

Oriented Growth によるメソポーラス薄膜中のメソチャネルの垂直配向 (物材機構 MANA^A・JST さきがけ^B) ○山内悠輔^{*AB}

【緒言】

メソポーラスシリカ薄膜のメソチャネルの配向を制御することは重要な課題であり、特にメソチャネルが垂直方向へ配向することで、超高密度記録媒体としての展開をはじめ、触媒担体や高感度センサーなど様々な応用につながる事が期待できる。これまで、様々なグループにより、基板界面の改質、制限空間の利用^[1]、外場の利用^[2]、などの様々な新しい手法が提案され、垂直配向性メソポーラス薄膜の実現に向けて、活発に研究が行われてきた。

最近、我々は多段階陽極酸化プロセスにより微細加工した円錐状細孔を有する基板を用いて、単純なスパインコーティング法を適用することで、メソチャネルの垂直配向を試みた^[3]。基板と薄膜の界面に形成する Disordered メソ構造から1次元メソチャネルの垂直配向を誘起させるという、Oriented Growth の手法を提案した。本研究では、この Oriented Growth の一般化を試み、より単純な一次元の円筒状ホールを有する陽極酸化基板を用いて、メソ細孔の垂直方向への配向制御を試みる^[4]。

【実験方法】

陽極酸化プロセスにより、平滑な Al 基板上に細孔径 100nm のホールを規則的に形成させた。その後、界面活性剤(CTAB)・シリカ源・溶媒を含む前駆溶液に基板を浸漬させ、ディップコーティング法により成膜を行った。最後に、空气中で焼成を行い薄膜の合成を行った。

【結果】

まず、陽極酸化アルミナ膜中の 100nm ホール中のメソ細孔の配列を調査するために、断面 TEM・SEM 観察を行った。メソ細孔は、アルミナホールの長軸に沿って配向していることが分かり、メンブランフィルターを用いた従来研究と一致した^[1,5]。FFT 解析から、メソ細孔は完全に垂直に配向しておらず、 $\pm 23^\circ$ の範囲で配向分布をもっていた。

連続膜の領域において、垂直に配向するメソ細孔の存在を確認した。薄膜の θ -2 θ 低角度 XRD 測定では、平滑基板を用いた場合には確認されていた 2D-hexagonal 構造の(10)、(20)面の回折ピークは完全に消滅した。Plan-view の TEM 観察から、すべての領域でハニカム構造が確認することができた。これらの結果から、メソ細孔は基板に対して、少なくとも平行に配向しているドメインはないことが分かった。

次に、Oriented Growth が起こっているアルミナホールと薄膜界面に形成するメソ構造を詳細に調査した。

その結果、アルミナホール中に形成したメソ細孔の配向を維持して連続膜領域も同じ方向に配向していることが明らかになった。FFT 解析より、連続膜中のメソ細孔は完全に垂直に配向しておらず、 $\pm 26^\circ$ の範囲で分布を持っており、アルミナホール中の配向分布よりやや広がっていた。

GI-SAXS の結果からは、in-plane 方向に広がるリングを確認し、垂直配向したメソ細孔の存在を確認した。また、ビームの入射角を変え、薄膜表面から深さ方向に沿っての配向分布を測定した結果、薄膜内部の方が垂直配向性の向上が確認された。これは、界面に近いほど、アルミナホール中に形成したメソ細孔の配向の強い影響を受けるからであると考えられる。^[6]

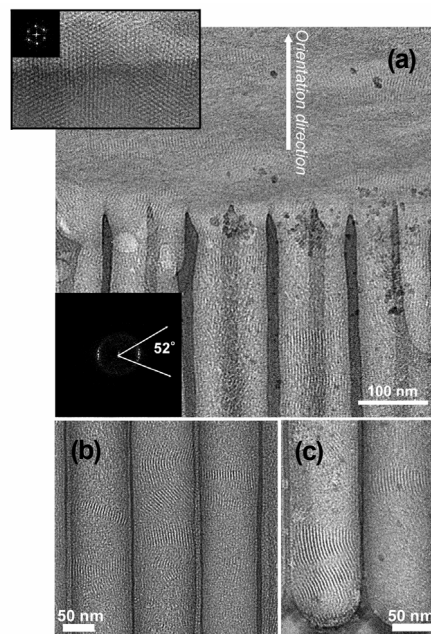


Figure 1. Cross-sectional TEM images of the calcined mesoporous film on the PAA substrate. (a) Interface between the PAA holes and the continuous silica region, (b) inner part of the PAA holes, and (c) bottom part of the PAA holes. The inset image of Figure a are the plan-view of the continuous silica region.

References

- [1] A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Yamashita, T. Uchida, Y. Tanamura, N. Teramae, *Nature Mater.*, **3**, 337 (2004).
- [2] Y. Yamauchi, K. Kuroda *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2**, 1505 (2007).
- [3] Y. Yamauchi, T. Nagaura, A. Ishikawa, T. Chikyow, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10165 (2008).
- [4] Y. Yamauchi, T. Nagaura, S. Inoue, *Chem. Asian J.*, **4**, 1059 (2009).
- [5] Y. Yamauchi, N. Suzuki, T. Kimura, *Chem Commun.*, 5689 (2009).
- [6] Y. Yamauchi, Submitted (2009).

*山内 悠輔 (やまうち ゆうすけ)

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

シリカメソ多孔体含有メンブレンフィルターの創製

(産総研^A・物材機構^B)○木村辰雄^{A,*}・山内悠輔^B

1. 緒言

メソ多孔体の形態制御は非常に重要な研究開発であり、薄膜化を中心に多くの研究が行われている。最近特に物理的に制限された空間内での合成が注目されており、例えば、陽極酸化ポーラスアルミナの一次元的な空間を利用したロッド状メソポーラスシリカの合成¹⁾やポリカーボネート製メンブレンフィルター(PC-MF)を利用したメソポーラスシリカナノファイバーの合成が報告されている。^{2, 3)}

我々は、PC-MF が焼成により界面活性剤と同時に除去できることやポリマー表面の相互作用が弱いことに着目し、非シリカ組成のロッド状メソ多孔体の合成が可能であることやメソポーラスシリカのメソ孔の配向制御を報告した。⁴⁾ 本研究では、安価で焼成による除去が可能なセルロースメンブレンフィルター(C-MF)の高付加価値化(ナノフィルター化)を目標として、その内部でのメソポーラスシリカ合成の可能性について調査した。

2. 実験

界面活性剤にはPluronic P123及びC₁₆TMAClを用いて複合体フィルターの合成を行った。予備実験として、構造規則性の高いメソポーラスシリカ薄膜の合成が可能な透明前駆溶液の調製条件の最適化を行った。塩酸酸性の界面活性剤水溶液にTMOSを添加し、数分攪拌すると透明な前駆溶液が得られた。その前駆溶液をC-MFに十分に染み込ませ、過剰な溶液を除去した後、50℃で乾燥して、メソ多孔体前駆物質との複合体フィルターを得た。複合体フィルターを焼成することでC-MFと界面活性剤を同時に除去して得られた粉末試料の構造解析及び形態観察を行った。

3. 結果と考察

Pluronic P123 存在下で合成したシリカ薄膜並びに複合体フィルターの構造評価を行った。薄膜のXRDパターンの低角度領域には明瞭な回折ピーク($d_{100} = 8.9 \text{ nm}$)の存在が確認され、250℃で熱処理して界面活性剤を除去した後も非常に強い回折ピーク($d_{100} = 7.7 \text{ nm}$)が観察された。薄膜を削り取って透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った結果、2-D hexagonal 構造由来のメソ多孔体に特徴的なメソ孔の配列を観察することができた。

複合体フィルターを直接XRD測定しても低角度領

域に回折ピークは観察されなかった。550℃焼成して回収した粉末試料にも明瞭な回折ピークは存在しなかったが、TEM観察からは試料全体にメソ孔(図1)が存在している様子が観察された。窒素吸着等温線はIV型で、比表面積は $204 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔容量は $0.33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、孔径(BJH法)は $\sim 6 \text{ nm}$ であった。

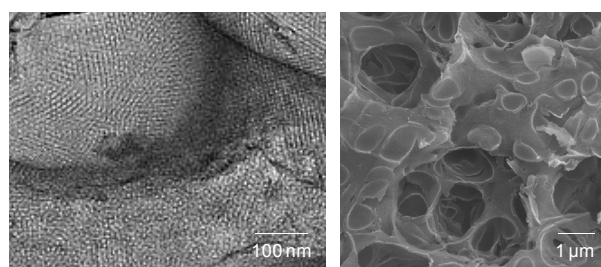


図1. Pluronic P123 を用いて合成した複合体フィルターの焼成物の典型的な(左)TEM及び(右)SEM観察結果

複合体フィルター及びその焼成物の走査型電顕微鏡(SEM)観察を行った。C-MFそのものは繊維が絡み合った構造をしており、その隙間には数 μm 程度の空間が大量に存在していた。複合体フィルターのSEM観察からは、数 μm 程度の空間はかなりの割合でシリカメソ多孔体前駆物質が充填されている様子を確認しており、焼成物がC-MFの構造を転写したような形態を有していること(図1)も、C-MF内部にシリカメソ多孔体前駆物質が充填されていたことを支持する結果である。

C₁₆TMAClを用いた場合にも、構造規則性はやや低いようであったが、同様に複合体フィルターが得られ、焼成後には構造転写したようなメソポーラスシリカ(比表面積 $507 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔容量 $0.33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、孔径 $\sim 2 \text{ nm}$)が得られた。以上より、C-MF内部でメソポーラスシリカの合成が可能であり、孔径の異なる複合型ナノフィルターの製造が可能であるとの基礎的知見を得ることができた。

1) A. Yamaguchi et al., *Nature Mater.*, **2004**, 3, 337.

2) Z. Liang et al., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 4910.

3) P. Lai et al., *Chem. Commun.*, **2008**, 1338.

4) Y. Yamauchi et al., *Chem. Commun.*, **2009**, 5689.

* 木村辰雄 Fax: 052-736-7234

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

きむらたつお・やまうちゆうすけ

コロイド状メソ構造体シリカナノ粒子の調製と特性

(早大理工^A・物材機構 MANA^B・JST さきがけ^C・早大材研^D)浦田 千尋^A・青山 祐子^A・山田紘理^A・山内 悠輔^{A, B, C}・黒田 一幸^{*A, D}

【緒言】多孔質材料であるメソポーラスシリカは、比較的嵩高い分子をメソ孔内部に導入できることから、ホスト材料として様々な分野での利用が期待されている。特に近年では、生体材料への利用が盛んに検討されており、各種用途に合わせた粒子設計が行われている。これらの応用を考えた場合、メソポーラスシリカの粒径制御は基礎となる。例えば、ある材料を、生体内に注射した場合、最終的な到達部位は主に粒径に依存することが知られており、特に100 nm以下での粒径制御が望まれている。また、粒径制御に加えて、分散制御も重要である。精密な粒子設計がなされていても、粒子同士が分散していなければ、粒径制御の意味がなくなってしまう。つまり、粒径制御の効果を最大限に引き出すためには、分散制御も同時に行わなければならない。

これまでに、メソポーラスシリカナノ粒子の調製方法として、カチオン性界面活性剤を鋳型とする、塩基性条件下での合成が一般的に行われている。本手法により、粒径を数10nmから制御することが可能となっており、メソ構造体シリカナノ粒子の粒径はある程度自由に制御可能と考えられる。^[1]一方で、分散制御^[2]に関してはあまり注目されておらず、粒径制御と分散制御を両立させるナノ粒子設計手法の確立が求められている。

我々は、塩基性条件下でのメソポーラスシリカの合成方法を参考に、粒径約20nmのコロイド状メソ構造体シリカナノ粒子の合成に成功した。^[3]このようなサイズのナノ粒子は遠心分離が困難で、遠心分離で分離できたとしても再分散が困難である。そこで、分散状態を維持したまま鋳型を除去する方法として、透析による鋳型除去を提案した。この粒子の調製過程で、界面活性剤濃度とシリカ源であるアルコキシドの加水分解速度が分散制御および粒径制御に重要であることが分かったので、これらについて詳細に報告する。さらに、コロイド状ナノ粒子の利用の一例を示す。^[4]

【実験方法】メソ構造体シリカナノ粒子の合成は、純水に塩基触媒(トリエタノールアミン:TEA)および界面活性剤(ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド:C₁₆TMABr)を加え80℃に加熱し、シリカ源を加え行った。以下の組成を基準として各実験を行った。

Si : C₁₆TMABr : TEA : H₂O = 1 : 0.5 : 0.25 : 1200

【結果及び考察】

(a) 分散状態へのC₁₆TMAの影響

C₁₆TMAイオンはメソ構造体の合成において鋳型として機能することは良く知られている。一方で、

様々なナノ粒子(球状粒子、ナノロッド等)の分散剤としても広く利用されている。我々はシリカ源(テトラエトキシシラン:TEOS)に対するC₁₆TMABr濃度を変え、C₁₆TMABr濃度変化が与える分散状態及びメソ構造への影響を調査した。各試料のSiに対するC₁₆TMABrモル比は次のようにした(a)0 (b)0.0005 (c)0.005 (d)0.05 (e)0.5。Fig.1に各濃度におけるナノ粒子のTEM像および鋳型除去後の比表面積を示す。(a)-(c)の試料は直径約15 nmの比較的均一な球状粒子であった。一方、(d)の場合は直径約80 nmの球状メソ構造体(e)の場合は直径約20-30 nmの球状メソ構造体であった。比表面積を比較してみると、(a)-(c)の試料は約200m²/gであるのに対し、(d)、(e)の試料はそれぞれ、520 m²/g、700m²/gと高い比表面積を有しており、このことからメソ構造が形成していることが示された。また、各試料の外観は(b)-(d)の試料は白濁していた一方で、(a)および(e)の試料は透明であった。さらに、(e)について表面電荷を測定すると正電荷を帯びており、メソ構造体シリカの表面はC₁₆TMAイオンによって囲まれていることが示唆された。以上より、C₁₆TMABrは鋳型のみならず、一定濃度以上では分散剤として機能していることが分かった。

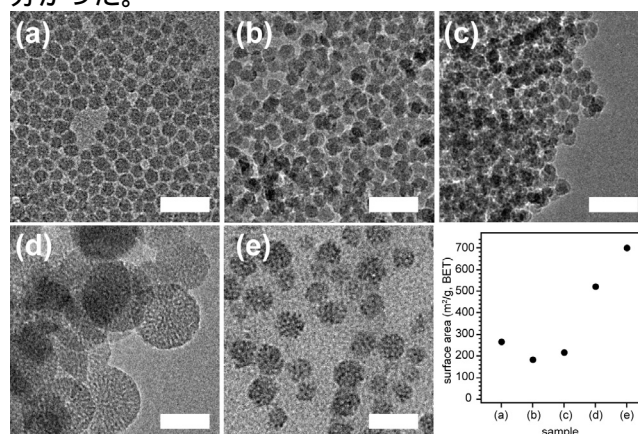


Fig. 1 TEM images of the samples (scale bar=50 nm) and BET surface area of the samples.

(b) 加水分解速度を利用した粒径制御

溶液中でナノ粒子を合成する場合、初期核発生量によって、最終的な粒径が決定されることが知られている。したがって、粒径制御において、初期核発生量の制御は重要な因子であると考えられる。我々は、一定量のTEOSを様々な時間($t = 0, 10, 20, 30, 60$)で滴下し、メソ構造体シリカナノ粒子の粒径制御を試みた。合成後はいずれの試料も分散性を有しており、滴下時間が長くなるに連れて、白濁の程度が強くなった。TEM観察により、滴下時間が長くなる

につれて、粒径が徐々に大きくなることを観察した。 $(t = 0 : 30\text{-}40\text{ nm}, = 60 : 40\text{-}70\text{ nm})$ これより、滴下時間が短い場合は、長い場合と比較して、ある一定時間内に系内に多量のシリカ源が供給されたため、多くの初期核が発生し、核成長が抑制され、粒径が小さくなったと考えられる。

また我々は粒径制御方法として、テトラルコキシシランの加水分解速度に注目した。テトラアルコキシシラン($\text{Si}(\text{OR})_4$)はRの嵩高さによって加水分解速度が異なることが知られており、この性質を利用することで、自動的な粒径制御が期待できる。ここでは、4種類のアルコキシド(R=methyl(TMOS), ethyl(TEOS), propyl(TPOS), butyl(TBOS))を用いた。合成直後は、いずれの溶液も分散性を示しており、特にTMOS、TEOSの場合は透明性を有していた。Fig. 2に各試料のTEM像を示す。加水分解速度の速いアルコキシドを用いると粒径が小さく、逆に加水分解速度が遅い場合粒径が大きくなった。これは、上述した、TEOSの滴下時間と粒径制御の関係と同様の結果となった。加水分解速度が速い場合は一度に多量の初期核が発生するため、粒子成長が抑制され、粒径が小さくなったと考えられる。つまり、アルコキシドが加水分解し、溶解ケイ酸種が系内へ供給される速度が粒径制御に大きく影響することが分かった。さらに、TEOSで合成した粒子をシードとして、各種アルコキシドを成長源として、粒子の成長を行った。加水分解速度の速いTMOSやTEOSの場合は核成長のみならず、新規核の発生がTEMにより観察された。一方、加水分解速度が遅いTPOSやTBOSの場合はシード粒子の成長のみが観察され(Fig. 3)、精密な粒径制御への利用可能性が示された。

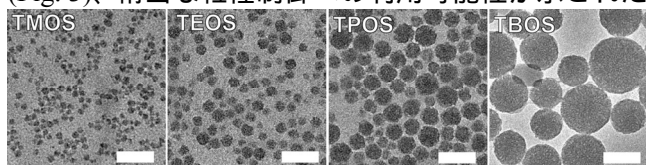


Fig. 2 TEM images of the mesostructured nanoparticles obtained from various alkoxysilanes (scale bar = 100 nm).

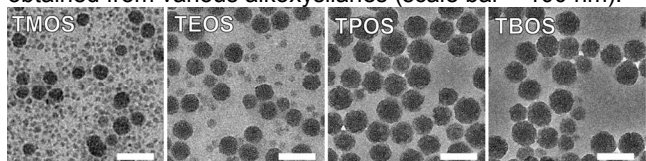


Fig. 3 TEM images of the mesostructured nanoparticles obtained by the addition of various alkoxysilanes to seed nanoparticles derived from TEOS (scale bar = 100 nm).

(c) コロイド状ナノ粒子の利用

コロイド状ナノ粒子は、溶液と同等の条件で取り扱い可能なため、適用可能なプロセスの幅が広がる。我々は、メソ構造体シリカナノ粒子を噴霧乾燥させることで、メソポーラスシリカナノ粒子から成る、球状二次粒子の合成した(Fig. 4)。この二次粒子は、 C_{16}TMA イオン由来の小さな均一メソ孔($\text{ca. } 4\text{ nm}$)と粒子間隙由来の分布の広い大きなメソ孔($\text{ca. } 20\text{ nm}$)

の存在がSEMおよび窒素吸着測定によって示されており、これらの細孔サイズに応じた吸着が期待できる。その一例として、我々は大きさの異なる二種類のゲスト分子をそれぞれのメソ空間に導入した。小さなゲスト分子として、イブプロフェン(ibu: $\text{Mw} = 206.3$)を、大きなゲスト分子として牛血清アルブミン(BSA: $\text{Mw} \approx 66000$)を選択し、BSA、ibuの順に導入実験を行った。BSA導入後、BSAの導入量は約50 wt%(vs. SiO_2)となり、小さなメソ孔は保持したまま、大きなメソ孔径の減少が窒素吸着等温線から示された。ibu導入後、ibuの導入量は約25 wt%(vs. SiO_2)となり、先に導入したBSAはほとんど細孔内に保持されていた。窒素吸着測定より、大きなメソ孔の大きさは変化しなかったが、小さなメソ孔の消失が示されたため、ibuは小さなメソ孔に選択的に吸着されていると考えられる。これにより、二種類のメソ空間に応じた、選択的吸着が可能であることが示された。

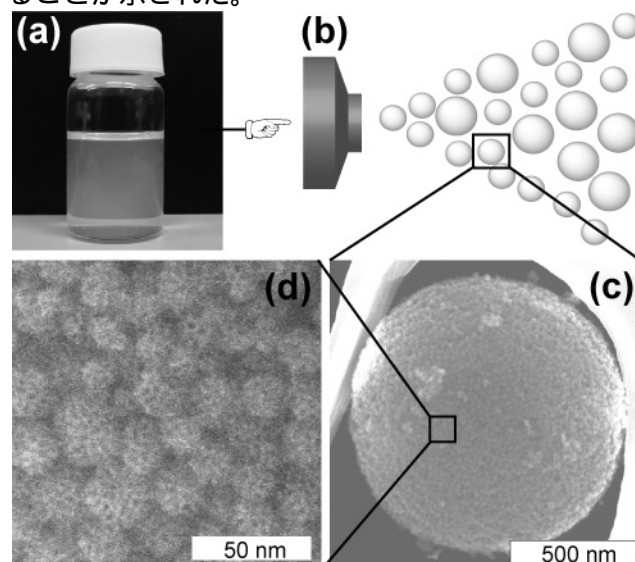


Fig. 4 (a) Appearance of the colloid (b) Schematic representation of the spray drying (c-d) SEM images of the spray dried mesoporous silica nanoparticles.

