気で 90℃ で 3 日間，150℃ で 1 日間処理した後，アンモニアの蒸気で 60℃，7 h 処理した．空气中で 300℃ で 5 h 焼成し界面活性剤を除去した．

【結果と考察】

合成された薄膜の XRD パターンを Figure 1 に示す．リン酸による蒸気処理後，Zr(OPr)_n- PO(OEt)₃-P123 複合体はヘキサゴナル構造を取っていることが確認された．それにつづくアンモニアによる蒸気処理および焼成後も周期構造が維持されていることが確認された．

TEM 観察を行った結果を Figure 2 に示す．TEM 観察からも周期構造が確認され，層間距離は 3.6 nm であった．これは XRD 測定の結果とほぼ一致する．XRD および TEM 観察結果から周期構造を有するリン酸ジルコニウムが合成されたことがわかった．

次に合成された薄膜のプロトン伝導性について調べた．一定湿度下で 30 min サンプルを放置した後プロトン伝導度を測定した．Figure 3 にリン酸ジルコニウム薄膜の 30 でのプロトン伝導度(σ)の湿度依存性を示す．結果，プロトン伝導は湿度に依存しないことがわかった．

次に水蒸気分圧 4.0 および 16 kPa の条件で 40 から温度を上昇させていき，プロトン伝導度(σ)を測定した．実験結果を Figure 4 に示す．温度の上昇とともにプロトン伝導度は増加した．また，水蒸気分圧を変えてもプロトン伝導度はほとんど変わらなかった．リン酸

ジルコニウム薄膜の活性化エネルギーは水蒸気分圧 4.0 kPa の場合 7.8 kJ/mol，水蒸気分圧 16 kPa の場合 7.4 kJ/mol とわかった．プロトン伝導の活性化エネルギーが小さいことおよびプロトン伝導度が湿度に依存しないという点から，プロトンが吸着水の間を水素結合を介してホッピングし伝達する Grotthuss 機構によって伝導していると考えられる．プロトン伝導度が湿度に依存せず，100 以上の温度領域で用いることができるという特性はこの電解質膜の大きな特徴である．

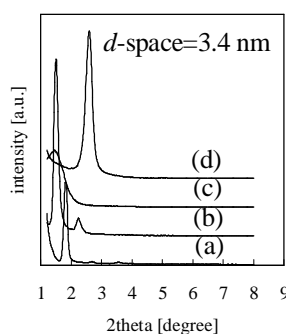


Figure 1 XRD patterns of zirconium phosphate films. (a) as-coated (b) H₃PO₄-treated (c) NH₃-treated (d) calcined

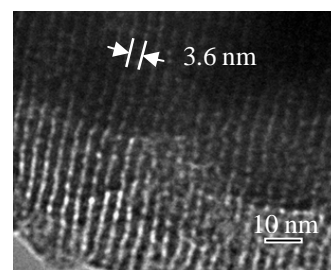


Figure 2 A TEM micrograph of the mesoporous zirconium phosphate thin film.

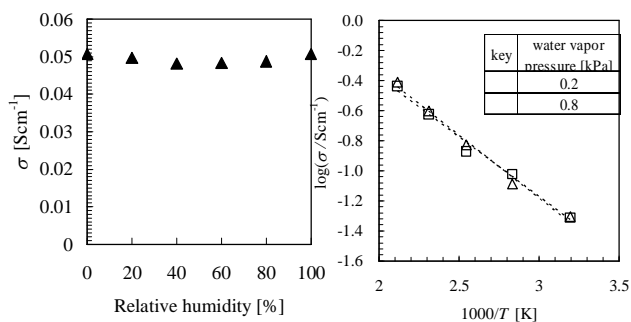


Figure 3 Relative humidity dependence of proton conductivity of the zirconium phosphate film.

Figure 4 Temperature dependence of proton conductivity of the zirconium phosphate film.

*西山憲和 TEL&FAX : 06-6850-6256

E-mail : nisyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

にしやまゆうこ・にしやまのりかず・えがしらやすゆき・うえやまこれかず

有機分子集合体を用いたリン酸カルシウムのメソ構造制御

(広大院工^A・産総研^B) ○堀英樹^A・井川信彰^A・
木村辰雄^B・近江靖則^A・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

リン酸カルシウム化合物は人工骨並びに生体分子の吸着・分離剤、カラム充填剤などに用いられているが、既存のリン酸カルシウム化合物の比表面積は最大でも $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度であるため、高表面積化が望まれている。界面活性剤の溶液中での自己集合能を利用した合成法は様々な組成の材料にメソポーラス構造を付与することで高表面積化が実現されている。しかし、界面活性剤を構造規定剤に用いたリン酸カルシウム化合物のメソポーラス化に関する報告例はなく、ヘキサデシルアミンを用いて、ラメラ構造のリン酸カルシウムメソ構造体が得られているだけである[1]。

本研究では、界面活性剤にラメラ構造の合成に用いられるヘキサデシルアミン¹⁾より親水部の大きい 4-ドデシルジエチレントリアミンを用いたリン酸カルシウムのメソ構造制御を検討した。また、界面活性剤除去後の多孔性についても評価した。

2. 実験

リン酸カルシウムメソ構造体の合成はエタノール-水混合溶媒中で行った。界面活性剤に 4-ドデシルジエチレントリアミン ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$) を用い、85% H_3PO_4 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、水酸化テトラメチルアンモニウム・5水和物 ($\text{TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を混合して出発ゲルのモル比を $1.0 \text{ H}_3\text{PO}_4 : 1.0 \text{ Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : 0.5 \text{ C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2 : 0.5 \text{ TMAOH} : 65 \text{ EtOH} : 15 \text{ H}_2\text{O}$ に調製した。約 30 分間室温で攪拌した後に、ろ過、洗浄、凍結乾燥することで生成物を得た。

3. 結果と考察

4-ドデシルジエチレントリアミンを用いて合成したリン酸カルシウムメソ構造体の XRD パターン及び TEM 像を図 1 に示す。XRD 測定の結果、低角度領域に d 値 4.8 nm の回折ピークが観察され、メソ構造体の生成が示唆された。高次回折の存在は確認できず、構造規則性はそれ程高くないことが分かる。高角度領域には明瞭な回折ピークの存在は確認できず、メソ構造体は非晶質骨格で構築されていると考えられる。TEM 観察の結果、不規則なメソ構造 (ワームホール構造) が観察された。焼成により界面活性剤を完全に除去した結果、メソ構造の崩壊が確認されたが、低温で焼成した段階では構造規則性は比較的保持されており、比表面積は $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度であった。

得られた生成物の FT-IR 及び ^{31}P MAS NMR スペクトルを図 2 に示す。FT-IR スペクトルの $1200 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にブロードなピークが観察された。 ^{31}P MAS NMR スペクトルの測定から、 PO_4 種に帰属可能な 0 ppm 付近のブロードなピークが観察され、得られたリン酸カルシウムメソ構造体の無機層が非晶質であることを示唆している。

