

# 液晶テンプレート法によるメソポーラス金属の構造・組成・形態の精密制御

(物材機構 MANA<sup>A</sup>・JST さきがけ<sup>B</sup>・早大理工<sup>C</sup>)

○山内悠輔<sup>\*AB</sup>・高井あずさ<sup>C</sup>・利根川明央<sup>C</sup>・黒田一幸<sup>\*C</sup>

従来からメソポーラス物質としては、主に無機酸化物を骨格とするものが研究され、吸着剤や触媒・触媒担体などをはじめ様々な応用が活発に研究されている。最近では、細孔壁内の組成の多様化が進み、これらの無機酸化物にとどまらず、無機有機ハイブリッドや有機高分子単独系を含む系へ組成が展開している。近年、界面活性剤を高濃度にしたときに発現するリオトロピック液晶相(LLC)を直接鋳型にしてメソポーラス物質を合成する手法が提案され、電気化学プロセスと融合させることにより、組成を金属まで拡張可能となってきた<sup>[1]</sup>。しかしながら、メソポーラス金属の合成手法の確立、及びその応用は未開拓の分野であり、既存のメソポーラス金属の構造秩序性は極めて低く、良好な規則性を有するメソポーラス金属は得られていなかった。

我々は、規則性の高い各種メソポーラス金属の創製を目的とし、金属の析出過程に着目し、先駆的に電気化学的手法を取り入れることにより、従来になかった高規則性メソポーラス金属の合成条件を確立してきた<sup>[2]</sup>。更に、本コンセプトを基にして、液晶鋳型の特長を最大限に生かした材料設計も可能であり、今までになかった組成や構造の多様化を展開してきた。液晶テンプレート法は、メソポーラスシリカを鋳型(hard template)に用いたレプリカ法とは異なり、一段階合成が可能である簡便な手法である。また、最近では低粘性前駆溶液から溶媒の揮発を経て LLC を形成させた後、メソポーラス金属を合成する EDIT (Evaporation-mediated Direct Templating) 法を新たに提案し、様々なタイプのマトリクス中への直接組み込みを行い、メソポーラス金属の形態を精密に設計してきた<sup>[3]</sup>。本講演では、最近のこれら一連の研究成果<sup>[3,5,7-8]</sup>について報告する。

## A. Mesoporous alloys with controlled compositions

従来報告されているメソポーラス金属は単一金属を扱ったものがほとんどであり、更なるメソポーラス金属の展開としては合金組成の多様化が重要な課題である。我々は既に Ni-Co-Pt-Ni 合金系<sup>[3]</sup>を報告しているが、より様々な組成の合金を骨格に持つメソポーラス金属の合成が可能となれば、更に多様な機能発現が期待できる。

まず、組成により容易に磁性を調節可能な合金種として、Ni-Co-Fe-B のからなる4元素合金のメソ構造体の合成を行った。本検討においては、Ni, Co, Fe のそれぞれの金属塩として、それぞれの金属塩化物を用い、所定量の純水と非イオン性界面活性剤を加え、LLC を形成させた。ここでは、液晶中で均一に金属を析出することが可能である無電解析出法を適用した。その結果、LLC 中の金属イオン比を制御することにより、細孔壁の金属組成を変えることができた。Ni の

含有率が 80%以上の LLC を用いて合成した生成物の低角度 XRD 測定においては、2次元ヘキサゴナル構造の(10)面に帰属可能な明瞭な回折ピークを観測した。TEM 観察からも、高規則性の2次元ヘキサゴナル構造が確認された。また、高角度 XRD 測定と電子線回折より、非晶質の細孔壁を有していることがわかり、EDS マッピングの結果より、生成物中に Ni と Co と Fe が均一に分布しているのが確認できた。

次に、置換固溶合金系である Pt-Ru<sup>[4]</sup>、Pt-Au を選択し、Pt ベースの高規則性メソポーラス合金も合成した。更に、ここでは溶媒揮発を用いた LLC を簡易的に作製する方法(EDIT)を適用することで、異種の金属イオンを含む LLC を一段階で形成させ、それを鋳型として用いることでメソポーラス合金の合成を行った。実験方法としては、純水・界面活性剤・エタノール(揮発性溶媒)からなる溶液を用意し、2種類の金属塩を所定量溶解させ、LLC 形成のための前駆溶液を調製した。この前駆溶液を導電性基板上にキャストし、溶媒の揮発を経て LLC を形成させた(Figure 1)。その後、電析法により金属析出を行った。生成物は、数百 nm 程度の微粒子であり、全体にわたり高規則性の2次元ヘキサゴナル構造が確認できた。また、メソ細孔は一つの粒子内部のみならず、連結する粒子間で同一の方向に配向しており、LLC のマクロスコピックな配向が生成物に転写されていた。高分解 TEM 観察から、細孔壁は数 nm 程度のナノ粒子が連結して形成しており、fcc 構造に帰属可能な格子縞を確認した。更に、EDS マッピングにより、それぞれの元素が細孔壁中に均一に分散していることが明らかになった。

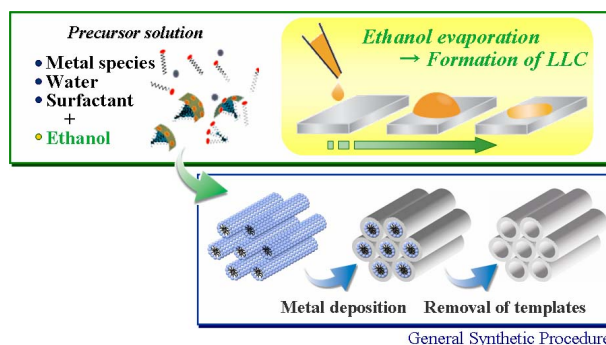


Figure 1 Schematic presentation of EDIT method.

## B. Mesoporous Pt and Pt-Ru rods

EDIT 法では、低粘性前駆溶液を用いることにより微細部位への LLC の導入が可能になり、微細部位へのメソポーラス金属の直接組み込みが可能である。ここでは、陽極酸化ポーラスアルミナ(PAAM)のマイクロチャネルを利用して、メソポーラス Pt ロッドを合成する<sup>[5]</sup>。

実験方法としては、水・塩化白金(IV)酸・非イオン性界面活性剤( $C_{16}EO_8$ )・エタノールからなる低粘性前駆溶液をPAAMにDip-coatingすることにより、PAAMのマイクロチャンネル中に前駆溶液を浸透させた。その後、エタノールの揮発を経て、LLCをPAAMチャンネル内に形成させた。このPAAMを還元剤であるジメチルアミンボラン(DMAB)と同一密閉容器内に静置し、DMABの気相輸送によりLLC中のPtイオンを還元させた。還元終了後、リン酸水溶液でPAAMを溶解させたのち、水とエタノールにより界面活性剤を除去する。

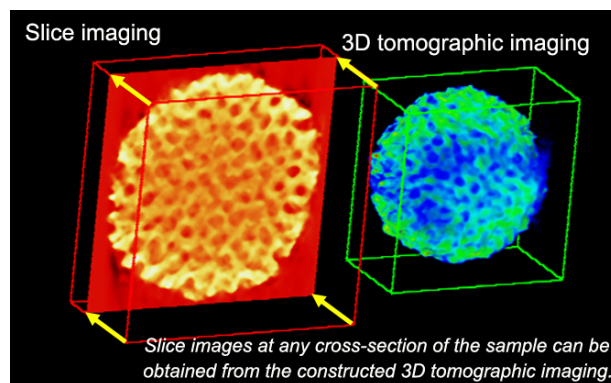
まず、マイクロチャンネルの直径が約200nmのPAAMを用いた場合、生成物では直径約200nmのロッドを形成し、これらロッド同士はアレイ状に配列していた。ロッドの直径は、PAAMのマイクロチャンネルの大きさを変えることで制御できる。HR-SEM観察から、ロッド中のメソ構造は部分的には規則的に配列しているものの、多くは秩序性の低いメソ構造であった。

一方、直径100nm以下のマイクロチャンネルを持つ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を確認できた。メソチャンネルの向きは、ロッドの長軸に対してほぼ垂直に配向していた。この試料を回転させながらTEMによりHAADF(High-Angle-Annular-Dark-Field)-STEM像を160枚ほど撮影し、3次元データとして構築させ電子線トモグラフィーを行った。その結果、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。溶媒揮発を経てLLCを形成する際に、制限空間場の影響により液晶中のロッド状の分子集合体がPAAM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<sup>[6]</sup>。更に、PAAMチャンネルの直径を小さくすればするほど、制限空間の影響は強くなることも確認できている。

また、PAAMチャンネル内に液晶を導入させた後、減圧下に置くことで、メソポーラスPtチューブを合成することも可能である<sup>[7]</sup>。具体的には、ロッドを合成する際と同様の前駆溶液をPAAM中に浸透させ、溶媒の揮発後を経てLLCを形成させる。その後、LLCの充填されたPAAMを減圧下に置き、再度常圧に戻すプロセスを加えて行った。この減圧プロセスを適用することで、得られる生成物の形態はチューブ状へと変化する。このことから、減圧プロセスを経由することで、PAAMチャンネル中に充填された液晶の体積変化が誘起され、形態がチューブ状へと変化すると思われる。チューブの壁厚は約10nmであり、壁は直径約3nmのナノ粒子の連結により構成していた。

### C. Mesoporous metals with giant mesopores

これまで報告されているメソポーラス金属の細孔径は3~4nm程度に限られ、大きな分子のアクセスや物質拡散能の向上を実現するためには、メソポーラス金属の大細孔化が求められてきた。そこで、ポリスチレン-ポリエチレンオキシド系ジブロックコポリマーを自己組織化させ、比較的大きな



**Figure 2** 3D TEM tomography of mesoporous Pt particles with giant mesocages.

サイズの分子集合体を形成させた。その後、電解析出法(または、化学還元法)により、金属の析出速度を精密に制御することで、今までにない大きな細孔径を有するメソポーラス金属の合成が可能となる。

まず、金属イオン種として塩化白金(IV)酸を用いることで、ITO基板上で電解析出法によりメソポーラスPtを合成した<sup>[8]</sup>。生成物は、数百nmの球状微粒子であった。電子線トモグラフィーの結果、粒子内部まで10nmをこえる大きなメソ細孔が形成しており、メソ細孔同士は小さな細孔(Small window pores)で連結している新しい金属の構造体であることが明らかになった(Figure 2)。さらに興味深いことに、SEM観察の結果から細孔壁は、数nm程度のPtナノ粒子が凝集して形成していることがわかった。各々のPtナノ粒子は、単結晶状態であり、その結晶性はナノ粒子をこえて保持されていた。更に、硫酸中でのCV測定を行ったところ、Ptに典型的な波形が現れ、表面積は70[m<sup>2</sup>/g]と市販の白金黒(はっきんこく)のおよそ2倍の表面積を示した。

また、白金に留まらず、様々な金属・合金系に適用可能であり、例えば塩化白金(IV)酸と塩化ルテニウム(III)を共に溶存させた場合は、骨格をPt-Ru合金にすることができる。このような大きなメソ細孔は、従来の小さな細孔では対応できなかった大きな分子を取り込むことができ、また合金化することで様々な大きなゲスト分子と効率的に電気化学反応させることが可能となる。

### References

- [1] G. S. Attard *et al.*, *Science*, **278**, 838 (1997).
- [2] For example: Y. Yamauchi *et al.*, *Chem. Lett.*, **33**, 542 (2004).
- [3] Y. Yamauchi and K. Kuroda, *Chem. Asian J.*, **3**, 664 (2008).
- [4] Y. Yamauchi *et al.*, *Chem. Mater.*, **20**, 1004 (2008).
- [5] Y. Yamauchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5426 (2008).
- [6] Y. Yamauchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10165 (2008).
- [7] A. Takai, Y. Yamauchi *et al.*, *Chem. Commun.*, 4171 (2008).
- [8] Y. Yamauchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5371 (2008).

(物質・材料研究機構) \*山内 悠輔

FAX: 029-860-4706, E-mail: Yamauchi.Yusuke@nims.go.jp

(早稲田大学) \*黒田 一幸

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

○ やまうちゆうすけ\*, たかい あずさ, とねがわあきひさ, くら だかずゆき\*

# 有機鋳型法による規則性メソポーラスカーボンの合成

(阪大院基工) 金 津・Fidelis Simanjuntak・西山憲和・江頭靖幸・上山惟一

## 1. 緒言

近年見出された規則性メソポーラスカーボンは、周期的に配列した均一なナノ細孔を有しており、新規な吸着剤、分離剤、触媒担体、電気二重層キャパシタとして注目されている。

我々は、シリカ系無機鋳型を用いずに、有機・有機相相互作用を利用して1段階で規則性メソポーラスカーボンを合成する手法<sup>1)</sup>を見出した。本研究では、前駆溶液の有機鋳型剤のモル比や種類を変え、メソポーラスカーボンの細孔径、細孔構造の制御を行った。

## 2. 実験

有機鋳型剤としてトリブロックコポリマー Pluronic F127 と P123、炭素源としてレゾルシノール(R)-フォルムアルデヒド(F)を用い、前駆溶液を調製した。前駆溶液の組成比はモル比で 0.0027-0.012 F127: 0-0.0034 P123: 15 EtOH: 5.6 H<sub>2</sub>O: 1.0 R: 0.9-1.2 F: 0.05 HCl とした。三日間攪拌すると沈殿物が生成した。沈殿物を 90°C で 24 h 程度乾燥した後、炭化処理を行った。炭化処理は窒素雰囲気下 300°C、400°C および 800°C で行った。昇温速度は 1°C/min とした。合成条件を Table 1 にまとめた。

Table 1 Synthetic conditions, structures and pore sizes

Sample name	Molar ratios	Structure	Pore size <sup>1</sup>
RF-F127(1)	F127/R = 0.0027	Hexagonal	4.7 nm
RF-F127(2)	F127/R = 0.0054	Hexagonal	5.8 nm
RF-F127(3)	F127/R = 0.0081	Worm-like	4.8 nm
RF-F127/P123	F127/R = 0.0027 P123/R = 0.0027	Hexagonal	6.8 nm

<sup>1</sup> BJH pore sizes determined from N<sub>2</sub> adsorption isotherms.

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に各炭化温度での RF-F127 (1) の XRD パターンを示す。300°C 以下ではピークが得られなかったが、300°C での炭化処理においてメソ構造に起因するピークが観察されたことから、300°C で周期構造の形成が始まるものと考えられる。Fig. 2 に示す TEM 像から規則的細孔構造が確認でき、RF-F127 (1)、RF-F127 (2)、RF-F127/P123 はヘキサゴナル構造、RF-F127 (3) は worm-like 細孔構造を有することが分かった。Table 1 にそれぞれのサンプルの細孔径をまとめた。本合成法では、有機鋳型剤分子の親水性部が水素結合により RF 樹脂と結合し、複合体を形成するため、有機鋳型剤分子とレゾルシノールのモル比が重要なパラメーターとなる。RF-F127 (2) の細孔径は RF-F127 (1) より大きいことから、F127/R のモル比を増加させることによって、細孔径が大きくなることがわかつ

た。しかし、さらに F127/R のモル比を増やす (RF-F127 (3)) と、細孔構造が変化するため、細孔径制御に限界があった。一方、F127 と P123 の二種類の鋳型剤を用いることで、細孔径は RF-F127 (2) より、6.8 nm まで大きくなった。

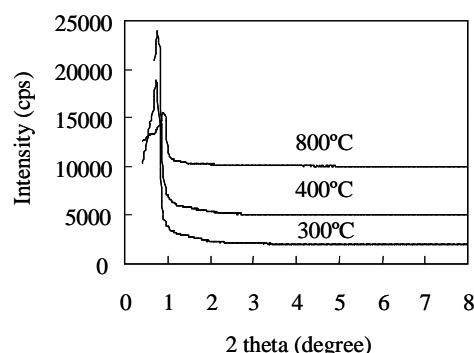


Fig. 1 XRD patterns of RF-F127(1).

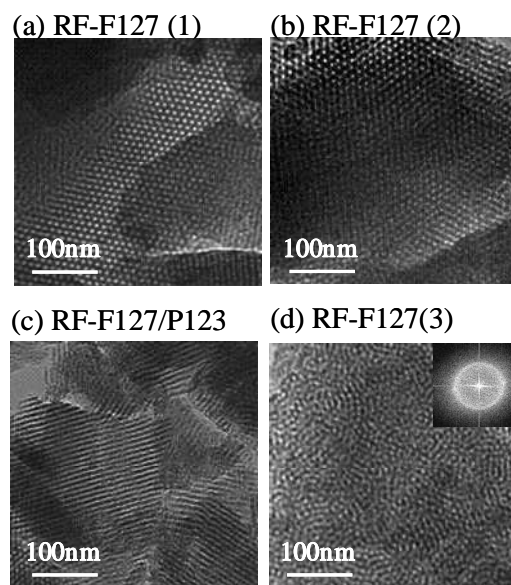


Fig. 2 TEM images of mesoporous carbons carbonized at 800°C.

## 4. まとめ

有機・有機相相互作用を利用し、周期性メソポーラスカーボンを合成した。有機鋳型剤のモル比・種類を変えることにより、細孔径と細孔構造を制御することができた。【参考論文】

1) S. Tanaka et al., Chem. Commun., 2125 (2005)

\*西山憲和 TEL&FAX: 06-6850-6256

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

じん じん・ふいでりす しまんじゅんたく・にしやま  
のりかず・えがしら やすゆき・うえやま これかず



# 規則性多孔体カーボンの合成と電気化学特性評価

(横浜国大院工) 及川皓司・稲垣怜史・窪田好浩\*

## 1. 緒言

規則性多孔体材料の一種であるメソポーラスカーボンは、規則的に配列した均一な大きさのメソ細孔を有しているため、細孔内に取り込んだ分子やイオンの拡散性に優れている。活性炭やメソポーラスカーボンなどの多孔質炭素材料は、大きな比表面積や導電性をもつことから、これまでに電気二重層キャパシタ(EDLC)、二次電池、燃料電池等の電極材料への応用研究が活発に行われている。

我々は、メソポーラスシリカを鋳型としてメソポーラスカーボンを合成し、電極材料への適応を目指して研究している<sup>1)</sup>。本研究では、難黒鉛化炭素源であるスクロース、フルフリルアルコールの2種を用いてそれぞれメソポーラスカーボンを合成し、これらをEDLC用電極材料として評価した。また、細孔構造や炭素源の違いから導かれる構造および物性の違いが電気化学特性に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験

### CMK-3, Carbon nanocage (CNC)の合成<sup>2,3)</sup>

テンプレートであるメソポーラスシリカ(SBA-15, KIT-5)に、硫酸に溶解させたスクロースを含浸し、100℃、次いで160℃で加熱乾燥を行った。さらに同様の含浸、乾燥操作をもう一度行った。一方、シュウ酸を溶解したフルフリルアルコールを含浸し、90℃で3日間重合した試料も調製した。それぞれの固体試料を電気炉に入れて減圧下950℃で炭化した後、フッ酸でシリカを除去し、CMK-3suc および CMK-3fur, CNCsuc および CNCfur をそれぞれ得た。

### キャラクターゼーション

粉末XRD, N<sub>2</sub>吸脱着測定などを用いて各固体試料の物性評価を行った。

### 電極作製と電気化学特性評価

調製したメソポーラスカーボンに導電剤としてアセチレンブラック、粘結剤としてpolyvinylidene fluoride (PVDF)を加えて混練し、アルミ箔に塗布した後にディスク状に成形した。対極に活性炭電極、参照極に金属Agを用い、1 mol kg<sup>-1</sup> tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>) - propylene carbonate (PC)を電解液として三極式セルを構成し、電位 -1.5 ~ 1.5 V で定電流充放電測定を行った。

## 3. 結果と考察

N<sub>2</sub>吸脱着測定から、同様の規則構造を持つメソポーラスカーボンにおいても炭素源の違いにより比表面積や細孔容積が大きく変化していることがわかつ

た(Table 1)。スクロースはフルフリルアルコールと比較して分子中に多くの酸素原子を含んでいることから、(i)炭化時の脱離成分が多いために疎な炭素構造が作られている、(ii)カーボン中に含酸素官能基がより多く残されている、といった炭素質の違いが生じていることが予想される。

これらのメソポーラスカーボンのキャパシタとしての充放電特性を図に示した(Fig. 1)。CMK-3sucの電気二重層容量が110 F g<sup>-1</sup>程度であるのに対しCNCsucは160 ~ 190 F g<sup>-1</sup>という高い容量を示した。また、同様の規則構造を持つカーボン同士であっても、フルフリルアルコールを炭素源に用いたものは電気二重層容量がそれぞれ30 ~ 50 F g<sup>-1</sup>程度低い値となった。この結果より、スクロースを用いて合成したカーボンのほうがキャパシタ用電極として高い容量を示すことがわかった。すなわち、用いる炭素材料の構造や炭素源の違いから、電気化学特性に大きな差異が生まれることが示された。

Table 1 Textural properties of CMK-3 and CNC

Sample	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{mesopore}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore diameter (nm)
CMK-3suc	1509	1.11	3.0
CMK-3fur	933	0.69	3.0
CNCsuc	1760	2.02	3.0
CNCfur	1257	1.64	3.7

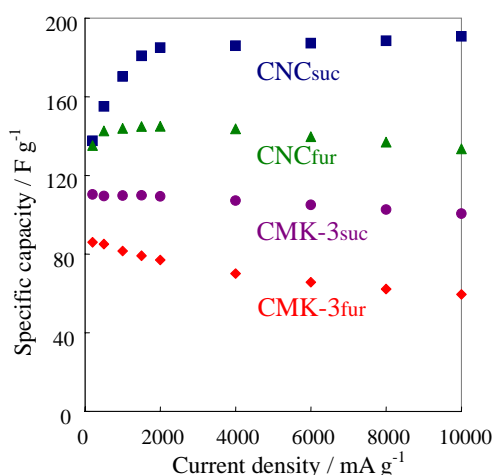


Fig. 1 Specific capacity of CMK-3 and CNC samples as a function of current density.