【参考文献】

- [1] for example : R. I. Nooney *et al.*, *Chem. Mater.*, **14**, 4721 (2006). 横井ら、第23回ゼオライト研究発表会、(2007). [2] for example : K. Möller *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 605 (2007). [3] C. Urata and K. Kuroda *et al.*, *Chem. Commun.*, 5094 (2009). [4](a) C. Urata and K. Kuroda *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 3101 (2008). (b) 浦田ら、第24回ゼオライト研究発表会、(2008).

【謝辞】本研究はグローバル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
うらた ちひろ・あおやま ゆうこ・やまだ ひ
るのり・やまうち ゆうすけ・くろだ かずゆき

粒子形態を完全制御したキラルメソポーラス材料の合成

(東工大資源研^A・横国大院工^B)

○小川恭平^A・横井俊之^A・窪田好浩^B・辰巳 敬^{A*}

1.緒言

これまでに TEOS、界面活性剤として N-ミリスチル-L-アラニン (C₁₄-L-AlaA)、共構造規定剤である N-トリメトキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド (TMAPS) を用いることにより、キラルな細孔を有するメソポーラスシリカが合成できることが明らかになっている¹⁾。界面活性剤として C₁₄-L-AlaA を用いた場合、細孔のねじれの向きが左巻き：右巻き = 75：25 の割合で生成し、C₁₄-D-AlaA 用いた場合は、25：75 の割合で生成することがわかっている²⁾。さらに、塩基性アミノ酸である Arginine を用いることで、質の高いキラルな細孔を有するメソポーラスシリカの調製に成功している。

本研究では、TEOS の代わりに 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTEE)、界面活性剤として C₁₄-L-AlaA、塩基性アミノ酸として L-Arginine を用いることによって、細孔のねじれの向きを左巻き：右巻き = 0：100 の割合とすることに成功した。一方 D 体を用いると、左巻き：右巻き = 100：0 の割合で生成し、キラルメソポーラスシリカの粒子形態を完全制御することができた。

2.実験

界面活性剤である C₁₄-L/D-AlaA と L/D-Arginine を水に溶解させた溶液に Si 源である BTEE と TMAPS を加え、4 分間攪拌した。この原料溶液を室温で 2 時間静置後、80℃で 1 時間静置し、遠心分離により沈澱物を回収し粉末を得た。塩酸／水／エタノール溶液で界面活性剤を抽出し、最終生成物を得た。原料のモル組成比は、0.47 BTEE：0.06 TMAPS：0.133 C₁₄-L-AlaA：0.120 L/D-Arginine：221 H₂O であった。

3.結果と考察

生成物の XRD 測定により、二次元ヘキサゴナル構造 (p6mm) に帰属される回折ピークが観測された。Fig. 1 に生成物の FE-SEM 像を示す。長さ 0.53-7.0 μm、直径 0.077-0.42 μm、ピッチの長さ 0.55-2.4 μm の六角柱ロッド状の粒子が選択的に右巻き (Fig. 1-(a))、左巻き (Fig. 1-(b)) にねじれた形態の粒子を確認した。

比較実験として、C₁₄-L-AlaA、L-Arginine を用い、BTEE の一部を Si(OEt)₄ (TEOS) に置き換えて合成を行ったところ、TEOS の割合を増やすにつれて、細孔のねじれの向きが左巻きの粒子が生成するようになり、最終的には左巻き：右巻き = 75：25 の比率で生成物が得られた。粒子形態は TEOS の割合を増やすにつれて、粒子サイズが小さくなっていくことがわかった。また、その他の架橋型有機シラン (1,2-bis(triethoxysilyl)methane (BTEM)、1,4-bis(triethoxy-

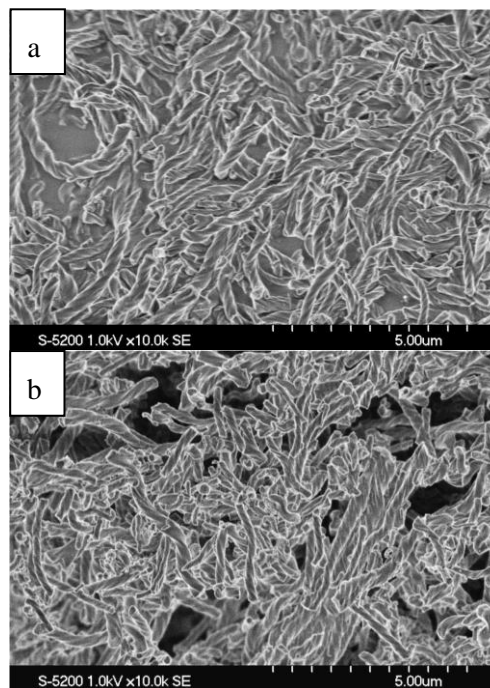


Fig. 1 FE-SEM image and of the products synthesized using (a) C₁₄-L-AlaA-L-Arginine and (b) C₁₄-D-AlaA-D-Arginine

silyl)benzene (BTEB)、1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)) を用いた場合は、らせん状にねじれた粒子を確認することができなかった。また、BTEE を用い、C₁₄-L-AlaA-D-Arginine、または C₁₄-D-AlaA-L-Arginine の組み合わせでも、ねじれた粒子を得ることができなかった。

以上の結果より、BTEE の利用に加え、界面活性剤と Arginine のキラリティーが同じ L 体同士、D 体同士の組み合わせが、一方方向のみにねじれた粒子を合成するためには重要であることがわかった。

- 1) S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, Nature, 429, 281-284 (2004)
- 2) T. Yokoi, Y. Yamataka, Y. Ara, S. Sato, Y. Kubota, T. Tatsumi, Microporous Mesoporous Mater, 103, 20-28 (2007)

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

おがわ きょうへい・よこい としゆき・くぼた よしひろ・たつみ たかし

ポスト合成により中空構造を形成した 球状中空メソポーラスシリカの合成

(東京工大) ○黄 惠敏・岡本昌樹*

1. 緒言

中空メソポーラスシリカはシェルに細孔を有し、内部が中空の多孔体である。シェルが多孔体であるため、中空多孔体の内部と外部が細孔でつながっており、物質の移動が可能である。この特徴を利用して薬物のカプセルとしての利用が期待できる。これまでにポリスチレンなどを鋳型に用いることによって中空部を形成したメソポーラスシリカが報告されている¹⁾。

本研究ではポスト合成法を用いて放射状細孔を有する球状中空メソポーラスシリカを合成した。球状 MCM-41 (コア) の周りに疎水性であるアルキル基をもつプロピルトリメトキシシラン (PTMS) を用いて成長させ (シェル)、コア-シェル構造の球状 MCM-41 を得る。その後コア部分のみ分解・除去することで中空構造もつ球状中空メソポーラスシリカを合成した。中空部分の分解には、炭酸ジメチル (DMC) によるシリカの分解反応を用いた²⁾。また、シェルの厚さの制御を行った。

2. 実験

過去に報告されている放射状の細孔を有する球状 MCM-41 の合成法³⁾を参考にコア-シェル構造の MCM-41 を合成した。メタノール水溶液中に塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、1 M NaOH 水溶液を加え、その溶液を攪拌しながらテトラメトキシシラン (TMOS) を少量ずつ滴下した。1 時間後に PTMS と TMOS の混合液を加え成長させ、さらに、室温で 8 時間攪拌した。界面活性剤を抽出により除去し、親水性のコアと疎水性のシェルを有する多孔体を得た。

親水性の部分に塩が担持されやすい性質を利用して、合成したコア-シェル構造のメソポーラスシリカの親水性のコアのみにシリカ分解触媒である酢酸ナトリウム塩を担持した。固定床流通系反応装置を用いコアのみを DMC により 360 °C で分解し、中空メソポーラスシリカを得た。

3. 結果と考察

Fig. 1 に合成した試料の XRD パターンを示す。DMC 処理後にも $2\theta = 3^\circ$ にピークが確認でき、メソ構造規則性を有するシリカが得られた。窒素吸着脱離測定における細孔径分布の結果から、得られた中空メソポーラスシリカは約 2 nm の均一なメソ孔を有することがわかった。Fig. 2(a) に示す SEM 像の結果から大きさが約 1 μm の球状粒子であることがわ

かった。DMC 処理前の形状および粒子径と比較して変化がなかった。このことは DMC 処理により、シェルが分解することなく、コアのみが分解したことを示している。また、Fig. 2(b) に DMC 処理後の TEM 像を示す。すべての粒子において粒子が中空になっている。DMC 処理を用い、中空構造を形成することにより球状中空メソポーラスシリカの合成に成功した。また、PTMS と TMOS の混合液の量を調整することによって、シェルの厚さを制御することができた。コアとシェルのモル比が 1 : 2 および 1 : 1 で成長させるとシェルの厚さがそれぞれ約 0.1 μm および 0.06 μm となった。

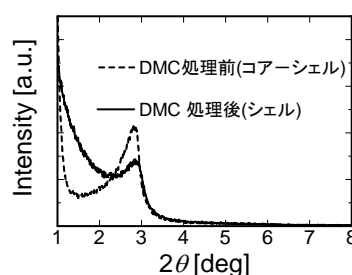


Fig. 1 DMC 処理前後のメソポーラスシリカの XRD パターン

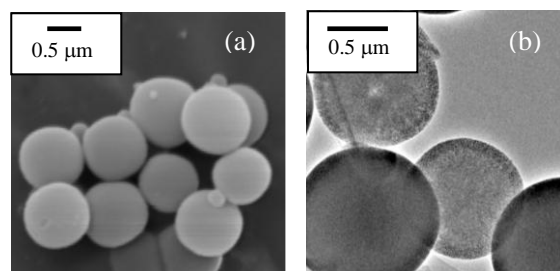


Fig. 2 DMC 処理後のメソポーラスシリカの SEM 像(a) および TEM 像(b)

- 1) 矢野聡宏ら、特許 2008-174435; Y. Zhu et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 84 (2005) 218 など
- 2) E. Suzuki et al., *Chem. Commun.*, 136 (1992)
- 3) T. Nakamura et al., *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 1093

*岡本昌樹, Tel:03-5734-2625

e-mail: mokamoto@apc.titech.ac.jp

こう えいみん、おかもと まさき

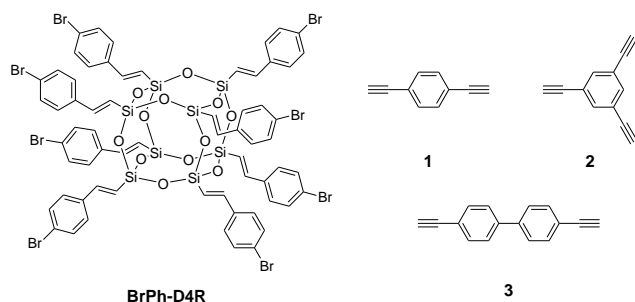
ブロモフェニル基を有するD4Rユニットからのシロキサン系ハイブリッド多孔体の合成

(東大院工) ○Watcharop Chaikittisilp・下嶋 敦・大久保達也*

1. Introduction

Among porous materials, zeolites and activated carbon are the most prominent materials used in industries. In particular, zeolites possessing molecular sieving property show great performance as shape-selective catalysts and separation membranes. However, designed synthesis of zeolites with tailored porosity has been impossible because of a lack of understanding in their crystallization mechanisms. As order and crystallinity are not prerequisites for fine control over porosity of materials, several synthetic organic polymers with large surface area and narrow pore size distribution have been reported. The representatives are polymers with intrinsic microporosity¹ and hyper-crosslinked polymers.²

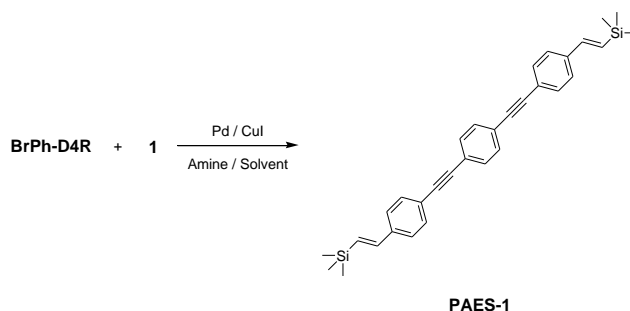
Since strategic building blocks can be designed to structure-direct the formation of objective materials, a bottom-up approach has been considered as a strategy to innovate *a priori* materials with desired structures and properties. We report herein the synthesis of porous inorganic-organic hybrid materials with tailored porosity from bromophenyl-terminated cubic siloxane-based molecular units (**BrPh-D4R**). Porous poly(arylene ethynylene ethynylene silsesquioxane) networks (**PAES-*n***) are synthesized by Sonogashira cross-coupling reaction of **BrPh-D4R** and ethynyl compounds (**1-3**) (see Scheme 1). The obtained **PAES** networks exhibit large apparent BET surface area and good thermal stability.



Scheme 1. Molecules used for synthesis of **PAES** networks.

2. Experimental

BrPh-D4R was synthesized by cross-metathesis of octavinylsilsesquioxane with bromostyrene in the presence of Grubbs' catalyst. **BrPh-D4R** was purified by GPC using chloroform as an eluent. **PAES** networks were obtained by Pd/Cu-catalyzed Sonogashira cross-coupling of **BrPh-D4R** with ethynyl compounds (**1-3**) (see Scheme 2). The products were recovered by filtration, thoroughly washed with several organic solvents and successively dried under reduced pressure.



Scheme 2. Synthesis of **PAES-1** networks by Sonogashira cross-coupling reaction. Only the organic part of **PAES-1** is shown for clarity.

3. Results and Discussion

Pore characteristics of **PAES-*n*** networks was investigated by N₂ adsorption (see Table 1). Their porosity can be tailored by varying the length and the connectivity of the ethynyl monomers; the materials exhibit large BET specific surface area (830-1250 m² g⁻¹). Pore size analysis yields micropore of diameter 5-6 Å (HK method) and broad mesopore (NLDFT method). Permanent porosity was confirmed by repeating N₂ adsorption/ desorption measurement at least 3 cycles. No significant changes in porosity were observed, indicating that the materials retain their porosity.

Table 1. Pore characteristics of the **PAES-*n*** networks.

| Sample | Ethynyl monomer | BET surface area (m ² g ⁻¹) | Pore volume (cm ³ g ⁻¹) |
|---------------|-----------------|--|--|
| PAES-1 | 1 | 830 | 0.81 |
| PAES-2 | 2 | 960 | 0.83 |
| PAES-3 | 3 | 1250 | 1.18 |

Thermal stability was examined by thermal gravimetric analysis (TGA). The **PAES-*n*** networks show stability up to *ca.* 400 °C (measured under 90% He/10% O₂ atmosphere). This value is comparable to the representative porous organic polymers.¹⁻² Preliminary investigation of the structure of the **PAES-*n*** networks confirms that the cubic siloxane cages retain after Sonogashira cross-coupling reaction.

References

- 1) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 35, 675.
- 2) J. Germain, J. Hradil, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4430; J. Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2006**, 2670.

*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

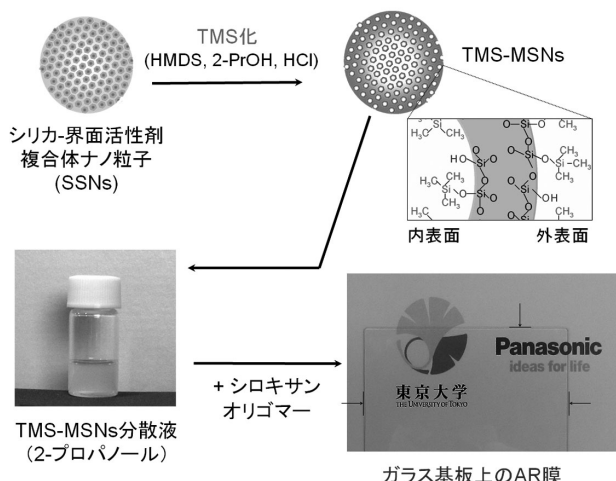
Email: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

わっちやろつぷちやいきつていすいん・しもじまあつし・おおくばたつや

(東大院工^A・パナソニック電工^B) ○ 大久保達也^{*A}・干川康人^A・野村篤朗^A・下嶋敦^A・矢部裕城^B・山木健之^B

1. 緒言

高い空孔率を有したポーラス粒子は、低誘電率(low- ϵ)、低屈折率(low- n)及び低熱伝導率を導入するための効果的なフィラーとしての応用が期待できる。高い細孔容積(1~2 cm³/g)を有したメソポーラスシリカナノ粒子(MSNs)は、比較的簡便かつ低温で合成が可能で、湿式プロセスによる反射防止(AR)膜や半導体用絶縁膜などへのフィラー材料としての使用が期待される。しかしながら、MSNs はその生成過程で粒子同士が凝集しやすく、これらのマトリックスへの均質な複合材料化は困難である。本研究では、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を鋳型として合成したシリカ-界面活性剤複合体ナノ粒子(SSNs)^[1-3]を、酸性条件下でヘキサメチルジシロキサン(HMDS)と反応させ、トリメチルシリル化(TMS-)^[4]することによって分散性の高い TMS-MSNs を作製した。更にトリメチルベンゼン(TMB)を添加することによってメソ孔を拡大したナノ粒子を合成し、シリカマトリックスのフィラーとして用いることで、MSNs-シリカナノ複合体薄膜を作製し、その AR 機能の性能向上を評価した(Scheme 1)。



Scheme 1 Solution processing of stably dispersed mesoporous silica nanoparticles for thin film application.

2. 実験

60 °C の水-アンモニア-エチレングリコール溶液に

CTAB 及び 1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB)を添加した。この溶液にテトラエトキシシランとアミノプロピルトリエトキシシランを滴下することで SSNs を合成し、ヘキサメチルジシロキサンと反応させて TMS-MSNs を得た。ナノ粒子を遠心分離で回収し、一部は乾燥後粉末にして各種分析し、それ以外は 2-プロパノールに再分散させ、シロキサンオリゴマー溶液と混合し、ガラス基板上にバーコーターで塗布乾燥して MSNs-シリカナノ複合体薄膜を形成した。

3. 結果と考察

3-1. TMS-MSNs 高分散液の作製

SSNs を HMDS 反応させた後、白濁エマルジョンとして得られた液体を遠心分離することで無色透明のゲル体が得られた。乾燥後の粉末 XRD により、2D ヘキサゴナル構造に帰属されるピークが確認された。また、IR と NMR の解析より、反応前の SSNs と異なり CTAB に帰属される吸収が消失し、その一方でトリメチルシリル基の存在が確認された。酸性条件下における HMDS との反応により、TMS 化が進むと同時に、界面活性剤が除去されたことが示唆される。このようにして得られた TMS-MSNs のゲル体は、複数のアルコール溶液に対して高い分散性を示した(Fig.1-left)。2-プロパノール中に分散させた TMS-MSNs は、動的光散乱測定により、単分散していることを確認した(Fig.1 right)。これらの TMS-MSNs は TMS 化しない MSNs と比較して、粒子同士の凝集が抑えられ、かつメソ孔の高い規則構造が維持していた。

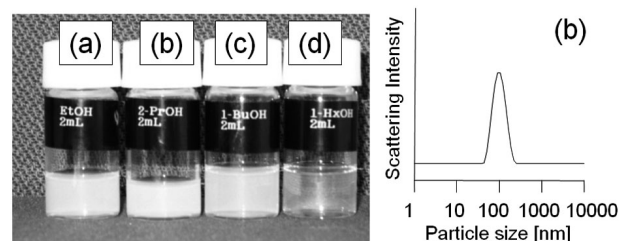


Fig. 1 Dispersion of TMS-MSNs in various alcohols as (a) ethanol, (b) 2-propanol, (c) 1-butanol and (d) 1-hexanol, and dynamic light scattering data for 2-propanol dispersion.