リン酸カルシウムはイオン結合性であるため、イオン間

の強い相互作用により容易に結晶化が起これ、メソポーラス物質前駆物質の生成が困難であると考えられていた。しかし本研究では、界面活性剤分子中のアミノ基とリン酸及びカルシウムイオンとの相互作用を制御し、親水部の嵩高い界面活性剤を用いたことで、ラメラ構造のメソ構造体ではなく、ワームホール構造のメソ構造体が得られたものと思われる。

以上より、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ を用いることで、リン酸カルシウム系化合物のメソ構造制御並びに界面活性剤除去によるメソ多孔体合成の可能性を示すことができた。

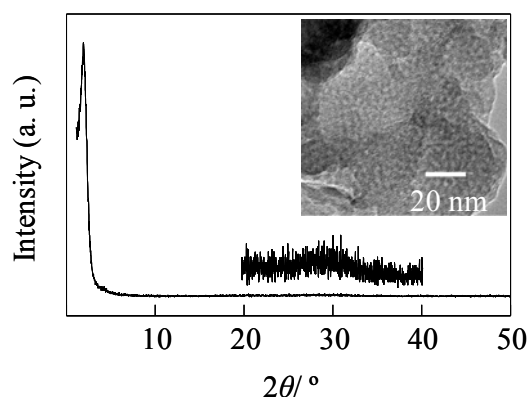


図 1. 得られた生成物の XRD パターン及び TEM 像

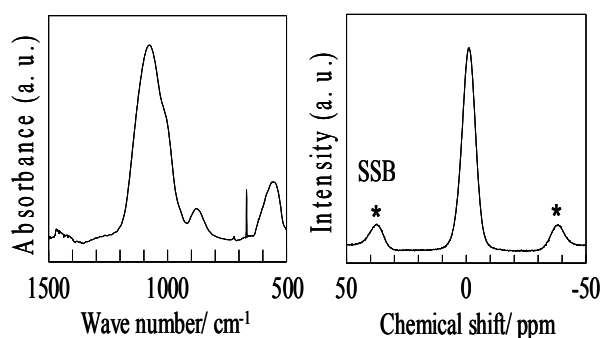


図 2. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ を用いて合成したリン酸カルシウムメソ構造体の (a) FT-IR 及び (b) ^{31}P MAS NMR スペクトル

[1] N. Ikawa et al., *Chem. Lett.*, 35 (2006) 948.

* 佐野庸治

Fax: 082-424-7606, E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp

ほりひでき・いかわのぶあき・きむらたつお・おうみやすのり・さのつねじ

マクロな空隙を有する中空アルミノシリケート

:タンパク質—シリカハイブリッド粒子を出発物質とした水熱合成

(東京理大理工^A・産総研^B)

○塩見 徹^{A,B,*}・角田達朗^B・川合章子^B・水上富士夫^B・坂口謙吾^A

1. 緒言

中空粒子の殻形態の制御は、その多機能化、高機能化において極めて重要である。我々は塩基性タンパク質であるリゾチームを用いることで、常温、弱アルカリ溶液中においてリゾチーム—シリカハイブリッド粒子を合成できることを見出している¹²。本研究ではこのリゾチーム—シリカハイブリッド粒子をアルカリ溶液を用いて水熱処理することによってマクロな空隙を有する中空アルミノシリケートが得られることを見出したので、ここに報告する。

2. 実験

リゾチーム溶液 (pH 9.0, 0.1Mグリシン緩衝液) にTEOSを加え、スターラーによって一定時間室温下で攪拌した。遠心分離とddH₂Oによる洗浄を繰り返した後、60℃乾熱乾燥によってリゾチーム—シリカハイブリッド粒子を得た。ハイブリッド構造であることはSEM-EDXおよびTG-DTAIによって確認した。得られたハイブリッド粒子粉末をテフロン容器に500mgずつ秤量し、TEAOH 20wt%溶液、NaOH、NaAlO₂・H₂Oを混合した溶液を加え、130℃、3h水熱処理を行った。水熱処理後のサンプルは遠心分離とddH₂Oによって繰り返し洗浄した。得られたサンプルはXRD、窒素吸着、SEM、TEM、EDX、TG-DTAIによって評価した。

3. 結果と考察

合成したリゾチーム—シリカハイブリッドは約 1μm の粒子が凝集した構造となっており、その内部は密につまっている事がSEMおよびTEM観察によって確認された (Fig.1)。XRD測定の結果、リゾチームの分子サイズと一致するブロードなピークが得られ、高倍率TEM観察によってシリカやリゾチームが局所的に凝集した構造は観察されなかった事から、リゾチーム分子はシリカネットワーク中に均一に分散しているものと思われる。また TG-DTA および EDX の結果から、ハイブリッド粒子中におけるシリカとリゾチームの比率はほ

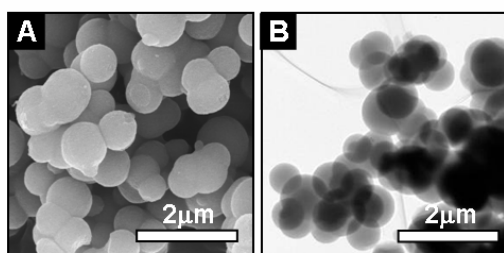


Fig 1. A) SEM and B) TEM image of lysozyme-silica hybrid particles.

ぼ 1:1 であることがわかった。

TEAOHを含むアルカリ溶液にてこのハイブリッド粒子を水熱処理したところ、粒子の外形は維持されたまま、図2に示す虫食い様のマクロな空隙を有する中空構造体へと変化した。水熱処理によってリゾチームは完全に除去されており、殻構造はアモルファスなアルミノシリケート (Si/Al=4) であった。水熱処理時間に伴う形態変化をTEMおよびSEMにて観察したところ、まずアルカリ溶液によってリゾチームが分解・除去され、残されたアルミノシリケート凝集体の内部も徐々に溶解していることがわかった。それと同時に元のハイブリッド粒子の外形に沿って殻構造が形成され、その厚みが徐々に増している事が観察された。これらの形態変化はオストワルド熟成によって説明できると考えており、現在ハイブリッド粒子の組成や水熱処理溶液の影響について検討中である。

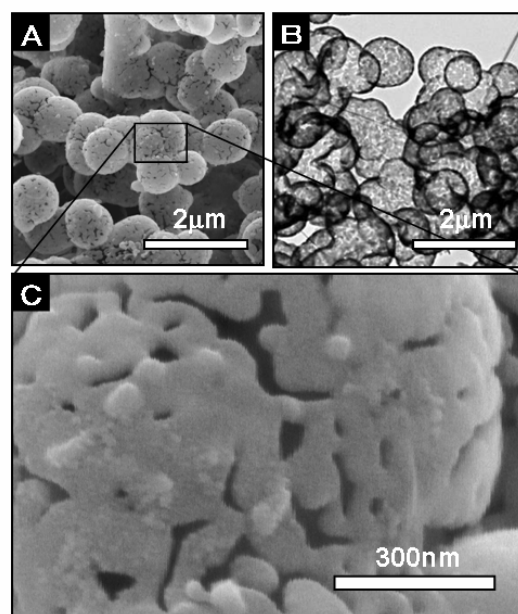


Fig 2. A) and C) SEM, and B) TEM images of hollow aluminosilicate with vermiculate pores in the shell.