1) 金原ら, 石油学会第49回年会講演要旨, p73 (2006)

2) S. Jun et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10712 (2000)

3) A. Vinu et al., *J. Mater. Chem.*, **15**, 5122 (2005)

\*窪田 好浩 Fax: 045-339-3941, e-mail: kubota@ynu.ac.jp

おいかわ こうじ, いながき さとし, くぼた よしひろ

# メソポーラスリン酸カルシウムの合成と吸着特性

( 広大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup> ) 堀英樹<sup>A</sup>・井川信彰<sup>A</sup>・木村辰雄<sup>B</sup>・  
近江靖則<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

リン酸カルシウム化合物は、有機分子の吸着剤や重金属の分離剤としての利用が期待されているが、その比表面積は最大で  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  程度であり、高表面積化が必要である。また、吸着剤として用いる際、構造欠陥の多いリン酸カルシウムはより多くの分子を吸着できることが知られている。界面活性剤を用いたメソポーラス化の適用組成は幅広く、リン酸カルシウムの高比表面積化にも有効な手段として期待できる。我々は、最近になって、結晶性リン酸カルシウムの生成が抑制できるエタノール - 水混合溶媒系でヘキサデシルアミンを用いたラメラ構造体の合成<sup>1)</sup>や 4-ドデシルジエチレントリアミン ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ 、4-DDETA) を用いたワームホール構造のリン酸カルシウム化合物が得られること報告した。<sup>2)</sup>

本研究では、ワームホール構造のリン酸カルシウムメソ構造体を低温で焼成して界面活性剤分子の除去を行うことでメソ多孔化を試み、メソ孔を有するリン酸カルシウムの水蒸気及びシクロヘキサンの吸着挙動を評価した。

## 2. 実験

メソポーラスリン酸カルシウムの合成はエタノール - 水混合溶媒系で行い、界面活性剤には 4-DDETA を用いた。<sup>2)</sup> リン酸、酢酸カルシウム・1 水和物および水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH) を用い、出発ゲルの組成を  $130 \text{ EtOH} : 30 \text{ H}_2\text{O} : 4\text{-DDETA} : 2 \text{ H}_3\text{PO}_4 : 2 \text{ Ca}(\text{COOH})_2 : \text{TMAOH}$  に調製した。この混合溶液を約 30 分間室温で攪拌した後、ろ過、洗浄を行い、凍結乾燥によりワームホール構造のリン酸カルシウムメソ構造体 (中間生成物) を得た。窒素ガス流通下で  $400^\circ\text{C}$ 、1 時間加熱処理した後に、流通ガスを酸素に切り替えて更に 5 時間焼成した。

## 3. 結果と考察

ワームホール状のリン酸カルシウムメソ構造体 (中間生成物) およびその焼成物の XRD パターンを Fig. 1 に示す。焼成後も低角度領域にメソ構造の周期性に起因する回折ピークが観察された。焼成前後で  $d$  値は約  $4.8 \text{ nm}$  から  $10.5 \text{ nm}$  へと変化した。高角度領域には明瞭な回折ピークの存在は確認されないことから、非晶質骨格で構成されていると考えられる。

焼成物の  $\text{N}_2$  吸着等温線および細孔径分布曲線を Fig. 2 に示す。窒素吸着測定の結果、メソポーラス物質に特徴的な IV 型の吸着等温線が得られ、BET 比表

面積は  $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔容積は  $0.47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、孔径は  $7.1 \text{ nm}$  であった。以上の結果より、焼成後に得られた生成物はメソ孔を有するリン酸カルシウムであると考えられる。

メソポーラスリン酸カルシウムの  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 測定の結果から、無機骨格中には  $\text{PO}_4$  種と  $\text{P}_2\text{O}_7$  種が共存していると考えられるシグナルが観察された。焼成過程で  $2\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  のような無機骨格の脱水反応が進行している可能性が示唆された。

水およびシクロヘキサンの吸着実験の結果、メソポーラスリン酸カルシウムの骨格表面が比較的親水的であると考えることが可能な吸着挙動が観察された。

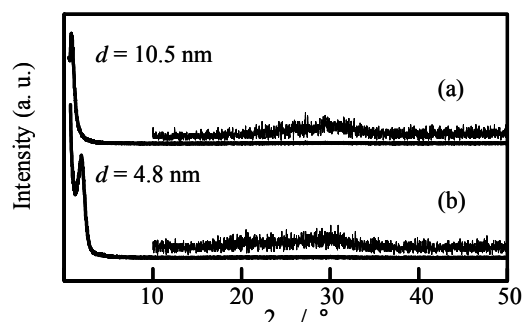


Fig. 1 XRD patterns of (a) as-synthesized and (b) calcined products.

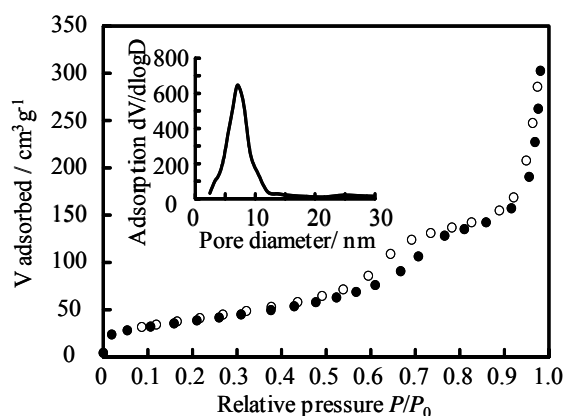


Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm of calcined product. Inset: corresponding pore size distribution.

1) N. Ikawa et al., *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43, 4198.

2) N. Ikawa et al., *Langmuir*, DOI:10.1021/la8008859.

\* 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

# アニオン性界面活性剤を用いたリン酸カルシウムのメソ構造制御

(広大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○岩田昌也<sup>A</sup>・井川信彰<sup>A</sup>・木村辰雄<sup>B</sup>・  
近江靖則<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

リン酸カルシウム化合物は、生体適合性材料や触媒としての利用が検討されており、高面積化が期待されている。高表面積化を実現する一つの方法として、自己集合能を有する界面活性剤を用いたメソポーラス化技術を挙げることができる。これまでに、ラメラ構造のリン酸カルシウムメソ構造体の合成に続き、<sup>1)</sup> ワームホール構造で無機骨格が非晶質のリン酸カルシウムメソ構造体の合成が報告されている。<sup>2)</sup> これらの報告ではアミン系の界面活性剤が用いられているが、リン酸カルシウムはイオン性の骨格から構成されているという特徴もあるため、水溶液中で中性またはカチオン性として存在することが可能なアミン系界面活性剤だけでなく、陰イオン性界面活性剤を利用したメソ構造体の合成も可能であると考えられる。

本研究では、カルボキシル基を構造中に含むアミノ酸系界面活性剤を用いてリン酸カルシウムメソ構造体の合成に成功したので報告する。Octacalcium phosphate (OCP) の合成条件を参考として、合成条件を設定した。OCP は水和層と無水和層が交互積層した層状構造を有しており、水和層中のリン酸種がジカルボン酸とイオン交換することが可能であるため、OCP 生成過程で生成するリン酸カルシウム種とカルボキシル基との相互作用が生じることを期待した。

## 2. 実験

OCP の合成条件に界面活性剤を添加してリン酸カルシウムメソ構造体の合成を行った。界面活性剤として *N*-Lauroyl-L-glutamic acid ( $C_{11}H_{23}CONH(CO_2H)C_2H_4CO_2H$ ,  $C_{12}$ -Glu) を用い、85%  $H_3PO_4$  を加えた後に 4M NaOH を用いて出発溶液の pH を調整し、所定の温度で攪拌しながら、 $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  水溶液を滴下した。出発溶液の組成は  $H_3PO_4 : Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O : 0.00-1.00$   $C_{12}$ -Glu とした。3 時間攪拌後、ろ過、洗浄、風乾して試料を得た。

## 3. 結果と考察

界面活性剤量を変えて合成することで得られた生成物の XRD パターンを Fig. 1 に示す。界面活性剤を添加しない場合は、OCP による回折ピークのみが観察された。界面活性剤を添加して合成を行った結果、OCP に帰属される回折ピークのほとんどはブロード化し、低角度領域に  $d$  値 3.2–4.2 nm の回折ピークが観察されるようになった ( $C_{12}$ -Glu/Ca = 1.00–0.25)。界面活性剤の添加量を増大させると、OCP に帰属される回折ピークは観察されなくなり、低角度領域の回

折ピークとともに、 $2\theta = 20^\circ$  付近にブロードな回折ピークが観察された。

TG 及び ICP 測定から算出した組成を Table 1 に示す。界面活性剤の添加量を増大させて合成した場合には、生成物中の界面活性剤量の増大とともにリンの含有量が減少することが確認された。<sup>31</sup>P MAS NMR 測定により観察されたシグナルの変化から、リンの含有量の減少は、 $HPO_4^{2-}$  種に続いて  $PO_4^{3-}$  種が減少していると考えられている。

以上の結果より、陰イオン性界面活性剤であるアミノ酸系界面活性剤を利用したリン酸カルシウムメソ構造体の合成が可能であり、界面活性剤の添加量が得られるメソ構造体の組成並びに骨格構造に大きく影響することを確認した。 $C_{12}$ -Glu/Ca 比以外にも、反応温度や pH を変化させることでも組成並びに構造の変化が観察された。

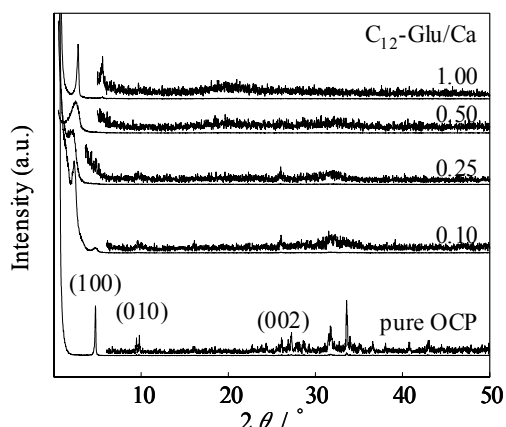


Fig. 1 XRD patterns of the products

Table 1 : Chemical composition of the products

$C_{12}$ -Glu/Ca	Chemical composition
1.00	6.14 $C_{12}$ -Glu : 8.00 CaO : 0.72 $P_2O_5$
0.50	3.34 $C_{12}$ -Glu : 8.00 CaO : 1.66 $P_2O_5$
0.25	1.78 $C_{12}$ -Glu : 8.00 CaO : 2.18 $P_2O_5$
0.10	0.81 $C_{12}$ -Glu : 8.00 CaO : 2.62 $P_2O_5$
0.00 (OCP)	$[8.00Ca^{2+} : 8.00(HPO_4^{2-}) : 2.00(PO_4^{3-}) : 4.00]$

1) N. Ikawa et al., *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43, 4198.

2) N. Ikawa et al., *Langmuir*, DOI:10.1021/la8008859.

\* 佐野庸治 Fax: 082-424-7606

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

いわたまさや・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

# グリーン水素製造残渣からの MCM-41 及び Zeolite $\beta$ の合成

(早大理工) ○安井万奈・永見備平・平杜由夏・本郷照久・山崎淳司\*

## 1. 緒言

シリコンウエハー製造工程では、素材であるシリコン・インゴットの約 80%がシリコン廃液として排出される。これを濃縮・脱水したシリコン粉末にアルカリ処理を施すことにより高純度の水素とケイ酸塩残渣が得られる。発生する水素は、製造を化石燃料に依存しない「グリーン水素」として今後のエネルギー利用が期待されている。

本研究では、グリーン水素製造残渣として得られる高純度のケイ酸塩の高付加価値利用を目的として MCM-41 および Zeolite  $\beta$  への転換を検討した。

## 2. 実験方法

シリカ源には実際のシリコンウエハー製造工程から排出された廃シリコンを、アルミニウム源にはアルミニウム精製過程において排出されるアルミドロスから作成した水酸化アルミニウムを使用した。

### 2・1 MCM-41 の合成

#### Si-MCM-41 :

$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:(\text{C}_{16}\text{TMA})_2\text{O}:\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}=1:0.78:0.26:0.52:62.53$

の組成の均質ゲルを 100 °C、24 h の水熱処理後、pH を 11 に調整する。この工程を 3 回行った後、得られた試料を洗浄・ろ過し、540 °C で 7 h 焼成した。

#### Al-MCM-41 :

$\text{SiO}_2:\text{Al}(\text{OH})_3:\text{NaOH}:(\text{C}_{16}\text{TMA})_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=$

$1:0.07-0.067:1.06-1.35:0.1:62.53$

の組成の均質ゲルを Si-MCM-41 と同条件で(ただし、pH については 10 に調整)水熱処理と焼成を行った。得られた中間生成物に対して 0.5 M の硝酸アンモニウム溶液にてイオン交換を行った後、450 °C で 4 h 焼成した。

### 2・2 Zeolite $\beta$ の合成

(a) $\text{SiO}_2:\text{TEAOH}:\text{NaCl}:\text{KCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1.4:0.018:0.039:5.24$

(b) $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}=0.33:0.0028:2.25$

の各組成で調整された、(a)、(b)の二液を混合した均質なゲルを 135 °C 120 h にて水熱処理を行った後、

500 °C 5 h の焼成にて  $\text{TEA}^+$  を除去した。

## 3. 結果と考察

### MCM-41 :

本実験で得られた Si-MCM-41 は X 線的に単相であることが確認された。Al-MCM-41 の合成において、用いる NaOH の量は生成物の Al 量と相関があることがわかった。また、Si-MCM-41 については約 1000  $\text{cm}^3/\text{g}$ 、Al-MCM-41 は約 700  $\text{cm}^3/\text{g}$  前後の比表面積を有しており、高温 X 線回折測定結果から両者ともに大気圧下では 1000 °C の加熱処理後も基本的なハニカム構造を維持していた。

### Zeolite $\beta$ :

本研究により得られた高機能性 Zeolite  $\beta$  は X 線的に単相であることが確認された。また、800 °C までの高い耐熱性を持ち、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  および  $\text{Cr}^{3+}$  イオンに対して、低濃度から高い選択性を示し、特に  $\text{Pb}^{2+}$  イオンに対して高い選択性を示すことがわかった。

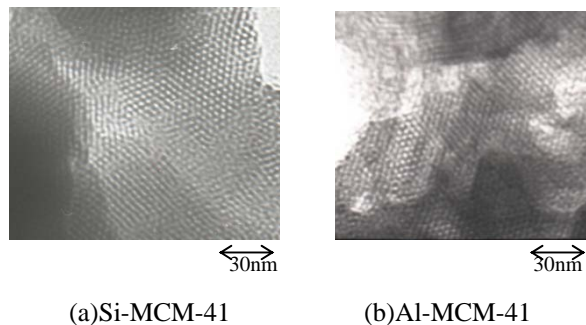


Fig.1 Transmission electron micrograph of the obtained MCM-41s.

## 参考文献

1) Ryon Ryoo, Ji Man Kim, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 711-712(1995).

2) International Zeolite Association, VERIFIED SYNTHESSES OF ZORITIC MATERIALS

\* 山崎淳司 Fax:03-3200-1245 e-mail:ya81349@waseda.jp

やすいまな・ながみょうへい・ひらこそゆか  
ほんごうてるひさ・やまざきあつし

# Ca 系ゼオライトの水熱合成

(成蹊大) 清水辰吾・浦崎浩平・里川重夫\*

## 【緒言】

新規構造を有するゼオライトの合成は、有機塩基を構造規定剤として用いる方法などにより数多く研究されている。しかし、構造規定剤を使用する合成プロセスは使用後の廃棄物処理などが必要である。一方、工業的に利用される FAU 型や MOR 型などはナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンを利用して合成されている。また、ナトリウムイオン以外にも、リチウムイオンやルビジウムイオンを利用して新規構造を有するゼオライトが合成されている<sup>1)</sup>。しかし、これら一価のアルカリ金属イオンに対して二価のアルカリ土類金属イオンを利用した合成はあまり研究が行われていない。アルカリ土類金属イオンの中でも特にカルシウムイオンを含むゼオライトは、天然ゼオライトに多く見られ、固有の骨格構造を持つものも多いが人工合成の報告例がないものもある。

カルシウムはナトリウムなどのアルカリ金属と比較して水への溶解性が低いためカルシウムイオンを使用したゼオライトの人工合成は非常に困難と考えられている。過去のカルシウムイオンを使用したゼオライトの合成研究では、主にガラスや他のゼオライトを転移させるという手法<sup>2)3)</sup>が取られている。そこで本研究では Ca-Si 前駆体調製を含む 2 段階合成法により新規なカルシウム系ゼオライトの合成を試みた。

## 【実験】

モル比が  $\text{SiO}_2 \cdot 0.083\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.275\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$  となるように以下の手順で原料混合物を調製した。予め窒素ガスをバブリングして脱炭酸処理を行った蒸留水に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{SiO}_2$  を加え攪拌し、シリコン栓で密閉しながら恒温槽で 24h、80 で加熱し Ca-Si 前駆体を得た。そこに Al 源となるペーマイトを加えさらに窒素ガスバブリングしながら攪拌混合して原料混合物を得た。オートクレーブを用いて 175 で 168h 原料混合物の水熱処理を行った。反応後に得られたスラリーは濾過分離し、蒸留水で洗浄後、110 で一晩乾燥させた。生成物の XRD 分析は MiniFlex(Rigaku) を用いて行い、SEM 写真は JSM-5200(日本電子)を用いて撮影した。また、原料混合物の組成比を変えた実験も行った。

## 【結果及び考察】

Fig.1 に生成物の XRD パターンを示す。生成物のピーク位置からこれまでに合成報告のない天然ゼオライトである Cowlesite の XRD パターンと類似していることが分か

った。Fig.2 に生成物の SEM 写真を示す。SEM 写真でみた結晶の形状は天然 Cowlesite の形状に非常によく類似した板状の構造になっていた。しかし、不純物として  $\text{CaCO}_3$  (Calcite) や非晶質シリカを含んでいることや板状のケイ酸カルシウムの生成の可能性もあり、さらに解析を進める必要がある。

