

1. 緒言

金ナノ構造体は金由来の物性（化学的安定性、電気伝導性）に加え、触媒活性、特異な光学的性質を示す有用な物質である。従来、様々な鋳型を用いて種々の金属ナノ構造体が合成されているが[1]、金属種として金を用いた場合、メソポーラスシリカを鋳型とし、ナノ粒子やナノワイアが得られているが[2]、高規則性ナノ構造は達成されていない。これは、鋳型を用いた金の還元の際、結晶成長の制御が難しく、鋳型の構造を破壊するためと考えられる。本研究では、鋳型として横井らが報告したシリカナノ粒子集積体[3]を用い、還元方法の違いにより、金の二次元・三次元ナノ構造を変化させた。

2. 実験方法

シリカナノ粒子集積体は横井らの方法[3]に従い合成した。ナノ粒子の粒径は約 40 nm のものを、550 °C で焼成した後用いた。0.4 M HAuCl₄・4H₂O の水溶液 0.2 mL をシリカナノ粒子集積体 1 g と混合し、複合体を調製した。

(1) 気相還元による金の二次元成長

複合体と還元剤であるジメチルアミンボラン (DMAB) を共に容器に密閉し、40 °C で 1 日反応させた[4]。反応物を水で洗浄し、HF 水溶液を用いてシリカナノ粒子を溶解させ、生成物を得た。

(2) 固相還元による金の三次元成長

複合体と DMAB を乳鉢で穏やかに混合することで金を還元した。水による洗浄、HF 水溶液によるシリカナノ粒子の除去の後、生成物を得た。

3. 結果と考察

(1) 気相還元による金の二次元成長

図 1 に示す様に、生成物中に表面に規則的な凹凸を有する板状の生成物が、ナノ構造を持たない粒子の間に観察された。電子線回折により、板状生成物は 1 つ

(多くても 2、3) の結晶ドメインを有することが分かった。板状生成物の凹凸構造は鋳型であるシリカナノ粒子の構造に対応するが、粒子同士の接点に対応して形成されるはずの貫通孔が見られないことから、金はシリカナノ粒子が

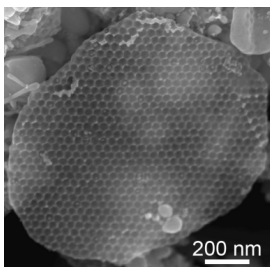


図 1 二次元構造体の SEM 像

わずかに劈開した劈開面の間を二次元的に成長したと考えられる。シリカナノ粒子を溶解させる前の試料の SEM 観察により、金が劈開面状に形成されたことを確認した。また、凹凸の配列はほぼ全てが 6 回対称構造であり、シリカナノ粒子集積体の劈開は fcc{111}に沿って特異的に生じることが分かった。

(2) 固相還元による金の三次元成長

図 2 に示す様に、生成物のほぼ全てが三次元規則構造を有する球状粒子だった。鋳型であるシリカナノ粒子集積体の構造に対応し、球状細孔が面心立方構造に配列した構造が形成された。電子線回折により、生成物は多結晶であることが分かった。気相還元

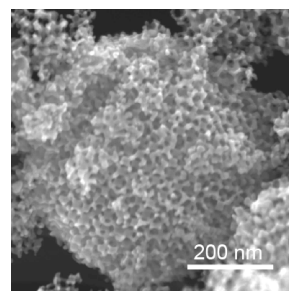


図 2 三次元構造体の SEM 像

では金の核成長が優先するプロセスであったのに対し、固相還元では急速に核発生が生じたと考えられる。同時多発的に核発生することで鋳型にかかるストレスが分散したと考えられる。また、HAuCl₄がシリカナノ粒子集積体の外部表面に拡散するよりも早く反応が進行し、副成生物の形成が抑制されたと考えられる。

4. 結論

以上より、シリカナノ粒子集積体の構造が変化することで、金のナノ構造・形態が制御されるメカニズムが明らかになった。鋳型の構造変化を制御することで、単一の鋳型から複数のナノ構造・形態を作り分けられる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] Y. Yamauchi and K. Kuroda, *Chem. Asian J.*, **3**, 664 (2008).
- [2] A. Takai *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 7586 (2010).
- [3] T. Yokoi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13664 (2006); *Chem. Mater.*, **21**, 3719 (2009).
- [4] Y. Yamauchi *et al.*, *Chem. Mater.*, **20**, 1004 (2008); Y. Kuroda *et al.*, *Chem. Commun.*, **46**, 1827 (2010).