3-2. TMB 導入によるメソ孔を拡大した TMS-MSNs

TMB/CTAB モル比 0, 2 及び 4 として合成された

TMS-MSNs の TEM 像を Fig.2 に示す。TMB 添加により、規則構造を維持したまま細孔径が拡大したことが分かる。また、ナノ粒子のサイズは TMB の導入量に拠らずほぼ同じ粒子径 80 nm であった。Table 1 に窒素吸着及び XRD 測定結果から得られた各 TMS-MSNs の構造パラメーターを示す。TEM 観察像に対応して、細孔径、 d_{10} 値及び細孔容積が拡大していることが示された。一方で、メソ孔壁の厚さはほぼ一定であった。これらの結果から、TMB を導入することで、MSNs の細孔を連続的に拡大することが可能であることが示された。

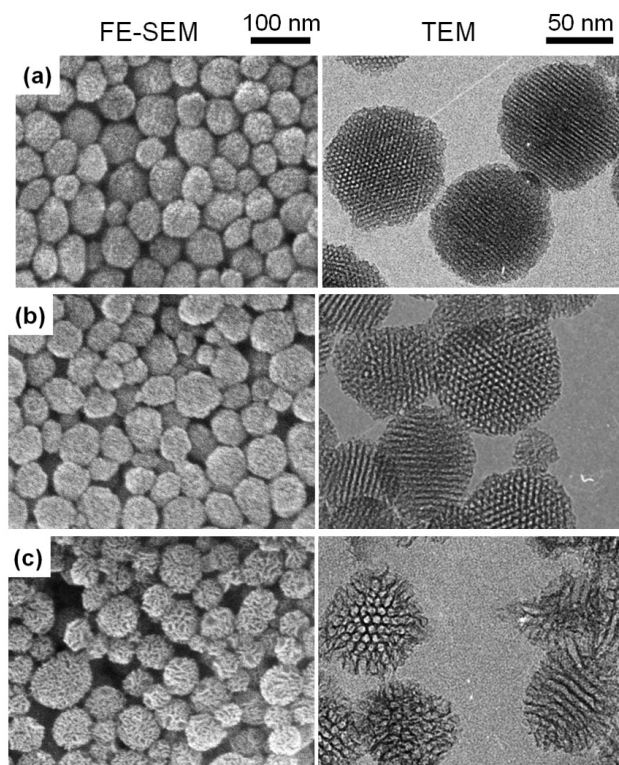


Fig. 2 FE-SEM (left) and TEM (right) images of TMS-MSNs prepared with TMB/CTAB ratios of (a) 0, (b) 2, and (c) 4.

Table 1. Structural parameters of TMS-MSNs.

| | d_{10} [nm] | 細孔径 [nm] | 細孔壁厚 [nm] | BET比表面積 [m ² g ⁻¹] | 細孔容積 [cm ³ g ⁻¹] |
|------------|------------------|-------------|--------------|--|--|
| TMB/CTAB=0 | 3.9 | 2.5 | 2.1 | 943 | 1.3 |
| TMB/CTAB=2 | 5.0 | 3.7 | 2.3 | 857 | 1.5 |
| TMB/CTAB=4 | 5.9 | 5.0 | 2.0 | 829 | 1.9 |

3-3. AR 薄膜のフィラー材料への応用

Fig.3 にガラス基板上に作製した TMS-MSNs-シリカ複合薄膜の断面及び表面の AFM 像を示す。MSNs が厚さ約 100 nm の膜の中に均一に分散していることが分かる。また、表面の算術平均粗さ(R_a)は 2.5 nm と計算され、非常に平滑であることが分かった。Fig.4 にメソ孔を変化させたときの反射率のグラフを示す。ガ

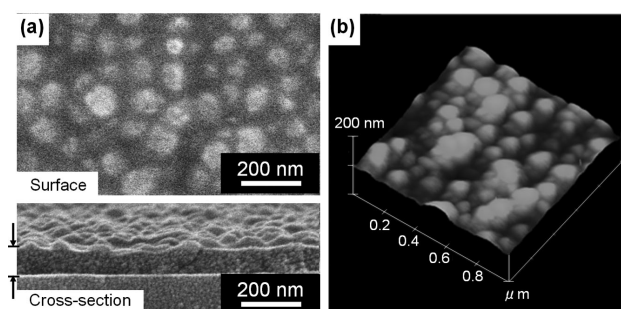


Fig.3 FE-SEM images of the surface and the cross-section of a nanocomposite film containing 30wt% of TMS-MSNs, and (b) an AFM image of the surface.

ラス基板やシリカ薄膜のみのものに比べて、MSNs を導入した薄膜の反射率は大きく低下した。また、MSNs の細孔径の拡大によって更に低下することが示された。また、これらの薄膜は可視光領域(450~600 nm)において、薄膜界面で発生した反射波の干渉効果により、反射率が更に低減した。

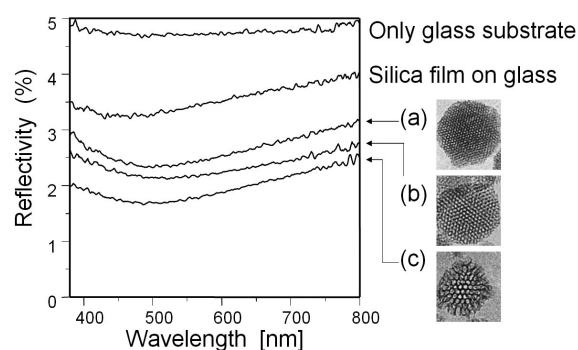


Fig.4 (left) Relationships between reflectivity and the wavelength of visible light for a glass substrate, silica film and nanocomposite films containing 30wt% of TMS-MSNs prepared at TMB/CTAB ratios of (a) 0, (b) 2, and (c) 4.

4. 結論

トリメチルシリル化によって高規則性、高気孔率、かつ高い分散性を有したメソポーラスシリカナノ粒子の合成に成功した。これらをシリカ膜中に均一に分散することによって反射率低減効果が確認され、low- n 光学薄膜用のナノ材料としての有用性が示された。

参考文献

- 1) J. Gu, W. Fan, A. Shimojima, T. Okubo, Small, 3, 1740 (2007).
- 2) 干川 康人 他, 日本セラミックス協会 2009 年会, 1H28 (2009)
- 3) 矢部 裕城 他, 化学工学会第 41 回秋季大会, Q115 (2009)
- 4) C. W. Lentz, Inorg. Chem. 3, 574 (1964)

* 大久保 達也, E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

おおくぼ たつや・ほしかわ やすと・のむら あつろう・しもじま あつし・やべ ひろき・やまき たけゆき

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。更に、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。メソポーラス金属の合成手法としては、(1)メソポーラスシリカを鋳型に用いたハードテンプレート法と(2)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)を鋳型として用いるソフトテンプレート法に大別できる。後者のソフトテンプレート法は、一段階合成が可能であり、金属種としても貴金属に限らず幅広い金属に適用できる有用な合成法である。これまで、我々は液晶中での金属析出を制御し、高規則性メソポーラス金属のシステムティックな合成手法の確立を行ってきた^[1-4]。

本研究では、この分子鋳型をテンプレートにするコンセプトのもと、低濃度界面活性剤溶液を用いて、析出する金属と界面活性剤間に生じる相互作用を用いてナノポーラス金属を設計する新しい合成手法を提案した。本手法は、従来のリオトロピック液晶の手法とは異なり、簡便な手法であり、還元剤を投入してから反応時間がおおよそ 10 分間以内と短く、金属イオンの回収率も 100%であるため、量産化への転換も期待できる。本発表では、これら溶液還元法によるナノポーラス金属材料に関する一連の研究成果を紹介する。

A. Pt Nano-Kompeito^[5]

白金は、触媒として高い活性を持つことが知られており、電池などの電極や工業触媒(排気ガスの浄化触媒など)として広く用いられている。白金の表面積を大きくすると、露出している面積が増加するため、触媒性能が飛躍的に向上する。そこで、我々は表面積が大きくかつ熱的安定性の高い金平糖状の形状(**Figure 1a**)を有するナノ粒子を高速で合成する手法を開発した。

界面活性剤(トリブロックコポリマーF127)を溶解させた白金イオン水溶液に還元剤を添加し、界面活性剤分子の疎水基(PPO)と白金表面との相互作用を利用して、白金表面にナノレベルの微細な凹凸を作っていく。電子顕微鏡による観察(**Figure 1c**)から、生成物の粒

子径は一定であり、金平糖状の形態であることを確認でき、我々は『白金ナノ金平糖』と名づけた。この金平糖は、水溶液に対して高い分散性を示す(**Figure 1b**)。また、高い熱的安定性も示し、摂氏 250 度までの耐久性がある。窒素吸着測定の結果からも、55m²/g 以上の表面積を確認し、既存の白金ナノ材料中で最も高い表面積を達成している。

さらに、投入する還元剤の量を調整することで、生成物の形態が大きく変化し、粒子の大きさも変えることができる。本手法は、これまでにない簡便かつ実用的な手法であり、他の金属との合金化も可能であることから、今後は用途に合った組成で金属ナノ材料のオーダーメイドデザインが可能になってくる。

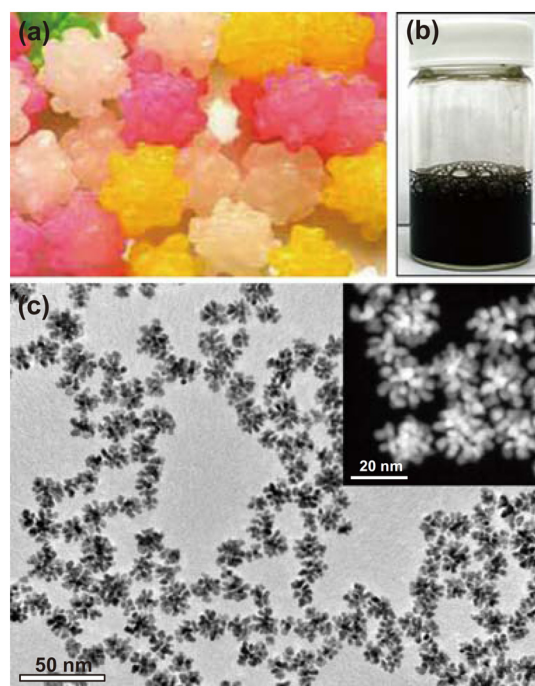


Figure 1 (a) Photograph of Kompeito, (b) Suspension of Pt Nano-Kompeito, and (c) Bright-field (BF) and Dark-field (DF) TEM images.

B. Nanoporous Pt-Based Alloys

従来報告されている金属ナノ構造は、単一金属を扱ったものがほとんどであり、更なるナノ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。より様々な組成の合金を骨格に持つナノ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、組成により容易にメタノール酸化特性をコント

ールすることができる Pt-Pd 合金系に着目した。本検討においては、PtとPd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、所定量の純水と界面活性剤を加え、還元剤を投入した。

その結果、溶液の金属イオン比を制御することにより、骨格の金属組成を変えることができた。Pd の含有率が増加するにつれ、ポーラス構造は崩壊していったが、Pd が 50%以下の含有率では、ポーラス構造は変化しなかった。TEM 観察からも、高い結晶性を維持しており、EDS マッピングの結果より、生成物中に Pt と Pd が均一に分布しているのが確認できた。

C. Dendritic Pt Particles^[6]

界面活性剤の代わりに、水溶性の poly(vinyl pyrrolidone)(PVP)を溶解させ、 K_2PtCl_4 を用いて Pt イオンの濃度を調整した後、還元剤としてアスコルビン酸を加えて粒子を合成した。SEM・TEM 観察から、生成物は数百 nm の球状をしており、数 nm のナノワイヤが中心から斜方状に成長していた(Figure 2)。粒子全体では、Pt の fcc 構造に起因するリング状の回折を観察した。各々のナノワイヤは単結晶であるが、ランダムに凝集しているの、粒子全体では多結晶体になっていることが分かった。

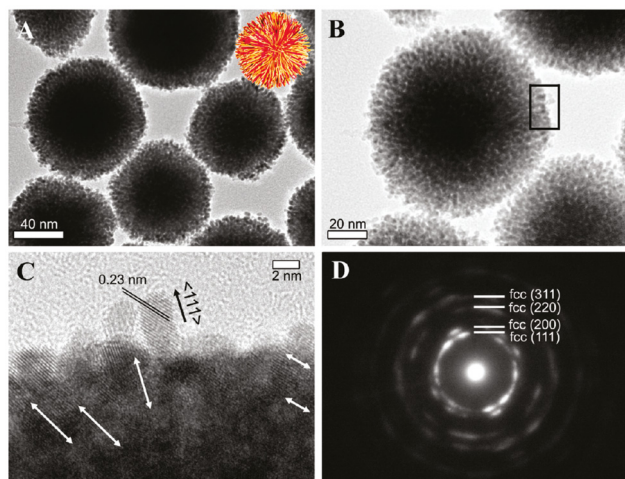


Figure 2 Typical TEM images of the well-dispersed 3DDPNs prepared by the typical synthesis at (A) lower- and (B) higher-magnification; (C)HRTEM image of the square area in panel B and (D) the SAED patterns. The inset in (A) shows a picture of a Koosh ball.

この材料(Pt Koosh ball)の電気化学特性を調査するために、ORR(酸素還元反応)とメタノール酸化反応を行い、比較としてバルク白金電極、及び 6nm ナノ粒子を用いた。硫酸中の CV で観察された Pt の波形から表面積を算出し、その表面積で電流値を規格化した

(Figure 3)。その結果、Pt Koosh Ball が一番活性が高く、続いて 6nm ナノ粒子、バルク白金の順番であった。これは、デンドライト状に金属が成長していることにより、ORR 反応に対し、より活性な高次の Pt の結晶面が露出していることによると考えられる。

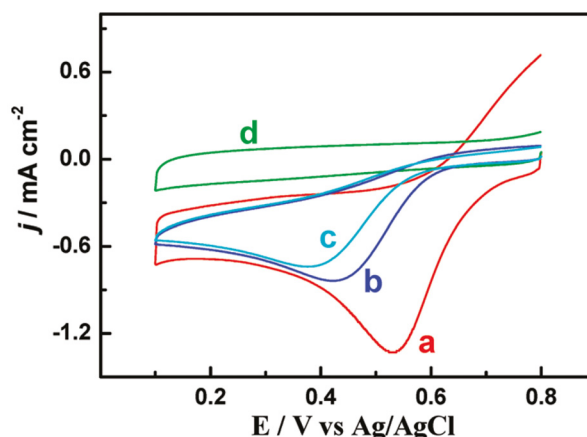


Figure 3 ECAS-normalized CVs in O_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 with (a) 3D DPNs, (b) 6 nm Pt nanoparticles, and (c) bulk Pt electrode. (d) For comparison, ECAS-normalized CV of 3D DPNs in N_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 is also shown. Scan rate was 50 mV s^{-1} .

また、生成プロセスの時間をより短縮にするために、マイクロウェーブを適用すると、およそ 5 分ほどで生成物が生成することも分かった^[7]。最近では、アスコルビン酸のカルボキシル基が白金の表面に選択的に吸着し、PVP なしでも、高い単結晶性の Pt Koosh Ball が得られることも分かりつつある。すなわち、アスコルビン酸は、還元剤の働きと構造規定剤としての 2 つの機能があることが明らかになってきた^[8]。

References

- [1] Y. Yamauchi and K. Kuroda, *Chem. Asian J.*, **3**, 664-676 (2008).
- [2] Y. Yamauchi, K. Kuroda *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5371 (2008).
- [3] Y. Yamauchi, K. Kuroda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 5426 (2008).
- [4] Y. Yamauchi, K. Kuroda *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7792 (2009).
- [5] L. Wang and Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9152 (2009).
- [6] L. Wang and Y. Yamauchi, *Chem. Mater.*, **21**, 3562 (2009).
- [7] H. Wang, L. Wang, Y. Nemoto, N. Suzuki, Y. Yamauchi, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, accepted
- [8] H. Wang, Y. Yamauchi, submitted.

(物質・材料研究機構) *山内 悠輔

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

わんりゃんぐ, すずきのりひろ, ねもとよしひろ, 〇やまうちゆうすけ

ブロックコポリマーを用いたメソポーラス白金の構造・形態制御 (早大理工^A・物材機構^B・JST さきがけ^C・早大材研^D)

○ 高井あずさ^A・山内悠輔^{A,B,C*}・黒田一幸^{A,D*}

Introduction

メソポーラス金属は、電気伝導性や触媒活性などの金属骨格由来の特徴と、メソ構造由来の高比表面積や高いアクセシビリティなどの特徴を併せ持つ材料である。一般的に、高濃度界面活性剤溶液中で発現するリオトロピック液晶相(LLC)をメソ構造の鋳型として合成されてきた。¹ 本合成手法は汎用性が高く、メソポーラス金属の骨格組成の多様化や形態制御も達成されている。^{2,3}

しかし、従来のメソポーラス金属の細孔径は約 2~3 nm 程度と非常に小さく、生体分子などの比較的サイズの大きな分子の反応場として用いるために、大細孔径化が求められていた。最近、メソ構造の鋳型として、従来用いていた界面活性剤に比べ、分子量の大きなブロックコポリマーを選択することで、粉末状の大細孔径メソポーラス金属の合成が報告された。^{4,5}

本研究では、粉末に限定されていた大細孔径メソポーラス Pt の薄膜化と、メソ構造制御 (lamellar, 2D-hexagonal, cage-type) を行った。薄膜化のために適した基板を選択し、メソ構造はブロックコポリマーに対する Pt 塩水溶液の添加量を調節することで制御した。電極基板上に固定化された大細孔径メソポーラス Pt 薄膜は、粉末に比べ、電気化学反応の反応場とする際に有利となることが期待できる。

Experimental Procedure

Polystyrene-*b*-polyethylene oxide (PS₃₈₀₀-*b*-PEO₄₈₀₀) ジブロックコポリマーを、溶媒とするテトラヒドロフランに溶解させた後、塩化白金(IV)酸水溶液を加え、前駆溶液を作製した。目的のメソ構造に応じて、加える塩化白金(IV)酸水溶液の量を調節した。この前駆溶液を金基板上に滴下し、優先的な溶媒揮発を経て、LLC 薄膜を作製した。定電位めっきによる Pt 種の電析後、未還元 Pt 種とブロックコポリマーを除去し、最終生成物としてメソポーラス Pt 薄膜を得た。

Results and Discussion

前駆溶液を滴下して基板上に作製した LLC 薄膜のメソ構造を評価した。X線小角散乱(SAXS)分析から、前駆溶液中への塩化白金(IV)酸水溶液の添加量に応じてパターンが変化することを確認し、メソ構造の変化が示唆された。

電析により LLC 中の Pt 種を還元し、洗浄後に得られた最終生成物を SEM により観察した。前駆溶液中の PS-*b*-PEO に対し、Pt 水溶液の添加量を、[EO]:[Pt]=1:0.15 とした場合、膜厚約 150 nm 程度の平滑な薄膜を観察した。薄膜の最表面観察からストライプパターンを、断面観察か

らハニカム状の構造を観察し、2D-hexagonal 構造の形成を確認した。SEM 像から、細孔径は約 10 nm、細孔間距離は約 15 nm と見積もることができた。

前駆溶液中への Pt 水溶液の添加量を調節し、メソ構造の変化を調査した。Pt 水溶液の添加量を PS-*b*-PEO に対して [EO]:[Pt]=1:0.24 と増やした場合、2D-hexagonal 構造の場合と同様に、連続膜が得られた。最表面および断面に球状のメソ構造が観察され、cage 状のメソ孔を有する薄膜を合成できた。一方、PS-*b*-PEO に対して [EO]:[Pt]=1:0.030 と減らした場合、断面像から lamellar 構造を反映したと考えられる、層状構造を観察した。

以上の検討より、金基板上を選択することでメソポーラス Pt 薄膜を合成できた。薄膜中のメソ構造は、前駆溶液中の PS-*b*-PEO に対する Pt 水溶液の添加量により制御可能であることがわかった。メソ構造の変化は、親水部である PEO 部が Pt 塩を取り囲み、疎水的な PS 部に対する見かけの PEO 部の体積比を調節できたためであると考えられた。

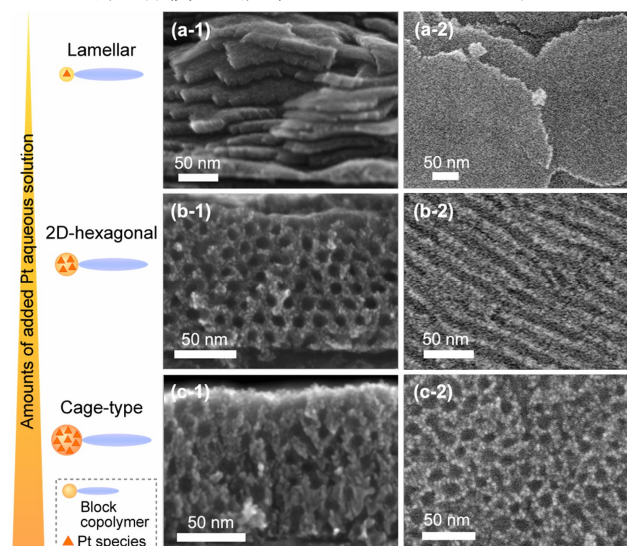


Figure 1) Cross-sectional and 2) top surface HR-SEM images of mesoporous Pt films with a) lamellar, b) 2D-hexagonal, and c) cage-type mesostructure.

References

- 1) G. S. Attard *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 1315.
- 2) Y. Yamauchi *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2008**, 3, 664.
- 3) Y. Yamauchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5426.
- 4) S. C. Warren *et al.*, *Science*, **2008**, 320, 1748.
- 5) Y. Yamauchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 5371.