4. 参考文献

1. T. Shiomi et al. Chem. Commun. 2005, 5325–5327.
2. T. Shiomi et al. Chem. Mater. 2007, 19, 4486–4493.

*塩見徹, E-mail: Shiomi_toru@hotmail.com, TEL&FAX:

029-861-4633, しおみ とおる, つのだ たつお, かわい あきこ, みずかみ ふじお, さかぐち けんご

精密に制御された球状シリカナノ粒子を用いた 新規メソ多孔体の創製

(東大院工^A・東工大資源研^B) 大塚雄樹^A・横井俊之^B・下嶋 敦^A・
若林隼二^A・辰巳 敬^B・大久保達也^{A*}

【緒言】

シリカナノ粒子は触媒担体、吸着剤などとして広く用いられている材料であり、その生成メカニズムの解明や粒径制御は重要な課題である。最近我々は、塩基性アミノ酸 (lysine, arginine) 水溶液中でのテトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解・縮重合反応によって極めて小さく、粒径分布の狭い新規球状シリカナノ粒子が生成し、さらに乾燥によって3次元的に規則的に配列することを報告した¹⁾。本研究では、この新規球状シリカナノ粒子の生成メカニズムの検討を行った。また、合成法の改良による粒径制御を試み、ナノ粒子配列により得られるシリカメソ多孔体の細孔径制御についても検討した。

【実験】

L-lysine を用いたシリカナノ粒子の合成を以下の条件で行い、粒子生成挙動を観察した。水にリシンを溶解し、TEOS を加え 60 °C で攪拌することで反応を進行させた。原料モル比は 1TEOS: 0.02Lysine: 154H₂O とした。

粒径制御は以下の二通りの方法で行った。1) TEOS の初期添加量を変化させる方法。原料モル比は x TEOS: 154 H₂O: 0.02 L-lysine ($x = 1.0-4.0$) とした。2) $x = 1$ として合成したナノ粒子の単分散溶液に、後から TEOS を段階的に添加する方法。この場合、原料モル比は $(1 + y)$ TEOS: 154 H₂O: 0.02 L-lysine ($y = 0-10.0$) とした。以上の方法で合成した分散液を 100 °C で乾燥して固体を得た。それらを 550 °C で焼成して L-lysine を除去し、粉碎して粉末試料とした。

【結果と考察】

¹H NMR によって TEOS の加水分解反応を追跡した結果、すべてのエトキシ基が加水分解されるまでに 8 h を要することがわかった。本系は水相と油相が分離した不均一反応であり、かつ水相が中性近傍 (pH9.2) であるため加水分解に長時間を要したと言える。一方、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定の結果 (図 1) から、反応時間の経過 (0.5 h ~) とともに粒径は増加するが、数密度はほぼ変化ないことが確認された。以上の結果は、反応初期に核生成した後、新たな核生成は起こらず、TEOS の大部分は粒子成長に消費されることを示している。このような特異な反応プロセス

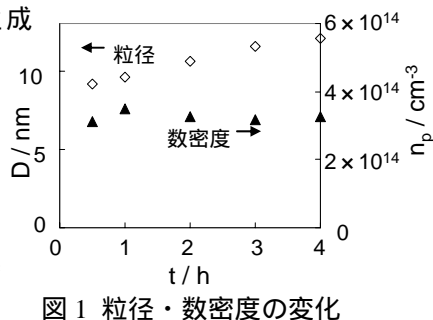


図 1 粒径・数密度の変化

は、狭い粒径分布の達成に重要な役割を果たしていると考えられる。

TEOS の初期添加量 (x の値) を変化させて得られた粉末試料の XRD パターンを図 2(a) に示す。いずれの試料も、粒子の規則配列に起因する 3 本の回折ピークを示し、そのピークは x の増加と共に低角度側にシフトした。同様の結果は、 $x = 1$ の系に段階的に TEOS を添加した (y の値を変化した) 系でも得られた。このことは、反応に用いた TEOS 量の増加に伴って粒径が増大したことを示している。実際、SEM 像 (図 2(b)) より、 x の増加 ($x = 1.0 \rightarrow 4.0$) と共にシリカナノ粒子の粒径も増加 (13 \rightarrow 24 nm) することが確認された。また、 y の値を増加させた場合も粒径は均一に増大し、最大で 44 nm に達した。

TEOS 量の増加による溶液中のシリカナノ粒子の成長挙動を、SAXS を用いて調べた。その結果、TEOS 量が増大しても数密度は変化せず、粒径のみが増大することがわかった。これは、上述の球状シリカナノ粒子生成メカニズムを支持する結果である。

得られた粉末試料は、シリカナノ粒子間に空隙を有するメソ多孔体である。窒素吸着測定結果から、いずれの組成においても等温線は II 型を示し、メソ孔由来のヒステリシスが観察された。また、添加する TEOS 量を変化させることで細孔径を 5 から 24 nm の間で制御可能であることがわかった。

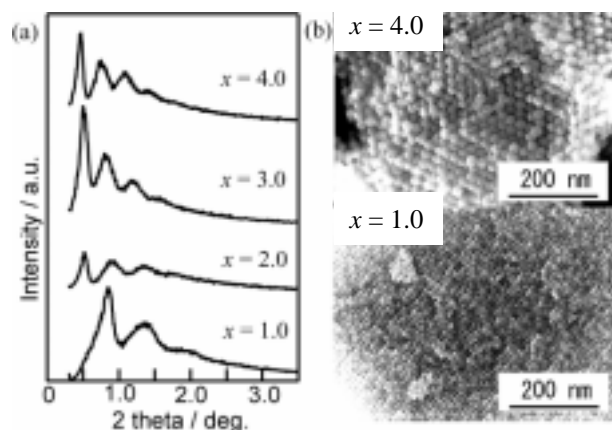


図 2 x の値を変化させて得られた試料の XRD パターン (a)、および SEM 像 (b)

1) T. Yokoi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13664 (2006) .