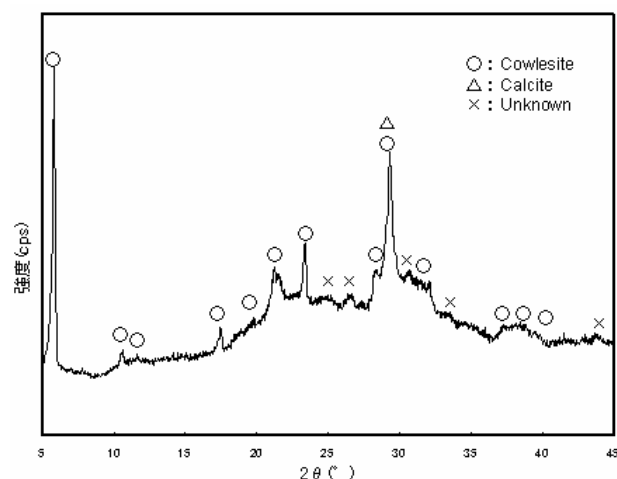


Fig.1. 生成物の XRD パターン

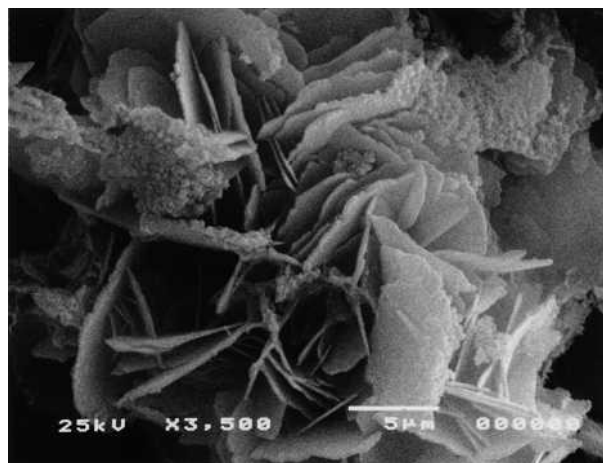


Fig.2. 生成物の SEM 写真

## 参考文献

- 1) K. Itabashi et al., Micropor. Mesopor. Mater., 114, 495 (2008)
- 2) H. Ghobarkar et al., Micropor. Mesopor. Mater., 23, 55 (1998)
- 3) K. Shervin and M. E. Davis, Micropor. Mesopor. Mater., 9, 149 (1997)

\* 里川重夫: [satokawa@st.seikei.ac.jp](mailto:satokawa@st.seikei.ac.jp)

0422-37-3871(Fax)

しみずしんご・うらさきこうへい・さとかわしげお



# クリアー溶液からの合成過程における反応中間体に関する研究

(静岡理工科大<sup>A</sup>・富士化学<sup>B</sup>) ○山崎 誠志<sup>A\*</sup>・西野 英哉<sup>B</sup>・磯部 弘<sup>B</sup>

## 1. 緒言

我々は、ゼオライトのナノ粒子を得るために廉価な原料を用いた合成方法について研究している。昨年までに、限られたシリカ組成においてクリアーな反応前駆体を得られ、X型ゼオライトを主相とするナノ粒子を得ることができた<sup>1)</sup>。通常、クリアー溶液を反応前駆体とする場合、希薄な原料組成で行われるが、我々が得た結果は、ハイドロゲルが得られる組成に近い領域でクリアー溶液が得られている。X型ゼオライトのナノ粒子が得られた組成から、わずかにシリカのモル比を低くするとクリアー溶液とはならず、ハイドロゲルが生成し、生成する粒子径も大きくなった。また、シリカのモル比を高くすると、クリアー溶液であるがアモルファス物質しか得られなかった。以上のように、シリカ組成のわずかな違いが、生成するゼオライト種だけでなく粒子径にも影響することがわかった。

本研究では、シリカ組成の異なる反応前駆体を調製し、液体 NMR により <sup>23</sup>Na, <sup>27</sup>Al, そして <sup>29</sup>Si 核種の微細構造を検討し、反応中間体と生成物の関係を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

反応前駆体の出発原料として、ケイ酸ソーダ 3 号および 1 号(富士化学(株))、アルミン酸ナトリウム(北陸化成工業(株))、水酸化ナトリウム(和光純薬)を用いた。出発組成は、10 Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: x SiO<sub>2</sub>: 100 H<sub>2</sub>O (x = 6, 10, 12)とした。調製した反応前駆体を 6mmφ ホウケイ酸ガラス製の NMR チューブに入れ、簡易密封したのちに 40℃で 0~48 h 水熱処理を行った。適当な時間にバッチ式に反応前駆体の入った NMR チューブを取り出し、液体 NMR 分析装置(JEOL, EX-400)を用いて <sup>23</sup>Na, <sup>27</sup>Al, そして <sup>29</sup>Si 核種の NMR 測定を行った。

## 3. 結果と考察

図 1 に X 型ゼオライトを主相としたゼオライトナノ粒子が得られた出発組成(10Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10SiO<sub>2</sub>: 100H<sub>2</sub>O)での前駆体溶液の液体 <sup>29</sup>Si NMR スペクトルを示す。原料を混合した直後のスペクトル(0 h)では、Q<sup>0</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>種に加えて Q<sup>2</sup>三量体(Q<sub>3</sub><sup>2</sup>)が観測された。この組成の溶液を 40℃で水熱処理していくと、12 h まではスペクトルがほとんど変化していないが、18 h を超えると Q<sup>0</sup>, Q<sup>1</sup> および Q<sub>3</sub><sup>2</sup> 種の量が、顕著に増加していることが観測された。さらに、24 h 以上の水熱処理で Q<sup>3</sup>六量体(Q<sub>6</sub><sup>3</sup>)が観測されるようになった。溶液の目視による観察から、18 h 以上で溶液の白濁が起り、粒子の生成が認められた。つまり、固相中に中間体が結合と再配列することで取り込まれ、余分の Si 種が溶液中に溶解し、Q<sup>0</sup>や Q<sup>1</sup>種のような低次元の中間体が増加したと考えられる。

図 2 に図 1 と同じ組成の前駆体溶液の液体 <sup>27</sup>Al NMR スペクトルを示す。クリアーな液体となっていることから、6 配位の Al 種が主として存在すると予想されたが、4 配位 Al 種のみしか存在しないことがわかった。また、わずかに高磁場にショルダーが観測された。これは、Al 種に対して酸素を介して Si 種が結合することで、Al 周囲が遮蔽されたために、同じ 4

配位 Al 種であるが高磁場にシフトしたと考えられる。図 2 より、6 h まではスペクトルに変化がなく、12 h でわずかに Al 種が減少し、18 h 以上の処理で顕著に Al 種の量が減少していることがわかる。これは、図 1 の Q<sup>0</sup>や Q<sup>1</sup>種の増加と符合しており、溶液中の Al 種が固相に取り込まれたことを示していると考えられる。

数 μm の粒子径のゼオライトが生成した組成(10Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 6SiO<sub>2</sub>: 100H<sub>2</sub>O)では、6 h の水熱処理でスペクトルが大きく変化している。これらのことから、溶液中の中間体がゼオライトの生成に影響していることがわかった。

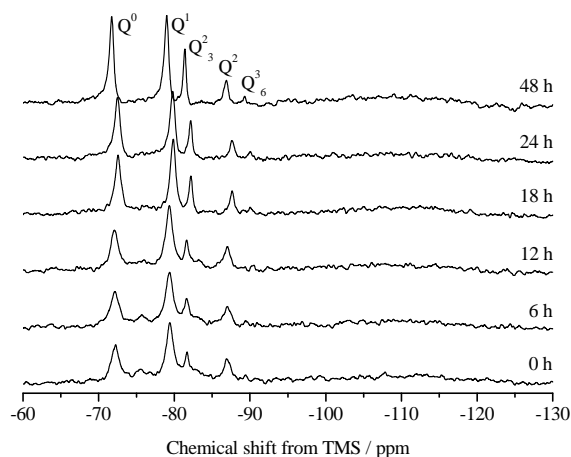


図 1 出発モル比 10Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10SiO<sub>2</sub>: 100H<sub>2</sub>O での反応前駆体の液体 <sup>29</sup>Si NMR スペクトル

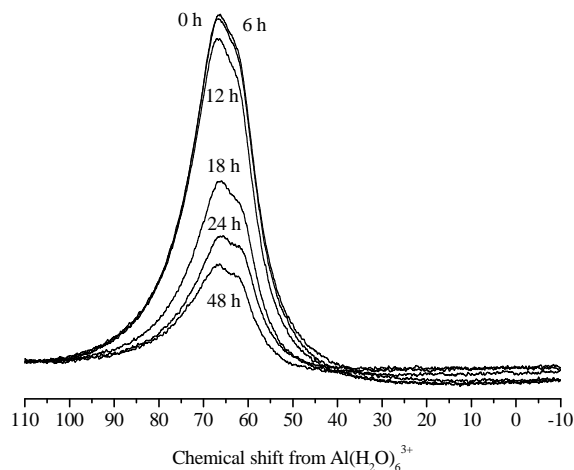


図 2 出発モル比 10Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10SiO<sub>2</sub>: 100H<sub>2</sub>O での反応前駆体の液体 <sup>27</sup>Al NMR スペクトル

## 参考文献

1) 西野英哉, 山崎誠志, 磯部 弘, 第 23 回ゼオライト研究発表会予稿集, 25 (2007).

山崎 誠志, 0538-45-0110, yamazaki@ms.sist.ac.jp, やまざき さとし, にしの ひでき, いそべ ひろし

# OSDA-free モルデナイト及びフェリエライトの結晶化機構

(東大院工)○磯部元洋・板橋慶治・下嶋敦・大久保達也\*

## 1. 諸言

ゼオライトには多様な骨格構造が存在するが、工業的に利用されているものは10数種にとどまっている。多くの構造種の合成には高価な有機構造規定剤 (Organic Structure-Directing Agent: OSDA)が必要となるため、産業利用が容易な新規構造種の合成にはOSDAを用いない合成のアプローチが有用と考えられる。

Mordenite 及び ferrierite は、OSDA を用いずに合成される構造種である。同じペンタシルゼオライトに属し、生成組成領域が近いなど類似点が多い。既往の研究によって、Na-モルデナイトが結晶化する原料組成のNaOHの一部をKOHに交換することにより(Na, K)-フェリエライトが生成することが知られている[1]。これら2つのゼオライトの結晶化過程を追跡することにより異なる構造種の生成過程を考察した。

## 2. 実験

湿式法シリカ、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水を所定の組成比 (Table 1)で混合し水性ゲルを調製し、テフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブ中で1時間室温下で攪拌したのち、20 rpm, 165 °Cで所定時間水熱処理を行った。得られた固体生成物を洗浄し、濾過により回収し60 °Cで乾燥した。得られた粉末をXRD, FE-SEM, <sup>29</sup>Si MAS NMR, Raman 分光によってキャラクタリゼーションを行った。

## 3. 結果と考察

Fig.1 より、ferrierite の系は水熱処理開始後 60 h、mordenite の系は 40 h から XRD パターンにおいて結晶由来のピークがみられた。mordenite のピークは 40 h から 60 h にかけて増大する一方、ferrierite のピークは 60 h から 63 h の間に急激に増大し、以後一定となった。SEM により、Fig.2 に示すように、mordenite (40 h)で微結晶が観測されるのに対し、ferrierite (60 h)で数  $\mu\text{m}$  の平板状の粒子が見られた。さらに水熱処理時間を増加すると、mordenite は平板結晶の集合体である 10  $\mu\text{m}$  程度の俵状の粒子が、ferrierite は Fig.2 (b)が厚み方向に成長した長方形の板状粒子となった。Fig.3 (b)に示す ferrierite の Raman スペクトルより、430  $\text{cm}^{-1}$  の5員環に帰属されるピークが、まだ結晶化がわずかにしか進行していない60 hの段階で明瞭に観測された。また、結晶化が完了した63 h後では320  $\text{cm}^{-1}$  の6員環と230  $\text{cm}^{-1}$  の8員環に帰属されるピークも確認された。

以上の結果より、ferrierite は5員環を多く含む平板状の構造が出来たのち、それらが厚み方向に連結することで6及び8員環を形成して3次元構造をとると考えられる。一方、

mordenite は微結晶の集合体が生成したのち、異方性を持つ結晶となると推察される。

Table 1 The starting gel compositions of (a) mordenite and (b) ferrierite

	SiO <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	NaOH	KOH	H <sub>2</sub> O
(a)	10.0	1.0	2.5	0.0	200
(b)	12.3	1.0	1.6	1.0	240

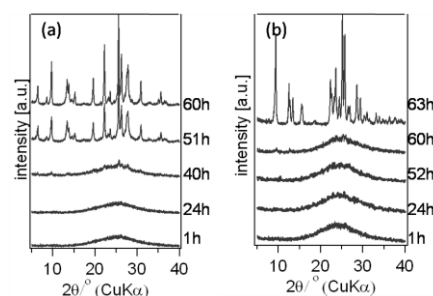


Fig.1 XRD patterns of solid obtained from composition (a) and (b) listed in table 1

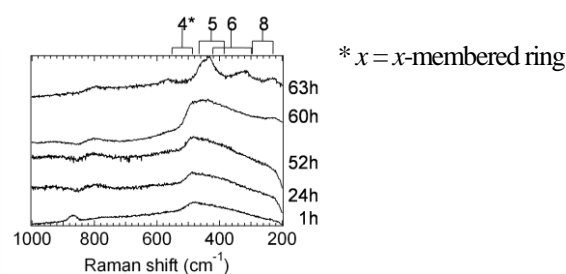
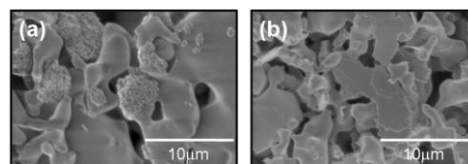


Fig.3 Raman spectra of solid obtained from composition (b)

## 4. 参考文献

[1]板橋慶治, 粘土科学 37, 3, 97 (1997)

\*大久保達也

Fax: 03-5800-3806

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

いそべもとひろ・いたばしけいじ・しもじまあつし・おおくぼたつや

# 宇宙を利用したゼオライト生成機構解明研究

(JAXA<sup>A</sup>・東大院<sup>B</sup>・広島大院<sup>C</sup>・東京理科大<sup>D</sup>・東北大多元研<sup>E</sup>) ○夏井坂誠<sup>\*A</sup>・大久保達也<sup>B</sup>・佐野庸治<sup>C</sup>・岩崎晃<sup>B</sup>・坂本一民<sup>D</sup>・松本邦裕<sup>A</sup>・藪浩<sup>E</sup>

## 1. 緒言

現在日本は、米国、欧州、カナダ、ロシアなど国際パートナーと協力して、国際宇宙ステーションの建設を進めている。本年3月には日本の実験棟「きぼう」<sup>1)</sup>が打ち上げられ、8月には「きぼう」を利用した本格的な科学研究が開始された。宇宙航空研究開発機構(以後「JAXA」と略す)は光学顕微鏡、干渉計、光散乱計などを有する結晶成長その場観察実験装置SCOF (Solution Crystallization Observation Facility : 図1)<sup>2)</sup>の開発を進めており、発表者らはこれを利用したゼオライト生成機構解明研究を計画している。

## 2. 宇宙実験の現状

地上高度 400kmを周回する国際宇宙ステーションは、 $10^{-6}g$  (地上の百万分の一の値) という微小重力環境を実現する。微小重力環境においては、自然対流、沈降、静水圧力差などが抑制され、結晶成長および結晶成長過程のその場観察に理想的な環境を与える。このため、半導体や蛋白質の結晶を中心に育成実験、成長過程観察実験が精力的に行われている。ゼオライト研究に関しては、1990年に佐野、岩崎らが回収カプセルを用いて世界に先駆けて合成研究を実施しており、膜状ゼオライトを得るなどの成果を得ている。また、アメリカ、ヨーロッパもゼオライト合成実験を実施しているが、宇宙で水熱合成したサンプルを回収後、地上解析しているもので、宇宙でその場観察を行った実験は未だ行われていない。

## 3. 結晶成長その場観察実験装置 SCOF

JAXA が開発を進める SCOF は、溶液結晶成長の素過程観察を主眼に開発された装置であり、光学顕微鏡(明視野、暗視野、透過モード、反射モード)、マッハツェンダ干渉計、マイケルソン干渉計(オプション)、光散乱計(オプション)、偏光顕微鏡などを有する。(図2、3)

## 4. 現状と計画

発表者らは、佐野・岩崎が開発したその場観察セルを発展させたセルを開発して、SCOF への搭載を検討している。発表では、本計画の概要、SCOF の仕様などを報告する。

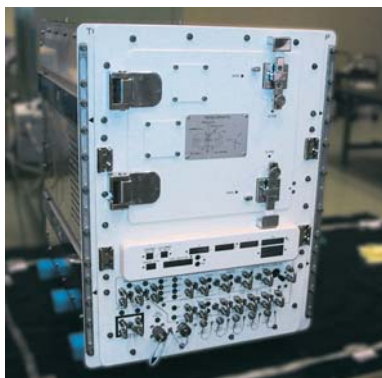


図1 SCOF 外観

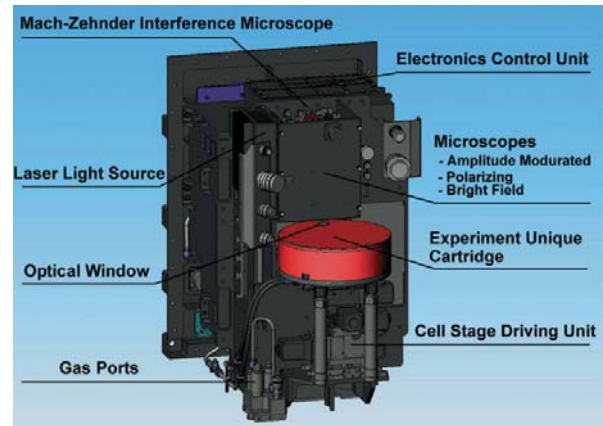


図2 SCOF 内部 (Experiment Unique Cartridge は各実験で自由に設計可)

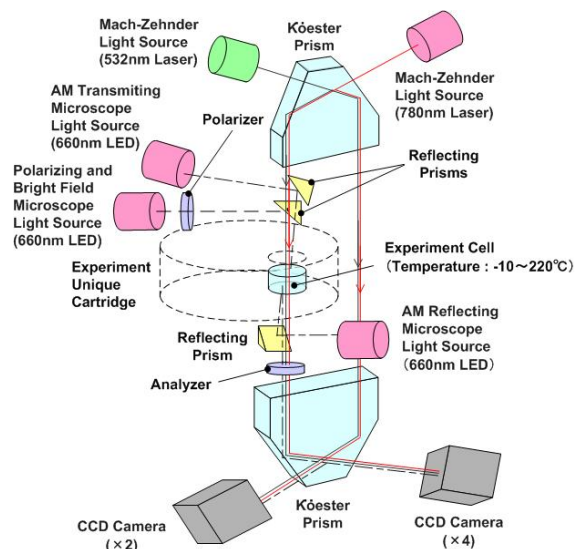


図3 SCOF 光学系

## 【参考文献】

- 1) <http://www.jaxa.jp/pr/brochure/pdf/02/station02.pdf>
- 2) <http://kibo.jaxa.jp/experiment/pm/pdf/spcf.pdf>

\* 夏井坂誠 (natsuisaka.makoto@jaxa.jp), なついさかまこと, おおくぼたつや, さのつねじ, いわさきあきら, さかもとかずたみ, まつもとくにひろ, やぶひろし

# ゼオライト転換法によるLEVゼオライトの合成とそのエタノール転化性能

(広大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) 井上貴之<sup>A</sup>・板倉正也<sup>A</sup>・近江靖則<sup>A</sup>・  
高橋 厚<sup>B</sup>・藤谷忠博<sup>B</sup>・佐野庸治<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成、すなわちゼオライト転換法が注目されている。この転換過程では、ゼオライトの分解により生成した局所的規則構造を有する構造ユニットアルミノシリケート種が、有機構造規定剤(SDA)存在下でゼオライトへ再構築されていると考えられている。我々も本ゼオライト転換法の有用性に注目し研究を進めており、FAU ゼオライトから\*BEA、RUT 及び MTN ゼオライトが得られることを見出した<sup>1,2)</sup>。また最近、SDA にベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物を用いた FAU

MTN ゼオライト転換過程において合成温度をより低温にすることにより、FAU ゼオライトと類似した構造ユニットを有するCHA ゼオライトの合成に成功した<sup>3)</sup>。これらの結果は、用いる SDA により FAU ゼオライトの分解過程を制御することで、様々な構造ユニットを利用できることを示唆している。