*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・くろだかずき

多段階ハードテンプレート法による高規則性 Ru 系 メソ多孔体の合成

(早大先進理工^A・物材機構^B・JST さきがけ^C・早大材研^D)

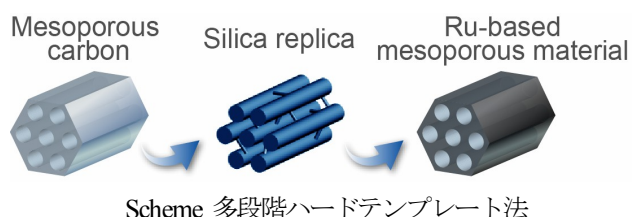
○ 土井洋二^A・高井あずさ^A・山内悠輔^{A,B,C*}・黒田一幸^{A,D*}

1. 緒言

メソポーラス金属は高比表面積、規則的な細孔配列などのメソポーラス物質の特徴に加え、金属骨格由来の電気化学的特性や触媒活性などを有するため、触媒や電極デバイスなどへの応用が期待されている。^{1,2)} 近年では、メソポーラス金属の更なる機能性付与に向けて骨格組成の多様化に向けた研究がなされている。

メソポーラス金属の合成方法の一つであるハードテンプレート法は、機械的強度が高く、熱的安定性に優れたメソポーラスシリカなどを鋳型として選択し、レプリカ物質を作製する手法である。³⁾ 本手法はソフトテンプレート法で合成困難な貴金属組成のメソポーラス金属の作製において非常に有利であり、骨格組成の多様化に向けた有用な手法である。しかし、レプリカ物質は0次元のナノ粒子や1次元のナノロッドがマイクロチャネルを介して連結した規則集合体であるため、細孔を有するメソポーラス物質とは構造がインバースの関係にあり、構造設計性に乏しい。

そこで、本研究ではハードテンプレート法を2段階適用する多段階ハードテンプレート法で Ru 系メソ多孔体の合成を試みた。本手法は、あらかじめソフトテンプレート法で作製した出発物質のメソ構造を最終生成物のメソポーラス金属に反映させることが可能となるため、メソポーラス金属の構造設計と骨格組成の多様化を同時に達成することができる(Scheme)。



2. 実験方法

2.1 シリカレプリカの合成

既報⁴⁾を参考に合成したメソポーラスカーボンにテトラメトキシシランを浸透させ、塩酸を滴下し、シリカ種の加水分解縮重合を進行させた。得られた試料を窒素雰囲気下、700℃の熱処理後、空气中 600℃で焼成することで白色粉末のシリカレプリカを得た。

2.2 Ru 系メソ多孔体の合成

シリカレプリカの細孔内に減圧下で Ru 塩水溶液を浸透させ、昇華性を有する還元剤と同一密閉容器内に静置し、金属種を析出させた。⁵⁾ フッ化水素酸によりシリカレプリカを除去し、最終生成物として Ru 系メソ多孔体を得た。

3. 実験結果

3.1 シリカレプリカの構造解析

メソポーラスカーボンを鋳型として作製したシリカレプリカの小角 X 線回折測定で 2D-hexagonal 構造の(10)に帰属可能なピークを観測し、TEM, HRSEM 観察でストライプパターンを観察したことから、シリカレプリカは鋳型のメソポーラスカーボンの 2D-hexagonal 構造を反映した構造を有することが示された。(Fig. a) また、元素分析により鋳型のメソポーラスカーボンの除去を確認した。

3.2 Ru 系メソ多孔体の構造解析

最終生成物として得られた Ru 系メソ多孔体は黒色を呈していた。小角 X 線回折測定で 2D-hexagonal 構造の(10)に帰属可能なピークを観測した。また、TEM, HRSEM 観察でハニカム構造とストライプパターンを観察したことから、Ru 系メソ多孔体は出発物質(メソポーラスカーボン)の 2D-hexagonal 構造を反映していることがわかった。電子線回折パターンと高角度 X 線回折測定により結晶性の評価を行ったところ、結晶子サイズが非常に小さいことが示された。さらに、X 線光電子分光測定により、Ru⁰ と Ru^{IV}に帰属可能なピークを確認し、Ru 系メソ多孔体の骨格の一部は RuO₂ として酸化されていることが示唆された。

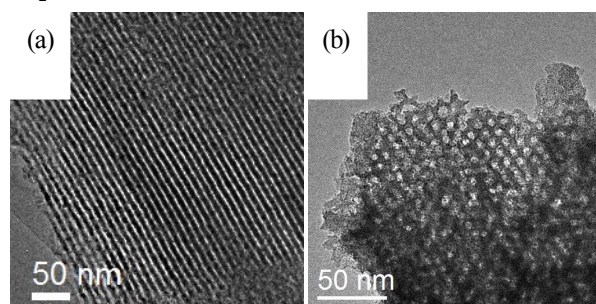


Fig. (a)シリカレプリカ, (b)Ru 系メソ多孔体の TEM 像

4. 参考文献

- 1) G. S. Attard *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1315 (1997)
- 2) Y. Yamauchi *et al.*, *Chem. Asian J.*, **3**, 664 (2008)
- 3) C. H. Ko *et al.*, *Chem. Commun.*, 2467 (1999).
- 4) X. Wang *et al.*, *Langmuir*, **24**, 7500 (2008).
- 5) Y. Yamauchi *et al.*, *Chem. Mater.*, **20**, 1004 (2008) ; *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5426 (2008).

*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

○ どのようじ・たかいあずさ・やまうちゆうすけ・くろだかずゆき

層状化合物を出発物質としたメソ多孔体の合成

(産総研) ○川合章子*, 池田卓史、小平哲也、水上富士夫

1. 緒言

これまで我々は、層状ケイ酸塩をゼオライト化することなど、その3次元ネットワークの形成について検討してきた。層状化合物は、ゼオライト化だけでなく、メソポーラス材料の出発物質としても有望である。今回、層状化合物の層間をイオン交換した後にテトラエトキシシラン(TEOS)を挿入し、脱水縮合させることによりメソ多孔体を合成できたので、その詳細を報告する。

2. 実験

出発物質となる層状ケイ酸塩として RUB-15 を選択し、既報¹⁾に従って水熱合成した。合成した RUB-15 を、層間に存在する TMA イオンの 10 倍等量の $C_{16}TMABr(C_{16}H_{33}NMe_3^+Br^-)$ 水溶液中で攪拌し、洗浄・乾燥させイオン交換試料とした。イオン交換試料と TEOS をオートクレーブ中で 80℃、48 時間処理することにより層間に TEOS を挿入した²⁾。TEOS 挿入後、層間の TEOS を縮合させるためスチーミングを行い、その後 700℃で焼成して最終生成物を得た。各々の段階での生成物の解析には、XRD 及び窒素吸着を用い、SEM により観察を行った。

3. 結果及び考察

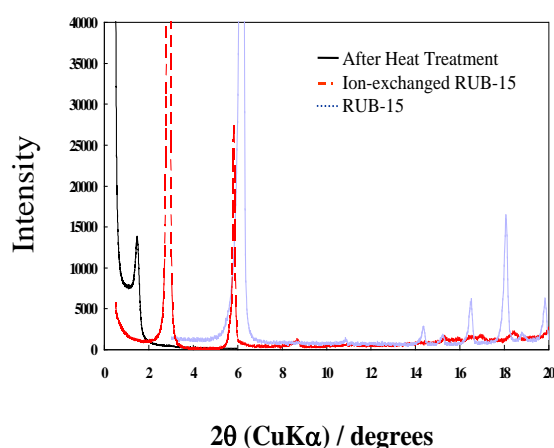


図 1. 生成物の XRD パターン

図 1 に、出発物質・イオン交換試料・焼成後の各々の段階での XRD パターンを示し、図 2 に焼成前後の窒素吸着等温線及び細孔径分布を示した。

図 1 より、RUB-15 の層間に相当する 1.52nm のピー

クが、イオン交換後に 3.03nm に相当するピークへと移動し、焼成後試料では 4nm にピークが見られた。TEOS 挿入後でスチーミング前のピークは、イオン交換後のピークと変わらず、またスチーミング後焼成前のピーク位置は焼成後とほとんど変わらなかった。従って、スチーミングによって TEOS の脱水縮合が起こり、RUB-15 の層間部分に構造が形成されたと考えられる。

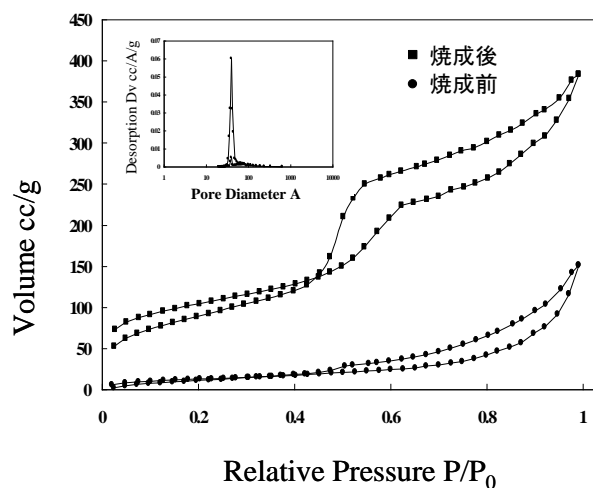


図 2. 焼成前後の窒素吸着等温線及び細孔径分布

図 2 の吸着等温線には、メソ孔由来と見られるヒステリシスが認められ、BJH 法による細孔径分布も XRD の結果を裏付ける 4nm を示した。これらの結果から生成物がメソ孔を持ち、またその構造が保たれていることが確認できる。出発物質、焼成後試料の SEM 観察からは、いずれも板状結晶が観察され、出発物質の板状形状が保たれていることが確認された。従って層間への TEOS 挿入、その後のスチーミング処理により、層状化合物由来のメソ構造体が形成されたことが確認できた。

参考文献

- 1) A. Kawai *et al.*, Chem. Lett. **32**(12) 1164 (2003)
- 2) S. Yamanaka *et al.*, Chem. Mater. **10**(7) 1931 (1998)

* 川合章子、Fax: 029-861-4633, E-mail: akiko-kawai@aist.go.jp, かわい あきこ、いけだ たくじ、こだいら てつや、みずかみ ふじお

リン酸カルシウム／有機分子複合体の合成

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

1. はじめに

リン酸カルシウムは、生体骨やインプラント材料等の生体医療用材料としてだけでなく、固体酸塩基触媒としての利用も検討されており、幅広い分野に応用可能な材料である。リン酸カルシウム系材料は無機骨格がイオン結合性のために容易に結晶化が起こるため、組成 (Ca/P 比など)、結晶構造および溶解性を独立に制御することが難しい。従って、これらを独立に制御することが可能になれば、高表面積化による吸着材や触媒としての機能向上を始めとした高機能化への道が開かれるものと考えられる。

リン酸カルシウムはカルシウムカチオンとリン酸アニオンが静電的に相互作用することで結晶化が進行すると考えられる (図 1 (a))。従って、有機分子を共存させて分子レベルで複合化するとリン酸カルシウムのみによる結晶化を抑制することが可能であると考えられる。複合体中の電荷バランスを考慮すると、カチオン性またはアニオン性の官能基を有するいずれの有機分子を用いた合成も可能であると考えられ、同時に Ca/P 比の制御も期待できる。界面活性剤などの両親媒性有機分子の自己組織化能を用いたメソ構造制御や複合体の溶解性を変化させることも期待できる (図 1(b))。

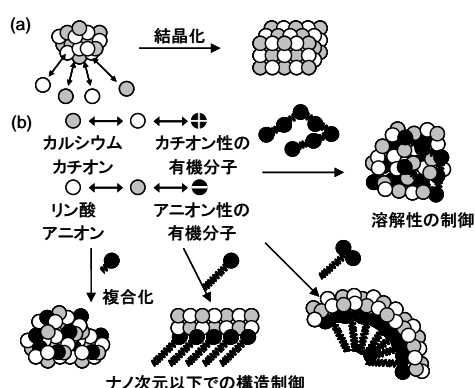


図 1. (a)リン酸カルシウムのみによる結晶化および(b)リン酸カルシウムと有機分子の複合化

本研究では、リン酸カルシウムと様々な有機分子の分子レベルでの複合化を検討し、リン酸カルシウムの結晶化抑制などに関して得られた種々の知見を紹介する。

2. リン酸カルシウムと有機分子の複合化

水溶液中でのリン酸カルシウムの合成は、pH、反応温度および Ca/P 混合比を変化させて制御するのが最も一般的であるが、これらの合成条件を変化させても、リン酸カルシウムが単独で結晶化してしまい無機有機複合体を得ることは困難であった。

リン酸カルシウムの結晶化を抑制し、無機有機複合体を合成するためには、エタノールと水の混合溶媒を用いる方法が有効であることを見出した。種々の有機化合物との複合化を検討した結果、1級アミノ基またはカルボキシル基を有する有機分子とリン酸カルシウムが分子レベルで効果的に複合化することを見出した。¹⁾

有機分子にアルキルアミン界面活性剤を用いた場合に有機無機複合体が得られる合成範囲を図 2 に示す。エタノール／水混合溶媒を用いた場合であっても、無機有機複合体の最適合成条件が存在しており、その合成領域以外では結晶性リン酸カルシウムが生成する。反応温度が高い場合はモネタイト、EtOH/H₂O 比が小さい場合はブルシャイト、Ca/P 混合比が大きい場合はアパタイトが生成する。以上の結果は、結晶性リン酸カルシウムの生成が抑制された条件下においてのみ複合体が得られることを示している。また、1級アミンおよびカルボキシル基以外の官能基を有する有機分子との複合化を検討しても、リン酸カルシウムの結晶化が優先的に起こり複合化には至らなかった。例えば、2級以上のアミノ基を有する有機分子との複合化は容易に起こらず、リン酸カルシウムが単独で結晶化した。従って、リン酸カルシウムの無機有機複合化は、有機官能基とリン酸カルシウムとの強い相互作用が必要であると考えられる。

3. 複合体の組成制御

複合体中の Ca/P 比は、有機分子の官能基の種類や出発組成比によって制御できる。²⁾ 1級アミン系有機分子との複合化により得られる生成物では、出発組成比を変化させることで、複合体中の Ca/P モル比を 0.7~1.0 の範囲で変化させることができる。カルボン酸系の有機分子を用いた場合にも、同様に複合体中の Ca/P モル比は 1.0~2.0 の範囲で制御できる。

複合体中の1級アミノ基やカルボキシル基はイオン化しているため、電荷補償の観点から、アミノ基量の増大によるカルシウムカチオンの減少、カルボキシル基量の増大によるリン酸アニオンの減少が複合体中のCa/P比の変化の要因であると考えられる。

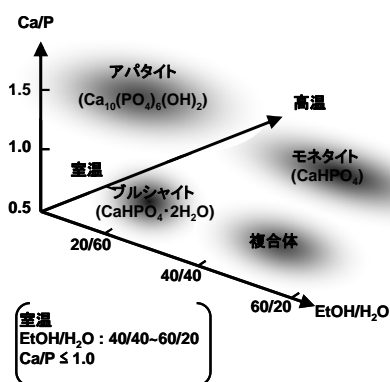


図2. リン酸カルシウム／アルキルアミン複合体合成範囲

4. メソ構造制御と界面活性剤除去

有機分子の自己集合能を用いることにより、複合体のメソ構造制御も可能である。²⁾ 長鎖アルキルアミン ($C_nH_{2n+1}NH_2$, $n = 6-18$) との複合体はラメラ構造 (図3(a))、1級アミノ基を2つ有する4-ドデシルジエチレントリアミンとの複合体は虫食い状の構造を有する生成物が得られる。それぞれの界面活性剤分子の集合形態に関連した無機有機複合体が生成している (図3(b))。²⁾ 自己集合能が弱いアルキル鎖長の短いアルキルアミン ($n \geq 4$) との複合化ではナノメートルレベルの構造規則性は見られなかった。更に、4-ドデシルジエチレントリアミンとの複合化により得られた虫食い状の構造を有する生成物からは焼成による界面活性剤除去が可能であり、メソポーラスリン酸カルシウムが得られることも確認した。³⁾

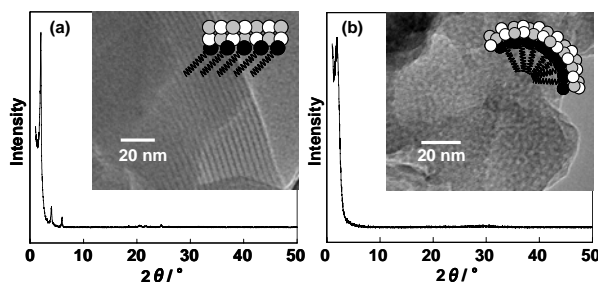


図3. ラメラ構造のヘキサデシルアミン／リン酸カルシウム複合体、(b)虫食い構造状のリン酸カルシウム／4-ドデシルジエチレントリアミン複合体の XRD パターンおよび TEM 像

5. 複合化による溶解性制御

有機分子／リン酸カルシウム複合体の溶解性が有機分子に依存することを明らかにした。⁴⁾ グルタミン酸、アスパラギン酸およびリシンとの複合体はすべて非晶質構造となり (図4(a))、疑似体液中に浸漬後は、Ca/P 比に依らず、1日後にすべてアパタイト等の結晶性リン酸カルシウムに変化した (図4(b))。分子量が5800程度のポリアクリル酸との複合体も同様に非晶質構造であったが、疑似体液中では2週間後も結晶化が起らず、有機分子の溶解性が複合体の溶解性に依存していた。

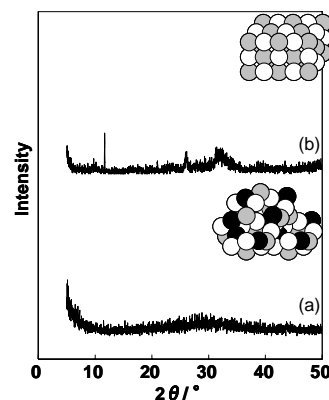


図4. 非晶質リン酸カルシウム／グルタミン酸複合体の疑似体液浸漬(a)前と(b)後の XRD パターン

6. おわりに

各種有機化合物とリン酸カルシウムとの複合化並びに複合体の性質などを調査した結果、以下の知見が得られた。カルボキシル基や1級アミノ基を有する界面活性剤やアミノ酸を用いた場合に、結晶性リン酸カルシウムの生成が抑制された条件下において、複合体が得られる。有機化合物の分子構造に対応する複合体中の組成、メソ構造および溶解性の変化は、用いる界面活性剤の種類が大きく影響する。メソ構造を制御した複合体からの有機除去が可能であり、リン酸カルシウムメソ多孔化への可能性を提案した。

以上の結果は、リン酸カルシウムの各種応用展開への可能性を拓けるものであると同時に、今後のメソ多孔体の研究開発に於いて種々の無機化合物の無機有機複合化を実現するための有用な知見として活用されることを期待したい。

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

2) N. Ikawa et al., *Langmuir*, **2008**, 24, 13113.

3) N. Ikawa et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, in press.

4) N. Ikawa et al., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4906.