*大久保達也 FAX:03-5800-3806

e-mail:okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

おおつかゆうき・よこいとしゆき・しもじまあつし・
わかばやしじゅんじ・たつみたかし・おおくぼたつや

壁イオン交換法によるフェニル基導入ジルコニウム系複合多孔体の調製

(東工大資源研) 田中敏弘・徐寅碩・岩本正和

1. 緒言

壁の中に有機成分を含む複合系シリカ多孔体が数多く調製され、無機系のみでは達成できない機能の発現が報告されている¹⁾。一方、当研究室では非シリカ系メゾ多孔体の新規合成法として、壁イオン交換 (WIE) 法を開発してきた。すなわち、硫酸ジルコニウムと界面活性剤からなるメゾ構造体 (ZS) 中の硫酸根あるいは水酸基と水溶液中の種々の酸素酸アニオン (P^{2-} , As^{3-} , Se^{4-} , Cr , W , Mo , V 等⁵⁾) が、規則性メゾ構造を維持したまま交換し、得られた交換体から界面活性剤を除去すると多孔体を調製できることを報告してきた^{2,5)}。本法を用いれば、中性界面活性剤法と異なり、壁が薄い高表面積多孔体を得ることが出来る。本研究ではこのWIE法の交換アニオンとして有機ホスホン酸アニオンを用いる可能性について検討した。即ち、フェニルホスホン酸 (PPA) を交換アニオンとして用い、Ph基導入Zr系多孔体の調製を試みた。

2. 実験

ZSは既報に従って合成した²⁾。PPAの交換導入操作は、所定濃度のPPA水溶液 40 mL にトリエチルアミンを添加して pH を調整後、ZS 300 mg を加え、室温下 2 時間攪拌することにより行った。その後のリン酸の追加導入は、PPA 交換体を 0.32 M リン酸水溶液 (20 mL) 中で 2 時間攪拌して行った。交換体からの界面活性剤の抽出除去は、交換体 300 mg を濃塩酸 300 mg を加えたエタノール 30 g に分散し、353 K で攪拌することにより行った。試料中の Zr、P、Ph 基量は、試料をフッ酸水溶液に溶解させた後、ICP あるいは UV 吸光度測定によって決定した。構造規則性は粉末 XRD により確認した。

3. 結果と考察

3-1. PPA アニオンの交換導入

ZS への PPA アニオンの導入量は pH に依存した。図 1 に示しているように、イオン交換前の PPA 水溶液の pH (以下、初期 pH) が 8 よりも小さい場合は、Ph 基導入量 (Ph/Zr 比で示す) は 1.4 でほぼ一定であった。pH がこれより大きくなると導入量は大きく減少した。一方、交換体の (100) 面 X 線回折強度は、初期 pH が 10.6 - 11.2 の範囲で高くなった。これらの結果は、特定 pH 範囲で交換操作を行い導入量を適度に調整すると、規則性ヘキサゴナル構造を維持したままアニオン交換が可能であることを示している。PPA アニオンは硫酸イオンに比べ嵩高いため、導入量が大きくなると壁構造が崩壊すると考えている。

3-2. PPA 導入メゾ構造体の多孔体化

規則性を維持していた Ph/Zr 比 = 0.5、0.3 の交換体 (それぞれ初期 pH 10.8、11.0 で調製) について界面活性剤の抽出除去操作を行ったところ、メゾ構造が崩壊し、BET 比表面積 70 m^2/g 以下の多孔体しか得られなかった。細孔壁内で十分なネットワークが形成されていないために

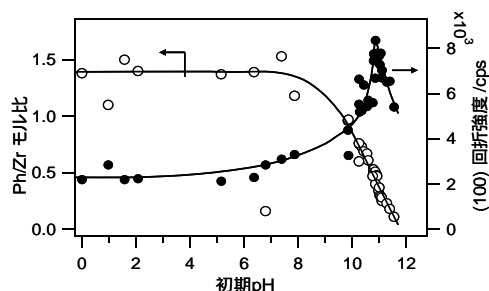


図1 PPA アニオン導入量と初期 pH との関係
PPA 2 mmol, 40 mL, ZS 300 mg, rt, 2 h

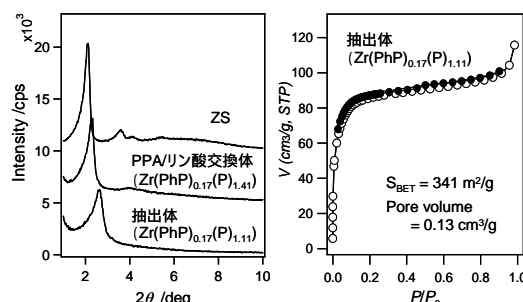


図2 Ph 基導入リン酸ジルコニウム多孔体の XRD パターンおよび窒素吸脱着等温線

壁が崩壊したと考えられたので、架橋性の高いリン酸イオンを PPA 交換体に追加導入する操作を行った。この操作に伴い PPA の部分的な脱離が見られたが、Ph/Zr 比 = 0.5、0.3 の交換体の Ph 基の残存率はそれぞれ 38-74%、57-97% 程度であり、十分な Ph 基が残っていた。

二段階交換操作を行うと、ジルコニウム - リン酸系で有機無機複合多孔体を調製できることが明らかになったので、調製条件を詳細に検討した。その結果、既報に従って調製した ZS を 373 K で 3 日間熱処理したものを母体とし、Ph/Zr 比は 0.3 程度にとどめる、この PPA 交換体にリン酸イオンを追加導入すると、規則性を維持したまま多孔体を調製できることがわかった。この時の比表面積は 300-350 m^2/g であった (図 2)。また多孔体の組成比は Zr : PhP : P = 1 : 0.16-0.25 : 1.06-1.12, Ph 基量は 0.8-1.0 mmol/g となった。UV-VIS スペクトルの測定から、Ph 基は多孔体細孔壁あるいは他の Ph 基とほとんど相互作用していないことが示されたので、現時点では Ph 基が細孔空間に突出している構造を想定している。このモデルの場合、Ph 基間の平均距離は 0.8-0.9 nm になる。Ph 基が比較的密にプラントされた有機無機複合体が調製出来ている可能性がある。

4. 参考文献

- 1) S. Inagaki et al., *Nature* **2002**, 416, 304.
- 2) P. Wu et al., *Chem. Lett.* **1998**, 27, 1213.; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 7233.
- 3) M. Iwamoto et al., *Chem. Lett.* **2002**, 31, 814.
- 4) H. Takada et al., *ibid.* **2004**, 33, 62.
- 5) 堀ら, 日本化学会第 86 春季年会, 3D4-15 (2006).