そこで、本研究では、FAU ゼオライトを用いたCHA ゼオライトグループに属するLEV ゼオライト合成の可能性について検討した結果、SDA に安価なコリン水酸化物を用い、合成温度を低温にすることにより、LEV ゼオライトが得られたので報告する。また、得られたLEV ゼオライトのエタノールの転化性能についても検討した。

## 2. 実験

Si 源およびAl 源にFAU ゼオライト(Si/Al=12-45) , SDA にコリン水酸化物を用い、所定のモル組成(choline/SiO<sub>2</sub>=0.2-0.5、H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=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、静置条件下、所定温度・時間で水熱処理を行った。また、比較として Si 源に湿式法シリカ、Al 源に -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Al(OH)<sub>3</sub> を用いて合成を行った。得られた生成物は蒸留水で充分洗浄し、70 °C で一晚乾燥した後、XRD、XRF、SEM、TG-DTA、<sup>13</sup>C CP/MAS、<sup>29</sup>Si、<sup>27</sup>Al MAS NMR 及び N<sub>2</sub> 吸着によりキャラクタリゼーションを行った。エタノール転化反応は固定床

常圧流通式反応装置を用いて EtOH/N<sub>2</sub>=50/50%、W/F=0.005-0.05 g/ml/min、400 の条件で行った。

## 3. 結果と考察

Table 1 に水熱合成条件及び生成物を示す。合成温度 170 °C ではコリンカチオンの分解により生成したテトラメチルアンモニウムカチオンの存在により、RUT ゼオライトが得られた。135 °C ではLEV ゼオライトの生成が観察されたが、アモルファス相も残存していた。合成温度を 125 °C とより低温にすることにより、LEV ゼオライトが単一相で得られた。特許によれば、通常のアモルファス原料を用いた場合、合成温度 125 °C では不純物が生成し、LEV ゼオライトが単一相で得られる 100 °C では、その合成日数は 100 日以上である<sup>4)</sup>。FAU ゼオライトを用いたゼオライト転換法では、合成時間 7 日間で結晶性の高いLEV ゼオライトを合成できたことから、本ゼオライト転換法の優位性が明らかとなった。Fig. 1 には得られたLEV ゼオライトのXRD パターンとSEM 写真を示す。

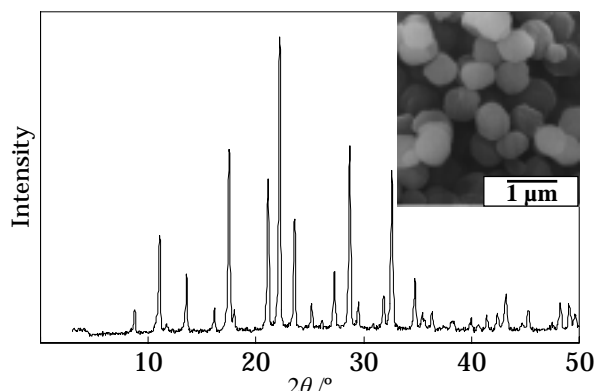


Fig. 1 XRD pattern and SEM image of LEV zeolite obtained.

次に、8 員環細孔構造を有するゼオライトはメタノールあるいはエタノールからの低級オレフィン合成に優れていることがよく知られているので、本合成で得られたLEV ゼオライトの触媒性能をエタノール転化反応により評価した。エタノールは本条件下で完全に炭化水素に転換し、反応開始から 30 分後の低級オレフィン収率は、エチレン 35.8 %、プロピレン 34.4 %、ブテン 14.5 %と高い値を示した。

1) H. Jon et al., *Chem. Mater.*, **20**, 4135 (2008).

2) H. Sasaki et al., *J. Porous Mater.*, in press.

3) M. Itakura et al., *Chem. Lett.*, **39**, 908 (2008).

4) E.J. Rosinski, M.K. Rubin, E.P. 0107 370.

\*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・おうみやすのり・  
たかはしあつし・ふじたにただひろ・さのつねじ

Table 1 Synthesis conditions and products obtained

Run No.	Synthesis conditions			Product
	Si & Al sources	Si/Al ratio	Temp. /	
1	FAU	22	170	RUT
2	FAU	22	135	LEV, Am
3	FAU	22	125	LEV
4	SiO <sub>2</sub> / Al(OH) <sub>3</sub>	22	125	SOD, Am
5	SiO <sub>2</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	125	Am

SDA/SiO<sub>2</sub>=0.2, Time=7 days, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=5, NaCl/SiO<sub>2</sub>=0.5



# 小細孔ゼオライト RUB-13 の合成条件の検討

(東工大資源) ○吉岡真人・横井俊之・辰巳敬\*

## 1. 緒 言

骨格内にアルミを導入した小細孔ゼオライトである[Al,B]-RUB-13がMTO (Methanol to Olefin) 反応に対し、高い活性およびプロピレン選択性を示すことをこれまでに報告している<sup>1)</sup>。RUB-13は構造規定剤(SDA)として1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン(PMP)を用いて合成される。これは市販されているものの、高価である。本研究では合成コスト低減の観点からSDAに注目し、RUB-13の合成条件の検討を行った。

## 2. 実 験

20mlオートクレーブに水、SDAを加えたのち、ホウ素源としてホウ酸を加え、溶解するまで攪拌した。その後、エチレンジアミン、ケイ素源としてフュームドシリカを加えて170℃、20rpm回転下で7日間結晶化を行った。得られた試料は550℃で6時間焼成をし、ゼオライト中の有機物を除去した。キャラクタリゼーションとしてはXRD、SEMより構造を同定した。また<sup>13</sup>C-CP/MAS NMR測定によりゼオライト中の有機物の構造を追跡した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に合成した試料のXRDパターンを示す。PMPのほか、*N*-メチルピペリジン、ヘキサメチレンイミンをSDAとしてもRUB-13が合成できた。一方、ピペリジンをSDAとした場合では得られた試料の結晶性は低く、アモルファスが多く存在していた。

Fig. 2 に得られた試料のSEM像を示す。PMPをSDAとした場合、厚さ50-100 nm、長さ100-1000 nm程度の角材状の結晶が確認された。また、SDAを*N*-メチルピペリジン、ヘキサメチレンイミンに変更した場合でもPMPを使用した場合と同様の結晶が確認された。加えて<sup>13</sup>C-NMRスペクトルはPMPを用いて合成した場合と*N*-メチルピペリジン、ヘキサメチレンイミンを

用いて合成した場合とでいずれも同じであることから、これらがPMPの代替として機能していると考えられる。

これらの代替SDAのうち*N*-メチルピペリジンを用いて[Al,B]-RUB-13の合成を試みた。その結果、Si/Al比259の試料に関しては結晶性の高い[Al,B]-RUB-13が得られたが、Si/Al比171、136とアルミ量の増加に伴い結晶性が低下し、アモルファスの割合が増加した。Si/Al比で79から209と比較的広い範囲で結晶化が可能であったPMPに比べると、*N*-メチルピペリジンを用いた場合では[Al,B]-RUB-13の結晶化が可能な組成が狭いことがわかった。

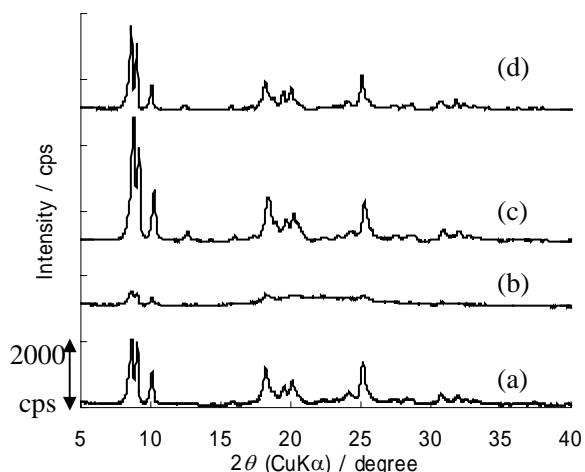


Fig. 1 XRD patterns of the products synthesized with (a) PMP, (b) piperidine, (c) *N*-methylpiperidine and (d) hexamethylenimine.

1) 吉岡ら, 第102回触媒討論会, 3E14, (2008)

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

Fax: 045-924-5282

よしおかまさと・よこいとしゆき・たつみたかし

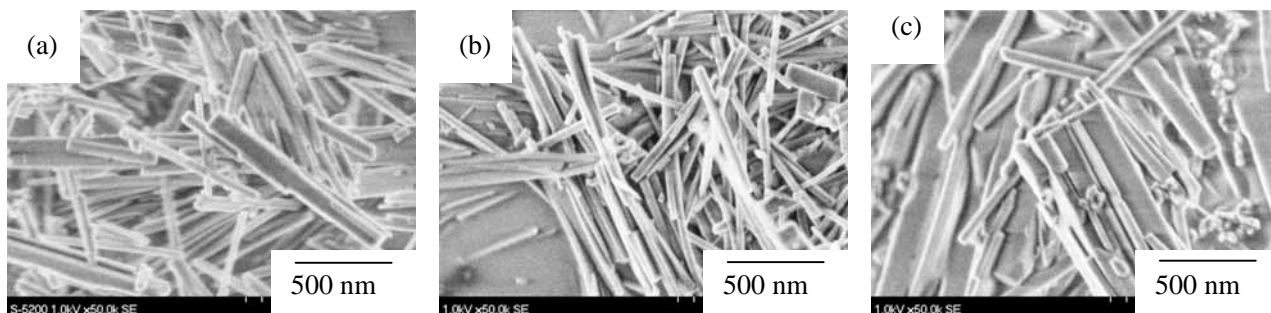


Fig. 2 SEM images of the products synthesized with (a) PMP, (b) *N*-methylpiperidine, (c) hexamethylenimine.

# ドライゲルコンバージョン法を用いた SAPO-34 ナノ粒子の合成

(阪大院基工)

○広田雄一朗・村田賢史・西山憲和\*・江頭靖幸・上山惟一

## 1. 緒言

シリカアルミノリン酸塩の一種である SAPO-34 は MTO (Methanol to Olefin) 反応において、基礎原料として需要の高いエチレン、プロピレンなどの低級オレフィン選択性が非常に高いことが報告されている。一方で、コーキングによる触媒失活が速く、工業化においては、選択性を維持しつつ触媒寿命を改善することが必要となる。我々はこれまでに、2 種類の構造規定剤を組み合わせ、合成時間を変化させることでマイクロメートルのオーダーで SAPO-34 の粒子径制御を行い、粒子径が小さくなるほど触媒寿命が向上することを確認してきた。<sup>1)</sup>

今回、触媒寿命のさらなる向上を目指した SAPO-34 ナノ粒子の合成に関して報告する。

## 2. 実験

### 2.1 SAPO-34 の合成

アルミナ源にベーマイト、シリカ源にコロイダルシリカ、リン源にリン酸を用い、構造規定剤としてテトラエチルアンモニウムヒドロキシド溶液 (TEAOH) または N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミン (TEEDA) を用いて前駆溶液を調製した。この溶液を 90°C にて乾燥し、得られた粉末を 180°C 水蒸気下で 24 h 加熱し、結晶化させた。また、TEAOH を構造規定剤としたものについては、比較として水熱合成法による SAPO-34 の合成も行った。加熱条件は、先に記した条件同様、180°C 24 h である。

### 2.2 MTO 反応

得られた SAPO-34 を MTO 反応により評価した。反応は大気圧下、流通系で 450°C にて行い、 $W_{\text{cat}}/F_{\text{MeOH}}$  は 0.014 kg<sub>cat</sub>/h/mol<sub>MeOH</sub> とした。

## 3. 結果・考察

Fig. 1 にドライゲルコンバージョン法で合成したサンプル、TEAOH(DGC)と TEEDA(DGC)、水熱合成法で合成したサンプル、TEAOH(HT)の SEM および FE-SEM 像を示す。TEAOH(DGC)の粒子径は平均約 75 nm、一方、TEEDA(DGC)の粒子径は平均約 10 μm であった。TEAOH は TEEDA に比べ、より小さな SAPO-34 を合成しやすいことが分かった。また、構造規定剤を TEAOH とし、水熱合成法により合成を行うと、約 800 nm の粒子が得られた。同一の構造規定剤を用いた場合においても、合成法を変えることで、粒子径が異なるという結果となった。ドライゲルコンバージョン法によるゼオライト合成は、より小さなゼオライト粒子の合成に有効な手段の 1 つであることが分かった。

また、Fig. 2 に MTO 反応における低級オレフィン(C<sub>4</sub>以下) 選択性の時間変化を示す。100 nm 以下のナノ粒子を用いることで、触媒寿命が飛躍的に向上する結果が得られた。この結果は、粒子径が小さくなることで拡散距離が短くなり、コーク等に対する拡散抵抗が小さくなったため、細孔内でのコーキングが抑制されたことに起因すると考えられる。また、ナノ粒子を用いることで粒子内での反応時間が短くなり、選択性が低下する可能性があるが、ナノ粒子を用いた場合でも低級オレフィン高選択性が維持された。

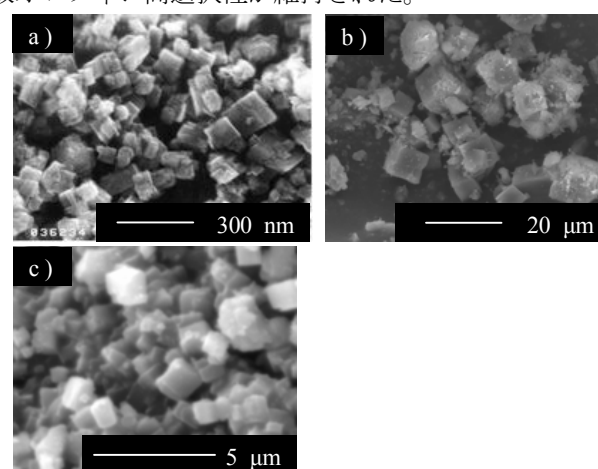


Fig. 1 SEM and FE-SEM images of SAPO-34  
a) TEAOH(DGC) b) TEEDA(DGC) c) TEAOH(HT)

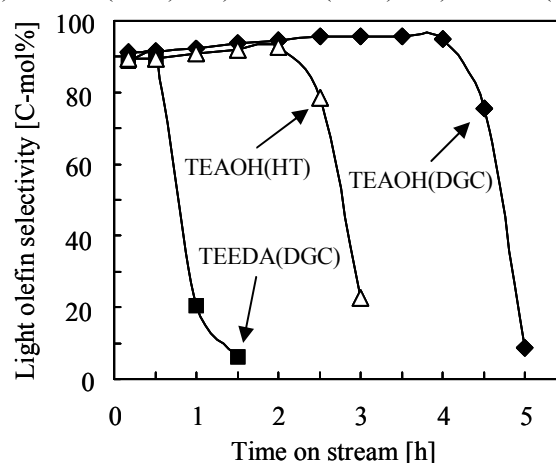


Fig. 2 Light olefin selectivity as a function of the TOS

## 4. 参考文献

1) 村田賢史ら 化学工学会 第 40 回秋季大会

\*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6256

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

ひろたゆういちろう・むらたけんじ・にしやまのりかず・  
えがしらやすゆき・うえやまこれかず

# ヒュームドシリカを用いた 単分散 MFI 型ゼオライトナノクリスタル合成

(北大院工) 岩貝和幸・多湖輝興\*・増田隆夫

## 1. 緒言

結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトは高表面積、固体酸性と分子篩能を有するため、吸着剤や触媒として工業的に広く使われている。更に、ナノサイズで均一なゼオライトは大きい外表面積と小さい拡散抵抗という特性を有するため高活性触媒や高分離能材料としての応用が期待される。当研究室ではこれまでに水/界面活性剤/有機溶媒を反応場とし Si 源としてケイ酸エチル (TEOS) を用いて粒子径約 60nm の単分散シリカライトナノクリスタル合成に成功し形成機構を明らかにしている<sup>1)</sup>。そこで、本研究では、Si 源をヒュームドシリカとし水/界面活性剤/有機溶媒を反応場に用いた方法の適用範囲拡大について検討した。

## 2. 実験

ヒュームドシリカ、硫酸アルミニウムとテンプレート水溶液の混合液(母液)を調製した。これを界面活性剤/有機溶媒溶液中に添加しマイクロエマルジョンを形成させた。この溶液をオートクレーブに移し、水熱合成することによりゼオライトの合成を行った。界面活性剤はポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル(O-15)を、有機溶媒にはシクロヘキサン( $C_6H_{12}$ )を用いた。得られた沈殿を洗浄・乾燥し、焼成処理を行うことにより、界面活性剤と有機溶媒、テンプレートを除去した。焼成後の試料の形状及び結晶性について走査型電子顕微鏡(SEM)、X線回折装置(XRD)、FT-IR、窒素吸着を用いて調べた。

## 3. 結果と考察

Fig.1 は界面活性剤を使用せずに調製した試料(a)(母液の水相のみで調製)と界面活性剤を用いて合成した試料(b,c)の XRD パターンと SEM 写真を示した。母液のみを水熱合成した試料は水熱合成時間が 24 h では結晶化せずアモルファスシリカが生成し、50 h 以降はマイクロサイズのシリカライトが生成した。一方、界面活性剤を用いて水熱合成を行った試料(b)、(c)では水熱合成時間が 24 h で粒子径が約 40nm のシリカライトナノクリスタルが生成した。よって、界面活性剤を用いることにより短時間でゼオライトが生成していることが分かる。水熱合成時間を 50 h、75 h に増やして合成した試料の粒子径は約 50nm でありほとんど変わらなかった。水熱合成時間が 24 h、50 h、75 h の試料では、それぞれのシリカ収率が 66%、78%、79%であった。

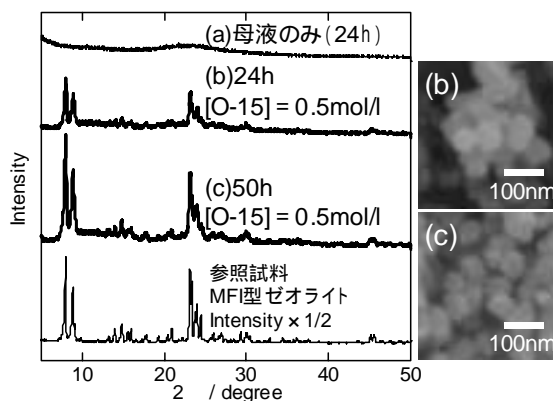


Fig. 1 調製した試料の XRD パターンと SEM 写真

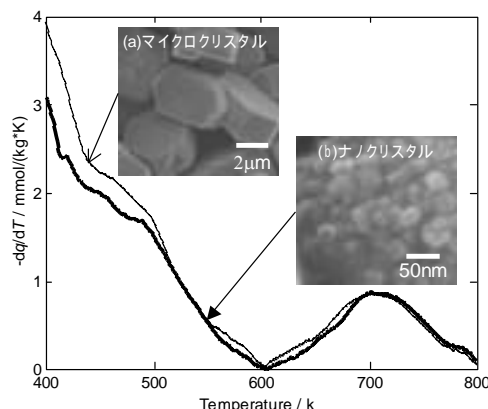


Fig. 2  $NH_3$ -TPD の結果と SEM 写真

また合成時間 50 h の試料では粒子径が 40 ~ 60nm の範囲に 88%の粒子が存在し、単分散であった。したがって、合成系に界面活性剤を共存させた場合、ゼオライトの核発生は合成の初期に完了したと考えられる。

次に酸点を有する ZSM-5 ナノクリスタルを水/界面活性剤/有機溶媒溶液を用いて合成するために硫酸アルミニウムを加えて水熱合成を行った。Fig.2 に  $NH_3$ -TPD の結果と SEM 写真を示した。Fig.2(b)の SEM 写真より粒子径が約 30nm の ZSM-5 ナノクリスタルが生成していることが分かる。また  $NH_3$ -TPD は 600K 以上に強酸点由来のピークを示すことから、本法を用いて合成した ZSM-5 ナノクリスタルはマイクロクリスタルと同じ酸特性を有していることが分かる。