*黒田一幸

E-mail:kuroda@waseda.jp

Tel/fax:03-5286-3199

○くろだよしゆき・くろだかずゆき

Seed-Growth法を用いたコロイド状メソポーラスナノ粒子の設計

(早大先進理工^A・早大材研^B)○山田紘理^A・浦田 千尋^A・黒田一幸^{A, B}

【緒言】Seed-Growth法は、種粒子を含むコロイド溶液に対し、適当な成長剤を添加することで、種粒子の構造・形態を反映した粒子を調製する手法である。本手法の利点は生成粒子の構造予測が比較的容易であるため、①成長剤の添加量により、粒径が制御でき、②別組成の化合物添加により粒子内外の環境が異なるコア-シェル粒子を作製できることにある。例えば、T. Yokoiらは、一定のpH条件下でシリカ源の量を調整することで、シリカナノ粒子の合理的な粒径制御を達成している^[1]。

本手法をメソポーラスナノ粒子の合成に適用することで、粒径の制御のみならず、階層に応じた有機修飾も期待できる。近年 T. Beinらは、Seed-Growth法と co-condensation による有機修飾法を組み合わせることで、複数の有機基が階層的に修飾された、コア-シェル型メソポーラスシリカナノ粒子の合成に成功している^[2]。しかしながら、co-condensation 法は汎用性の高い方法ではあるが、導入有機の細孔内における分布の不均一性や導入量に限界がある。

そこで本研究では、我々が報告したコロイド状メソ構造シリカナノ粒子に関し、Seed-Growth法により粒径を制御すると共に、成長骨格源として有機架橋型アルコキシシランを用いることで、組成が明確に異なるコア-シェル型のコロイド状メソポーラスナノ粒子を合成する。

【実験方法】種粒子を含むコロイド溶液は我々の既報を参考に、テトラエトキシシランおよびビス(トリエトキシシリル)エチンレンをシリカ源として調製した(それぞれ CMPS_30, CMPSq)。これらのコロイド溶液に対し、粒径が約 2 倍になるように、各種アルコキシシラン(Table 1)を添加し、成長粒子を調製した。また、鋳型は透析により除去した。

【結果】種粒子(CMPSq, 粒径約 20 nm)を含む溶液に対し、4 種類のテトラアルコキシシラン(TMOS, TEOS, TPOS, TBOS)添加後の TEM 像を Fig. 1 (a)-(c)に示す。成長骨格源が TMOS の場合には、粒径約 30 nm と 10 nm の 2 種類の粒子を、TEOS では約 40 nm、TPOS と TBOS(図未掲載)では約 30 nm の粒子が観察され、TEOS を成長骨格源として用いた場合のみ、意図した粒径が得られた。この違いは各成長骨格源の加水分解速度の違いによって説明できる。つまり、加水分解速度の速い TMOS は過飽和度に達しやすいため、これを成長骨格源として用いると種粒子の成長のみならず、新規核発生が起きたと考えられる。一方、TPOS や TBOS は、加水分解しにくいいため、加水分解後の成長骨格源のほとんどが、種粒子の成長に利用されたが、所定の時間内に全てのアルコキシシランが消費されず、意図した粒径まで充分には成長しなかったと考えられる。これより、新規核発生を防ぐ

には、加水分解速度の十分に遅いテトラアルコキシシランの利用が有効と考えられる。

さらに、種粒子(CMPS_30, 粒径約 30 nm)に対し、BTEE を成長骨格源として添加すると、Fig. 1 (d)に示すようなコア-シェル構造に起因するコントラストを有する像が得られた。以上のように、Seed-Growth法を用いたメソ構造体ナノ粒子の設計は、粒径の合理的な制御のみならず、明確な境界を有するコア-シェル粒子の設計に有効であることが示された。

Table 1 成長骨格源としての各種アルコキシシラン

framework source	abbreviation	formula
tetramethoxysilane	TMOS	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
tetraethoxysilane	TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
tetrapropoxysilane	TPOS	$\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$
tetrabutoxysilane	TBOS	$\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
bis(triethoxysilyl)ethynylene	BTEE	$(\text{H}_3\text{C}_2\text{O})_3\text{SiCH}=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