* 岩本正和 FAX : 045-924-5228、E-mail : iwamoto@res.titech.ac.jp、たなかとしひろ、そいんそく、いわもとまさかず

メゾポーラスシリコンオキシナイトライド—調製法，構造解析，反応・安定性

(東工大資源研) ○林文隆・石津賢一・岩本正和*

1. 緒言

窒化珪素あるいは酸窒化珪素は高温構造用材料，電子材料，触媒担体等として利用されている．また，塩基触媒としての利用もいくつか報告されている．(酸)窒化珪素は一般に表面積が非常に小さいので，メゾポーラス化が可能になれば高表面積，大細孔容積，均一なナノ細孔構造を達成できることになり，機能性が格段に向上すると期待される．メゾポーラス(酸)窒化珪素の合成法としてシリコンイミドゲルを熱分解する方法とシリカを高温でアンモニア処理する方法が報告されている．前者の方法では窒化率 100%を達成できるものの規則的な細孔構造は得られていない．一方，後者ではメゾポーラスシリカ MCM-41 (M41)，-48 (M48)，SBA-15 (SBA15)を原料として高表面積メゾポーラスシリコンオキシナイトライド (MSON) の調製が試みられている¹．しかし，現時点では最大導入窒素量は 25 wt %程度にとどまっており，窒化珪素の 40 wt %にはるかに及ばない．しかも窒化に 1423 K，20 h という厳しい条件が必要という難点もある¹．

これまでの大部分の研究ではボート型の容器を用いて窒化を行っている．これに対し，我々は反応ガスが試料粒子間隙を流通するように工夫した．その結果，窒化率の大幅な向上，窒化温度の低温化，窒化速度の向上を達成できた²．また，母体の細孔径 (3–10 nm) あるいは細孔構造や表面積と窒化特性の関連も調べた³．本講演では，MSON の窒素導入量を決定する因子，窒化過程での M41 の構造変化，細孔径および細孔構造が窒素導入量に与える影響，生成した酸窒化物の安定性・反応性についてまとめる．

2. 実験

出発原料として M41-n (n は使用した界面活性剤の炭素鎖数)，M48，SBA15，シリカゲルを用いた．窒化は，シリカ原料 0.05–1.5 g を石英製反応管 (内径 10 または 18 mm) に担持した後，973–1373 K でアンモニア (50–1000 ml/min) を所定時間流して行った．得られた試料は XRD，窒素吸着等温線，FE-SEM，TEM，FT-IR および元素分析により評価した．窒素含有量はイオンクロマトグラフィーあるいは FT-IR で決定した．

細孔径の計算では一般にケルビン式に基づく解析法が多用されているが，この方法は実際の細孔径を 20% 以上過小評価すると報告されている⁴ので，本研究では KJS 法を用いた⁴．これは，XRD から求めた格子定数 a ，吸着測定から求めた空隙体積 V_{meso} を用いて空隙

率 $\varepsilon = \rho V_{meso} / (1 + \rho V_{meso})$ を計算し，それを細孔径に変換する方法である．この計算では壁密度 ρ の値が必要になるが，ここでは β -cristobalite (2.2 g/cm^3)， β - Si_3N_4 値 (3.2 g/cm^3)，種々の酸窒化物の報告値に基づいて推算した．二次元六方晶構造 ($p6mm$ symmetry) では式 1 を，共連続螺旋構造 ($Ia3d$ symmetry) には式 2 を適用した．ただし，SBA15 ではマイクロ孔分の容積を考慮した後，式 1 を適用している．

$$D_{meso} = 1.05 a \varepsilon^{1/2} \quad (1)$$

$$D_{meso} = 2 a \varepsilon / 3.0919 \quad (2)$$

3. 結果と考察

3-1. 窒化率決定因子と窒化に伴う M41 の構造変化

まず細孔径 3.1 nm の M41-12 を用いて窒化処理時の温度，試料重量，アンモニア流速，処理時間の影響を調べた．試料重量および流速をそれぞれ 0.2 g，300 ml/min とした場合，973–1273 K では導入窒素量は温度とともに増加した (図 1)．一方，1323 K 以上では細孔構造が壊れ，表面積が低下した．本法の場合，最適窒化温度は 1273 K であると結論した．

次に，1273 K で試料量，流速，処理時間の効果を調べた．窒化率はこれらの因子によって大きく変動したが，単位重量あたりのアンモニア使用量で整理すると窒化率を統一的に理解できた (図 2)．導入窒素量は 0–700 $\text{L}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ の範囲で直線的に増加し，それ以上では一定であった．最大導入窒素量は約 34 wt %に達した．これは窒化珪素の窒素量の 85%に相当する．この時の試料組成は $\text{SiO}_{0.12}\text{N}_{1.25}$ であった．現時点では対応する酸窒化物の報告は見あたらず，窒素量がここで一定となる理由は不明である．壁深部の残存酸素の拡散が窒化珪素の壁のために困難となったのかもしれない⁵．

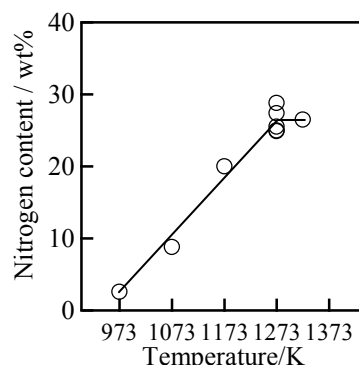


図 1. M41 の窒化温度と導入窒素量の関係． 試料量 0.2 g, NH_3 流量 300 ml/min, 処理時間 4 h.

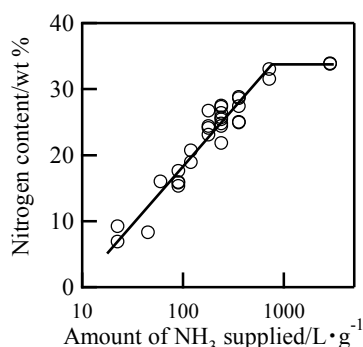


図 2. アンモニア使用量と M41 への導入窒素量の関係。試料量 0.05–0.6 g, NH₃ 流量 50–300 ml/min, 処理温度 1273 K, 処理時間 0.25–8 h.

得られた MSON の XRD 回折線の強度は母体に比べて弱かったが、ヘキサゴナル構造に帰属される 3 本の回折ピークが確認できた。この時、(100)ピークの位置は、熱処理および窒化処理により徐々に高角度側にシフトした。FE-SEM および TEM 像でも明確な規則性メソ孔が観察できた。また、窒素吸着等温線のメソ孔吸着部分（ステップ）は窒化処理によって低圧側へ移動した。格子定数および細孔径の変化を図 3 にまとめた。窒素含有量の増加とともに格子定数、細孔径が小さくなり、壁が厚くなっていることがわかる。以上、本法を用いれば規則性メソ構造を損なうことなく M41 の窒化が可能であること、その際、規則性細孔構造は三次元的に収縮することが明らかになった。但し、現時点では全窒化を達成するには至っていない。

3-2. 細孔径および細孔構造と窒化反応との関連

M41-12 以外に M41-16, -22, M48, SBA15, シリカゲルの窒化を検討した。その結果、窒化速度は細孔径あるいは細孔構造とは無関係であり、母体の表面積のみに比例していた。これは表面あるいは表面近傍での固相反応が律速であることを示している。