## 参考文献

- 1) T. Tago, et al., Journal of Nanoscience and Nanotechnology, in press

\*多湖輝興, Fax: 011-706-6552

E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

いわかいかずゆき・たごてるおき・ますだたかお

## 二種の構造規定剤の混合によるシリカライト-1 粒子の形態制御

(東大院工) 鈴木優貴・Watcharop Chaikittisilp・板橋慶治・下嶋敦・大久保達也\*

### 1. 緒言

MFI 型ゼオライトである ZSM-5 は、古くから芳香族炭化水素合成における触媒などとして用いられてきた。MFI 構造は、直交する 3 方向 ( $a, b, c$  軸方向) のうち  $a$  軸方向へのジグザグ 10 員環細孔と  $b$  軸方向への直線状 10 員環細孔から成る。(100) 面 ( $a$  面), (010) 面 ( $b$  面) には細孔入口が存在しており、粒子の大きさに加え形態を制御するところまで、ニーズが高まっている<sup>1)</sup>。

純シリカ MFI 型ゼオライト (シリカライト-1) 及びハイシリカゼオライトの合成には、テトラプロピルアンモニウム (TPA) イオンなどの有機 SDA (structure-directing agent) が用いられる。TPA を用いて合成される粒子の典型的な形態を Fig. 1 に示す。3 つの軸方向の長さを  $L_i$  ( $i = a, b, c$ ) で表すと、 $L_c > L_a > L_b$  の順で、 $b$  面が最も大きくなっている。Bonilla らは、2 つまたは 3 つのプロピルアンモニウム基を持つ dC5 や tC6 (Fig. 2) などの SDA を利用して、形態の異なるシリカライト-1 粒子を合成した<sup>2)</sup>。例えば、tC6 を用いると  $L_c > L_b > L_a$  となり、 $a$  面の大きな粒子が生成する。しかしながら、 $a$  面、 $b$  面の面積比の制御は限定的であり、面積比を連続的に変化させることが望まれる。本研究では 2 種の SDA を混合することによりシリカライト-1 の粒子形態を精密に制御することを目的とした。

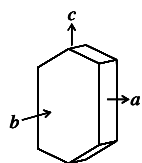


Fig. 1 TPA を用いて合成される典型的なシリカライト-1 の形態

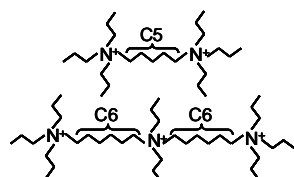


Fig. 2 dC5 (上) と tC6 (下) の構造式

### 2. 実験

tC6, TPA を各々単独、または混合して SDA として用いてシリカライト-1 の合成を行った。蒸留水と SDA (tC6, TPA), KOH, TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) を混合し、室温で 24 時間攪拌して得られた溶液を密閉容器中で  $175^\circ\text{C}$  で 3 日間反応させた。原料はすべての系で全 N 原子数を一定 ( $\text{Si}/\text{N} = 2.7$ ) にし、tC6 と TPA の比を変化させた。加えた TPA と tC6 それぞれに含まれる N 原子数の比を  $N_{\text{TPA}}/N_{\text{tC6}}$  と表す。生成した沈殿物を洗浄後、乾燥して得られた白色粉末試料を X 線回折 (XRD), FE-SEM などにより評価した。

### 3. 結果と考察

XRD パターンよりすべての系でシリカライト-1 の生成が確認された。tC6, TPA を単独で用いた場合、SEM よりそれぞれ Figs. 3(a), (d) のような形態が観察された。既

報<sup>2)</sup>と同様、tC6 を用いた場合  $a$  面の割合が大きな粒子が生成した。tC6 と TPA を混合し、 $N_{\text{TPA}}/N_{\text{tC6}} = 1.0, 5.0$  とすると粒子がこの順に大きくなることがわかった (Figs. 3(a) ~ (d))。形態にも変化が見られ、Figs. 3(e), (f) からわかるように、tC6 のみの場合に比べて、TPA の増加に伴い  $b$  面の割合が大きくなっており、 $a$  面と  $b$  面の面積比を連続的に制御できる可能性が示された。このことから、1 つの粒子の結晶成長において tC6, TPA ともに SDA として機能していると考えられる。実際、固体  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR から、いずれの SDA も結晶中に含まれていることがわかった。TPA, tC6 をそれぞれ単独で用いた場合、TPA を用いた場合の方が結晶化までの時間が短いことが知られている。TPA, tC6 混合 SDA 系では、TPA が過剰になっても tC6 のみを用いた場合の粒子の特徴に近く、最大の面が  $a$  面のままとなる原因は、tC6 による  $a$  軸方向の成長抑制効果と推察される。

さらに、Fig. 3(a) に示したように、1 つの粒子内に別の結晶が貫かれたような形状 (インターグロース) がみられるが、TPA の増加に伴い減少した。

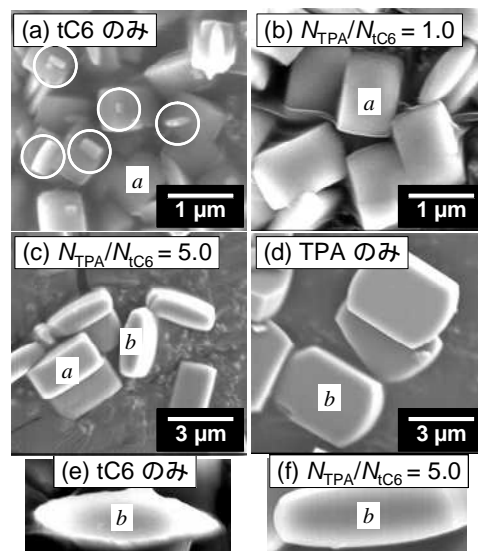


Fig. 3 tC6 と TPA の混合系の粒子形態変化 ( $a, b$  はそれぞれ  $a$  面,  $b$  面を表す)

### 参考文献

- 1) Lai, Z. P. et al., *Science* **300**, 456 (2003).
- 2) Bonilla, G et al., *Chem. Mater.* **16**, 5697 (2004).

\*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

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

すずきゆうき・わचारつぷちやいきってすいん・いたばしけいじ・しもじまあつし・おおくぼたつや



# ナノサイズシリカライト-1の新規合成法の開発

(東工大資源研) 渡邊亮太、横井俊之、辰巳 敬\*

## 1. 緒言

コロイド状単分散ナノサイズシリカライト-1は、触媒、吸着剤、薄膜、センサー、電子材料といった広範な分野での応用が期待でき、様々な合成手法が検討されてきた[1]。本研究では、酸性アミノ酸である L-グルタミン酸を MFI 型ゼオライト合成系に導入することにより、平均粒子サイズ 66 nm のコロイド状単分散ナノサイズシリカライト-1 の合成に成功したので報告する。

## 2. 実験

テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 水溶液 (20wt%) に、シリカ源としてオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を加え、80°C で 24 時間攪拌した。この溶液に L-グルタミン酸 (L-Glu) を添加した後、オートクレープ中 170°C で 24 時間結晶化を行った。TEOS:TPAOH:H<sub>2</sub>O:L-Glu=1:0.25:11:0.016 の原料組成比で合成を行った。生成物は白色のコロイド分散液として得られ、沈殿物は存在していなかった。この分散液を遠心分離し、白色粉末を得た。有機物を燃焼除去するため 550°C で焼成し、最終生成物を得た。

## 3. 結果と考察

FE-SEM 像 (Fig. 1) より、粒径 50-70 nm の微粒子を確認することができた。XRD パターン (Fig. 2) より、これらの微粒子が MFI 型ゼオライトの微結晶体であるということがわかった。得られた回折ピークをシェラーの式に適用したところ、結晶子サイズが 41 nm、球体近似で外表面積 82 m<sup>2</sup>/g と算出された。窒素吸着測定より、BET 比表面積 402 m<sup>2</sup>/g、外表面積 (t-

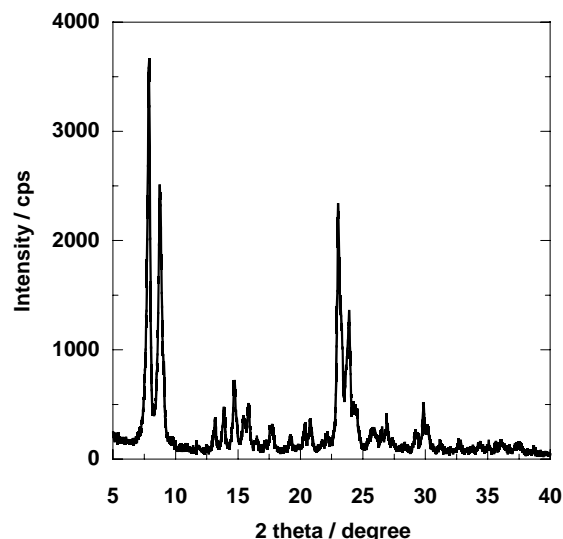


Fig. 2 XRD pattern of the nanosized silicalite-1 with the average size of 66 nm.

プロット法) 83 m<sup>2</sup>/g と算出できた。BJH 法より、30-60 nm の細孔の存在が確認した。FE-SEM 像より、この細孔は、ゼオライト微結晶体の粒子間隙に由来していると考えられる。以上の結果より、高度に微粒子化されたシリカライト-1 が生成したといえる。

本法において、シリカライト-1 の微粒子化に成功した要因について検討を行った。合成に用いた H<sub>2</sub>O 量をさらに増加させると粒径が増大し、H<sub>2</sub>O 量を減少させると結晶性が低下した。よって、このナノサイズシリカライト-1 は、限られた範囲の H<sub>2</sub>O 組成で合成が可能であることが示唆された。L-Glu を本組成で添加した場合、最も粒径の小さいサンプルが得られた。L-Glu を添加せずに合成したサンプルは粒径 60-110 nm 程度であり、添加して合成したサンプルよりも粒径が大きく、単分散性に劣っていた。したがって、合成系への L-Glu の導入は、微粒子化、単分散性向上を促進させるための有効な手法であると考えられる。

## 参考文献

[1] L. Tosheva and V. P. Valtchev, Chem. Mater. 17, 2494 (2005).

\*辰巳 敬 Fax: 045-924-5282

e-mail: [ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp](mailto:ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp)

わたなべ りょうた、よこい としゆき、たつみ たかし

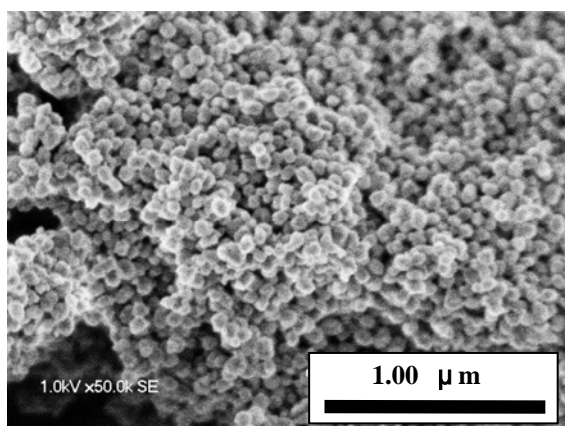


Fig. 1 FE-SEM image of the nanosized silicalite-1 with the average size of 66 nm.

# Al 分布の均一な Na-ZSM-5 巨大結晶の合成

(防衛大応化) 君島弘明・中西亮太・神谷奈津美・西宏二・○横森慶信\*

## 1 緒言

本研究では ZSM-5 上での触媒反応を単結晶 X 線解析法で可視化することを最終目標としている。しかしながら、TPA イオンをテンプレート剤として合成した単結晶 ZSM-5 は、中心部と周辺部で Al 分布に大きな差があり、正確な情報が得られない。本研究では、TPA イオンのかわりに  $\text{Na}^+$  を構造規定剤とした方法で Al 分布の均一な Na-ZSM-5 の巨大結晶の合成を試みた。ここでの目標は単結晶の X 線解析が可能な最低の大きさ、 $50\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$  の美しい単結晶を得ることを目的としている。

## 2 実験

原料比は、 $\text{Si} : \text{Al} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 40 : 2 : 20 : 4000$ 。ケイ素源は fumed silica、Al 源は  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  を用いた。 $180^\circ\text{C}$ 、7 日間の水熱合成では、大きくても  $50\text{ }\mu\text{m}$  以下の結晶しか得られなかった。その後、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  等の各イオンを塩 ( $\text{K}^+$  のみ KOH) として添加し、生成する結晶を大きくすることを試みた。各添加イオンの性質上、最適な添加濃度は大きく異なり、上記の比に対して  $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  の順に 6, 4, 0.5, 4 であった。

表 添加イオン最適濃度における ZSM-5 の大きさ

添加イオン	合成時間 (日)	幅 $\mu\text{m}$	長さ $\mu\text{m}$	比*
無添加	6	20	40	0.5
$\text{Li}^+$	7	70	70	1.0
$\text{K}^+$	7	24	76	0.3
$\text{Cs}^+$	7	30	88	0.3
$\text{NH}_4^+$	7	46	47	1.0
無添加	15	24	68	0.4
$\text{Li}^+$	14	60	60	1.0
$\text{K}^+$	14	21	59	0.4
$\text{Cs}^+$	14	28	75	0.4
$\text{NH}_4^+$	14	13	46	0.4

\*比=幅/長さ

## 3 結果と考察

それぞれの添加イオンの最適濃度における最も良い結果を表に示す。

- 1)  $\text{Li}^+$  添加の ZSM-5 結晶は、外形が立方体で微結晶の集合体に見えるので不可。
- 2) ほとんどの場合、1 週間の合成時間で良い結果が得られた系を、2 週間程度に延長しても大きい結晶は得られない。
- 3)  $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  添加が良い結果を示し、特に  $\text{Cs}^+$  は結晶を大きくする効果が高い。
- 4)  $\text{NH}_4^+$  はほとんどマイナスの効果しかない。

一般にゼオライトの大きい結晶を作るためには核形成の際に何らかの方法により核形成を阻害することが有効な方法である。今回の添加イオンはその効果を期待して加えたものである。 $\text{Li}^+$  以外はその大きさの故に、水和した  $\text{Na}^+$  に近づくアルミノシリケートイオンを退けて、核形成を妨げていると考えている。実際、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  については、かなり良い結果が得られた。理由ははっきりしないが、 $\text{Li}^+$  を用いても大きくて良い結晶ができる場合がある。しかし、今回は良い結果が得られなかった。

また、こうして合成された Na-ZSM-5 の結晶が無添加の場合のように Al 分布が均一であるとは限らない。今回は線分析で Al 分布を調べてはいないが、得られた単結晶で X 線結晶構造解析を行い、ZSM-5 骨格中での Al の位置を決定することができた。従って、現段階では Al 分布が均一であると考えている。構造解析の結果については、当日、簡単に報告する。

\* 横森慶信 E-mail: [yokomori@nda.ac.jp](mailto:yokomori@nda.ac.jp)

Fax: 046-844-5901

きみじまひろあき、なかにしりょうた、  
かみやなつみ、にしこうじ、よこもりよしのぶ

# トリプロピルベンジルアンモニウムイオンを構造規定剤として 用いた ZSM-5 単結晶の合成

(防衛大応化) ○神谷 奈津美\*・後藤 聡一郎・西 宏二・横森 慶信

## [1. 緒言]

ZSM-5 は構造規定剤を用いて合成される例が多く、特にテトラプロピルアンモニウムイオン( $\text{TPA}^+$ )による合成法が確立されている。しかし、その方法で得られる  $\text{TPA-ZSM-5}$  の結晶構造に関しては諸説あり、b 軸方向に垂直な鏡面の存在について議論されている。その対称要素の有無によって、空間群は  $\text{Pn}21a$  と  $\text{Pnma}$  とも報告されている (Yokomori and Idaka, 1999, Koningsveld et al., 1987)。そこで、本研究では Mentzen らが報告した<sup>1)</sup>トリプロピルベンジルアンモニウムイオン( $\text{P3BZY:TPA}^+$ のプロピル基の 1 つがベンジル基で置換された構造、図 1 参照)を構造規定剤として用いることによって ZSM-5 を合成し、 $\text{P3BZY-ZSM-5}$  の構造を解析することで、 $\text{TPA-ZSM-5}$  構造との比較を行うことを目的とした。

単結晶 X 線構造解析を行うためには約 100  $\mu\text{m}$  前後の大きさの単結晶が必要であるが、報告された合成法では粉末結晶しか得られなかったため、条件を変化させて合成を行うことで単結晶の合成を試みた。

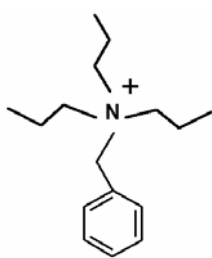


図 1 P3BZY の構造

## [2. 実験]

$\text{P3BZY-ZSM-5}$  は Mentzen らの方法を基本として合成した (180 $^{\circ}\text{C}$ 、6 日間、組成比は  $\text{Al} : \text{Si} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} : \text{P3BZY} = 1 : 60 : 18 : 3000 : 10$ )。これらのうち組成および合成期間を変化させ、単結晶合成のために静置法で実験を行った。また、アルカリ源として  $\text{NaOH}$  を用いた場合、 $\text{Na}^+$  自体が構造規定剤の一部として働く可能性があることを考え、 $\text{KOH}$  を混合して用いた条件でも合成を行った。得られた生成物は粉末 X 線回折測定により既知 XRD パターンと比較することで同定し、確認した。

## [3. 結果と考察]

合成期間の延長により結晶が成長することを期待し

たが、14 日間の条件で最大となり、それより長くした場合には、 $\alpha$ -quartz の生成割合が増加するだけで、目的とする  $\text{P3BZY-ZSM-5}$  結晶の巨大化には至らなかった。また、水を増減させたりアルカリ自体の量を変化させたりしても良い結果は得られなかった。

最終的に  $\text{Al} : \text{Si} : \text{K} : \text{H}_2\text{O} : \text{P3BZY} = 1 : 60 : 18 : 3000 : 8$  の時に最も大きい結晶 (80  $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  程度) が観察された。この条件で得られた生成物の写真を図 2 に示す。これは、アルカリ源として  $\text{KOH}$  を用いることにより  $\text{K}^+$  が核生成抑制剤として働き、個々の結晶の成長へつなぐと考えられる。また、構造規定剤が減少したことにより結晶の核生成を抑えたことも結晶の巨大化の要因と考えられる。また、 $\text{KOH}$  を用いた場合にはそれまで観察されていた副生成物が殆ど見られず、多くの目的物が得られることも利点である。

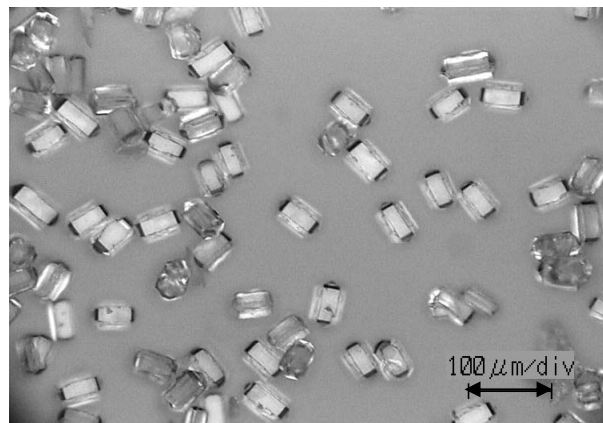


図 2 P3BZY-ZSM-5 結晶

## [Reference]

- 1) F. Mentzen et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* **93** (2006) 171-179.