*佐野庸治 Fax: 082-424-7606、

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

いかわのぶあき・きむらたつお・おうみやすのり・えんどうあきら・さのつねじ

BTMAOH存在下でのゼオライト転換法による高シリカゼオライトの合成

(広大院工) 板倉正也・近江靖則・定金正洋・佐野庸治*

1. 緒言

ゼオライトは一般にシリカゲルなどのアモルファス原料を用いて合成されているが、ゼオライトを出発原料に用いることで、得られるゼオライトの純度や結晶化速度が向上する。このゼオライト転換過程では、構造規定剤(SDA)存在下において、出発ゼオライトの分解により生成した局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種(ナノパーツ)が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、界面活性剤を用いることで、ゼオライト転換過程に生成したナノパーツをメソポーラス物質中へ取り込むことに成功した¹⁾。また、SDA にテトラエチルアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム水酸化物及びコリン水酸化物を用いることで FAU 型ゼオライトから*BEA、RUT 及び LEV 型ゼオライトが得られることを既に報告した²⁻⁴⁾。このことは FAU 型ゼオライトの分解過程に生成するナノパーツの構造が SDA の種類や合成条件などによって変化することを示唆している。

そこで本研究では、ゼオライト転換法における出発ゼオライトの分解挙動を検討するため、SDA にベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物(BTMAOH)を用い、合成温度や添加物などの合成条件を詳細に検討した結果、MTN、CHA 及び OFF 型ゼオライトが得られたので報告する。

2. 実験

Si 及び Al 源に FAU 型ゼオライト、SDA に BTMAOH を用い、所定のモル組成(BTMAOH/SiO₂ = 0.2–0.6、H₂O/SiO₂ = 3–15、Na⁺/SiO₂ = 0.05–0.2)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、所定の時間・温度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 γ -Al₂O₃、Al(OH)₃ を用いて合成を行った。得られた生成物は蒸留水で中性になるまで洗浄し、70 °C で一晩乾燥した後、XRD、XRF、SEM、TG-DTA、¹³C CP/MAS、²⁹Si、²⁷Al MAS NMR 及び N₂ 吸着によりキャラクタリゼーションを行った。

Table 1 Synthesis conditions and products obtained.

| Run No. | Synthesis conditions | | | Product (Si/Al ratio) |
|---------|---|----------|-----------|-----------------------|
| | Si & Al* sources | Additive | Temp. /°C | |
| 1 | FAU | NaCl | 170 | MTN(21.6) |
| 2 | FAU | NaCl | 125 | CHA(16.9) |
| 3 | FAU | NaOH | 125 | OFF(7.6) |
| 4 | SiO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ | NaCl | 170 | MTN, MTW |
| 5 | SiO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ | NaCl | 125 | Am. |
| 6 | SiO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ | NaOH | 125 | Am. |

* Si/Al = 22

3. 結果と考察

各サンプルの合成条件及び得られた生成物を Table 1 に示す。NaCl を添加し、170 °C で合成を行った場合には結晶性の高い MTN 型ゼオライトが、より低温である 125 °C で合成を行った場合には CHA 型ゼオライトが得られた。また、NaCl の代わりに NaOH を添加し、125 °C で合成を行った場合には OFF 型ゼオライトが単一相で得られた。これらの結果は、低温、低アルカリ性の合成条件では、FAU 構造に類似した構造ユニットを有するゼオライトが得られることを示唆している。Fig. 1 に出発ゼオライトの FAU、得られた MTN、CHA 及び OFF 型ゼオライトの SEM 像を示す。なお、通常のアモルファス原料を用いた場合には、MTN 型ゼオライトは単一相で得られず、CHA 及び OFF 型ゼオライトの合成条件ではアモルファス相のみが観察された。これらの結果から本ゼオライト転換法の有用性が明らかとなった。

次に、得られたゼオライト中の SDA の存在状態を調べるため、¹³C CP/MAS NMR 測定を行った。MTN 型ゼオライトの NMR スペクトルには BTMA⁺カチオンに基づくピークは観察されず、TMA⁺カチオンに基づくピークが観察された。一方、CHA 及び OFF 型ゼオライトの NMR スペクトルからは BTMA⁺カチオンに基づくピークのみが観察されたことから、SDA は分解せずにそのままの状態で存在していた。このことは SDA の熱安定性が得られるゼオライトの結晶化に大きく影響を及ぼすことを示している。

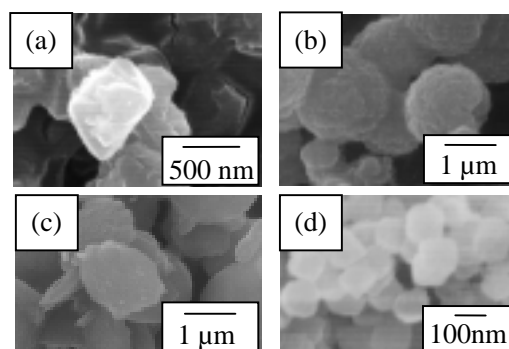


Fig. 1 SEM images of (a) FAU, (b) MTN, (c) CHA, and (d) OFF type zeolites.

- 1) H. Jon et al. *Chem. Mater.*, **20**, 4135 (2008).
- 2) H. Jon et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **96**, 72 (2006).
- 3) H. Jon et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113**, 56 (2008).
- 4) T. Inoue et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **122**, 149 (2009).

*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

いたくらまさや・おうみやすのり・さだかねまさひろ・さのつねじ

種結晶存在下でのFAU-*BEAゼオライト転換

(広大院工)○本田昂太郎・矢舗綾子・板倉正也・

近江靖則・定金正洋・佐野庸治*

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秩序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、種々のSDAを用いることによりFAUゼオライトからの*BEAゼオライトをはじめとする様々なゼオライトの合成に成功した。テトラエチルアンモニウム水酸化物(TEAOH)を用いたFAU→*BEAゼオライト転換では、出発原料にアモルファス原料を用いる通常のゼオライト合成と比較し、結晶化時間の短縮、SDA量の低減が可能となった。^{1, 2)}ところで、ゼオライト合成では結晶化時間の短縮および得られるゼオライト結晶の純度向上の観点からしばしば種結晶が添加される。

そこで本研究では、TEAOH存在下でのFAU-*BEAゼオライト転換に及ぼす種結晶添加の影響について検討した。また、種結晶存在下、TEAOH以外のSDAを用いてFAU-*BEAゼオライト転換の可能性についても検討した。

2. 実験

SiおよびAl源にFAUゼオライト(Si/Al=22)、各種SDA(テトラエチルアンモニウム水酸化物(TEAOH)、コリン水酸化物(Choline)、テトラメチルアンモニウム水酸化物(TMAOH)、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物(BTMAOH))を用い、所定のモル組成(SDA/SiO₂=0.4、H₂O/SiO₂=10)を有する出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルに種結晶(*BEAゼオライト、Si/Al=78)を添加し、攪拌後、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、125 °Cで所定の時間水熱処理を行った。なお比較のため、種結晶無添加およびSi、Al源に湿式法シリカ、Al(OH)₃を用いても合成を行った。得られた生成物のキャラクタリゼーションは、XRD、SEM、²⁹Si、²⁷Al MAS NMRより行った。

3. 結果と考察

まず、TEAOHをSDAに用いたFAU-*BEAゼオライト転換における結晶化速度に及ぼす種結晶の影響に

Table 1 Synthesis conditions and products obtained

| Run No. | Synthesis conditions | | | Products |
|---------|--|-------------|---------|----------|
| | Si & Al sources | Si/Al ratio | SDA | |
| 1 | FAU | 22 | Choline | *BEA, Un |
| 2 | FAU | 22 | TMA | FAU, Am |
| 3 | FAU | 22 | BTMA | *BEA |
| 4 | SiO ₂ / Al(OH) ₃ | 22 | BTMA | *BEA, Am |

SDA/SiO₂ = 0.4, Time = 7 days, H₂O/SiO₂ = 10, Temp. = 125 °C, Seed = 33 wt%, Am = Amorphous, Un = Unknown

ついて検討した。種結晶添加により結晶化速度が著しく増大したことから、ゼオライト転換法においても種結晶添加による結晶化の促進が確認された。

次に、種結晶存在下、TEAOH以外のSDA(コリン水酸化物、TMAOHおよびBTMAOH)を用いてFAU-*BEAゼオライト転換を試みた。Table 1 にその結果を示す。BTMAOHを用いた場合でのみ*BEAゼオライトが単一相で得られた。Fig. 1 に種結晶存在下、BTMAOHを用いたFAU-*BEAゼオライト転換過程のXRDパターンを示す。水熱処理時間の増大とともにFAUゼオライトに基づくピーク強度の減少および*BEAゼオライトに基づくピーク強度の増大が観察された。このことから、TEAOH以外の構造規定剤(BTMAOH)でも*BEAゼオライトの合成が可能であることがわかった。また、種結晶無添加ではBTMAOHをSDAに用いてもFAU-*BEAゼオライト転換は進行せずCHAゼオライトが生成したこと³⁾、およびFAUゼオライトの代わりにアモルファス原料を用いた場合には結晶化が全く進行しなかったことから、種結晶の分解により生成した*BEAゼオライトの核にFAUゼオライトからの構造ユニット(アルミノシリケート種)が効率よく取り込まれていくことが示唆された。

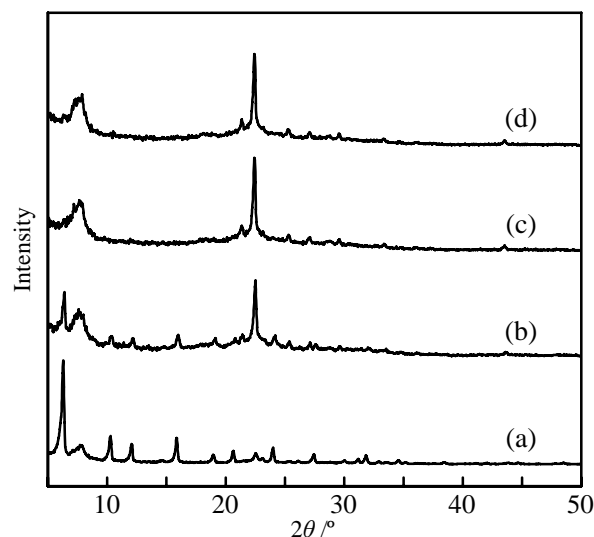


Fig. 1 XRD patterns of the products obtained during hydrothermal treatment for (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 1 d and (d) 7 d using BTMAOH as SDA.

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

2) H. Sasaki et al., *J. Porous Mater.*, **16**, 465 (2009)

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

*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

ほんだこうたろう・やしきあやこ・いたくらまさや・

おうみやすのり・さだかねまさひろ・さのつねじ

ゼオライト転換法における出発ゼオライト結晶構造の影響

(広大院工)○柴田翔平・大田快・板倉正也・
近江靖則・定金正洋・佐野庸治*

1. 緒言

最近、ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成、即ちゼオライト転換法が注目されている。我々も本ゼオライト転換法に注目し研究を進めており、FAUゼオライトから*BEA、RUT、CHA、LEVおよびOFFゼオライトが得られることを既に報告した¹⁻⁴⁾。これらの系では、通常のアモルファス原料の場合に比べて結晶化速度の増大が観察された。これは、出発原料に用いたゼオライトの分解により生成したゼオライト由来の局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種（ナノパーツ）がSDA存在下でゼオライトへ再構築されるためであると考えられる。そこで本研究ではFAUゼオライトの代わりに*BEAゼオライトを出発原料に用いることで、ゼオライト転換法における出発ゼオライト結晶構造の影響を検討した。

2. 実験

Si及びAl源に*BEAゼオライトを用い、FAUゼオライトからのCHA、LEV、OFF及びRUTゼオライト合成と同様の条件で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¹⁻⁴⁾。得られた生成物は蒸留水で充分洗浄し、70 °Cで一晩乾燥した後、XRD、XRF、SEM、TG-DTA及び¹³C, ²⁷Al, ²⁹Si MAS NMRによりキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果と考察

*BEAゼオライトを出発原料にした場合、これまでのFAUゼオライト転換条件では*BEAゼオライトの転換は進行しなかった。このことは*BEAゼオライトはFAUゼオライトに比べその結晶構造が比較的安定であることを示している。そこで、より厳しい水熱処理条件下で*BEAゼオライトの転換を試みた。その結果、テトラメチルアンモニウム水酸化物（TMAOH）をSDAに用いた場合、FAUゼオライトの場合と同様に*BEAゼオライトからもRUTゼオライトへの転換が進行した。RUTゼオライト生成に及ぼす出発原料FAUゼオライトと*BEAゼオライトのSi/Al比の影響をTable 1に示す。FAUゼオライトの場合その値は15-50、*BEAゼオライトでは75-105と高結晶性RUTゼオライト合成に及ぼすSi/Al比の最適範囲は異なっていた。

そこで次に、Si/Al = 75 のFAUと*BEAゼオライトを用いてRUTゼオライトの結晶化速度の比較を行った。Fig. 1にその結晶化曲線を示す。*BEAゼオライトのRUTゼオライトへの転換は7日間で終了し、FAUゼオライトに比べ結晶化速度が速いことがわかる。ま

たFAUゼオライトの場合には誘導期が明確に観察された。これらの結果は、Si/Al = 75 ではFAUゼオライトに比べ*BEAゼオライトの分解により生成するアルミノシリケート種はゼオライト由来の局所的秩序構造を有しており、RUTゼオライトへの核形成および結晶成長がFAUゼオライトを用いた場合に比べ速やかに進行したことを示唆している。すなわち、出発ゼオライトの結晶構造はゼオライト転換過程に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

Table 1 Hydrothermal conversion of *BEA and FAU zeolites into RUT zeolite using TMAOH as SDA

| Si/Al ratio of starting zeolite | Product | |
|---------------------------------|-----------|----------|
| | from *BEA | from FAU |
| 15 | *BEA | RUT |
| 21 | *BEA | RUT |
| 50 | RUT/*BEA | RUT |
| 75 | RUT | RUT/AM |
| 105 | RUT | AM |

SDA/SiO₂ = 0.2, H₂O/SiO₂ = 5.0, Temp. = 170 °C, Time = 7 days

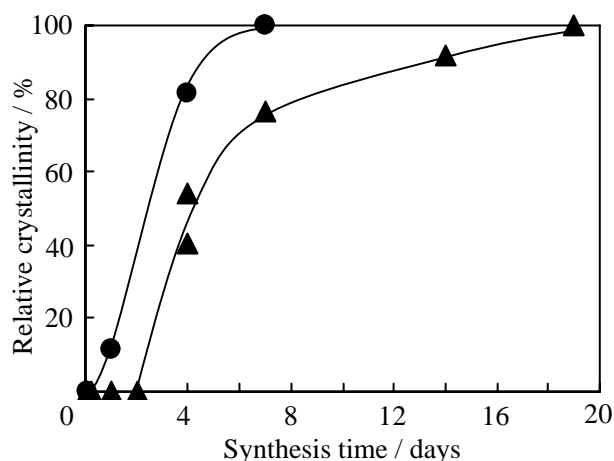


Fig.1 Crystallization curves of RUT zeolites from (●) *BEA and (▲) FAU zeolites.

- 1) H. Jon et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **96**, 72 (2006).
- 2) H. Jon et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113**, 56 (2008).
- 3) M. Itakura et al., *Chem Lett.*, **37**, 908 (2008).
- 4) T. Inoue et al, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **122**, 149 (2008).

*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

しばたしょうへい・おおたかい・いたくらまさや・
おうみやすのり・さだかねまさひろ・さのつねじ

ゼオライト合成における硝酸塩の添加効果

(成蹊大理工) ○清水辰吾・浦崎浩平・里川重夫*

【緒言】

ゼオライト合成において陽イオンは生成するゼオライトの構造決定に重要な役割を果たすことから、無機・有機イオン共に非常に幅広く研究されている。一方、陰イオンは原料のSi源及びAl源を溶解するため水酸化物イオンが一般的に用いられ、原料混合物を高いアルカリ性にするのが一般的である。また、原料の溶解に有効なフッ化物イオンが用いられることもあるが、その他の塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンなどの影響についての報告は少ない。原料混合物のpHを変えずに陰イオン効果の検証を行う研究例には、無機塩を添加すると結晶化が促進されるという報告¹⁾や、塩には構造規定効果があるという報告がある。²⁾しかし、前者は複数の陽イオンを併用した結果であり、後者はカルシウム系ゼオライトの合成報告があるのみである。

本研究では、ナトリウムイオンのみでシンプルに合成可能であるモルデナイトの原料調合時に、硝酸ナトリウムを添加するという手法を用いて合成を行ったところ、結晶化促進に顕著な効果が見られたので報告する。

【実験】

原料混合物は Table1 の組成になるように以下の手順で調製した。蒸留水に水酸化ナトリウムとアルミン酸ナトリウムを加え、溶解するまで攪拌した。そこにコロイダルシリカを加え1時間攪拌した後、硝酸ナトリウムを加え原料が均一になるまで攪拌した。原料混合物の水熱処理はオートクレーブを用いて150℃で16～72時間、20rpmで攪拌しながら行った。反応後に得られたスラリーは濾過分離し、蒸留水を用いて80℃で6時間洗浄後、110℃で一晩乾燥させた。

Table 1 Composition of starting materials (mole ratio)

| Si/Al | NaOH/Al | NaNO ₃ /Al | H ₂ O/(Si+Al) |
|-------|---------|-----------------------|--------------------------|
| 6 | 2 | 0～14 | 20 |

【結果及び考察】

Fig.1 に生成物のXRDパターンを示す。硝酸ナトリウムを添加して合成した試料は、僅かにアナリシムを含むが無添加条件と同様にモルデナイトが生成した。硝酸ナトリウム無添加条件では48時間までモルデナイトの生成が認められないのに対し、硝酸ナトリウムを添加した条件(NaNO₃/Al=14)では24時間からモルデナイトの生成が

認められた。生成したモルデナイトのXRDピーク強度の経時変化をFig.2に示す。硝酸ナトリウムを添加することでモルデナイトの結晶化までの時間が短縮され、添加量を増やすことでさらに時間は短縮された。よって、硝酸ナトリウム添加にはモルデナイトの生成を促進する効果があると考えられる。

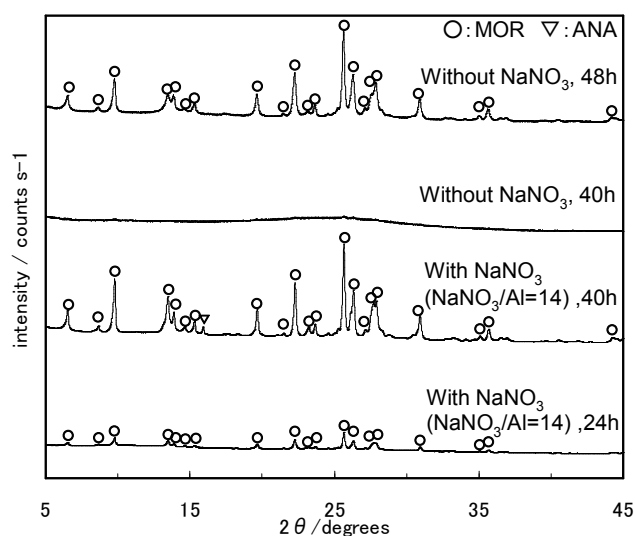
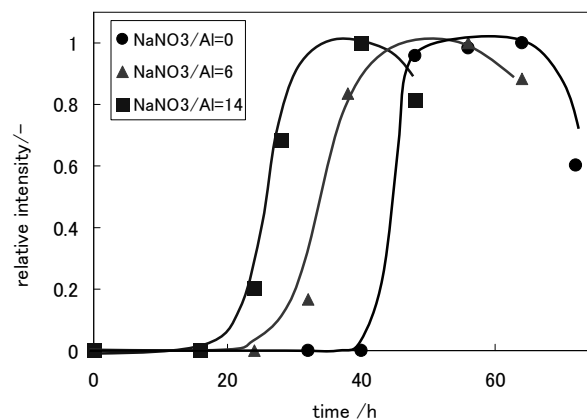
Fig.1. XRD patterns of samples synthesized without or with NaNO₃

Fig.2. Crystallization curves of synthesized MOR-zeolites from XRD peak intensities

【参考文献】

- (1) R. Kumar et al, Nature, vol.381, pp298-300, (1996)
- (2) K. Katsuki M. Hasegawa, J Porous Mater, 14, 401-407, (2007)

* 里川重夫 : 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

メカノケミカル法を用いた TS-1 ナノ構造を有するメソポーラス物質の合成

(北九州市大^A・産総研^B) 五十嵐直子^A・池田卓史^B・山本勝俊^{A,*}

1. 緒言

メカノケミカル反応は、遊星ボールミルなどにより与えられる大きな機械的エネルギーを用いて進行する、固相化学反応である。発表者らはこのメカノケミカル反応を利用した、チタノシリケート型ゼオライトの新しい合成手法を開発し、安価な原料から簡単に、再現性良く様々なチタノシリケートが得られることをこれまでに報告¹⁻³⁾してきた。

本研究では、このメカノケミカル反応を、非常に簡単かつ容易に調製できる、TS-1 ナノ構造を有するメソポーラスチタノシリケート合成方法に適用したので、それについて報告する。

2. 実験

焼成したチタノシリケート型ゼオライト TS-1 (Si/Ti=50) をメノウボールと共にメノウ容器に入れ、遊星ボールミルを用いて 400 rpm で 1h 粉碎し、前駆体 (以下、TS-Mech) を得た。この TS-Mech と臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTMB)、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH) を、 SiO_2 : 0.02 TiO_2 : 0.41 CTMB : 0.343 TMAOH : $57 \text{ H}_2\text{O}$ のモル比で混合し、 100°C で 4 日間、引き続き 150°C で 18 時間、静置下で水熱合成することにより目的生成物 (以下、TS-MechM) を得た。対照として、テトラケイ酸エチル、オルトチタン酸ブチルを原料として、同じ水熱合成条件下で Ti-MCM-41 を合成した。

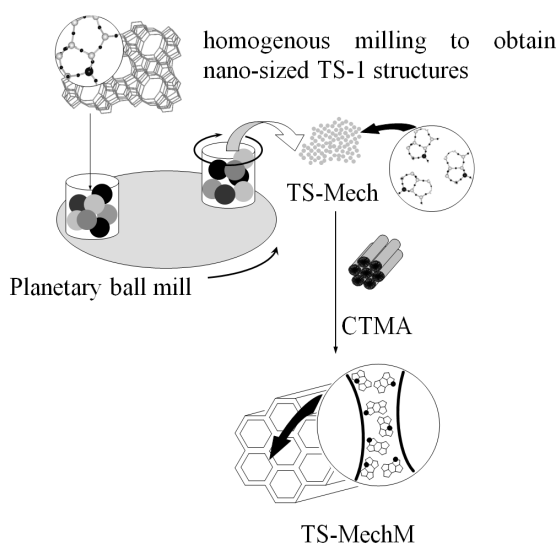


図 1 . メカノケミカル法による TS-MechM 合成スキーム .