また、いずれのメソポーラスシリカでも窒素量 34–35 wt% で窒化反応が停止した。これに対し、シリカゲルでは窒素量約 21 wt% で反応が停止した。メソ多孔体の細孔径や細孔構造によらず最大導入窒素量がほぼ一定であったことは SiO_{0.12}N_{1.25} 付近に未知の酸窒化物（準）安定構造が存在している可能性を示唆しているが、シリカゲルの結果を考え合わせるとバルク酸素の低拡散性（低反応性）の可能性も残されている。現時点では窒化反応停止の理由は不明である。

いずれの MSON でも母体の規則構造が保たれていること、表面積は壁密度の増加に比例して減少することを XRD や窒素吸着測定から確認した。26–35 wt% の窒素導入時の格子定数の減少率は 15–23% であり、母体の構造にはほとんど依存しなかった。一方、細孔の収縮率は M41, M48 では 25–37% であったのに対し、SBA15 では 10–12% であった。

3-3. MSON の安定性・反応性

酸窒化物では Si–N 結合への水の攻撃のため窒素の損失およびメソ構造の崩壊が起こり、安定性に乏しいことが知られている。触媒や吸着剤への応用を考える

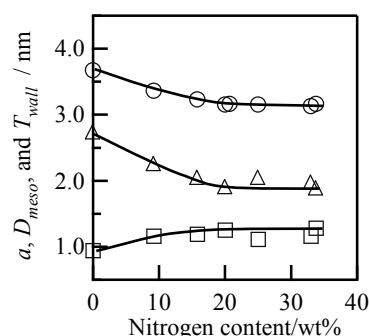


図 3. M41 の窒化処理による格子定数 a (○), 細孔径 D_{meso} (△), 壁の厚み T_{wall} (□) の変化。試料量 0.05–0.6 g, NH₃ 流量 100–300 ml/min, 処理温度 1273 K, 処理時間 0.25–8 h.

とき安定性は必須の要件なので本研究では、(i) 不活性ガス雰囲気中、(ii) 有機溶媒および水中、(iii) 高温還元条件下、(iv) 高温酸化条件下での安定性を評価した。

不活性ガス中で 5 ヶ月間保存しても窒素量の減少および表面積の低下は見られなかった。また、極性および非極性有機溶媒中では全窒素量の 1 割程度が失われたが、XRD ピーク強度は低下しなかった。一方、水処理では 3 割の窒素が失われ、XRD ピーク強度および表面積の低下が観察された。

1073 K, 水素気流下 (50 ml/min) で保持すると、処理 3 時間で全窒素量の 1 割が失われたが、表面積は処理前の 95% であり、ヘキサゴナル構造も保持されていた (XRD)。失われた窒素は定量的に NH₃ に変換されていることを別途確認した。固体表面の活性な窒素種が水素と反応して NH₃ に転換されたことが明らかである。773 K では反応時間とともにアンモニア生成速度が徐々に低下するものの 70 時間後も生成し続けた。反応時間 70 時間までに反応した活性窒素量は全窒素の 11% であった。

1073 K, 酸素気流下 (50 ml/min) で保持すると、MSON の含有窒素とメソ構造はほぼ完全に失われた。一方 873 K では、2 割程度の窒素が脱離したが、表面積は変化せず規則構造を保持していた。

以上、MSON の安定性はそれほど高くなく、水存在下、1073 K 程度の還元雰囲気下、873 K 以上の酸化雰囲気下でかなりの窒素が失われ、規則性細孔構造も崩壊することがわかった。また、MSON の格子窒素は水素との反応性が高く、アンモニアへ転換された。

4. 参考文献

- 1) 例えば、(a) Y. Xia et al., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2507. (b) K. Wan et al., *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 362. (c) N. Chino et al., *Micro. Meso. Mater.* **2005**, *87*, 15.
- 2) K. Ishizu et al., *Chem. Lett.* in press.
- 3) F. Hayashi et al., submitted.
- 4) (a) M. Kruk et al., *Langmuir* **1997**, *13*, 6267. (b) P. I. Ravikovitch et al., *Langmuir* **2000**, *16*, 2419.
- 5) C. R. Bickmore et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2865.

*岩本正和

FAX : 045-924-5228, E-mail : iwamoto@res.titech.ac.jp, はやし ふみたか, いしづ けんいち, いわもと まさかず

遷移金属 ベンゼントリホスホネートの合成

(東農工大院工) 畑澤晴菜・山崎務・鈴木健之・前田和之*

1. 緒言

オルガノホスホネートは安定な P-C 結合を有し、合成も容易であるため、多様な有機基を骨格に含む無機有機ハイブリッド物質の構築が可能であり、これまで多くのナノポーラス物質およびオープンフレームワーク物質の報告がある¹⁾。他の官能基を含まないホスホン酸源としてこれまでモノホスホン酸やジホスホン酸が多く用いられてきたが、前者は構造制御が困難で後者はピラードレイヤー構造を形成しやすい傾向にある。一方でトリホスホン酸は 3 次元のオープンフレームワーク構造を形成しやすいものと期待される。トリホスホン酸の一種である 1, 3, 5-ベンゼントリホスホン酸(BTP)を用いた化合物としては $\{Cu[C_6H_3(PO_3)_3]_2(H_2O)_8\} \cdot 5.5 H_2O$ ²⁾などの 3 次元構造の物質が報告されているが、他の金属と骨格を形成した例は知られていない。そこで、亜鉛、コバルト、ニッケルと BTP の系に注目し合成を試みた。

2. 実験

1 BTP: 3 $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($M = Zn, Co, Ni$): 300 H_2O の組成のゾルを攪拌し 180℃、2~4 日間水熱合成し、compound A を得た。1 BTP: 2 ZnO : 300 H_2O : 1 bpy (bpy = 4, 4'-bipyridine)の組成のゾルを攪拌し 140℃、2 日間水熱合成し、compound B を得た。1 BTP: 3 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 300 H_2O : 3 TMAOH の組成のゾルを攪拌し 100℃、2 日間水熱合成して compound C を得た。

3. 結果と考察

Zn、Co、Ni の 3 種の金属源を用いて合成した結果、ほぼ同様の XRD パターンを与え、同形の構造を持つと考えられる A が得られた(Fig. 1A)。A は最低角の回折線($d = 7.7$ nm)より、比較的密な構造であると考えられる。TG-DTA

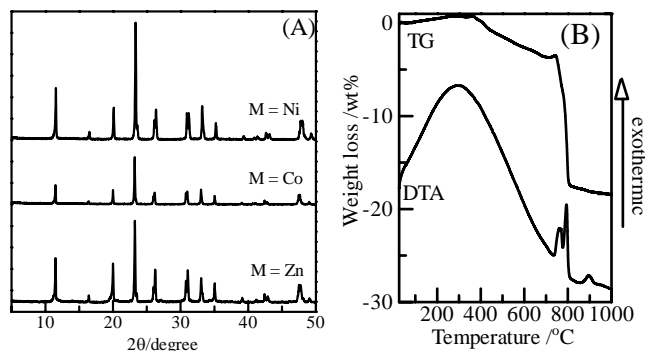


Fig. 1 (A) A ($M = Zn, Co, Ni$) の XRD パターン、
(B) A ($M = Ni$) の TG-DTA 曲線

を測定した結果、Zn や Co を用いた系では 550℃ 付近で BTP 由来の有機基の燃焼が見られたが、Ni を用いた系では 750℃ 付近まで有機基が分解されず高い熱安定性が確認された(Fig. 1B)。