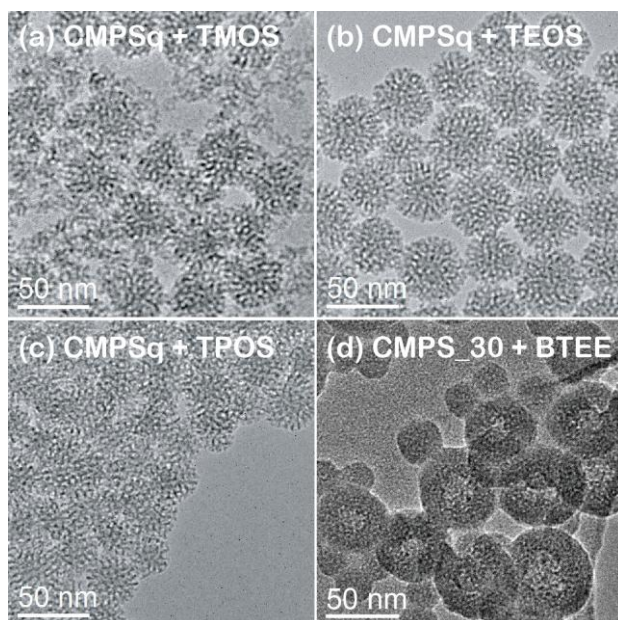


Fig. 1 各コア-シェル粒子(鋳型除去後)の TEM 像

【参考文献】

- [1] T. Yokoi, J. Wakabayashi, Y. Otsuka, W. Fan, M. Iwama, R. Watanabe, K. Aramaki, A. Shimojima, T. Tatsumi, T. Okubo, *Chem. Mater.*, 21, 3719, (2009).
- [2] V. Cauda, A. Schlossbauer, J. Kecht, A. Zumer, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 11361, (2009).
- [3] C. Urata, Y. Aoyama, A. Tonegawa, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, 5094, (2009).

【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

やまだ ひろのり・うらた ちひろ・くろだ かずゆき

(東工大資源研)○劉ティティ・唐牛拓己・横井俊之・今井裕之

・野村淳子・辰巳敬

1. 緒言

近年ナノサイズ化した球状メソポーラスシリカ粒子に関する研究が盛んに行われている。従来の数 μm サイズのものに比べ、粒子径 100 nm 以下の球状メソポーラスシリカ粒子は分子の拡散性が向上し、高い触媒活性が得られるものと期待されている。

我々は、塩基性アミノ酸とカチオン性界面活性剤 $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3^+\text{Cl}^-$) の存在下、TEOS ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) の加水分解・縮重合反応を行うことで 20~30 nm 程度の球状メソポーラスシリカナノ粒子(MSNSs)の合成に成功している^{1,2)}。さらに、ポスト法により酸化活性点となる Ti を導入した、Ti 含有 MSNSs (p-Ti-MSNSs) の合成にも成功している^{1,2)}。今回、MSNSs の合成ゲル中に Ti 源を加えた直接法により、より簡便に、高性能な Ti 含有 MSNSs (d-Ti-MSNSs) 触媒を調製することに成功したので報告する。

2. 実験

直接法では、まず、過酸化水素、 H_2O 、TBOT ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$) を混合し黄色溶液を得る。 $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ とアルギニンが溶解した水溶液に Ti 源を含む黄色溶液を加え、最後に TEOS を加えた後、800 rpm で 60 °C、24 h 攪拌した。原料のモル比は 1 TEOS : 0.02 TBOT : 0.13 $\text{C}_{16}\text{TMACl}$: 0.12 Arginine : 5 H_2O_2 : 500 H_2O であった。その後、得られた溶液を 100 °C でドライアップし、白色粉末を回収した。残存有機物を除去するために 550 °C で 10 h 焼成し、d-Ti-MSNSs を得た。比較として、ポスト法により p-Ti-MSNSs を調製した。SEM、XRD、UV-vis、 N_2 吸脱着測定、ICP などにより構造解析を行った。

3. 結果と考察

XRD パターンにおいては、d-Ti-MSNSs、p-Ti-MSNSs の両者とも、 $2\theta = 1 \sim 2^\circ$ 付近に 1 本の回折ピークが観測され、メソ構造規則性を有していることが示唆された。ICP の結果より、d-Ti-MSNSs、p-Ti-MSNSs の Si/Ti 原子比はそれぞれ 90、69 であった。 N_2 吸脱着測定より、d-Ti-MSNSs、p-Ti-MSNSs の比表面積はそれぞれ 727、666 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、細孔径は 2.6、2.5 nm と算出できた。