-----  
\*神谷 奈津美

FAX: 046-844-5901

E-mail: natsumi@nda.ac.jp

かみや なつみ ・ ごとう そういちろう・  
にし こうじ ・ よこもり よしのぶ

# 非イオン性界面活性剤のアルコキシシリル誘導体を用いた メソ孔を有する MFI 型ゼオライトの合成

(東大院工) ○下嶋 敦・平原悠智・大久保達也

## 1. 緒言

ゼオライトを触媒、吸着剤として応用する場合、結晶内部への分子の拡散性の低さが問題となる場合がある。そこで、本来のマイクロ孔のほかに、より大きなメソ孔を形成するための様々なアプローチが検討されてきた。最近、ゼオライトの合成過程に各種有機アルコキシシランを添加することによりメソ孔形成が可能であることが報告された<sup>1)</sup>。有機基としてアルキルトリメチルアンモニウム、アミン類、さらには単純なアルキル基などが利用される。我々は、新たな有機基として、代表的な非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル ( $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$ ; **CnEOm**) に注目した。これらの分子は安価、低毒性であるばかりでなく、自己組織化によりその分子サイズに応じた幅広いメソ構造・細孔径制御が期待できる。本研究では、**C16EO10** のシリル化誘導体 (Fig. 1) を合成し、工業的に重要なゼオライトの一つである MFI 型ゼオライト (**ZSM-5**, **silicalite-1**) のメソ多孔体化について検討した。

## 2. 実験方法

分子 **1** は、**C16EO10** の OH 末端にアリル基を結合させた後、ヒドロシリル化反応により **HSi(OEt)<sub>3</sub>** を付加させて合成し、<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si NMR により同定した。ゼオライトの合成は次のように行った。水、TPAOH (NPr<sub>4</sub>OH)、TEOS (Si(OEt)<sub>4</sub>)、アルミニウムイソプロポキシサイド (Al(OPr)<sub>3</sub>) (**ZSM-5** の合成時のみ)、を所定のモル比で混合して得られた溶液に分子 **1** を添加し、80 °C で 6 時間攪拌した。その後テフロン容器に移し、オートクレーブ中で 120 °C で 3 日間水熱処理を行い、白色沈殿を得た。この沈殿を遠心分離により回収、洗浄、乾燥後、550 °C で 8 時間焼成した。生成物の評価は XRD, SEM, TEM, 固体 NMR、窒素吸脱着測定などにより行った。

## 3. 結果と考察

**ZSM-5**、**silicalite-1** の合成過程に分子 **1** を添加して得られた各生成物の XRD パターンを Fig. 2 に示す。いずれの試料も、MFI 結晶に帰属される回折ピークと、低角度側にメソスケールの規則性に由来するブロードなピークを示した。SEM 観察の結果、これらの生成物は微細な粒子の集合体で、かつ粒子間に空隙を有することが確認された。さらに、窒素吸脱着測定により、ゼオライトのミ

クロ孔への吸着による等温線の立ち上がりに加え、より高相対圧側でメソ孔に由来する立ち上がりも観測された。**BJH** 法により平均 5 nm 程度のメソ孔が形成されていることがわかった。以上の結果から、メソ孔を有する MFI 型ゼオライトの合成に成功したと考えられる。

-Si(OEt)<sub>3</sub> 基を持たない **C16EO10** を添加してもこのようなメソ孔をもつゼオライトは得られなかった。反応過程におけるシリル基部と (アルミノ) シリケート種との結合がメソ構造形成に必須であることがわかる。また、**Silicalite-1** のメソ多孔体化は従来のカチオン性の有機シランを用いた場合は達成されないことから、非イオン性の PEO 部も重要な役割を果たしていると推定される。

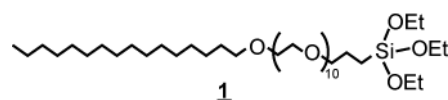


Fig. 1 Triethoxysilylated-C16EO10 used in this study.

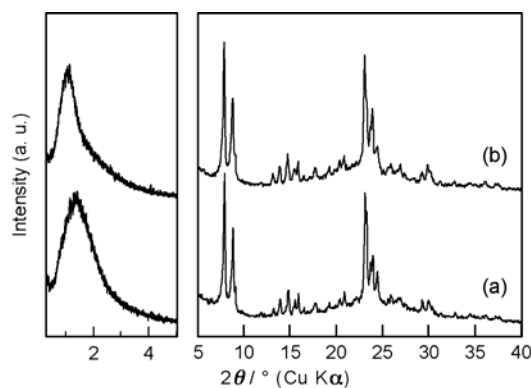


Fig. 2 Powder XRD patterns of (a) **ZSM-5** and (b) **silicalite-1** prepared in the presence of **1**.

## 4. 参考文献

- 1) M. Choi et al., *Nat. Mater.* **2006**, 5, 718; D. P. Serrano et al., *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2462; H. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7603; R. Srivastava et al., *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9507.

\*大久保達也

Fax: 03-5800-3806

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

しもじまあつし・ひらはらひろとも・おおくぼたつや

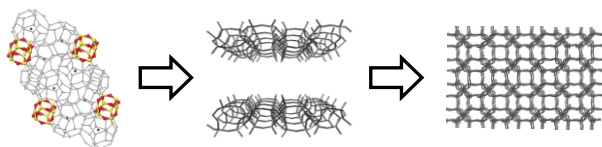


# トポタクティック反応による中空ピュアシリカソーダライトの合成

(東大院工) ○茂木堯彦・Watcharop Chaikittisilp・下嶋敦・大久保達也\*

## 1. 緒言

ゼオライト骨格を戦略的に設計する手法として、ゼオライトの二次構造体や層状シリケートをナノブロックとして用い、ボトムアップ的に組みあげる手法が注目されている。これまでも、層状ケイ酸塩を利用し、新規構造をもつゼオライトを合成した例がいくつか報告されている<sup>1)</sup>。また、この合成ルートにおいて、既往の水熱合成ゼオライトでは達成できなかった新しい特性が期待されている。本研究では二重四員環ユニットを出発物質として用い、層状ケイ酸塩の一種であるRUB-15<sup>2)</sup>を経て、ソーダライトの合成を行ない、その特性評価を行なった<sup>3)</sup>。RUB-15はソーダライトの(110)面と同じ層構造を持ち、この2D構造の層間が連結し3D構造をとることでよりソーダライトが合成可能であると予想した(スキーム1)。



スキーム1 ソーダライトの合成スキーム

## 2. 実験

立方体状の二重四員環ユニット(Double 4-membered Ring : D4R)のテトラメチルアンモニウム塩結晶を密閉容器内で、150 °C・7日間反応させることにより、層状シリケート RUB-15 を合成した。これを酢酸水溶液中に分散し、常温で3時間攪拌し、遠心分離により回収した。濃度は3Mとなるように調整した。酸処理後のサンプルを500 °Cで5時間焼成しソーダライトを得た。

得られた試料を粉碎後、XRD、FE-SEM、<sup>29</sup>Si MAS NMR、TG、水素吸着などにより評価した。

## 3. 結果と考察

XRD 及び <sup>29</sup>Si MAS NMR の結果(図1(a))より、RUB-15 が合成されたことを確認した。既往の手法<sup>2)</sup>に比べて、合成時間の大幅な短縮に成功した。D4R の塩結晶を原料に用いることで、4員環構造の多いRUB-15の合成に有利に働いたと考えられる。

RUB-15は、層間にテトラメチルアンモニウムイオンと多量の構造水を有し、そのまま焼成するとアモルファスシリカとなる。そこで、Si-OからSi-OHへの変化と層周期、及び層間距離を調整することを目的として酸処理を行なった。XRDパターン(図1左(b))より、処理前よりも層間距離が縮まっていることが分かる。酸処理したものについて、焼成後にソーダライト構造に起因する回折パターンが観測され(図1左(c))、層状シリケートRUB-15のゼオライト化に成功したといえる。

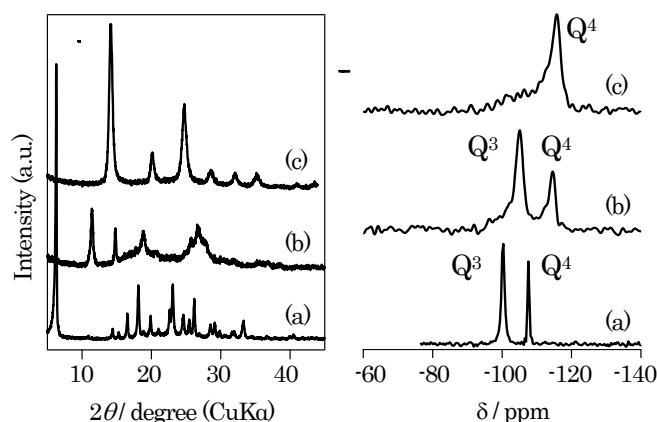


図1 XRD (左) / <sup>29</sup>Si MAS NMR (右)

RUB-15 (a) 酢酸処理後 (b) 酢酸処理焼成後 (c)

<sup>29</sup>Si MAS NMR 測定より、RUB-15に存在したシラノール基が層間縮合によって大幅に減少したことが確認された(図1右)。また、既往のソーダライトではその等方的な構造より、立方体状の結晶が合成されることが多いが、SEM観察により、今回のソーダライトは層状シリケート由来の板状の形態を持つことが分かった。よって、このソーダライトはRUB-15をナノブロックとして用い、原子レベルでトポタクティック(相似)な構造相転移により合成されたと考えられる。

既往の純シリカソーダライト<sup>4)</sup>では、ソーダライトケージ内に有機分子が存在し、細孔が効果的に利用されてこなかった。さらに、焼成により有機分子が抜けると同時に構造が壊れてしまうという問題があった。一方、今回RUB-15より得られた純シリカソーダライトは800 °Cで焼成を行っても構造が壊れず、吸着試験の結果より、303 K、10 MPaで0.13 wt%の水素吸蔵量を示し、中空構造であるということが分かった。

以上より、今回、水熱合成によらずトポタクティックな合成を用いることで、これまでにない新たな特性を持った純シリカソーダライトの合成に成功したといえる。

## 4. 参考文献

- 1) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4892 (2004).
- 2) U. Oberhagemann, P. Bayat, B. Marler, H. Gies, J. Rius, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 2869 (1996).
- 3) T. Moteki, W. Chaikittisilp, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, In press.
- 4) D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature*, **317**, 157 (1985).

\*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

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

もてきたかひこ・わつちやろつぷちやいきつていすいん・しもじまあつし・  
おおくぼたつや

# 均一な粒子構造を有する中空メソポーラスシリカの合成

(花王(株)素材開発研究所<sup>A</sup>・京工繊大工学<sup>B</sup>)

矢野聡宏<sup>A\*</sup>、澤田拓也<sup>A</sup>、一色俊之<sup>B</sup>

## はじめに

シングルナノ領域に均一な細孔径を有するメソポーラスシリカは、その細孔を利用した触媒や吸着剤などへの応用が検討されている材料である。近年、これらのメソポーラスシリカの粒子構造を様々な形状に制御することで、新たな性質や機能を付与させる研究が行われている。中でも粒子内に大きな空洞部位を有する中空メソポーラスシリカ粒子(以下、中空メソポーラスシリカ)は、粒子内への物質の多量保持、さらに外殻部のメソ細孔による物質の放出制御など、ドラッグデリバリーシステムやコントロールリリース材料への展開が期待できる材料である。これまでに報告のある中空メソポーラスシリカは、油剤乳化滴表面でメソポーラスシリカを成長させることで合成したものが大半であり、粒子径や外殻厚みが不均一なものしか得られていない。不均一な構造を有する中空粒子では先に挙げた応用のように精密な物質放出制御が求められる用途には対応できないことが予想される。そこで我々は、均一な粒子構造(粒子径、中空部径、外殻厚み、細孔径)を有する中空メソポーラスシリカ粒子の合成を検討し、以下の2通りの合成法を見出したので報告する。

### A) 2種の有機シランを用いた合成<sup>1</sup>

ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド(C12TAB)を含む塩基性の反応溶液に、シリカ源としてテトラメトキシシラン(TMOS)とビストリエトキシシリルエタン(BTESE)を混合してから添加した。室温で5時間攪拌し、さらに12時間熟成させ生成した沈殿をろ過により取り出した。サンプルを水洗、乾燥し、500℃で焼成することで中空メソポーラスシリカ H-1 を得た。

得られたサンプルのキャラクタリゼーションは、TEM、SEM、窒素吸着にて行った(表1)。

H-1 の粒子構造を SEM と TEM により確認した(図1)。生成した粒子はすべて中空構造を有しており、その1次粒子の平均粒子径は 700 nm、平均中空部径は 400 nm、

平均外殻厚みは 150 nm であった。さらに平均粒子径 ± 30%以内の粒子径を有する粒子の割合は 100%であり、非常に均一性が高い粒子が得られた。外殻部のナノ細孔は、やや規則性の低いワームホール状であった。窒素吸着より求めた細孔径は 1.6 nm で、BET 比表面積は 1245 m<sup>2</sup>/g であった。

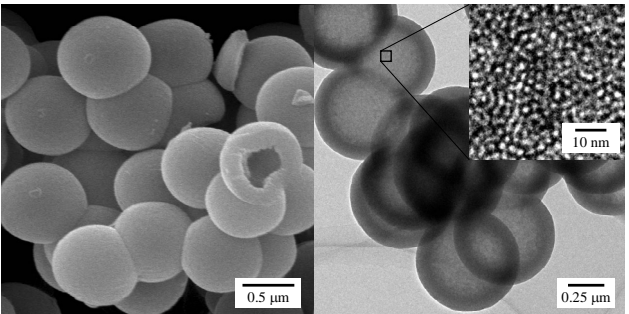


図1 H-2 の左)SEM 右)TEM 右上)TEM (中央拡大)

油剤を添加しない系で中空粒子が生成した要因としては、2種の有機シランのうち加水分解速度の遅い有機シランが乳化滴を形成することで、油剤添加系のように中空部位形成剤として機能し、その周囲で加水分解速度の速い有機シランをシリカ源としてメソポーラスシリカが成長したためと推測される。しかし既存の油剤を用いた中空メソポーラスシリカに比べ均一性に優れた理由については不明な点が多く、現在調査中である。

表1 各種合成で得られたサンプルの物性値

サンプル	H-1	H-2	油剤乳化滴 <sup>3</sup>
BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	1245	1176	1166
BJH細孔径 (nm)	1.6	1.4	1.5
平均粒子径 (nm)	700	340	650
平均中空部径 (nm)	400	230	350
平均外殻厚み (nm)	150	55	150
平均粒子径の30%以内の粒子径を有する粒子の割合 (%)	100	100	86

### B) ポリマー微粒子を用いた合成<sup>2</sup>

中空部形成材料として粒子径の揃ったポリマー微粒子

を用いる検討を行った。ポリマー微粒子としてはアニオン性のシリケートイオンと相互作用すると考えられるカチオン性ポリマー微粒子が適していると考え、メタクリル酸メチル(99.5%)と塩化メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム(0.5%)の共重合により得られた粒子径 270 nm のポリマー微粒子を使用した。

中空メソポーラスシリカの合成は A の合成法と同様に行った。C12TAB を含む塩基性の反応溶液に、上記ポリマー微粒子を分散させ、シリカ源として TMOS を添加した。室温で 5 時間攪拌し、さらに 12 時間熟成させ生成した沈殿をろ過により取り出した。サンプルを水洗、乾燥し、600 °C で焼成することで中空メソポーラスシリカ H-2 を得た。

H-2 の粒子構造を TEM にて確認した(図 2)。H-1 と同じく、生成した粒子はすべて中空構造を有しており、粒子径は 340 nm、中空部径は 230 nm、外殻厚みは 55 nm であった。また平均粒子径  $\pm 30\%$  以内の粒子径を有する粒子の割合は 100% であり、こちらの合成法でも非常に均一性の高い粒子が得られた。外殻部のメソ細孔は、中空部位と粒子外部を連結するように配向しており、その配列はヘキサゴナル様であった。窒素吸着により求めた平均細孔径は 1.4 nm、BET 比表面積は 1176 m<sup>2</sup>/g であった。

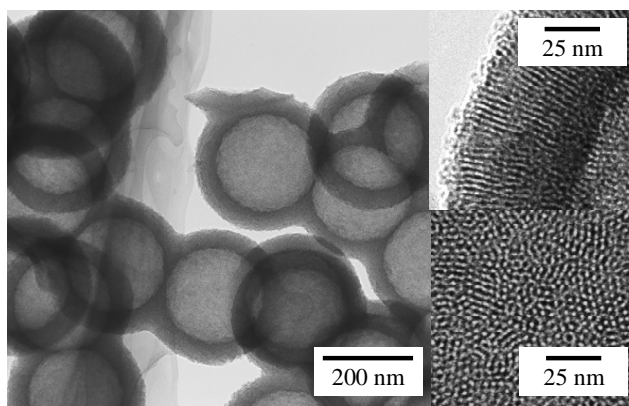


図 2 H-2 の (左)TEM (右上)外周部 (右下)中央部  
中空メソポーラスシリカはカチオン性ポリマー粒子の表面からメソポーラスシリカが成長し、焼成によりポリマー粒子と界面活性剤が除去されることにより生成したと推定されるため、中空粒子の均一性には核となるポリマー粒子の均一性が大きく影響することが示唆される。

またメソポーラスシリカの成長開始に大きく影響すると思われるポリマー表面の電荷について、その効果を確認するため表面電荷の異なるポリマー微粒子を用いて

合成検討を行った。その結果、カチオン性、またはカチオン性分散剤で分散した中性ポリマー微粒子でのみ中空メソポーラスシリカが成長することが分かった。これらの検討の詳細については当日報告する。

## B-2) 中空メソポーラスシリカの粒子構造制御

合成 B については、ポリマー粒子径、シリカ原料やポリマー粒子の濃度などを調整することにより、粒子径、中空部径、外殻厚みを自由に制御できることを確認した。その一例として図 3 には、ポリマー粒子の粒子径とそのポリマーを用いて合成した中空メソポーラスシリカの中空部径の関係を示す。両者には明らかな相関があることが示唆される。粒子構造制御の詳細についても当日報告する。

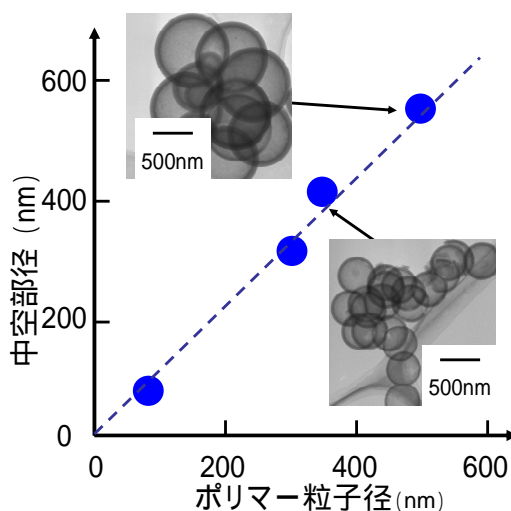


図 3 ポリマー粒子径と中空部径の関係

## 参考文献

- 1 公開特許公報 2008-110905
- 2 公開特許公報 2008-174435
- 3 公開特許公報 2008-150229

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご議論ご助言いただきました東京工業大学資源化学研究所 岩本正和先生に感謝します。

\* 矢野 聡宏, FAX: 073-426-8658,  
E-mail: yano.toshihiro@kao.co.jp

やのとしひろ、さわだたくや、いっしきとしゆき

# メソポーラスシリカナノ粒子の合成と機能化

(東工大資源研) ○唐牛拓己・太田誠吾・渡邊亮太・横井俊之・野村淳子  
・辰巳 敬\*

## 1. 緒言

粒子サイズが 100 nm 以下のメソポーラス粒子を触媒として用いると、従来の数  $\mu\text{m}$  サイズの粒子に比べ、分子の拡散性が向上し、高い活性が得られると期待されている。しかし、メソポーラス粒子のナノサイズ化は困難であり、特に粒子サイズが 20 nm 以下の単分散メソポーラス粒子は合成されていなかった。我々は塩基性アミノ酸と界面活性剤を用いた合成系から、20~30 nm 程度の球状メソポーラスシリカナノ粒子の合成に成功した<sup>1)</sup>。さらに酸化活性点となる Ti の導入にも成功した<sup>2)</sup>。本研究では、このメソポーラスシリカナノ粒子の粒子径制御をすると共に、酸化触媒としての応用を試みた。

## 2. 実験

メソポーラスシリカナノ粒子の合成： $\text{C}_{16}\text{TMACl}$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3^+\text{Cl}^-$ )と L-Arginine の混合水溶液中に、TEOS ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ )を加え 60°C で 24 時間 600 rpm で攪拌し、100°C で蒸発乾燥することで白色粉末を得た。原料組成比は TEOS :  $\text{C}_{16}\text{TMACl}$  : L-Arginine :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 0.13 : 0.12 : 2000 とした。このサンプルを 0.5 M の HCl/EtOH 溶液で 24 時間処理し、残存有機物を抽出した。

生成物のキャラクタリゼーションは、XRD、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR、 $\text{N}_2$  吸脱着測定、FE-SEM などにより行った。