有機添加物の有無によらず幅広い合成条件で A が得られたが、Zn と bpy もしくは TMAOH を用いた場合には、低角側に強い回折線($d = 12.2$ nm)を与える B、C が得られた。これらは異なる亜鉛源や有機添加物を用いているにも関わらず低角側でよく似た XRD パターンを示し、ほぼ同型の構造であると考えられる(Fig. 2)。また ICP、有機元素分析により組成を検討した結果、B は $C_6H_3(PO_2)_3 \cdot 2 ZnO \cdot 2 H_2O \cdot 0.5 C_{10}H_8N_2$ 、C は $C_6H_3(PO_2)_3 \cdot 2 ZnO \cdot 2 H_2O \cdot 0.4 (TMA)_2O$ となり、Zn/P 比が等しいことがわかった。BTP と bpy から合成される既報の $Cu[C_6H_3(PO(OH)_2)_2]PO(OH)_2(bpy)$ ²⁾ では、bpy が Cu に配位して骨格形成に関わっている。しかし、B、C はそれぞれ組成に bpy、 TMA^+ が含まれているにも関わらず同型構造を与えることから、BTP と Zn から骨格が形成されたオープンフレームワーク物質であると考えられる。また、B は 350℃ で焼成しても構造を維持しており高い熱安定性をもっていることがわかった。焼成後の B の窒素吸着測定では有意な吸着は見られていないが、現在前処理条件を検討中である。

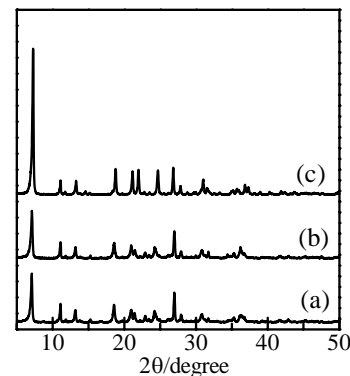


Fig. 2 B (a; 焼成前、b; 焼成後) および C (c) の XRD パターン

- 1) K. Maeda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **73**, 47 (2004).
- 2) D. Kong et al., *Inorg. Chem.*, **45**, 977 (2006).

*前田和之 TEL&FAX: 042-388-7040

E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

はたさわはるな、やまざきつとむ、
すずきたけゆき、まえだかずゆき

層状ペロブスカイト型化合物を用いた塩基性メソ多孔体の合成

(秋田大工学資源) ○小笠原正剛*・天本優作・
佐々木一樹・加藤純雄・中田真一

1 緒言 アルカリ金属含有メソ多孔体¹⁾や、構造規定剤 (SDA) を含んだままのメソ構造体²⁾は塩基性を示すことが報告されている。我々はこれまでに、層状ペロブスカイト型化合物 K_2NbO_3F とアルキルトリメチルアンモニウム (C_nTMA^+) を用いたメソ多孔体の合成を行っており^{3,4)}、引き続き高機能化、多機能化について検討している。本研究では、出発原料に K_2NbO_3F とアルカリ金属塩化物 (MCl) を用いることでアルカリ金属含有メソ構造体および多孔体の合成を行い、固体塩基触媒として利用することを企図して、Knoevenagel 反応により塩基特性の評価を行った。

2 実験

2.1 Nb-M 系メソ構造体の合成 K_2NbO_3F 0.3 g に対し、SDA としての $C_{16}TMACl$ と MCl (M = Na, K, Cs) をモル比で $K_2NbO_3F : C_{16}TMACl : MCl = 1 : 1 : x$ ($x = 0 \sim 15$) となるように秤量し、蒸留水 92.6 cm³ に加え 50 °C で 3 h 攪拌した。得られた沈殿物を乾燥後、XRD により相同定を行った。また XRF からアルカリ金属含有量を、TG-DTA による 100~1000 °C での熱重量変化から SDA の含有量を見積もった。以後、得られた試料を Nb-M (x) とする。

2.2 Knoevenagel 反応による塩基特性評価 スクリュー管にシアノ酢酸エチルおよびベンズアルデヒドをそれぞれ 1 mmol と、溶媒としてのジメチルスルホキシド 3 cm³、触媒 75 mg を加え密閉し 85 °C で攪拌した。得られた生成物は高速液体クロマトグラフィーにより分析した。

3 結果と考察 Fig. 1 に $K_2NbO_3F : C_{16}TMACl : CsCl = 1 : 1 : x$ ($x = 2 \sim 10$) として得られた Nb-Cs (x) の XRD パターンを示す。Nb-Cs (x = 2) はラメラ構造、Nb-Cs (x = 10) は 2d-六方構造をとることがわかった。また、Nb-Cs (x = 5, 7) はラメラ構造と 2d-六方構造の混相となった。Table 1 に各 Nb-Cs (x) の Cs/Nb 比および 100~1000 °C での重量減少率を示す。x の増加に伴い Cs/Nb 比は増加し、一方で重量減少率は小さくなった。ここでの重量減少はメソ構造体中の SDA の焼失によるものと考えられることから、メソ構造体中の SDA 量は x の増加に伴い少なくなることがわかった。以上の結果から、Cs⁺が細孔壁に取り込まれることで $C_{16}TMA^+$ 量が減少することに起因して、メソ構造が変化したものと推察された。

Nb-M (M = Na, K, Cs ; x = 10) を触媒として用い、シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドの Knoevenagel 反応を行った結果、いずれも反応時間 20 分でシアノ桂皮

酸エチルの収率が 98 % 以上となった。これまでにシリケート骨格のメソ構造体が高い塩基触媒活性を示すことが報告されているが²⁾、Nb-M 系メソ構造体においても塩基性を示すことがわかった。

発表では Si-Nb-M 系メソ多孔体の合成結果とその塩基性についても言及する。

4 結言 本研究により、Nb-M 系 (M = Na, K, Cs) メソ構造体の合成を行ったところ出発原料の MCl 量によって、生成物のアルカリ金属量およびメソ構造を制御できることを見出した。得られたメソ構造体は塩基触媒として機能することがわかった。