3. 結果および考察

TS-MechM、及び Ti-MCM-41 の粉末 X 線パターンよりこれらの物質が 2d-ヘキサゴナル構造を持つことを、また UV-vis スペクトルより四配位 Ti が存在することをそれぞれ確認した。

TS-MechM を、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセンの液相酸化反応に対する触媒として用い、活性を TS-1 や Ti-MCM-41 と比較した結果を表 1 に示す。TS-MechM のエポキシサイド収率 (23.6%) は TS-1 (3.5%) のそれよりかなり高く、メソ細孔が触媒反応場として有利であることがわかる。ほぼ同じ細孔径を持つ Ti-MCM-41 の触媒活性も TS-MechM と同程度であったが、この触媒を再使用したとき (表 1 の Ti-MCM-41: 2nd run)、その活性は大きく減少した。使用後の触媒の UV-Vis スペクトルから、触媒活性の減少は Ti 活性種が反応中に骨格から溶出したためだと考えられる。一方 TS-MechM では、触媒活性の大きな減少は 3 回目の再使用まで見られなかった。TS-MechM の細孔壁には TS-1 のナノ結晶構造ユニットが残存し、そのため完全なアモルファス壁である Ti-MCM-41 に比べて Ti の溶出が起きにくく、触媒活性が長く維持されるのだと考えられる。

表 1 . シクロヘキセンの液相酸化反応結果

| Catalysts (Si/Ti) | TON (mol/mol-Ti) | Yield (%) | |
|--------------------------------|---------------------|-----------|------|
| | | Epoxide | Diol |
| TS-1(63) | 3.3 | 3.5 | 0.8 |
| TS-Mech(42) | 1.0 | 1.3 | 0.4 |
| TS-MechM(49) | 23 | 23.6 | 4.1 |
| TS-MechM: 3 rd run | - | 21.0 | 2.5 |
| Ti-MCM-41(66) | 27 | 16.7 | 4.7 |
| Ti-MCM-41: 2 nd run | - | 7.9 | 1.2 |

Catalyst 50 mg, cyclohexene 5 mmol, hydrogen peroxide 1mmol, acetonitrile 10 ml, 333 K, 2h.

参考文献

- 1) K. Yamamoto, S. E. Borjas Garcia, and A. Muramatsu, Chem. Lett., 35(6) (2006) 570.
- 2) K. Yamamoto, S. E. Borjas Garcia, and A. Muramatsu, Micropor. Mesopor. Mater., 101 (2007) 90.
- 3) S. E. Borjas Garcia, K. Yamamoto, F. Saito, and A. Muramatsu, J. Jpn. Petrol. Inst., 50 (2007) 53.

*山本勝俊, E-mail: katz@env.kitakyu-u.ac.jp

結晶性層状ケイ酸塩H-LDSを用いたハイシリカゼオライトの合成

(岐阜大工) 横内 乾人・村瀬 智之・瀬瀬 守・小村 賢一*

1. 緒言

近年層状ケイ酸塩の層間に有機分子をインターカレートすることによるゼオライトの合成，構造相転移による新規ゼオライト合成が注目されている．これらは合成時間の短縮や安価で簡易なゼオライト合成の手法としても有用である．既往からカネマイト等一部の層状ケイ酸塩が主に利用されていたが，用いられている層状ケイ酸塩の数は乏しく新規層状ケイ酸塩の開発が期待されている．我々はカネマイトと同様の骨格構造を有し，層間にカリウムカチオンを含有する新規層状ケイ酸塩 K-LDS (potassium type Lower Dimensional Silicate) の合成に成功している．本研究では，この K-LDS およびプロトン化した H-LDS をシリカ源とした高シリカゼオライトの合成を検討した．

2. 実験

K-LDS の調製及びプロトン化：シリカゲル 60 (10 g)，炭酸カリウム (22.4 g)，水 (75 g) を 1 時間攪拌しオートクレーブに入れ，175 °C，1 day で合成した．プロトン化は K-LDS を希塩酸 (0.75 N) 中で室温一時間攪拌して行った．

ゼオライトの合成

・水熱合成法：シリカ源，有機 SDA，H₂O をモル比 1 : 0.5 : 50 となるように調製し 175 °C のオーブンにいれ静置条件で合成を行った．今回テンプレートに TPAOH を用いた．

・SAC 法：シリカ源，有機 SDA，H₂O をモル比 1 : 0.15 : 5 となるように調製し 170 °C のオーブンにいれ静置条件で合成を行った．今回テンプレートに TMAOH，TEAOH，TPAOH を用いた．

3. 結果と考察

K-LDS をシリカ源として用いた場合，水熱合成法および SAC 法において，いずれも原料である K-LDS に由来する回折ピークが XRD により確認された．

次に H-LDS をシリカ源に用い合成を行った．テンプレートに TPAOH を用いた場合，水熱合成法及び SAC 法で Silicalite-1 の生成を XRD により確認した．Fig. 1 に SAC 法による Silicalite-1 の XRD パターンを示す．1 時間後から Silicalite-1 の生成が確認できた．

SEM 画像から四角柱状のモルフォロジーであると確認した．(Fig. 2) 次にテンプレートに TMAOH を用い合成した結果合成日数 2 日で CDO 型ゼオライトの前駆体である PLS-4 を与えることが分かった．

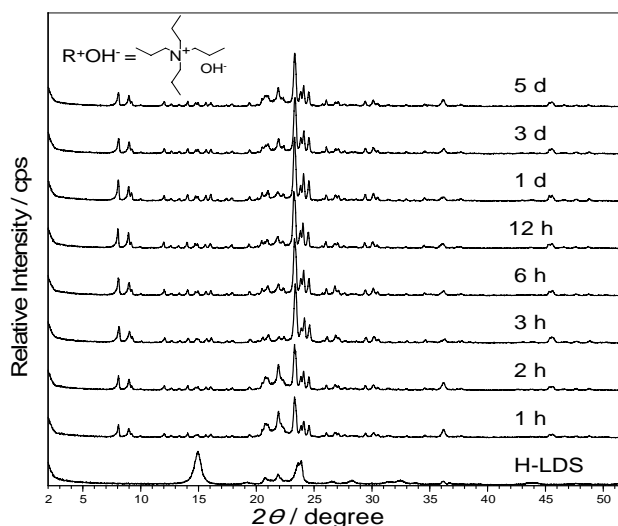
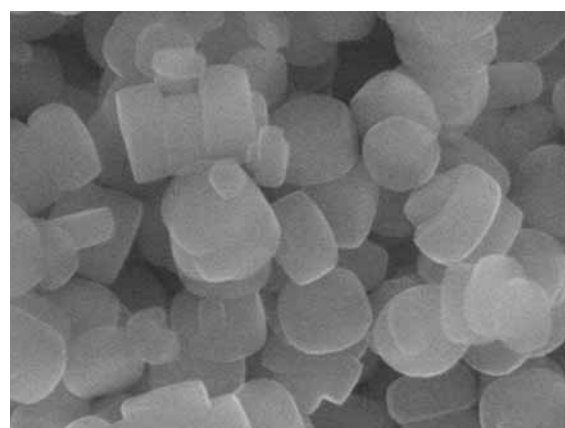


Fig. 1 テンプレートにTPAOH，シリカ源にH-LDSを用いSAC法で合成したSilicalite-1の各合成時間のXRDパターン



500 nm

Fig. 2 SAC法，合成時間2時間のSilicalite-1のSEM写真

参考文献

- (1) T. Ikeda, S. Kayamori and F. Mizukami, *J. of Mater. chem.*, 19, 5518 (2009).

* 小村 賢一 Fax: 058-293-2794

E-mail: kkomura@gifu-u.ac.jp

○よこうち けんと・むらせ ともゆき・こうけつ まもる・こむら けんいち

Sn 含有有機化合物をピラー剤に用いた層間拡張型 ゼオライトの合成

(東工大資源研)○薬師寺光・今井裕之・横井俊之・野村淳子・辰巳敬*

1. 緒言

MCM-22をはじめとする MWW 型ゼオライトはヘキサメチレンイミン(HMI)やピペリジン(PI)を構造規定剤に用いて合成される。これまでに、MWW 型層状前駆体(MWW(P))の層間への有機シラン導入による層間拡張 MWW 型ゼオライト(IEZ-MWW)の合成が報告されている¹⁾。

本研究では、MWW(P)の層間拡張のピラー剤として Baeyer-Villiger 酸化反応に活性を示すスズ化合物を用いて、IEZ-MWW の合成を検討した。

2. 実験

HMI を構造規定剤に、 H_3BO_3 をホウ素源に用い、 $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{HMI} : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 0.67 : 1.4 : 19$ のゲルを調製し、 170°C 、7 日間水熱合成することで B-MWW(P)を調製した。B-MWW(P)を 1M 硝酸水溶液中で 80°C 、24 時間処理することで、HMI の部分除去を行った。スズ化合物の層間導入は、得られた試料とスズ化合物(SnCl_4 , SnCl_3Me , SnCl_2Me_2)とを 1M 硝酸水溶液に加え、 170°C 、24 時間処理することで行った。得られた生成物は 550°C 、10 時間で焼成を行った。

触媒活性評価は Baeyer-Villiger 酸化反応で行った。反応は 75°C 、3 時間で行い、生成物の分析は FID-GC で行った。

3. 結果

図 1 に各種スズ化合物を層間導入した試料の XRD パターンを示す。スズ化合物導入後の全ての試料で層の周期構造に由来する(002)面のピークが観測された。このことから、スズ化合物が層間導入され、層間拡張のためのピラーとなったと考えられる。ICP より Sn は仕込み量 36 に対して 40 と同程度導入されていることが確認された。また、ホウ素量は $\text{Si/B} > 1000$ であった。

図 2 に上記サンプルの UV-vis スペクトルを示す。 SnCl_2Me_2 を用いた場合、焼成前のサンプルでは 240 nm にスズの四配位に起因するピークが観測されたが、焼成後には 280 nm にスズの六配位に帰属されるピークにピークシフトした。 SnCl_3Me , SnCl_4 では、250 nm にスズの四配位に起因するピークが観測され、焼成後もピークシフトは見られなかった。

重水素化アセトニトリルのサンプルへの吸着を IR により観測した。 3730 cm^{-1} 付近に Sn-O に由来

するピークが観測された。全てのサンプルにおいて 2313 cm^{-1} 付近にアセトニトリルのルイス酸点への吸着に起因するピークが観測された。B-MWW, 及び酸処理した B-MWW ではこのピークが観測されなかったことから、Sn の導入によりルイス酸点が発現したと言える。

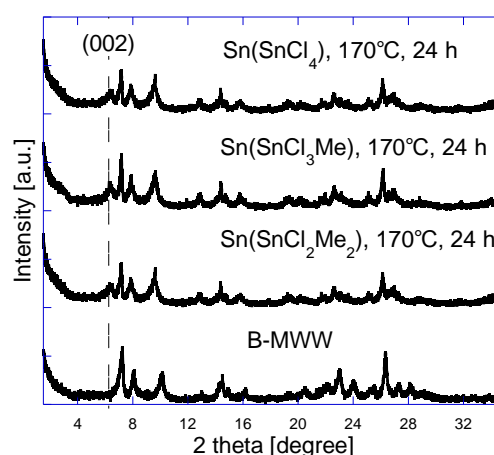


図 1 スズ化合物導入後の試料の XRD パターン

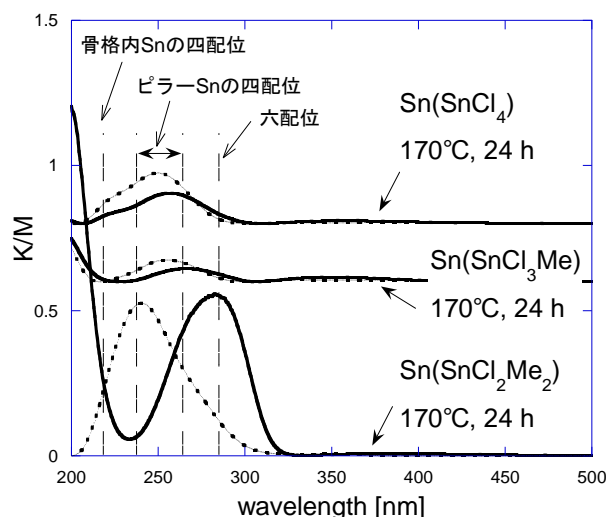


図 2 スズ化合物導入後の試料の UV-vis スペクトル (破線 : 焼成前, 実線 : 焼成後)

参考文献

(1) P. Wu et al., J. Am. Chem. Soc., 130(2008) 8187

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

やくしじひかる・いまいひろゆき・よこいとしゆき・
のむらじゅんこ・たつみたかし

金属 — 3,3',5,5'-ビフェニルテトラホスホネートの合成

(東農工大院工) ○山下大輔・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、これまでに層状物質やオープンフレームワーク物質の報告がなされている。¹⁾ホスホン酸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、多くの既知金属ホスホネートにおいて、前者では有機基が層間に突き出している層状構造をとり、後者で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、剛直なリンカー物質となる芳香族多価ホスホン酸を用いることで、従来のものとは異なる新規構造を形成しやすいものと期待される。我々は、1,3,5-ベンゼントリホスホン酸(BTP)と亜鉛によって構成される ZBP を報告した²⁾。ZBP は、亜鉛とホスホン酸からなる層の内部に有機部位を取り込んだ層状化合物であることがわかっている。また、アルカリ金属や長鎖アルキルアンモニウムカチオンを層間に取り込むインターカレーションが確認されている。今回は、芳香族多価ホスホン酸として、3,3',5,5'-ビフェニルテトラホスホン酸(BPTP, Fig. 1)を用い、有機部位を構造内部に取り込んだ、新規金属オルガノホスホネートの合成を検討した。

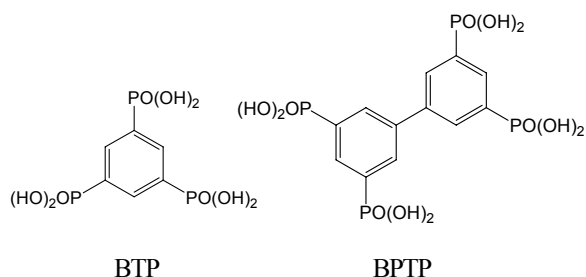


Fig. 1 Structure of BTP and BPTP

【2. 実験】

既報に従い 1,3,5-トリブロモベンゼンから、3,3',5,5'-テトラブロモビフェニルを合成した³⁾。さらに、NiBr₂ を触媒とする Arbuzov 反応により、ホスホン酸エステルを合成し、塩酸による加水分解を経て、3,3',5,5'-ビフェニルテトラホスホン酸(BPTP)を得た。

1 BPTP: n ZnO: 1 bpy: 300 H₂O (bpy = 4,4'-bipyridine, n = 2 - 4)の組成のゾルを攪拌し、140 °C、72 h の条件で水熱合成した(系 A)。1 BPTP: n ZnO: 1 TMAOH: 300 H₂O (n = 2 - 4)の組成のゾルを攪拌し、140 °C、72 h の条件で水熱合成した(系 B)。3 BPTP: n AlO(OH)₂: 300

H₂O (n = 4 - 8)の組成のゾルを攪拌し 160 °C、200 °C、72 h の条件で水熱合成した(系 C)。

【3. 結果と考察】

¹H、¹³C、³¹P NMR により、BPTP の同定を行った。系 A では、有機ホスホン酸と酸化亜鉛の比を変化させて合成した結果、最低角に d = 10.2 Å の面間隔を与える生成物が得られ、BPTP:ZnO = 1:2 のとき、最も結晶性が高い生成物が得られた(Fig. 2)。

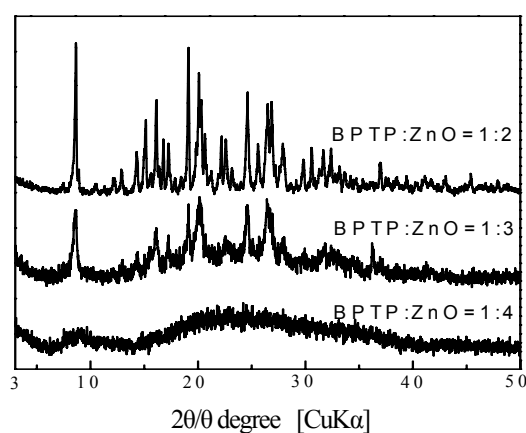


Fig. 2 XRD patterns

この系の TG-DTA を測定したところ、H₂O の脱離と考えられる重量減少のあと、480 °C 付近、580 °C 付近での二段階の減少が見られた。前者は bpy の燃焼に由来し、後者は BPTP のビフェニル部分の燃焼であると考えられる。また、800 °C 以降でリン酸化物に由来する重量減少が見られた。また、CHN 及び ICP による元素分析の結果では、C:H:N:P = 22:20:3:3.7 となった。この値から、bpy と BPTP は 1:1 であると予想され、TG-DTA における重量減少量と矛盾しないことが確認された。アルカリ金属のインターカレーションを試みたが、これまでのところ ZBP のような挙動は見られていない。他の系も含め、構造やインターカレーションの詳細については現在検討中である。

【4. 参考文献】

- 1) K. Maeda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **73**, 47 (2004).
- 2) 川和ら, 第 24 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, C16 (2008).
- 3) S. Su et al., *Org. Lett.*, **5**, 941 (2008).

*前田和之 Fax: 042-388-7040

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

やましただいすけ、まえだかずゆき

P⁵⁺ドーブシリケートゼオライトの合成と表面特性

(東大生研) S. Vishnupriya・渡部景一郎・○小倉 賢

1. 緒言

+4 価の価数をもつシリコンの酸化物に、より低原子価のアルミニウムや鉄などを同型置換したゼオライトでは、酸性質・イオン交換能が発現することはよく知られているところである。一方で、高原子価の元素を同型置換するとどうなるのだろうか。例えば+5 価のバナジウムをドーブしたバナドシリケートゼオライトでは、合成中に還元され V⁴⁺として骨格内へ導入される。そのため、高原子価元素導入の真価を発揮していない。

我々は、酸化還元能のほとんどない+5 価のリン P⁵⁺をシリケート中にドーブしたリン酸シリケートゼオライトを合成し、その表面特性を検討することを本研究の目的とした。本講演では、リン酸シリケートゼオライトの合成、表面特性、および P⁵⁺の配位状態について検討したので報告する。その際、我々がこれまでに見いだした SPC(Solid-Phase Conversion)法[1]を用い、メソポーラスリン酸シリケートからのリン酸シリケートゼオライト合成を検討した。

2. 実験

P⁵⁺をドーブしたリン酸ガラス[2,3]あるいはメソ多孔体[4]の合成には、既往の文献を参考に様々なリン源を用いた。メソポーラスリン酸シリケートを合成する場合には、TEOS, CTAB, PI23 を用いた。得られたメソポーラスリン酸シリケートからリン酸シリケートゼオライトへの SPCでは TPAOH を用いた。得られた生成物を XRD, XRF, IR, SEM, 窒素吸着などにより評価した。

3. 結果および考察

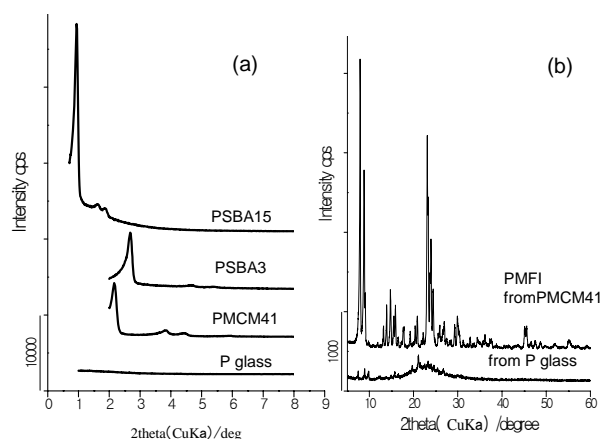
図 1 a にメソポーラスリン酸シリケートおよびリン酸ガラスの XRD パターンを示す。例えば、同じ CTAB を用いた合成でも、酸側で作成された PSBA-3 とアルカリ側で作成された PMCM-41 とでは、後者の方が構造の規則性が高いことがわかった。リン酸ガラスには長周期の規則構造はない。

XRFによる組成分析を行ったところ、仕込みの Si/P 比 10 に対し、PSBA-3 では 50 前後、PMCM-41 では 30 前後と、P⁵⁺回収率に違いがみられる。これらのサンプルを水で洗浄すると、PMCM-41 では 100 程度まで Si/P 比が大、すなわちリンが溶出した。PSBA-3 でも同様だったが程度は小さかった。これらのことから、合成時の溶液中でのシリケートイオンとリン酸イオンの結合様式が異なり、P⁵⁺の安定性へ大きく影響するものと考えられる。既往研究でも、Si-O-P 結合が形成されにくいことが指摘されている。本研究での PMCM-41 合成は pH が 10 程度アルカリ側で合成している。アルカリ度がさ

らに高い溶液中で合成しようとする P⁵⁺はリン酸イオンとして遊離してしまうためシリケートイオンと結合を作りにくく、リン酸シリケートゼオライトの直接合成を困難にしていると思われる。それに比して、合成可能な液性条件の幅広いメソポーラスシリカでは P⁵⁺の導入がコントロールしやすいものと考えられる。

得られたメソポーラスリン酸シリケートおよびリン酸ガラスを用いて TPAOH を用いて SPC を行ったところ、メソ多孔体を用いた場合の方が結晶化度の高い PMFI が得られた(図 1 b)。既報[1]の通り、メソ多孔性が速度論的に有利に作用したものと解釈している。固相-固相間相転移のため、この過程での P⁵⁺のロスは無かった。

リン酸シリケートの表面特性を、ピロジンあるいはピロールをプローブ分子として吸着させ IR で吸収を観察した。対照サンプルのリン酸含浸担持シリカライトでは明確な Brønsted 酸点が観察されたものの、リン酸シリケートではみられなかった。しかし、Na-ZSM-5 で観察される吸着ピロールの吸収波数のシフトはみられず、塩基性も発現していないようである。³¹P MASNMR の観察から、P⁵⁺種は表面でリン酸に近い形で存在しているものと考えられる。これらの情報を総合して、P⁵⁺のシリケート内での状態について議論する。

図 1 P⁵⁺ドーブシリケートのXRDパターン

引用文献

- [1] Watanabe, Ogura, *Microporous Mesoporous Mater.*, **114**, 229 (2008).
- [2] Nogami, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2553 (2001).
- [3] Aronne, et al., *Chem. Mater.*, **17**, 2081 (2005).
- [4] Vallet-Regi, et al., *Solid State Sciences*, **7**, 233 (2005).