## 3. 結果と考察

XRD パターンより、 $2\theta=1.8^\circ$ に顕著なピークを確認でき、メソ構造規則性を有するシリカが得られた。 $d$ 値は 4.9 nm と見積もられた。SEM 像により、合成したサンプルは 20~30 nm 程度の球状粒子内部に 3 nm 程度のメソ孔を有することを確認した(Fig. 1(a))。 $\text{N}_2$  吸脱着等温線から求めた細孔径分布では、2.8 nm にピークがあり、SEM 像の結果とほぼ一致した。BET 比表面積は  $939 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、細孔容積は  $2.1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  と見積もられた。

合成時の攪拌速度を 600 rpm から 0 rpm まで遅くしたところ、粒子径が増大した(Fig. 1(b)30 ~60 nm、(c)30~100 nm、(d)40~250 nm)。また同時に、単分散性の低下も確認できた。これらのサンプルの XRD パターンは、いずれも 600 rpm で合成したときと同様の顕著なピークを  $2\theta=1.8^\circ$ に確認できた。SEM 像から、いずれのサンプルも 3 nm 程度の粒子内メソ孔を観測することができた。 $\text{N}_2$  吸脱着等温線から求めた細孔径分布では、450 rpm、300 rpm、0 rpm の順に 3.0 nm、3.2 nm、3.1 nm にピークがあり、SEM 像の結果とほぼ一致した。また、合成時

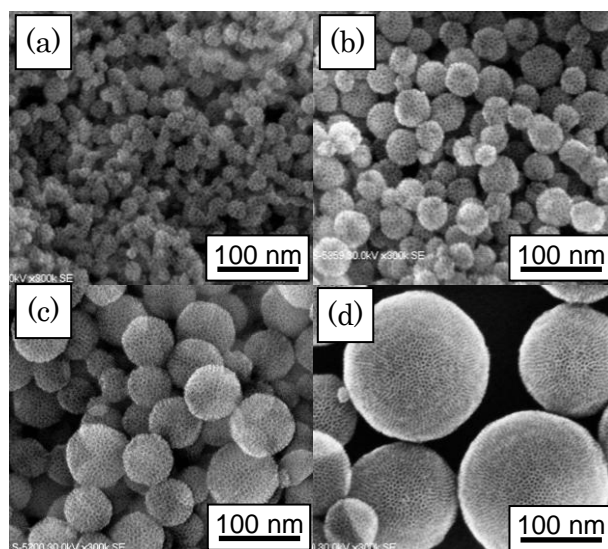


Fig. 1 異なる攪拌速度で合成したメソポーラスシリカナノ粒子の SEM 像(a)600 rpm、(b)450 rpm、(c)300 rpm、(d)0 rpm

における  $\text{H}_2\text{O}$  量を 2000 から 3000、6000 まで変化させた場合でも、粒子径の増大(20~200 nm 程度)が確認できた。

本合成系において TEOS を加えた直後は、TEOS 層と水層( $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ 、Arginine、 $\text{H}_2\text{O}$ )は分離していた。攪拌速度が遅いほど TEOS 層と水層の接触面積は減少する。このため、攪拌速度が遅いと TEOS の加水分解が抑制されて核生成量が少なくなり、大きな粒子ができたと考えられる。 $\text{H}_2\text{O}$  量を増やすことでも水層の pH が下がり( $\text{H}_2\text{O}$  の組成 2000→6000 の時、水層の pH 10.8→10.5)、TEOS の加水分解を抑制でき、同様に粒子が大きくなったと考えられる。

以上、異なる粒子径のメソポーラスシリカナノ粒子の合成に成功した。当日は Ti 含有メソポーラスシリカナノ粒子の合成と酸化触媒特性についても報告する。

## 参考文献.

- 1) 唐牛ら, 第 88 回日本化学会春季年会 2L4-46 (2008).
- 2) 唐牛ら, 第 102 回触媒討論会 3E05 (2008).

辰巳 敬

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

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



# 三次元ナノ細孔を有する金属酸化物の調製

(東京工大) ○太田 誠吾・渡邊 亮太・横井 俊之・野村 淳子・辰巳 敬

## 1. 緒言

高い比表面積と制御されたナノ空間を有するメソポーラス金属酸化物は、構成成分に由来する特異な物性を有するため、触媒・吸着剤としてだけではなく、機能性材料としての応用が期待される。我々は塩基性アミノ酸を用いた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多孔質カーボン（カーボンレプリカ）の合成に成功している。<sup>1)</sup> 今回、規則性シリカ粒子(粒子径 20 nm)を鋳型に用いた  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の調製(Route 1)、また、規則性シリカ粒子(粒子径 20 nm)のカーボンレプリカを鋳型に用いた  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の調製(Route 2)に成功した。

## 2. 実験

**2.1. Route 1:**  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のエタノール溶液でシリカ粒子を含浸し、乾燥させた後、 $200^\circ\text{C}$  で処理した。この含浸・熱処理の操作を 3 回繰り返して  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  コンポジットを得た。得られたコンポジットを  $600^\circ\text{C}$  で処理した後、2M NaOH 水溶液による洗浄により  $\text{SiO}_2$  を完全に除去し、最終生成物( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を得た。

**2.2. Route 2:**  $\text{Ta}(\text{O}^i\text{Bu})_5$  とエタノールの混合溶液でカーボンレプリカを含浸し、乾燥させた。この操作を 14 回繰り返して、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /カーボンコンポジットを得た。得られたコンポジットを空気下  $400^\circ\text{C}$  で処理しカーボンを完全に除去し、最終生成物( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )を得た。

生成物のキャラクタリゼーションは XRD,  $\text{N}_2$  吸脱着測定, FE-SEM, TG/DTA などにより行った。

## 3. 結果と考察

**3.1. Route 1:** Fig. 2(a) に調製した最終生成物の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の FE-SEM 像を示す。16 nm 程度の細孔が三次元的に規則的に配列していることを確認した。生成物の低角度領域の XRD パターンには  $2\theta = 0.66^\circ$  付近に鋭い回折ピークが観測され、得られた  $\text{Co}_3\text{O}_4$  はメソ規則性を有していることが分かった。 $\text{N}_2$  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  $141 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$  であった。BJH 法によると 16 nm の細孔の存在が示され、SEM 像の観察と一致した。以上より、規則性球状シリカ粒子を鋳型にすることで、三次元規則性ナノ細孔を有する  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の調製に成功したものと考えている。

**3.2. Route 2:** Fig. 2(b) に最終生成物  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の FE-SEM 像を示す。10 nm 程度の細孔が三次元的に規則的に配列していることを確認した。生成物の低角度領域

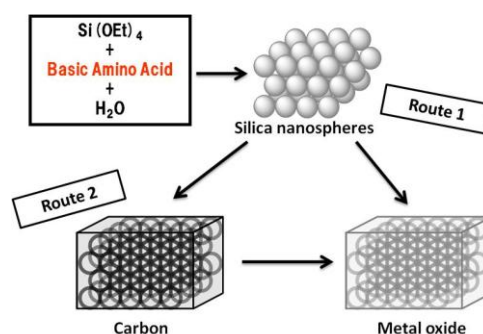


Fig. 1 schematic drawing of the structure replication for the synthesis of 3D mesoporous metal oxide.

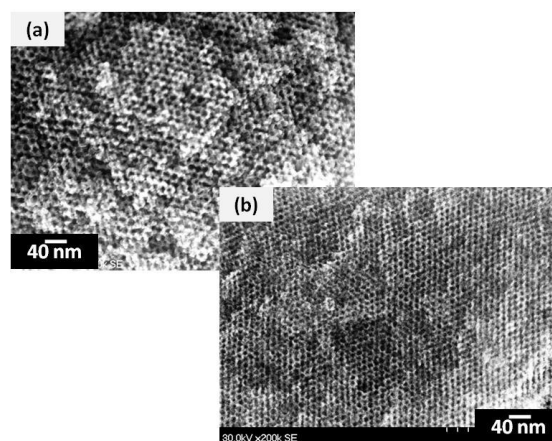


Fig. 2 SEM images of the mesoporous (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and (b)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  via Routes 1 and 2, respectively.

の XRD パターンでは  $2\theta = 0.81^\circ$  付近に鋭い回折ピークが観測され、得られた  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  はメソ規則性を有していることが分かった。 $\text{N}_2$  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  $173 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$  であった。以上より、規則性シリカ粒子を鋳型にした多孔質カーボンをさらに鋳型に用いることで、三次元規則性ナノ細孔を有する  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の調製に成功したものと考えている。

Route 1 および 2, により  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  以外にも  $\text{CeO}_2$  や  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$  など様々な金属酸化物を調製できる。またシリカ粒子の粒径を制御することにより、メソポーラス金属酸化物の細孔制御も可能である。

- 1) T. Yokoi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 13664-13665 (2006)

辰巳 敬

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

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



# アニオン性ジェミニ界面活性剤を用いたメソポーラスシリカの物理化学特性

(横国大院工<sup>A</sup>・東工大資源研<sup>B</sup>)

藤田 恭平<sup>A</sup>・横井俊之<sup>B</sup>・辰巳敬<sup>B</sup>・稲垣怜史<sup>A</sup>・窪田好浩<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

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た種々の新規構造メソポーラスシリカ AMS (anionic surfactant templated mesoporous silica)の合成が車、辰巳らによって報告されている<sup>1,2</sup>。その成果に基づき、我々はアニオン性ジェミニ界面活性剤を設計・合成し、それを SDA とし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 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<sup>3</sup>。

昨年度、SDA として Fig. 1 に示す C<sub>14-n-14</sub> 型のジェミニ界面活性剤を用いた AMS の合成について発表した<sup>4</sup>。今回は主としてスペーサー鎖の長さ(炭素数 n)の影響について検討を行った結果を報告する。

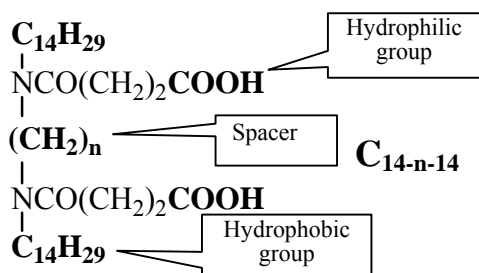


Fig. 1 Structure of C<sub>14-n-14</sub>.

## 2. 実験

エチレンジアミンから 3 工程で C<sub>14-n-14</sub> (n=2, 3, 4, 6, 8, 10)を合成した。次いで、シリカ源として Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (= TEOS)を、CSDA として (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHCH<sub>3</sub> (= MAPS)、(HC<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (= DMAPS)、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (= DEAPS) を用い、AMS の合成条件を探索した。キャラクタリゼーションは XRD、N<sub>2</sub> 吸脱着測定、FE-SEM により行った。

## 3. 結果および考察

スペーサーの炭素数をそれぞれ n=2, 3, 4, 6, 8, 10 とした SDA を用いて AMS の合成を行った。SDA として C<sub>14-2-14</sub> および C<sub>14-4-14</sub>、CSDA として DEAPS を用いて合成を行った場合には、それぞれの出発ゲル組成を、0.84TEOS-0.16DEAPS-0.070SDA-259H<sub>2</sub>O とした時に、

2d-hexagonal 構造 (p6mm)を有する AMS を得た。しかし、SDA として C<sub>14-6-14</sub>、C<sub>14-8-14</sub> を用いて同様の実験を行ったところ、出発ゲル組成がそれぞれ 0.88TEOS-0.12DEAPS-0.070C<sub>14-6-14</sub>-259H<sub>2</sub>O、0.84TEOS-0.16DEAPS-0.070C<sub>14-8-14</sub>-259H<sub>2</sub>O の時に、cubic 構造 (Pn-3m)を有する AMS が得られた。各 SDA を用いて合成された AMS の XRD パターンを Fig. 2 に示す。CSDA として MAPS を用いた場合、スペーサーが長くなるにつれてメソ構造の形成が困難になった。

この構造の転移は、界面活性剤の充填パラメータ g 値(= V/a<sub>0</sub>l, V: 溶媒和疎水基の全体積; a<sub>0</sub>: 親水基の有効面積; l: 疎水基の動的長さ)によって説明される。スペーサー鎖が長くなるにつれ、充填パラメータを構成する因子である V の値が大きくなっていく。それに伴い充填パラメータ g 値は増大し、界面活性剤ミセルの曲率は減少する。2d-hexagonal 構造 (p6mm) と cubic 構造 (Pn-3m)では後者のほうが曲率は小さく、今回観察された構造の転移と合致する。このように、ジェミニ界面活性剤のスペーサー鎖の長さを変化させることによって AMS の構造を転移させることに成功した。

現在この AMS の触媒性能を検討中である。

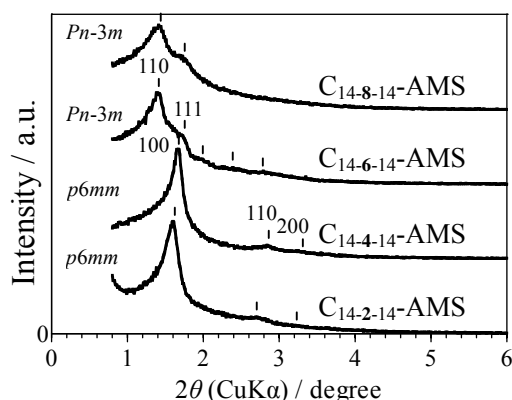


Fig. 2 XRD patterns of calcined AMS samples.

## 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)
4. 藤田ら, 第 22 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, P. 18, A10 (2007)

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,  
いながき さとし, くぼた よしひろ

# 有機シリカ結晶の合成と縮合による有機基の配向変化

(豊田中研<sup>A</sup>、CREST/JST<sup>B</sup>、奈良高専<sup>C</sup>) 後藤康友<sup>A,B</sup>、大橋雅卓<sup>A,B</sup>、溝下倫大<sup>A,B</sup>、大砂哲<sup>A,B</sup>、須田雅彦<sup>C</sup>、田中夏子<sup>C</sup>、谷孝夫<sup>A,B</sup>、嶋田豊司<sup>B,C</sup>、稲垣伸二<sup>A,B\*</sup>

## 1. 緒言

規則構造型の有機シリカ固体は、共有結合による安定な構造を有すること、有機基の配列構造に基づく特異な光・電気特性の発現が期待されることから、電子デバイス等への応用が期待される。架橋型有機シラン( $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ )から成る分子結晶の固相縮合により層状構造を有する有機シリカが得られるが、分子レベルの配列構造が失われる場合が多い[1,2]。また、縮合過程における有機基の配向変化を観察した例はない。ここではピフェニル基、及びアントラセン基を有する架橋型有機シランの分子結晶(トリオール体)を合成し、固相縮合に伴う結晶構造変化と有機基の配向変化について報告する。

## 2. 合成

ピフェニル(Bp)基とアントラセン(Ant)基を有する架橋型有機シラン(BTEBP or BTEAnt)を、界面活性剤を含有する酸性水溶液に添加し、加熱攪拌後、得られた沈殿を過・EtOH 洗浄し、トリオール体を得た。トリオール体を 200 °C で 2 時間、加熱することでシロキサン体とした(図 1)。

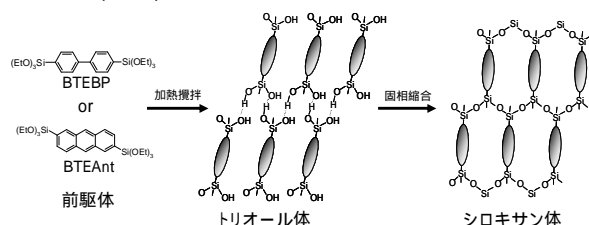


図 1. 有機シラン結晶と有機シリカ結晶の合成スキーム

## 3. 結果と考察

Bp のトリオール体とシロキサン体は、板状の粒子形態 (7 ~ 11  $\mu m$ ) を示し、X 線回折からそれぞれ monoclinic と層状構造に同定された。一方、Ant のトリ

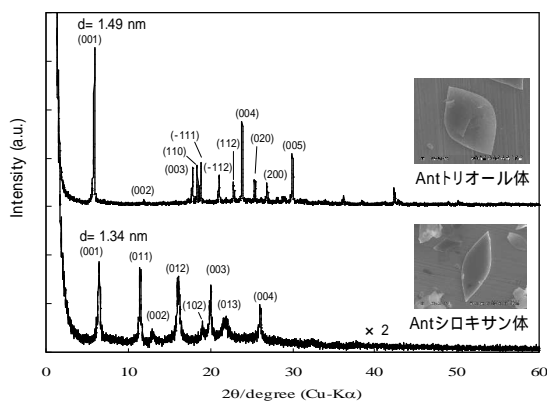


図 2. Ant 結晶の XRD パターンと SEM 写真

オール体とシロキサン体は、リーフ状の形態 (10 ~ 30  $\mu m$ ) を示し、X 線回折から両試料とも monoclinic の 3 次元結晶であることが分かった(図 2)。この結果は、Ant の場合は、固相縮合反応後も分子レベルの配列構造が失われることなく、3 次元結晶を保持したことを示している。

次に、粒子中の有機基の配向変化を、加熱ステージを搭載した偏光顕微鏡を用いて観察した。Bp 結晶においては、X-X' 面方向 (図 3a, b) 及び X-Y 面方向からの偏光顕微鏡観像から、Bp トリオール体中の有機基が X-X' 面に対して約 69° 傾いた状態で、対角方向に配向していることが分かった (図 3c)。また固相縮合により、Bp シロキサン体中の有機基の配向は、X-X' 面に対して垂直な方向へと大きく変化することが分かった (図 3d)。更に、有機基の配向変化に伴い、結晶の形状が正方形 (図 3e) から菱形 (図 3f) に変化することも分かった。また、Ant 結晶においても、有機基の配向がリーフ平面に対し傾いた状態から垂直な方向に変化すること、ならびに分子配向変化に伴い粒子形状が変化することを観察した。これらの知見は、有機無機ハイブリッド材料の電子デバイス等の構築において有用と考える。

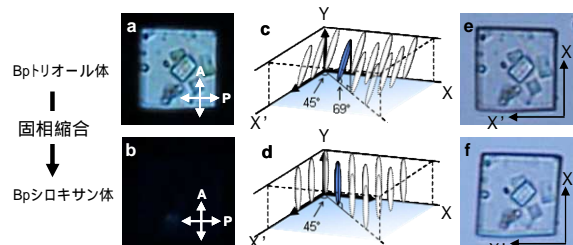


図 3. Bp 結晶の偏光顕微鏡像 (a, b), 光学顕微鏡像 (e, f) と分子配向状態 (c, d)

1) J. Peng, et al., *Chem. Comm.* 2006, 1545-1547

2) G. Cerveau, et al., *Organometallics* 2002, **21**, 1560-1564

\* 稲垣伸二 E-mail : inagaki@mosk.tytlabs.co.jp, FAX : 0561-63-6507

ごとうやすとも・おおはしまさたか・みぞしたのりひろ・おおすなてつ・すだまさひこ・たなかなつこ・たにたかお・しまだとし・いながきしんじ

# プレート状メソポーラスシリカの合成と特性評価

(産総研・環境管理・ナノテクノロジー\*\*) ○小菅勝典\*・西村聡\*\*・菊川伸行

## 1. はじめに

多孔質材料の細孔の長さおよび細孔配列の制御は、細孔内の分子拡散が支配する吸着・分離、触媒反応等種々の応用分野で重要な基礎技術である。1次元メソチャンネルを有するメソポーラスシリカSBA-15は、基本構造単位であるロッド状粒子から構成され、吸着現象がロッド状粒子の大きさと連鎖状態を反映したマクロ形態、即ちメソチャンネルの長さ、とメソ孔径に著しく依存する。例えば、酵素分子等の液相吸着においては、大きなメソ細孔を持つと同時に、単分散性が高く、粒子（チャンネル）長が短い小さなロッド状粒子ほど、接触面積が大きいこと、吸着が極めて迅速に進行する<sup>1)</sup>。一方、ロッド状粒子が連鎖した繊維状シリカ粒子の揮発性有機化合物（VOC）に対するガス吸着現象において、メソチャンネルがマイクロ孔によって連結した二元細孔構造に起因して、チャンネルが長く且つマイクロ孔容量が大きいほど高いVOC吸着能を発揮することが分かった<sup>2)</sup>。