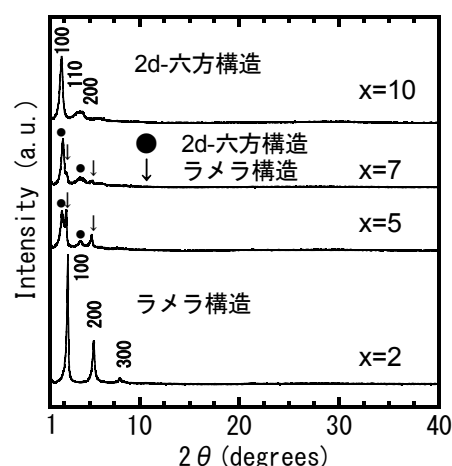


Fig.1 Nb-Cs 系メソ構造体の XRD パターン (CuKα)
 $K_2NbO_3F : C_{16}TMACl : CsCl = 1 : 1 : x$

Table 1 Nb-Cs 系メソ構造体の Cs/Nb 比と 100~1000°C での重量減少率 $K_2NbO_3F : C_{16}TMACl : CsCl = 1 : 1 : x$

x	Cs/Nb (モル比)	重量減少率 (%)
2	0.02	61
5	0.09	57
7	0.13	55
10	0.15	51

(独) 科学技術振興機構 (JST) CREST 「環境ナノ触媒」の研究支援に謝意を表します。

参考文献

- 1) A. Michalska, et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **90**, (2006) 362.
- 2) Y. Kubota, et al., *Chem. Lett.*, **29**, (2000) 998.
- 3) M. Ogasawara, et al., *Chem. Lett.*, **33**, (2004) 1138.
- 4) M. Ogasawara, et al., *Chem. Lett.*, **34**, (2005) 208.

*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

e-mail : atom@ac3.as.akita-u.ac.jp

おがさわらまさたか、あまもとゆうさく、
ささきかずき、かとうすみお、なかたしんいち

簡単な手法によるゼオライトの有効活用実施例

(秋田大工学資源) ○村上英樹*・(ジークライト(株)) 荻部 隆

1. 緒言

ゼオライトには様々な優れた特性がある為、周知の通り、水質改良剤や触媒、吸着材等として利用されてきた。しかしながら、天然ゼオライトに着目してみると、未だその機能を十分に引き出した利用方法は確立されておらず、それ故に、市場における需要も伸び悩んでいる。

本研究では、この天然ゼオライトが持つ優れた特性を改めて見直し、簡単な手法で付加価値を与え、様々な重要課題を解決できる材料に転換することを目的とする。

今回は、山形県米沢市板谷のジークライト株式会社と共同で行った、研究の成果について報告を行う。

本邦、特に東北地方で多産する天然ゼオライトには、下記に記載した様な、優れた特性があるので、これらを基本に、新しい用途を見出し、高度利用化を試みた。

a) 資源として大変豊富である。

板谷では、約7千万tの埋蔵量が確認されている。

b) 軽量な為、取扱いが容易である。

c) 天然の岩石なので備蓄ができる。

半永久的に品質が変わらない。

不測の事態の際に迅速な対応が可能。

d) 耐熱性及び断熱性がある。

e) 多孔体でイオン交換能や吸水性もある為、水や溶液化した必要元素等の試料内部までの添加が容易である。

2. ゼオライトの放射線遮蔽材としての利用

ゼオライトには下記に示す様な放射線遮蔽に対する優れた特性があるので(特に中性子線に対して)、軽量耐熱断熱放射線遮蔽材として利用できる。

a) 中性子遮蔽効果のある水素を多く含む(沸石水及び吸着水として)。

b) 耐酸性に優れるので(フッ化水素酸を除く)、ホウ酸や酸性溶液化した金属元素の添加も容易。

c) Si やO 等の中性子に対して放射化されにくい元素と、Al の様な放射化しても短時間で放射能を失い安定化する元素で構成されている。

d) 中性子による放射化で問題となる、Co 及びEu を殆ど含まない。(但し、Eu を選択的に固溶する長石が多く含まれる場合は、放射化に対する注意が必要。)

放射線遮蔽には、中性子を減速するH、熱中性子を吸収するB、ガンマ線を遮蔽する原子番号20以上の元素が必要になるが、ゼオライトの場合、前記の様な特性があるが故に、容易に機能改良ができる。具体的には、ホウ酸水を吸水させるだけで、中性子遮蔽効果を向上させたり、熱中性子吸収効果を付与したりすることが簡単に行える。また、Na をCa とイオン交換するだけで、ガンマ線遮蔽効

果を向上させることもできる。これだけでも、1999年に起きたJCOに代表される、臨界事故に対して迅速に対応可能である。予めCaでイオン交換したゼオライトを備蓄しておき、不測の事態の際に現場へ展開し(軽量なので一度に大量に運べる)、遠隔からホウ酸水を消防車等から散水させて吸水させれば、短時間でコンクリートに匹敵する中性子遮蔽壁を構築できる。更に、耐熱性と断熱性は、火災を伴う様な臨界事故にも対応を可能とする。

3. ゼオライトの農業土壌改良剤としての利用

本邦では、嘗て金属鉱山が各地で移動していた為、多くの土壌が、多寡はあるものの、重金属汚染の影響を受けている。特にCdは、水稻に吸収され易いことから、食の安全を確保する上で、早急な対策が求められてきた。

昨年、試験的に、ゼオライトによる水稻のCd吸収抑制試験を行ったところ、玄米への濃集を抑えることができた。また、粉末ゼオライトの散布により、水稻が丈夫に育つ様子も確認され、水田土壌のpH上昇に伴い、シリカの水稻への吸収が促進されている可能性も見出された。

4. ゼオライトのヤマビル忌避材としての利用

2007年現在、秋田県を始めとする29府県で、ヤマビルによる吸血被害が問題となっている。このヤマビルには天敵がいまいと考えられており、その駆除は薬剤(DEET)や塩、酢酸、木酢液等の散布で行われている。しかしながら、多量の薬剤や塩の散布は環境に悪影響を与え、酢酸や木酢液等の場合は、蒸発、土壌への浸透、雨による流出等により、効果が持続しない問題がある。

今回、ゼオライトに酢酸、木酢液、塩化カリウム溶液を組み合わせ、上記の問題を解決し、環境に負荷を与えず、効果的にヤマビルを忌避する方法を見出した。

具体的な実施方法は、適当な大きさに粉碎したゼオライトを片側が不透水性で反対側がメッシュになった袋に入れ、それに前記の各忌避剤を吸水させるだけである。吸水後、それを目的箇所に、不透水面を上にして、設置する。この不透水面は雨による流出を防ぎ、ゼオライトから徐放される忌避剤は、メッシュを通して周辺に広がる為、ヤマビルの住宅等敷地内への侵入を防止する。忌避剤が消耗した場合は、各溶液をゼオライトに吸水させて補充するだけで、再度、効果を持たせることができる。

* 村上英樹

F a x : 0 1 8 - 8 3 7 - 0 4 0 9

E - m a i l : hidekim@cges.akita-u.ac.jp

むらかみ ひでき かるべ たかし