*小倉 賢, Fax: 03-5452-6322, E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp
びしゅぬぶりや・わたなべけい・おぐらまさる

有機構造規定剤を用いない MTW 型ゼオライトの合成

(東大院工) ○伊與木健太・板橋慶治・下嶋敦・大久保達也*

1. 緒言

ゼオライト合成において有機構造規定剤 (Organic structure-directing agent, OSDA) は広く用いられ、その構造の工夫により多くの新規構造を持つゼオライトが合成されてきた。しかしながら、ゼオライトの工業的利用の観点からは OSDA は高コスト、焼成時に排出される有機物による大気汚染などの問題があり、OSDA を用いない合成法が望まれる。

OSDA-free 合成の例として A, X, ZSM-5 などの他に beta¹ や ZSM-34² などが報告されている。しかしながら、MTW 型ゼオライトは既往の研究においてはいずれもテトラエチルアンモニウムイオン (TEA⁺) などの OSDA が必須であると考えられてきた。本研究では焼成した MTW 型ゼオライトを種結晶として加えるとともにリチウムイオンを用いることにより、MTW 型ゼオライトの OSDA-free 合成を試みた。

2. 実験

2.1. 種結晶の合成

反応混合物組成が 40SiO₂: Al₂O₃: 8TEA₂O: 4Li₂O: 640H₂O となるように TEAOH 水溶液 (35wt%, Aldrich) に臭化リチウム一水和物 (Wako), 水酸化アルミニウム (Aldrich), ヒュームドシリカ (Cab-O-Sil M5) を加え均一になるまで攪拌した。160 °C で 4 日間水熱処理を行い、濾過により分離、洗浄、60 °C で乾燥した生成物を 550 °C で 10 時間焼成することにより有機構造規定剤を含まない MTW 型ゼオライトの種結晶を得た。

2.2. OSDA-free 合成

蒸留水に水酸化ナトリウム (Wako, 粒状) を溶解し、さらに臭化リチウム、水酸化アルミニウム、種結晶、ヒュームドシリカを加えよく攪拌し均一な反応混合物を調製した。140 °C で 7 日間水熱処理を行った後に生成物を濾過により分離、洗浄および 60 °C で乾燥し生成物を得た。生成物の評価は XRD, SEM, ICP-AES を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1. 種結晶

用いた種結晶の XRD パターンを図 1 (a) に示す。焼成後も MTW 型ゼオライトの構造を保っていることが分かる。今回用いた種結晶にはリチウムシリケート (Li₂Si₂O₅) と考えられる不純物が存在しているが、

ICP-AES の結果より、既往の報告³にはない低 Si/Al 比 MTW 型ゼオライトが得られたことが確認された。

3.2. OSDA-free MTW

生成物の XRD パターンを図 1 (b) に、SEM 像を図 2 に示す。XRD パターンは MTW 型ゼオライトに帰属され、また SEM 像からは棒状結晶が生成していることが分かる。反応初期には層状ケイ酸塩 (Magadiite) が不純物相として生成したが、合成時間の延長に伴い消失した。また、リチウムイオン無添加で合成すると MFI 型ゼオライトと MTW 型の混合物が得られた。リチウムイオン添加により MTW 型ゼオライトの生成が促進され、MFI 型ゼオライトの生成が抑制されていると推定される。

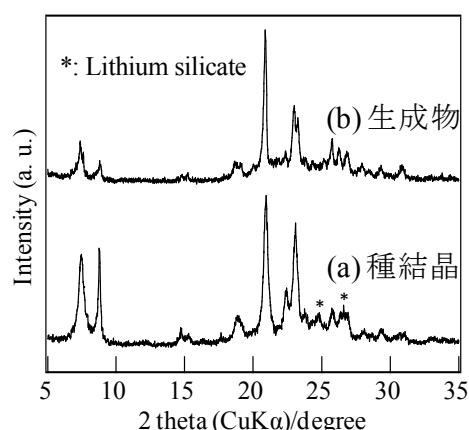


図 1 (a) 種結晶と(b) 生成物の XRD パターン

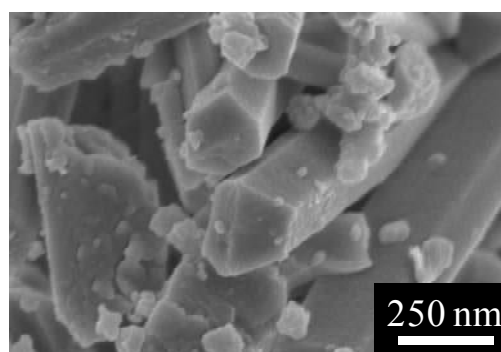


図 2 生成物の SEM 像

引用文献

(1) B. Xie *et al.*, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4534. (2) Z. Wu *et al.*, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 357. (3) A.S. Araujo *et al.*, *Adsorption*, **2005**, 11, 159.

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

いよきけんた・いたばしけいじ・しもじまあつし・おおくぼたつや

有機構造規定剤を用いないゼオライト beta 及び green beta の合成とその特性

(東大院工) ○上村佳大・Watcharop Chaikittisilp・板橋慶治・干川康人・下嶋敦・大久保達也*

1. 緒言

ゼオライト beta は Si/Al 比が 5~∞、細孔径が約 6~7Å の三次元マイクロ細孔を有するゼオライトであり、近年最も工業的価値の高いゼオライトの一つとして石油化学分野の触媒および自動車排ガス用の吸着剤等に利用されている。一般的に beta は TEOAH (tetraethyl ammonium hydroxide) をはじめとする有機構造規定剤 (organic structure-directing agent, OSDA) を用いた水熱合成法によって合成されるが、OSDA は高価なため、beta の大量生産においても高コストが不可避である。また OSDA の利用によって beta 合成時に焼成操作が加わり、プロセスの煩雑化と高環境負荷発生の主要因となっている。このため、OSDA を利用しない beta の合成方法の確立はグリーンケミストリーの視点から非常に有用であり、大きな課題となっている。これに対する解決手法として B. Xie らは OSDA-beta 焼成品の種結晶を反応混合物に添加し、水熱処理を行うことで OSDA-free beta の合成が可能であることを初めて報告した¹⁾。しかし反応混合物の組成範囲 (Si/Al 比、OH/Si 比等) は狭く、再現性も低いことから、その合成方法には未解明な部分が多い。本研究では、再現性を含め、幅広い反応混合物の組成範囲で OSDA-free beta の合成を試みた。

2. 実験

純水に乾式法シリカ、水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム及び種結晶を加えて反応混合物を調製した (種結晶は OSDA-beta 焼成品であり、添加量はシリカ成分の 1~10wt% とした)。反応混合物をオートクレーブ内で 140°C で水熱処理し、OSDA-free beta を合成した。同様に OSDA-free beta を上記の反応混合物に添加して水熱処理をすることにより "green beta" の合成を行った。得られた試料は XRD、FE-SEM、ICP-AES、窒素吸着、FT-IR、TG によって評価した。

3. 結果と考察

Fig.1 の XRD は不純物を含まない beta 結晶構造由来のパターンを示したことから、OSDA-free beta と green beta が合成されたことを確認した。OSDA-free beta と green beta は既往の研究¹⁾に比べて遥かに広い組成範囲で合成可能であり、すべての点において高い再現性を示した。また、種結晶添加量 1~10wt% の範囲で良好な OSDA-free beta と green beta を得ることができた。Fig.2(b)と(c)に示した FE-SEM 画像から、OSDA-free beta と green beta は約 300~500 nm の粒子径を有し、OSDA-beta 焼成品 (Fig.2(a))

のそれに比べて大きく、天然ゼオライト (Tschernichite) に類似したモルフォロジーを形成していることがわかった。

以上の結果から、種結晶添加法において、反応混合物組成や反応条件等を制御することで OSDA-free beta を再現性良く無限循環的に合成する方法を見出すことが出来た。

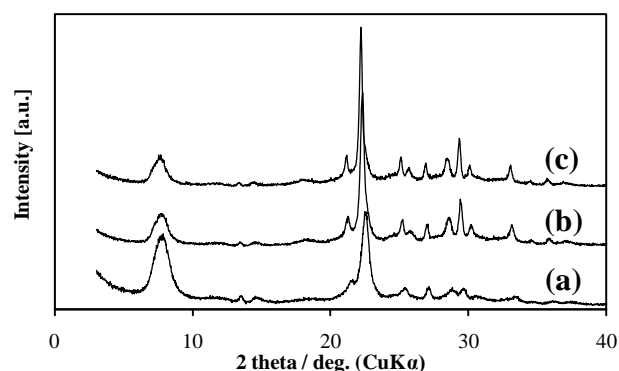


Figure 1 XRD patterns of (a) calcined OSDA-beta seed, (b) OSDA-free beta and (c) green beta.

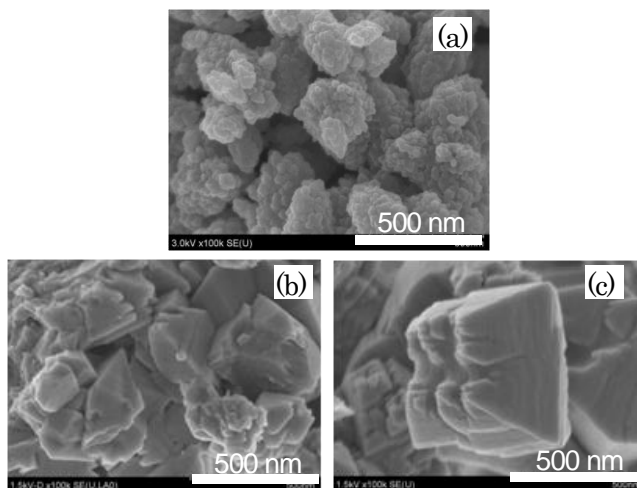


Figure 2 SEM microscopy of (a) calcined OSDA-beta seed, (b) OSDA-free beta and (c) green beta.

4. 参考文献

1) Bin Xie et al., *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 4533-4535.

*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

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

かみむらよしひろ・わっちやろつぷちやいきつていすいん・いたばしけいじ・ほしかわやすと・しもじまあつし・おおくぼたつや

シリル基を有する有機構造規定剤を用いたシリカライト-1 の合成

(東大院工) ○石井大貴・下嶋敦・大久保達也*

1. 緒言

ゼオライト合成の更なる発展のためには、骨格のより多様な構造制御が重要であると考えられる。構造を決定する因子の一つとして有機構造規定剤 (SDA : Structure-Directing Agent) が挙げられるが、分子構造の複雑なものが開発されている一方、その構成元素は一般的に C、H、N、O に限られている。そこで本研究ではこの現状に対し、Si 原子を有する SDA の利用について検討を行った。既往の研究として、SDA 中にトリアルコキシシリル (-Si(OEt)₃) 基を導入して SDA をゼオライト骨格に固定させることを目的とした Davis ら [1]の研究がある。本研究ではゼオライト合成の結晶化に及ぼすシリル基の影響・効果の解明、また、SDA とシリケート骨格の相互作用に起因する欠陥量、結晶構造、粒子形態の制御を目的とする。シリル基を有する 3 種類の 4 級アンモニウム (Figure 1、以下 MSi-TPA、DSi-TPA、TSi-TPA とする) を合成し、これらを SDA として用いてゼオライトを合成した。4 級アンモニウムとしては MFI 型ゼオライトなどの合成に用いられる TPA (tetrapropylammonium) を選択した。

2. 実験

各 SDA はアミノプロピル基を有するシロキサン系分子を原料として用い、これらを 1-ヨードプロパンによってアルキル化、さらに I を OH にイオン交換することで合成した [2]。以上の手順で得られた透明ゲル状物質を SDA として用いて、120 °C、または 150 °C、18 日間という条件下で水熱合成法によりゼオライトの合成を試みた。組成比は 1 TEOS : 20 H₂O : 0.4 SDA⁺とした。分析は ¹H NMR、¹³C NMR、XRD、SEM、²⁹Si MAS NMR、¹³C CP/MAS NMR により行った。

3. 結果と考察

¹H NMR、¹³C NMR により Figure 1 に示す 3 種類の SDA の合成を確認した。XRD 分析により MSi-TPA を SDA として用いて合成された試料はシリカライト-1 (MFI 型ゼオライト) と同定された。DSi-TPA からは結晶性の低い構造不明の物質と非晶質物質の混在、TSi-TPA からは非晶質物質の生成が確認された。

MSi-TPA を用いて得られたシリカライト-1 の ²⁹Si MAS NMR スペクトルより、Q³/Q⁴比が TPA から合成されるシリカライト-1 に比べ大きく欠陥サイトが多いことが示唆された。120 °C では SDA 分子中の一部の Si-C 結合が、150 °C ではより多くの Si-C 結合が開

裂していた。一方、¹³C CP/MAS NMR によって開裂していない Si-CH₃ 基の存在も確認された。また、SEM 観察においては、棺桶型をしている通常のシリカライト-1 結晶とは異なり、粒径が均一で、表面に凹凸のある球状粒子が観察された (Fig 2)。

以上のように 3 種類の SDA をゼオライト合成に用いた結果、異なる生成物が得られた。これは、それぞれの分子の持つ Si-O 結合の数の違いによって、結合状態が大きく変化したためと考えられる。また、MSi-TPA を用いた時、欠陥量の増加、結晶形態に変化が現れたことも SDA 中 Si 原子が骨格中シリケートと結合しゼオライトの構造形成に影響を及ぼしたためであると考えられる。

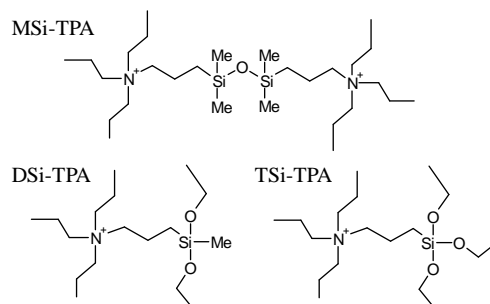


Figure 1 : 各 SDA 分子の構造式

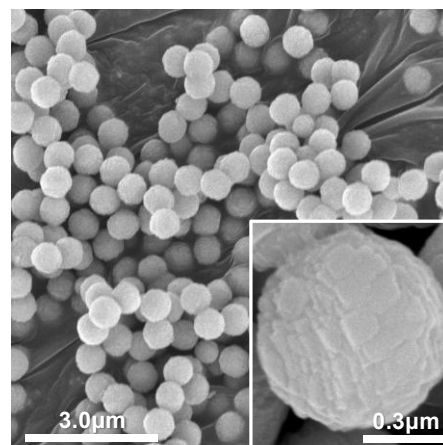


Figure 2 : MSi-TPA を用いて合成されたシリカライト-1 の SEM 像

4. 引用文献

- [1] L. W. Beck *et al.*, *Microporous Mater.*, **1997**, 12, 361.
[2] G. Bonilla *et al.*, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 5697

*大久保達也 okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

いしいひろたか・しもじまあつし・おおくぼたつや

Al 分布の均一な Na-ZSM-5 巨大結晶の合成 (2)

(防衛大応化) 中村祐子、神谷奈津美、西宏二、○横森慶信

1. 緒 言

ZSM-5 は、最も触媒活性の高いゼオライトの 1 つである。その多くの応用例にもかかわらず、現在まで活性点すなわち Al の位置がはっきりしていない。また、TPA (テトラプロピルアンモニウム) イオンをテンプレート剤として合成した ZSM-5 結晶は、内部と外部で Al 分布に大きな差があり、Al の位置の正確な情報が得られない。TPA イオンのかわりに 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。目標は単結晶の X 線解析が可能な最低の大きさ、 $50\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 以上の美しい単結晶を得て、その構造解析から Al の位置を決定することである。

2. 実 験

原料比は、Si : Al : NaOH : H_2O : アセトン = 50 : 2 : 18 : 3200 : a。Si 源は fumed silica、Al 源は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いた。合成温度 170-190℃、熟成温度 140℃、合成時間 4-7 日間、熟成時間 0、12-14h、静置式の

表 1 アセトン添加効果

| 実験番号 | 合成温度 / °C | 合成時間 / day | アセトン (a) | c 軸の長さ / μm |
|------|-----------|------------|----------|------------------------|
| 1-1 | 170 | 7 | | 52 |
| 1-2 | 180 | 7 | | 56 |
| 1-3 | 190 | 7 | | 92 |
| 2-1 | 190 | 7 | 25 | 65 |
| 2-2 | 190 | 7 | 50 | 61 |
| 2-3 | 190 | 7 | 75 | 46 |

水熱合成で試みた。

表 2 熟成時間効果

| 実験番号 | 合成温度 / °C | 合成時間 / day | 熟成時間 / h | c 軸の長さ / μm |
|------|-----------|------------|----------|------------------------|
| 3-1 | 190 | 4 | 12 | 54 |
| 3-2 | 190 | 4 | 13 | 72 |
| 3-3 | 190 | 4 | 14 | 53 |

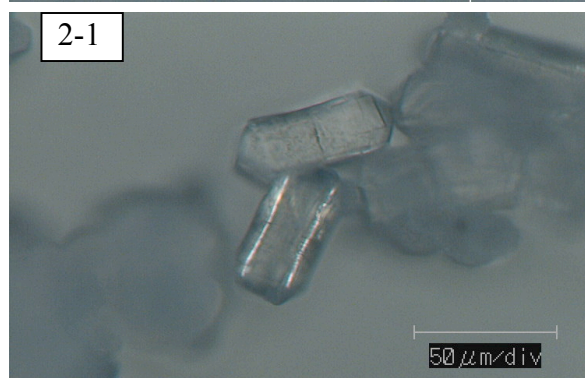
アセトンは a=35、熟成温度 140℃

3. 結果と考察

結果を 1) 合成温度変化、2) アセトン添加効果、3) アセトン添加+熟成時間効果に分けて表 1, 2 に示す。実験番号 1-3, 2-1, 3-2 の写真を掲載した。表 1 より、合成温度が 190℃の時に結晶が最も大きくなり、これ以上は装置の方に問題があるため以後合成は 190℃とした。また、アセトンを加えると結晶の質が良くなるが、あまり大きくはならない。アセトンの濃度は、ケイ素に対して 70% (モル比) くらいが最も良い。表 2 より、熟成時間 13

時間が最も大きくなった。

アセトンの添加効果については、生成した結晶



の質が良くなることが報告されている。その理由ははっきりとしないが、添加したアセトンが水の水素結合を切断し、水溶液全体の粘性を低めて、結果的にアルミノシリケートの輸送を改善するためではないかと言われている¹⁾。熟成時間を変更して結晶が大きくなるのは、核の生成を抑制するためと考えている。

1) E. Narita, et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 507(1985).

* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp

なかむら ゆうこ・かみや なつみ・にし こうじ・よこもり よしのぶ

水/界面活性剤/有機溶媒を利用するゼオライトナノクリスタル合成法

(北大院工) ○多湖輝興*・表上あゆみ・遠子内渉・中坂佑太・増田隆夫

1. 緒言 当研究室では、水/界面活性剤/有機溶媒溶液を反応場とするゼオライトナノクリスタル合成に関する検討を進めており、MFI 型¹⁾および MOR 型²⁾ゼオライトのナノ結晶化とそのサイズ制御に成功した。本研究では、同法における界面活性剤の添加効果とゼオライト結晶生成の解明を目的とし、MFI 型と BEA 型ゼオライトの合成を実施した。添加する界面活性剤の種類とその濃度、および Si/Al 比、Na 添加量がゼオライトの結晶性に与える影響を検討した。

2. 実験 ケイ酸エチル、アルミニウムイソプロポキシド、水酸化ナトリウムと構造規定剤(BEA 型合成ではテトラエチルアンモニウムヒドロキシド、TEA-OH を使用、MFI 型では構造規定剤を使用しない)の水溶液から、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合体を含む水溶液(母液)を調製した。同母液を界面活性剤/有機溶媒中に滴下し、温浴中で攪拌後、 150°C で120h水熱合成した。主に用いた非イオン性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)である。得られた沈殿を洗浄、乾燥、焼成し、ゼオライトナノクリスタルを得た。試料の形状及び結晶性は走査型電子顕微鏡、X 線回折装置を、細孔特性は窒素吸着法を、酸特性は NH_3 -TPD 法を用いて評価した。また、焼成前の試料を用い、ゼオライトの単位格子中に含まれる TEA^+ の分子数を元素分析計と熱天秤(TG)により求めた。

3. 結果と考察 Fig.1 は、 $[\text{O-15}]=0.5\text{mol/l}$ の条件で Na/Al を変化させて調製した試料の XRD パターンを示す。Na/Al=4 の条件で調製した試料では MOR 型に起因するピークが観察されたが、Na 添加量を少なくすることで純粋な BEA 型ゼオライトの合成に成功した。また、Na/Al=0 で調製した場合、通常のゼオライト合成法(母液のみでの合成)では固体沈殿物は得られなかった。これは、鉍化剤の働きをする Na が存在しないため、生成したゼオライトの核や前駆体が不安定となり水相に再溶解したためと考えられる。一方、界面活性剤を使用すると BEA 型ゼオライトが得られている。界面活性剤の親水基がゼオライト表面に存在する末端シラノール基へ吸着していると推察される³⁾。これにより、生成したゼオライトの核や前駆体が安定化され、水相への再溶解が起こることなく結晶化に至ると考えられる。調製した BEA 型ゼオライトの単位格子中に含まれる TEA^+ の分子数を元素分析(窒素量から算出)により求めたところ、BEA 型構造の形成には単位格子中の TEA^+ 分子数は約 4.8-5.7 分子必要であり(Table 1)、DGC 法の結果³⁾とほぼ一致した。

ゼオライト結晶生成過程における界面活性剤の効果を明らかにするために、構造規定剤を使用しない条件で MFI 型ゼオライトの調製を実施した。母液水溶液に分子構造の異なる非イオン性界面活性剤を添加して水熱合成

を実施し、界面活性剤の HLB(Hydrophile-Lipophile Balance)値が MFI 型ゼオライトのマイクロ孔容積に及ぼす影響を検討した。Fig.2 より、界面活性剤を添加することで MFI 型ゼオライトの結晶性が向上している。さらに、マイクロ孔容積は HLB 値に依存し、最適な HLB 値が存在することが明らかとなった。以上 BEA 型と MFI 型ゼオライト合成の結果から、界面活性剤によるゼオライト前駆体と結晶表面の安定化効果が結晶生成とナノサイズ化に影響すると考えられる。

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)成 18 年度産業技術研究助成事業(06B44702a)からの助成によって行われた。

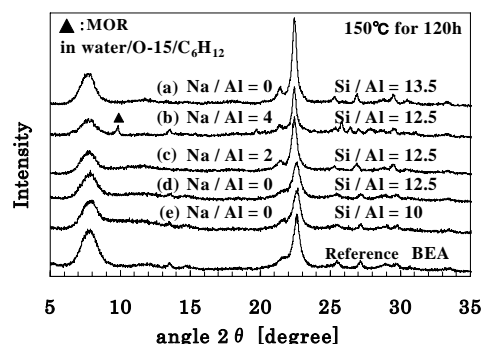


Fig. 1 試料の XRD パターン

Table 1 BEA 型ゼオライト単位格子中の TEA^+ 分子数

| 試料名 | Si/Al | Na/Al | 単位格子中に含まれる | | 結晶性 |
|-----|-------|-------|------------|-----------------------|---------|
| | | | Al 原子数(個) | TEA^+ 分子数(個) | |
| (a) | 13.5 | 0 | 4.4 | 5.6 | BEA |
| (b) | 12.5 | 4 | 4.7 | 4.0 | BEA+MOR |
| (d) | 12.5 | 0 | 4.7 | 5.6 | BEA |
| (e) | 10 | 0 | 5.8 | 5.7 | BEA |

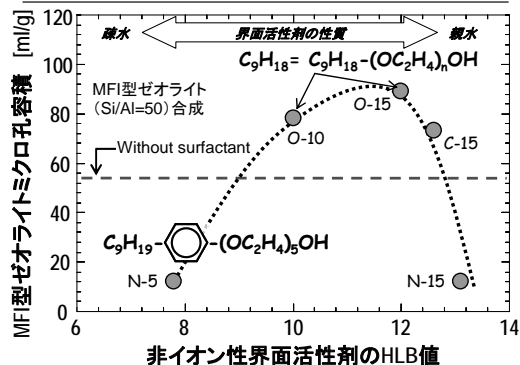


Fig. 2 界面活性剤 HLB 値とマイクロ孔容積の関係

1)Tago et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**(1), 612 (2009)2)Tago et al., *Top. Catal.*, **52**, 865 (2009)3) Matsukata et. al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48**, 23 (2001)

* 多湖輝興 Fax: 011-706-6552, e-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

たごてるおき・ひょうじょうあゆみ・としないうわたる・なかさかゆうた・ますだたかお

ナノサイズ ZSM-5 の合成と酸触媒特性評価

(東工大資源研) ○望月大司・渡邊亮太・今井裕之・横井俊之・難波征太郎
・辰巳 敬*

1. 緒言

石油化学における基礎原料として重要なエチレンやプロピレンなどの軽質オレフィン¹⁾は、主にナフサの熱分解により製造されている。固体酸であるゼオライトを触媒とした接触分解反応では、熱分解に比べて、反応温度を低く出来ることから生成物の選択率を制御しやすいものと期待されている²⁾。一方、コークの生成による失活が問題となる。この失活を抑制する方法として結晶の微細化が有効であると考えられている³⁾。

本研究では、ZSM-5 を対象触媒として結晶粒子のナノサイズ化を行った。また、酸触媒反応として *n*-ヘキサン⁴⁾のクラッキングを行い、粒子サイズによる触媒特性への影響について検討を行った。

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 時間攪拌した後、溶媒を蒸発させた。ここに、硝酸アルミニウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液を加え、170°C で 24 時間結晶化を行った。原料組成は 1Si : 0.01Al₂O₃ : 0.1TPAOH : 0.05Na₂O : 8.3-50H₂O で合成を行った。生成物を 600°C で 10 時間焼成し、Na-ZSM-5 を得た。得られたサンプルを硝酸アンモニウム水溶液でイオン交換することで H-ZSM-5 を得た。

n-ヘキサンのクラッキングは固定床流通反応装置で行った。He をキャリアガスに用い、生成物は GC (FID) で分析した。

3. 結果と考察

H₂O の組成比を変化させることで 100 nm から 1 μm まで粒子径を制御でき、これらは全て MFI 構造を有することが XRD から確認された。結晶サイズは、H₂O/Si = 50 のとき約 1 μm (micro-ZSM-5) で、H₂O/Si = 8.3 のとき約 100 nm (nano-ZSM-5) であった (Fig. 1)。窒素吸着から nano-ZSM-5 の外表面積は 57 m²/g で、micro-ZSM-5 の外表面積は 21 m²/g であった。また NH₃-TPD からは、結晶サイズが異なっても酸性質の違いは観測されなかった (酸量 ; nano-ZSM-5 : 0.307 mmol/g、micro-ZSM-5 : 0.309 mmol/g)。

Fig. 2 に *n*-ヘキサンのクラッキング反応の結果を示す。micro-ZSM-5 はおよそ 30 時間で転化率が 70% から 20% 程度まで下がったのに対し、nano-ZSM-5 では 48 時間後も 50% 程度の転化率を示した。生成物分布は、両方の触

媒において同様であり、主生成物はエチレン、プロピレンであった (選択率 ; エチレン 20%、プロピレン 35%)。

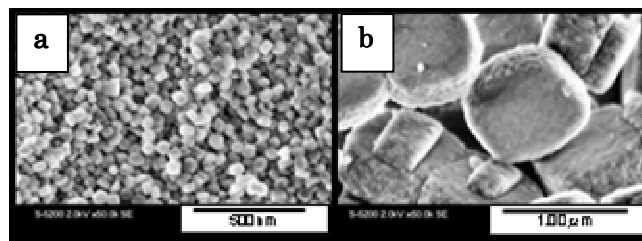


Fig.1 SEM image of nano-ZSM-5 (a) and micro-ZSM-5 (b)

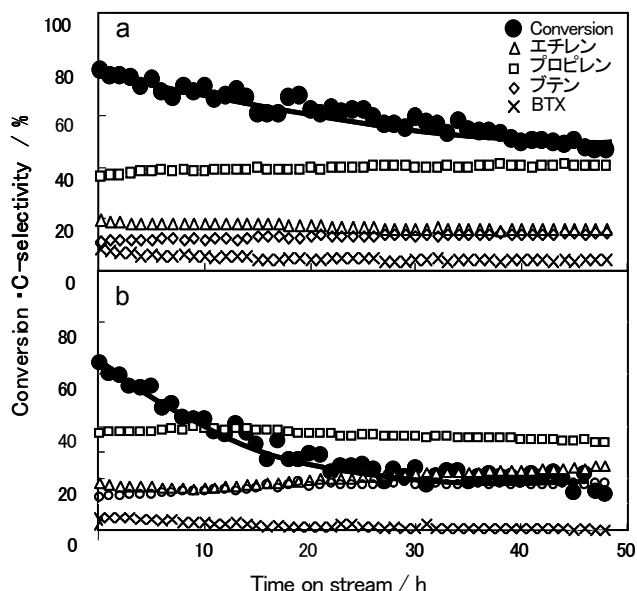


Fig.2 Cracking reaction of *n*-hexane on (a) nano-ZSM-5 and (b) micro-ZSM-5.

Reaction conditions: catalyst, 10 mg; temperature, 650°C; WHSV, 70 h⁻¹; P(*n*-hexane), 24.0 kPa.

4. 参考文献

- 1) Y. Yoshimura et al. Catalysis Surveys from Japan Vol.4, No.2, (2000)
- 2) T.Tago, et al. chem. Lett. 33, 1040-1041 (2004)

*辰巳 敬 Fax: 045-924-5282

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

もちづき ひろし、わたなべ りょうた、いまい ひろゆき、よこい としゆき、なんば せいたろう、たつみ たかし

ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒

(5)ナノサイズ MFI 系メタロシリケートの合成

(北九州市大) ○畑就士・木村俊之・坂下幸司・浅岡佐知夫*

1. 緒言

LPG の芳香族化に用いられるゼオライト・ナノ酸化物複合触媒のゼオライト成分である MFI 型のアルミノガロシリケートの合成を検討した。本研究では異なる Si/(Ga+Al)比を持ち、かつ結晶子サイズの小さいアルミノガロシリケートの合成技術の確立を目的とした。

2. 実験

Al 源に $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、Ga 源に $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、Si 源に珪酸ソーダ(SiO_2 29wt% Na_2O 9.5wt%)、SDA に臭化テトラ-n-ブロピルアンモニウム(TPABr)を用いてゲルを調製し、水熱合成装置にて合成温度 150~180℃で 24~72 時間水熱合成を行った。ゲル組成は以下に示す。

$$a \text{ SiO}_2 : b \text{ Al}_2\text{O}_3 : c \text{ Ga}_2\text{O}_3 : d \text{ H}_2\text{O}$$

$$(a=30\sim200, b+c=1, d=1100\sim7000)$$

水熱合成後、生成物を洗浄し、120℃で 3h 乾燥させ、550℃で 3h 焼成した。得られた生成物を XRD、XRF、MAS NMR、XPS を用いて分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 MFI 系ゼオライト及び骨格元素比の確認

合成された生成物を XRD によって構造解析し、XRD パターンから生成物が MFI 系のゼオライトであることを確認した。また XRD、XRF、MAS NMR により異なる骨格 Si/(Ga+Al)比を持ち、かつナノサイズの MFI 系ゼオライトが合成できたことを確認した。

3.2 Ga/(Ga+Al)比による変化

ゲル中の Ga/(Ga+Al)比が増加するにつれて骨格の Si/(Ga+Al)比が増加していたことから、ゼオライト骨格内には Ga よりも Al のほうが取り込まれやすいことが分かった。またゲル中の Ga/(Ga+Al)比が増加するにつれて、つまりゲル中に含まれる Ga の量が増加すると結晶子サイズが小さくなることが分かった。

MFI 型ゼオライトは SDA、Al イオン、Ga イオンの共同作用により

核が発生する。

Fig.1 よりゲル中の Ga の量が増加するに連れて結晶子サイズが小さくなったことから、Ga イオンが骨格に組み込まれると

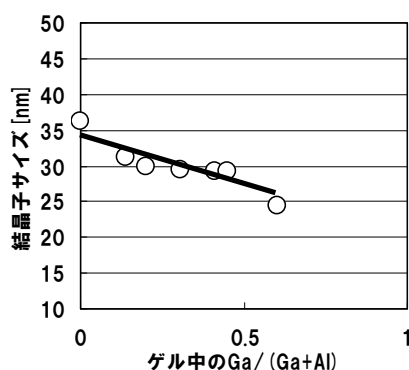


Fig.1 Ga/(Ga+Al) による結晶子サイズの変化

骨格が不安定となり、結晶成長を抑制したため結晶子サイズが小さくなったと考えられた。

3.3 Si/(Ga+Al)による変化

ゲル中の Ga/(Ga+Al)比が一定であれば骨格の Ga/(Ga+Al)比も一定であり、Si/(Ga+Al)比の変化に依存しないことが分かった。しかし、ゲル中の Si/(Ga+Al)比が増加するにつれて骨格の Si/(Ga+Al)比が減少した。これは高 Si になるにつれて骨格に組み込まれる Al、Ga の量が多くなるためと考えられた。

さらにゲル中の Si/(Ga+Al)比が増加するにつれて結晶子サイズが大きくなった。

これはゲル中の Si の量が増えるとより結晶成長が進行するために結晶子サイズが小さくなると考えられた。

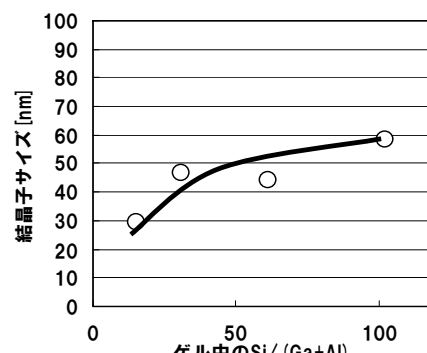


Fig.2 Si/(Ga+Al) による結晶子サイズの変化

3.4 SDA/SiO₂

による結晶子サイズの制御

ゲル中の SDA/SiO₂比を制御することで Si/(Ga+Al)比が一定で結晶子サイズの異なるゼオライト及び、異なる Si/(Ga+Al)比を持ち結晶子サイズが一定のゼオライトが合成できた。

3.5 MFI ゼオライトの XPS 分析

合成したナノサイズ MFI 系メタロシリケートをゼオライト、ナノ酸化物複合触媒のゼオライト成分として用いる場合にはゼオライト粒子表面の元素組成の影響が大きいので、合成した MFI 系ゼオライトを XPS を用いて分析し、ゼオライト表面及び内部の Al と Ga の分布について確認を行った。

4. 結論

ゼオライト、ナノ酸化物複合触媒のゼオライト成分として用いるナノサイズの MFI 系ゼオライトが合成できた。MFI 系ゼオライトの合成において Al イオンと Ga イオンは共に核発生能力を持つ。Al イオンは結晶成長に効いているが、Ga イオンが骨格に組み込まれると結晶成長が抑制されることが分かった。

*浅岡佐知夫、E-mail:asaoka@env.kitakyu-u.ac.jp

○はたなりひと・きむらとしゆき・さかしたこうじ・あさおかさちお

メカノケミカル反応を利用したゼオライト合成

(北九州市大^A・産総研^B) 山本勝俊^{A,*}・安田麻理恵^A・出田知愛^A・五十嵐直子^A・池田卓史^B

1. 緒言

天然ゼオライト鉱物には、 Mg^{2+} や Ca^{2+} 、 Ba^{2+} のような第2族元素カチオンを含むものが多く知られている。これらのなかには、巨大な50面体ケージを有するTschörtnerite¹⁾や、12員環と10員環からなる2次元細孔構造を持つBoggsite²⁾のように、天然ゼオライトとしてのみ得られている、興味深い構造を持つものも存在する。しかし、第2族元素存在下でのゼオライト合成についてはあまり報告されていない。これは、前駆体であるハイドロゲルの調製時、第2族元素は単独で水酸化物やフッ化物を生成してしまい、ケイ素やアルミニウムと一緒に混合された前駆体ゲルを得ることが困難なためだと思われる。

我々はこれまでに、メカノケミカル反応を利用したチタノシリケート合成法について報告^{3,4)}してきた。この合成法では、ケイ素種とチタン種が原子レベルで混合されたシリカ-チタニア複合粉を固相反応により調製し、ゼオライトへと変換する。本研究ではこの合成法を応用し、第2族元素化合物をシリカ、アルミナ粉末とメカノケミカル反応させることで、前駆体をハイドロゲルとしてではなく、粉末として調製する。この様にして得られる、第2族元素含有前駆体からのゼオライト合成を試みる。

2. 実験

水酸化カルシウムをシリカ、アルミナとともに窒化ケイ素製粉碎容器に入れ、遊星ボールミルを用いて高速で粉碎し、メカノケミカル反応を起こさせた。この前駆体に水酸化ナトリウム水溶液を加え、オートクレーブ中で水熱合成した。

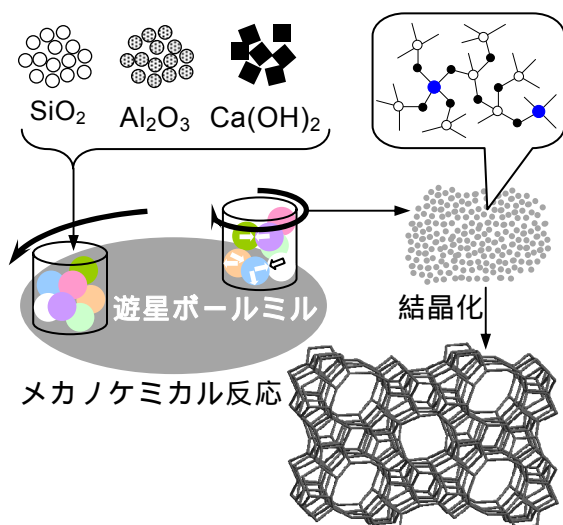


図1. メカノケミカル法による合成スキーム

3. 結果および考察

メカノケミカル法により合成したSi-Al-Na複合粉を水熱処理したところ、MOR型ゼオライトが得られ(図2上)、この手法によりゼオライト前駆体が調製可能であることがわかる。水酸化カルシウムを加えて同様に調製した前駆体を用いた場合、水熱処理後の生成相は変化していき、 $Ca/Na=0.4$ のときにはGIS型ゼオライトが得られた(図2中、下)。前駆体の SiO_2/Al_2O_3 比や水熱合成温度だけでなく、加える第2族元素種やその添加量、共存塩基種などを変化させることにより生成相は変化した。ゼオライトに分類されない結晶性多孔性物質や未同定物質もこれまでに得られており、本手法が多様な物質の合成に有効であることが示された。

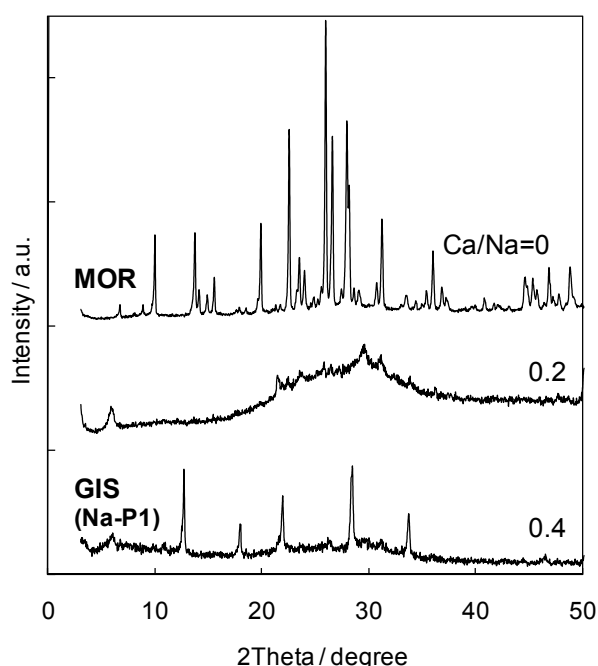


図2. メカノケミカル法により調製した前駆体から得られた生成物のXRDパターン。

参考文献

- 1) H. Effenberger et al., *Am. Mineral.* **83**, 607 (1998).
- 2) J. J. Pluth, J. V. Smith, *Am. Mineral.* **75**, 501 (1990).
- 3) K. Yamamoto et al., *Chem Lett.* **35** (6), 570 (2006).
- 4) K. Yamamoto et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* **101** (1-2), 90 (2007).

*山本勝俊, E-mail: katz@env.kitakyu-u.ac.jp

やまもとかつとし・やすだまりえ・いでたちあき・いがらしなおこ・いけだたくじ