本研究では、強酸性下でシリケート骨格中のSiを交換する金属元素を添加することで、珪酸ソーダをシリカ源として短時間でプレート状SBA-15が合成できることを報告する。

## 2. 合成方法

プレート状SBA-15は、珪酸ソーダ、P123、塩酸水溶液及び $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{TiCl}_4$ （Zr塩、Ti塩と略記）を用い、混合モル比は $\text{Si/P123/H}_2\text{O/HCl/Zr(Ti)塩} = 1:0.017:200:5.88:0 \sim 1$ とした。攪拌しながら25～40℃でP123の塩酸水溶液に珪酸ソーダを添加し、さらにZr(Ti)塩を溶解させ、攪拌を停止後、25～150℃で6時間熟成した。反応生成物をろ過・洗浄し、乾燥物及び焼成物のマクロ形態並びに細孔特性に及ぼすZr(Ti)塩の添加効果、熟成温度及び焼成温度の影響を検討した。

## 3. プレート状SBA-15の生成

Zr(Ti)塩を添加しない場合、攪拌と熟成を同一温度25℃とすると凝集性の強いプレート状粒子が生成するが、熟成を100℃以上で行うと粒子が伸張し、大きなメソ孔を持つプレート状粒子は得られない。Zr(Ti)塩の僅かな添加によって伸張は抑制され、Zr塩ではモル比0.05～0.23でアスペクト比0.15以下のプレート状粒子が形成される。表1に攪拌温度25℃で、熟成温度を変化させて得られたプレート状粒子の細孔特性パラメータを示した。熟成温度が高いほど比表面積は減少し、120℃以上ではマイクロ孔容積は著しく減少する。図1はZr塩0.09で、攪拌及

び熟成温度がそれぞれ25℃、150℃で生成した中間生成物を600℃で加熱処理して得られたプレート状粒子（表1中サンプルD）のSEM及びTEM像である。メソ孔径は12nm以上となり、プレート面垂直方向にハニカム状に規則配列している。アンモニアTPD測定により、弱い酸点が確認できることから、Zr(Ti)はSiを置換して存在することが分かった。

表1 プレート状SBA-15の細孔特性

サンプル	熟成温度 ℃	比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	全細孔容積 $\text{ml/g}$	マイクロ孔容積 $\text{ml/g}$	メソ孔径 nm
A	25	668	0.54	0.10	4.88
B	100	864	1.18	0.09	9.23
C	120	663	1.24	0.01	12.12
D	150	524	1.04	0.01	13.89

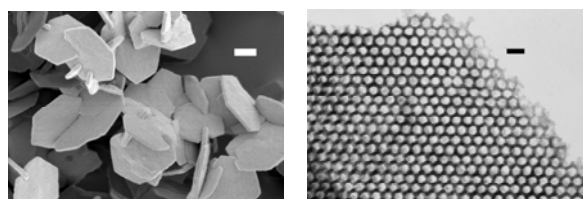


図1 プレート状SBA-15のSEM（左）及びTEM像  
スケールバー 1 $\mu\text{m}$ (左)、20nm(右)

また、未焼成の中間生成物は熟成温度が高いほど、P123分子が合成時に除去される割合が高く、比表面積（メソ孔径）はサンプルB、C、Dの順に、 $248\text{m}^2/\text{g}$ (9.23nm)、 $499(12.12)$ 、 $435(13.89)$ で、元素分析の結果、有機物含有量は21.8、5.68、2.84wt%であった。シリカ純成分のロッド状粒子の場合、150℃で熟成しても20%の有機物が存在することから、メソ構造の規則性を保持したまま、ZrはP123分子を排除する効果を発揮すると推定される。

## 4. まとめ

珪酸ソーダをシリカ源とすることで、短時間でプレート状SBA-15が合成できることが分かった。強酸性下でSiを同型置換するZr(Ti)はロッド状ミセルの伸張を抑制する効果を持ち、特にZrでは熟成温度が高温になると、細孔表面がP123分子由来の $\text{CH}_3$ 及び $\text{CH}_2$ 基で覆われたプレート状多孔性複合体が形成される。

1) Fan, J. et al., *Chem. Comm.*, 2003, 2140.

2) Kosuge, K. et al., *Langmuir*, 2007, 23, 3095.

\*小菅勝典 (Fax)029-861-8459 (E-mail) k.kosuge@aist.go.jp  
こすげかつのり、にしむらさとし、きくかわのぶゆき



# ベンゼン環をコアとする構造規定剤を用いた シリカ多孔体の合成

( 東大院工 ) 深澤有紀・平原悠智・下嶋敦・大久保達也\*

## 1. 緒言

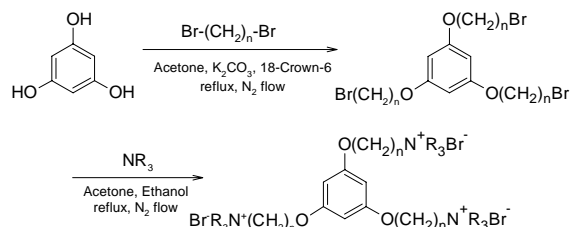
両親媒性分子の集合体を鋳型とするシリカ多孔体の合成においては、用いる鋳型分子の種類や添加量などを調整することで、構造および細孔径の制御が達成される。特に分子の幾何学的形状は生成するメソ構造と強い相関があることが知られている。一般に単純な疎水基・親水基から成る両親媒性分子が用いられるが、複数の親水基をもつ分子へと拡張することによってさらに多彩なメソ構造体形成が期待される。すでに、ジェミニ型両親媒性分子については比較的多くの報告<sup>1)</sup>があり、ユニークな結果が報告されている。また、特定のコアの周囲に複数のヘッドグループが配置された分子も、その対称性や設計性の高さから関心を集めている。これまでに、 $\pi$ 共役系のディスク状コアからメチレン鎖を介してポリオキシエチレン基が分岐した分子を用いたメソ構造体の合成が報告されているが、まだ研究例が少ないのが現状である<sup>2)</sup>。

本研究では、より単純なベンゼン環をコアとし、そこから分岐した3本のアルキレン鎖 ( $-C_nH_{2n}-$ ,  $n = 6, 10$ ) の末端にカチオン性のトリメチルアンモニウム基 ( $-NMe_3$ ) が結合した新規の鋳型分子 ( 1 in Scheme 1 ) を用い、シリカ多孔体の合成を試みた。このとき、同鎖長のアルキルトリメチルアンモニウムを用いた系との比較も行った。

## 2. 実験

分子 1 の合成は Scheme 1 に従って行った。まず、1,3,5-トリヒドロキシベンゼンと  $\alpha$ - $\omega$ -ジブプロモアルカン  $K_2CO_3$  および 18-Crown-6 存在下、アセトン中で還流させた。さらにトリアルキルアミンを反応させることによって、4級アンモニウム塩とした。反応生成物の  $^{13}C$  NMR スペクトルより、ベンゼン環に酸素を介して結合したアルキレン鎖に帰属されるシグナル、さらにアンモニウム基の窒素に隣接する二種類のメチレン炭素のシグナルが観測され、分子 1 の合成に成功したと考えられた。

シリカ多孔体の合成は以下のように行った。分子 1 を溶解した水酸化ナトリウム水溶液に、攪拌しながらテトラエトキシシラン ( TEOS ) を加え、室温で 24 時間攪拌した。生成した沈殿をろ過により回収、洗浄・乾燥した後、450  $^{\circ}C$  で 8 時間焼成し、白色粉末を得た。合成時のモル比は 1 TEOS : 140  $H_2O$  : 0.35 NaOH : 0.02



Scheme 1 Synthesis of tricationic surfactants(1) with a benzene core ( $n = 6$  or  $10$ ,  $R = Me$ )

分子 1 とした。

## 3. 結果と考察

生成物の焼成前後の粉末 XRD パターンには、低角度側にブロードな一本の回折ピークのみが観測された。明確な周期構造を持たない、規則性の低いメソ構造体が形成されたと考えられる。このとき分子 1 のアルキレン鎖炭素数 ( $n$ ) に応じて  $d$  値が変化した。焼成後試料の窒素吸脱着測定により、I 型の等温線が得られ、ミクロ多孔体が形成されたことが確認された。NLDTFT 法により、細孔径は 1~3 nm 程度と算出された。本研究の分子設計は、従来困難であった、比較的小さな細孔径 ( 1~2 nm ) のシリカ多孔体の合成に適している可能性がある。

分子 1 のアルキレン鎖と同炭素数のアルキルトリメチルアンモニウムを用いて同条件で反応させた結果、メソ構造体生成が起こらないことがわかった。分子 1 の特異な構造がメソ構造体の形成に寄与しているといえる。更なる分子設計、合成条件の最適化による高規則性のメソ構造体の合成について現在検討中である。

## 参考文献

- 1) Q. Huo et al., *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147.
- 2) Okabe et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3414, M. Kimura et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2438.

\*大久保達也

Fax:03-5800-3806

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

ふかさわゆき・ひらはらひろとも・しもじまあつし・  
おおくばたつや



# シロキサン含有ブロックコポリマーのミクロ相分離を用いたメソ構造体の形成

(早大理工<sup>A</sup>・東工大院工<sup>B</sup>・早大材研<sup>C</sup>)

小野倫太郎<sup>A</sup>・松田由紀<sup>A</sup>・望月大<sup>B</sup>・黒田一幸<sup>A,C\*</sup>

## 1. 緒言

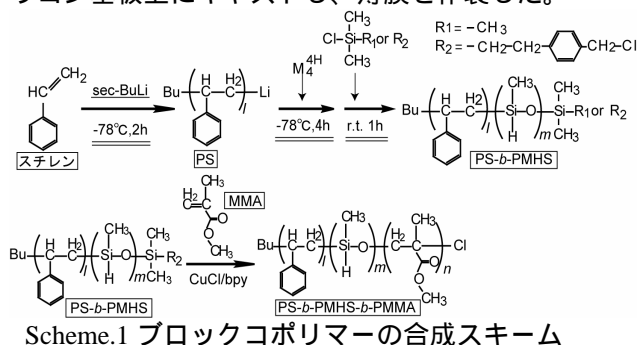
10-100 nm の比較的大きい規則構造を有するシリカメソ多孔体は、生体分子などの複合化に向けて重要である。このサイズの周期構造を有する構造体を形成する手法として、ブロックコポリマーから誘起されるミクロ相分離が注目されている。ブロックコポリマーとは、二種類以上の高分子鎖が共有結合でつながった高分子である。各ブロックの反発により、ポリマー同士が自己集合しミクロ相分離する。2種類のポリマーから成る、ジブロックコポリマーでは、その形態はラメラ、シリンドラー、球等の構造を形成する。<sup>1)</sup>トリブロックコポリマーの場合、ジブロックコポリマーでは形成出来ない、より多様で複雑な構造を構築することが可能である。<sup>2)</sup>

従来ブロックコポリマーを構造規定剤に用い、そこにシリカ源を導入し、無機-有機ナノ構造体<sup>3)</sup>やシリカナノ構造体の形成が報告されている。<sup>4)</sup>さらに無機成分を直接ブロックコポリマー中に導入した例として、polydimethylsiloxane (PDMS)と様々な有機ポリマーを組み合わせて、ラメラやシリンドラーといったミクロ相分離構造が形成されている。<sup>5)</sup>しかし、PDMS は熱処理過程で分解することから、10~100 nm の規則性を保持したシロキサン架橋構造への転換は難しい。

そこで我々は polymethylhydrosiloxane (PMHS)部位を有するブロックコポリマーに着目する。PMHS の Si-H 基は加水分解や、熱処理により容易にシロキサン架橋構造を形成させることが可能である。本研究では、PMHS と polystyrene(PS)から成るジブロックコポリマー (PS-*b*-PMHS)、及び PMHS、PS、polymethylmethacrylate (PMMA)から成るトリブロックコポリマー (PS-*b*-PMHS-*b*-PMMA)の合成を行い、それらのミクロ相分離を利用し、シリカメソ構造体の形成を試みた。

## 2. 実験

Scheme.1 に従って合成した PS-*b*-PMHS、PS-*b*-PMHS-*b*-PMMA のトルエン溶液それぞれをシリコン基板上にキャストし、薄膜を作製した。



その後、アニール処理を施し、ミクロ相分離形成を誘起させた。さらにその後、空気雰囲気中での加熱処理により PMHS の Si-H 基同士の縮重合と有機部の除去を行い、シリカメソ構造体の形成を試みた。生成物の構造を SAXS、HR-SEM、TEM により観測した。

## 3. 結果

PS-*b*-PMHS、PS-*b*-PMHS-*b*-PMMA の合成を <sup>1</sup>H NMR により確認した。また、GPC によって、PS-*b*-PMHS、PS-*b*-PMHS-*b*-PMMA とともに狭い分子量分布が得られたことがわかった。

PS-*b*-PMHS の加熱処理後の試料については、SAXS において、ピークは観測されず、形態観察でも不規則に空いた孔や、凝集した粒子のような構造が観測され、規則的な構造は今回得ることは出来なかった。

一方、PS-*b*-PMHS-*b*-PMMA の加熱処理後の試料では、SAXS により、数十 nm の周期性を観測した。また、HR-SEM により試料表面に約 20nm の孔と、厚さが約 20nm の均一な壁を持った海島構造を広範囲に観察した。(Fig.1)このような構造規則性の向上は、トリブロックコポリマーにすることで、ブロック同士の反発がより強くなったためであると考えられる。

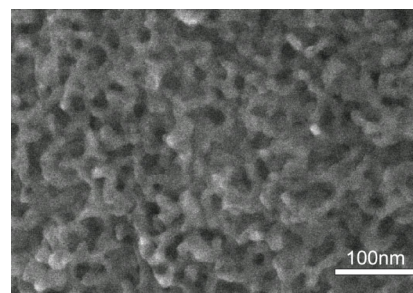


Fig.1 PS-PMHS-PMMA の焼成後試料の HR-SEM 像

これより、PMHS を含むブロックコポリマーと、そのミクロ相分離を利用した海島構造を持つシリカメソ構造体の形成を確認した。

## References.

- 1) M. W. Matsen, *et al.*, *Macromolecules*, **1996**, 29, 1091.
- 2) F. Bates, *et al.*, *Physics today*, **1999**, 52, 32.
- 3) A. Jain, *et al.*, *Macromolecules*, **2004**, 37, 5664.
- 4) D. Zhao, *et al.*, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2822.
- 5) J. H. Chu, *et al.*, *Polymer*, **1995**, 36, 1569.

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

おのりんたろう まつだゆき もちづきだい くらだかずゆき\*

# D4R オリゴマーをコアとしたビルディングユニットの分子設計

(早大理工<sup>A</sup>・早大材研<sup>B</sup>・東大院工<sup>C</sup>)

河原一文<sup>A</sup>・萩原快朗<sup>A</sup>・下嶋敦<sup>C</sup>・黒田一幸<sup>A,B\*</sup>

## Introduction

近年、ビルディングブロックを積み上げて多孔体の構造や機能を自在に設計する手法が注目されている。中でも、二重四員環(D4R)シロキサンユニットは”対称性の高い構造”、”剛直な骨格”、”各頂点に反応サイトを有する”という点からビルディングブロックとして積極的に利用されている。D4R 頂点の官能基を利用して D4R 同士を連結させることでマイクロポーラスシリカやマイクロポアとメソポアを有したシリカ系材料を合成できる[1]。さらに、頂点官能基の設計によって比表面積を制御することも可能である。しかし、D4R 自体のビルディングブロックとしてのサイズが小さいためにメソ孔レベルで精密設計するには十分ではない。

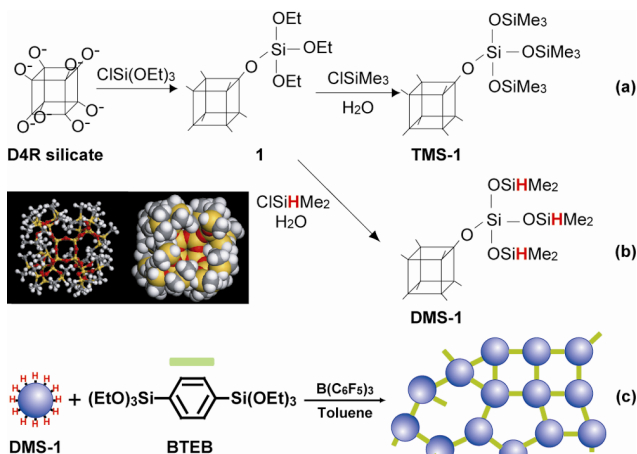
近年、我々はトリエトキシシリル化 D4R(1)の 24 個のエトキシ基をトリメチルシリル化することで、サイズが約 2 nm の溶解性球状シロキサンオリゴマー(TMS-1)を得た(Scheme a) [2]。この TMS-1 はオリゴマー表面が不活性な Si-Me 基で全て覆われているものの、サイズ・形状はメソ多孔体合成のビルディングブロックとして適している。

本研究では、表面に 24 個の反応性官能基(Si-H 基)を有し、サイズが約 2 nm の球状シロキサンオリゴマー(DMS-1)を合成するために、1 のジメチルシリル化を行った(Scheme b)。次に、多孔体化を目指して a) DMS-1 単体の空気中での加熱重合、b) DMS-1 間の 1,4 - ピス(トリエトキシシリル)ベンゼン(BTEB)による架橋化を行った(Scheme c)。

## Experimental

### DMS-1 の合成

1 を THF 中でジメチルクロロシランと混合した後、水を加えて氷浴中で 30 分撹拌した。減圧下で溶媒を除去した後、GPC により精製した。



Scheme a) TMS-1, b) DMS-1 の合成。DMS-1 の理想モデル(C: 灰, Si: 黄, O: 赤, H: 白)。c) BTEB による DMS-1 の架橋化。

### DMS-1 を用いた多孔体の合成

#### a. 空気中での加熱重合

THF に溶解した DMS-1 をガラス基板上にキャストし、乾燥後、空気雰囲気下 5 日間 180 ° で加熱した。

#### b. BTEB による架橋

トルエン中で DMS-1 と BTEB を 1:3 のモル比で混合後、触媒としてトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを加えて反応させた。数分後にはトルエンを含んだ湿潤ゲルが生成し、その後減圧下で乾燥しセロゲルを得た。

## Results and Discussion

### DMS-1 の合成

$^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定より i) コアの D4R ユニット、ii) コアに直接結合した 1 由来のシリル基、iii) 末端のジメチルシリル基に対応する 3 種類のシグナルがそれぞれ  $Q^4$ ,  $Q^4$ ,  $M^1$  領域に観測された。また、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルより 1 の  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$  基由来のシグナルがほぼ消失し、新たに  $\text{Si}-\text{CH}_3$  基と  $\text{Si}-\text{H}$  基由来のシグナルがそれぞれ 0.14 ppm と 4.4 ppm に出現したことから、1 のジメチルシリル化の進行を確認した。MALDI-TOF-MS 測定よりシリル化物は 1 の 24 個のエトキシ基が全てジメチルシリル化された化合物の他に、22 個、23 個まで反応した化合物も一部混合していたことが示された。生成物は結晶性を有していた。

### DMS-1 を用いた多孔体の合成

#### a. 空気中での加熱重合

加熱後試料は周期構造を有していたが、 $\text{N}_2$  吸着測定より無孔質であるとわかった。

#### b. BTEB による架橋

架橋化物は  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR において T 領域に  $T^0:T^1:T^2:T^3=1:2:7:6$  の積分強度比でシグナルが観測されたことから反応の進行が確認された。また、 $\text{N}_2$  吸着測定より架橋化物は BET 比表面積  $580\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.42\text{ cm}^3/\text{g}$  のマイクロおよびメソポアを有していた。以上のように DMS-1 と BTEB の 2 つのビルディングブロックを用いることで新規な多孔体の合成に成功した。

## References

- 1) P. G. Harrison *et al.*, *Chem. Commun.*, 1996, 415.; C. Zhang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8380.; J. J. Morrison *et al.*, *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 3208. ; Y. Hagiwara *et al.*, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1147.
- 2) K. Kawahara *et al.*, *J. Mater. Chem.* 2008, **18**, 3193

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

○かわはらかずみ・はぎわらよしあき・しもじまあつし・くろだかずゆき