焼成後の d-Ti-MSNSs、p-Ti-MSNSs の SEM 像を Fig. 1 に示す。p-Ti-MSNSs と比較して d-Ti-MSNSs では単分散性に劣るものの、30 - 60 nm の球状粒子が観測でき、また球状粒子内部に 3 nm 程度の細孔を確認できた。

UV-vis. スペクトルによって Ti 種の存在状態について検討した (Fig. 2)。d-Ti-MSNSs では 220 - 230 nm に顕著なピークが観測され、Ti が酸化触媒反応の活性点となる 4 配位状態で存在していることが分かった。一方、p-Ti-MSNSs では 220 - 230 nm にピークが存在するものの、主なピークは 260 - 270 nm に存在し、4 配位 Ti 種だけでなく、6 配位 Ti 種も多く存在することが分かった。今回、直接法では Ti 源をあらかじめ H_2O_2 と反応させ安定な Ti のペルオキシド種の状態にしておいたため、4 配位 Ti 種を多く導入することが出来たと考えている。発表では d-Ti-MSNSs の合成条件の詳細な検討結果、ならびに d-Ti-MSNSs と p-Ti-MSNSs の触媒性能比較についても報告する。

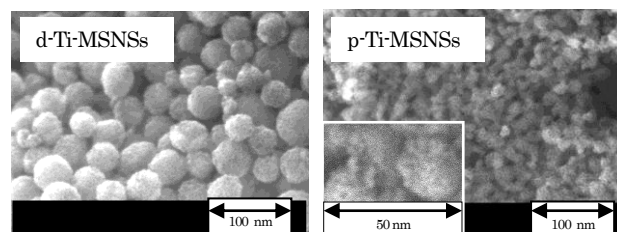


Fig.1 SEM images of d-Ti-MSNSs and p-Ti-MSNSs

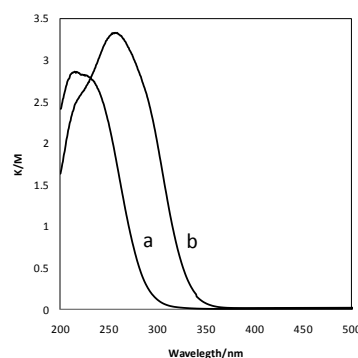


Fig.2 UV-vis spectra of d-Ti-MSNSs(a) and p-Ti-MSNSs (b).

参考文献：

- 1) 唐牛ら, 第 24 回ゼオライト研究発表会 A-22 (2008), 第 105 回触媒討論会, 2P41 (2010), 日本化学会第 90 回春季年会, 2D2-13 (2010).
- 2) T. Yokoi, T. Karouji, S. Ohta, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 3900 - 3908.

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

りゅう ていてい、かろうじ たくみ、よこい としゆき、
いまい ひろゆき、のむら じゅんこ、たつみ たかし

(早大院創造理工 A・早大教育 B)○柴 弘太 A・佐藤 壮 A・小川 誠*^{A, B}

1. 緒言

クロマトグラフィーの固定相をはじめとする分離媒体や、フォトニック結晶など光学分野への応用を念頭に単分散球状粒子の合成は盛んに行われており、シリカやポリスチレンを中心として、その粒子サイズや表面の設計に関して多くの研究がなされてきた。近年、球状多孔質シリカ粒子の合成法が確立され、ナノ構造の設計に伴う吸着特性等の開拓にも興味をもたれている。最近、マイクロリアクタを利用することで核形成と粒子成長の過程を分離し、球状の単分散チタニア-オクタデシルアミン複合粒子を得ることに成功した。¹ ここでは、多孔体化のためのオクタデシルアミンの除去と、それに続く焼成の条件を変えることによる、様々な構造の単分散球状ナノポーラスチタニア粒子の作製について報告する。また、合成時にシランカップリング剤を添加することにより、表面特性の異なるチタニア粒子の合成についても検討した。

2. 結果と考察

チタニウムテトライソプロポキシドのイソプロパノール(IPA)溶液と IPA 水溶液を Y 字型の混合部を有するマイクロリアクタ内で混合した後、オクタデシルアミン(ODA)を含む IPA 水溶液へ吐出し、攪拌・静置することにより、Figure に示すような粒子径 470 nm 程度の球状のチタニア-ODA 複合粒子を得た。複合粒子をエタノールに分散し、塩酸を添加して 1 時間 攪拌した後には吸引ろ過により固液分離する過程を 2 度 繰り返すことで、ODA を抽出、多孔体へ転換した。ODA 抽出後の試料は空気雰囲気下、150~800 °C までの温度で焼成し(2.5 °C・min⁻¹)、結晶化の挙動を調査した。比較として、ODA 抽出前の試料についても同様に焼成、評価した。

チタニア-ODA 複合粒子を熱分析したところ、220 °C から 300 °C 付近にかけて ODA の酸化分解によるものと考えられる急激な発熱を伴う重量減少を確認した。一方、ODA 抽出後の試料では同様の発熱ピークは見られず、吸着水および OH 基の脱水縮合によるものと思われる重量減少のみが観察された。窒素吸脱着測定結果を比較すると、ODA 抽出前は非多孔体であるのに対し、抽出後は BJH 細孔径 2.2 nm, BET 比表面積 620 m²・g⁻¹ の多孔体であることが分かった。150 °C から 800 °C までの焼成に伴い、抽出後試料の BET 比表面積は徐々に減少し、細孔径分布がブロードになる傾向を示した。SEM による観察では平均粒子径が縮小していく様子が観察され、X 線回折分析からは、300 °C 付近からアナターゼが、600 °C 付近からルチルが生成することが示された。一方、ODA 抽

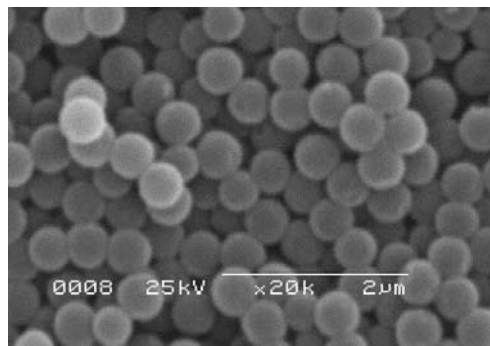


Figure チタニア-ODA 複合粒子の SEM 像

出前試料では、250 °C 以外の焼成温度では試料は非多孔体となることを確認した。この原因として、250 °C より低温では ODA が分解していなかったため、また、250 °C より高温では ODA の分解に伴う急激な発熱によって粒子が緻密化したため、それぞれ非多孔体となったものと考えている。

チタニア-ODA 複合粒子の合成時にシランカップリング剤(アミノプロピル、メルカプトプロピル、オクタデシル、フェニル)をチタンに対してモル比で 1/50 添加することにより、チタニア-ODA とシランカップリング剤の共沈粒子を得た。チタニア-ODA の場合と同様の操作により ODA を除去し、多孔体へ転換した後、窒素、水蒸気およびベンゼンの吸脱着測定を行ったところ、純粋なナノポーラスチタニアと比較して共沈粒子は BET 比表面積が小さくなっているにも関わらず、水蒸気およびベンゼンの吸着量が増大しており、表面の改質が示唆された。

3. まとめ

粒子径 470 nm 程度の単分散チタニア-オクタデシルアミン複合粒子を、マイクロリアクタを利用したゾルゲル法により合成した。オクタデシルアミンの除去後、150~800 °C で焼成することにより、様々な構造のナノポーラスチタニア粒子を得た。また、シランカップリング剤と共沈することで、表面特性の異なるナノポーラスチタニア粒子を得ることに成功した。

4. 参考文献

1. Shiba, K. and Ogawa, M. (2009) *Chem. Commun.*, 6851-6853.

*小川 誠, e-mail: waseda.ogawa@gmail.com
しば こうた, さとう そう, おがわ まこと

1. Introduction

Continuous films of mesoporous materials prepared on a flat substrate through self-assembly of surfactants have attracted wide attention because of their potential applications to optical, electronic, electrochemical devices. Various reports have been published on the preparation of mesoporous films with various compositions (silica, titania, and metal).[1,2] Here we summarize our recent results on the systematic research for continuous mesoporous alumina and titania films. Some applications such as E-paper and antibacterial films are also demonstrated.

2. Al-, Ce-, Ga-doped mesoporous titania films

In the previous reports on mesoporous titania, the mesostructural orderings were drastically decreased with the crystallization of anatase in the frameworks, decreasing the surface areas. To improve the performance of mesoporous titania thin films for applications, the controlled anatase crystallization with well-retention of highly ordered mesoporous structures is a great challenge. Various kind of metal species have been used as dopants to increase the thermal stability of the mesoporous titania (i.e., to prevent rapid crystal growth of anatase in the frameworks.) The doping of other metal elements into the titania frameworks is shown to promote the thermal stability of the film and effectively prevent the rapid crystal growth.

Here we successfully synthesized Al-, Ga-, and Ce-doped well-ordered mesoporous titania films with crystallized anatase frameworks.[3,4] The obtained mesoporous titania-alumina mixed oxide films are fully characterized by 2D-grazing-incidence small-angle X-ray scattering (2D-GISAXS), trans-mission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and Raman spectroscopy.

For example, highly ordered mesoporous titania-alumina mixed oxide thin films are synthesized by using spin-coating method based on solvent evaporation process. The mole ratios of doped alumina are controlled in the range from 5 to 30 mol%. In order to achieve a highly ordered mesostructure, a low-temperature and low-humidity aging condition after the spin-coating is applied by means of controlling the hydrolysis and condensation reactions of metal species. During thermal

treatment, the *Im-3m* mesostructure is uni-directionally contracted along the direction perpendicular to the substrates. The mesochannel walls are composed of periodically arranged cages with connecting necks between the neighboring cages. On the top-surface of the films, the uniformly-sized mesopores are observable. By doping alumina species in the pore walls, the thermal stability of the films is enhanced up to 450 °C. By finely tuning the amount of the doped alumina species, we can realize the successful anatase crystallization in the frameworks with the retention of the ordered mesoporous structures.

3. Applications of mesoporous titania films

Two kinds of application using mesoporous titania films are presented.

Firstly, we demonstrated a high-speed and high-resolution electrochromic passive-matrix display using a leuco dye with a mesoporous TiO₂ electrode with vertical pores.[5] Our device, which consists of two electrodes (working electrode and counter electrode) and electrolyte, was driven by the passive-matrix driving method. Each electrode has striped indium tin oxide (ITO) layers 420 nm wide on a glass substrate. The mesoporous TiO₂ film was grown only on the observation side of the working electrode. Continuous TiO₂ films with highly ordered mesostructure and vertical pores were uniformly prepared on the working electrodes by spin coating with a precursor solution. Cross-sectional and top-surface SEM images showed that mesopores were oriented vertically with respect to the substrate. The mesochannel walls are composed of periodically arranged cages with connecting necks between the neighboring cages. The two electrodes sandwiched the electrolyte so that the striped ITO layers were orthogonally crossed.

The display images of checkered patterns at various driving speeds were examined. Although display images normally blur with increasing scan speed, we achieved fast driving speeds with high contrast ratios by utilizing mesoporous TiO₂ electrodes. In the case of an electrode without mesoporous TiO₂ film coating, the image blurred even at a low scan speed of 2 ms per line owing to the drifting of colored leuco dye molecules.

The vertical pores of the electrode can support effective diffusion of leuco dyes perpendicular to the electrode and can prevent the diffusion of the dye around the electrode. Since the colorless state of this kind of display is transparent, it exhibits better background whiteness, which improves readability and reduces eyestrain. Furthermore, the application of leuco dyes to ECD devices has high potential to realize a full-color reflective display with low production costs. These features are very desirable for future E-paper applications.

As another application, we show extraordinary antibacterial property of mesoporous titania films.[6] *E. Coli* (BL21, DE3), a gram negative bacterium, was used as model bacteria. Luria broth (LB) and agar were used as media for culturing *E. Coli*. The cell suspensions used for antibacterial activity contained ~108 colony-forming units (CFU)•mL⁻¹. Before conducting

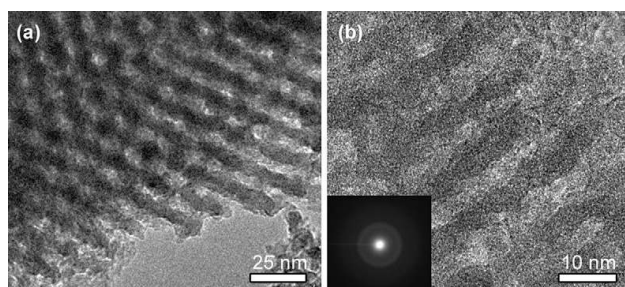


Figure 1 TEM images of mesoporous titania-alumina film. Both images are cross-sections perpendicular to [110] directions. The inset image is selected-area ED patterns.

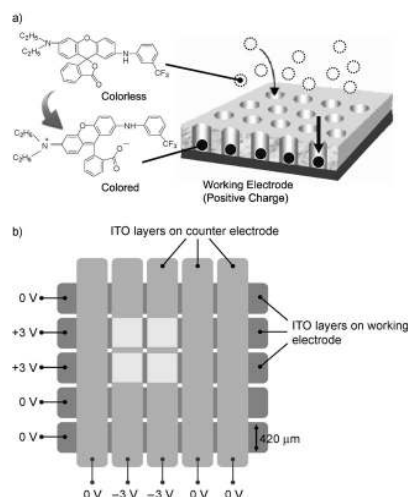


Figure 2 a) Mechanism of imaging using a leuco dye on a mesoporous TiO_2 electrode with vertical pores. b) Imaging process for a passive-matrix electrochromic display. The working electrode (with mesoporous structure) and counter electrode (without mesoporous structure) are arranged orthogonally. The points of intersection of the electrodes are colorable positions.

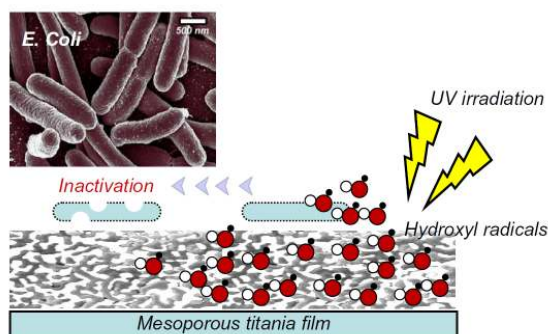


Figure 3 Schematic presentation of inactivation of *E. Coli* on surface of mesoporous titania film during UV irradiation. Inset SEM image is Escherichia Coli (*E. Coli*).

the disinfection experiments, the test samples were sterilized by irradiation with UV light for 1 h. Then, an aliquot (100 μL) of the cell suspension, was dripped onto the films and UV irradiation was carried out using three 4.5 W lamps at 254 nm. The samples were placed in the distance of 11 cm from the lamps. After irradiation, the surface of each film was washed with 4 ml of PBS (phosphate buffer saline, pH: 7.2~7.4). 20 μL of each washed solution was spread on LB agar and incubated for 18 h at 37°C, before counting the colonies.

For the comparison, we also tested non-mesoporous titania film (calcined at 450 °C) and commercially available photocatalyst (Product name: HYDROTECT, TOTO Ltd.). In the case of the non-mesoporous titania film, the efficacy of *E. Coli* inactivation reached to about 50 % in 50 min. In the case of the HYDROTECT photocatalyst, it was confirmed that *E. Coli* inactivation effect was enhanced, in a way that almost 87 % of *E. Coli* cells were inactivated after 50 min of UV irradiation. However, in the case of the mesoporous titania film, antibacterial property was drastically enhanced. Surprisingly, after only 10 min of UV irradiation, more than 98 % of *E. Coli* was inactivated. Within 50 min of UV-A irradiation, all the bacterial cells were inactivated completely (approximately 99.99 %). By hybridization with Ag

nanoparticles, extremely rapid cleaning also can be realized, which will be reported in future.[7]

4. Mesoporous alumina films

Generally, porous alumina materials can provide a wide range of applications, such as adsorption, separation, catalysis, and catalyst support. Several types of mesoporous alumina have been recently reported by using hard- and soft-templating methods. However, the morphology reported previously has been very limited to only powers. For practical use as molecular membranes and separators, the continuous film is a more suitable morphology. Furthermore, the pore architecture in alumina plays a major role in their performance. The vertical mesoporosity in the films can accelerate diffusion of the guest molecules from the outside, which is an ideal pore architecture for the applications.

We propose an alternative interesting conversion from a cage-type *Im-3m* mesostructure.[8] In our system, by using an optimized precursor solution consisting of an F127 surfactant and aluminum alkoxide, mesoporous Al_2O_3 with only an *Im-3m* mesostructure can be prepared. After the crystallization, all the γ -alumina nanowires can grow continuously from the substrate to the film surface without any defects and voids, achieving complete vertical mesoporosity. Furthermore, the obtained γ -alumina film has much higher thermal stability than the TiO_2 system due to crystallization under extremely high temperature over 1,000 °C. A wide range of applications, such as adsorption, separation, catalysis, and catalyst support can be expected.

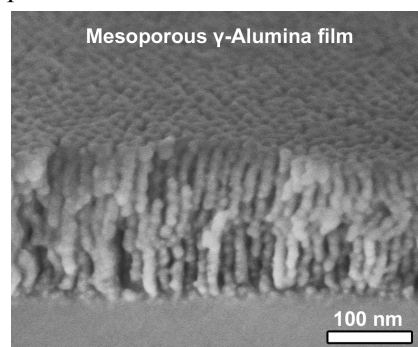


Figure 4 Cross-sectional SEM of mesoporous γ -alumina film after calcination at 1,000 °C.

5. References

- [1] Y. Yamauchi, T. Nagaura, A. Ishikawa, T. Chikyow, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10165 (2008).
- [2] A. Takai, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 208 (2010).
- [3] H. Oveisi, Y. Yamauchi *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **134**, 150 (2010).
- [4] H. Oveisi, X. Jiang, Y. Yamauchi *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, in press.
- [5] W. Weng, H. Oveisi, Y. Yamauchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3956 (2010).
- [6] H. Oveisi, X. Jiang, Y. Yamauchi *et al.*, *Chem. Asian J.*, **5**, 1978 (2010).
- [7] H. Oveisi, X. Jiang, Y. Yamauchi *et al.*, communicated (2010).
- [8] X. Jiang, H. Oveisi, Y. Sakamoto, Y. Yamauchi *et al.*, communicated.

* 山内悠輔 (Yamauchi.Yusuke@nims.go.jp)

ジャンジャンフェン, オベシハミッド, オやまうちゆうすけ
TEL: 029-860-4635

(産総研^A・物材機構^B・福工大^C) ○木村辰雄^{A*}・山内悠輔^B・宮元展義^C

1. 緒言

色素増感型太陽電池の研究開発には、半導体電極材料として酸化チタン（アナターゼ）粒子の堆積膜を用いることが多いが、¹⁾ここ数年は酸化チタンのメソ多孔体薄膜を利用した研究にも注目が集まっている。近年、我々は、半導体電極薄膜の開発を主目的として酸化チタン多孔体薄膜に着目した研究開発を行ってきた。結晶性の高い酸化チタンメソ多孔体薄膜の合成が可能であり、²⁾多孔性を制御すると既存の酸化チタン粒子の堆積膜よりも高い光触媒機能を示す薄膜の作成にも成功している。³⁾同様に、半導体酸化物薄膜を高機能電極として利用するには、骨格の結晶性を向上させると同時に多孔性を低下させないことが重要であるということがわかってきた。そこで、本研究では、酸化物骨格の結晶性と多孔性を同時に制御することが可能な技術を提案、報告したい。

2. 実験

界面活性剤には Pluronic F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) 及び Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) を用いて *Im-3m* 構造及び *P6₃/mmc* 構造の前駆体薄膜をそれぞれ合成した。*Im-3m* 構造の薄膜は、亜リン酸トリエチルの共存下で合成し、チタン源には塩化チタンを用いた。⁴⁾*P6₃/mmc* 構造の薄膜合成は既報に従ったが、⁵⁾膜厚を調節するために溶媒量を増やして（3 倍希釈）前駆溶液を調製した。⁶⁾各種基板上にスピコートで成膜し、得られた薄膜を異なる温度で焼成し、詳細な構造評価を行った。メチレンブルーの光分解反応を利用し、得られた薄膜の結晶性及び多孔性について議論した。

3. 結果と考察

Im-3m 構造の薄膜は、非水系（酸性条件）で亜リン酸トリエチルの反応性が極めて低いことを利用して合成した。⁴⁾その結果、縮合度が極めて低い酸化チタンメソ構造体薄膜を得ることができ、焼成により界面活性剤を除去すると酸化チタン骨格が大きく収縮してメソ多孔体薄膜が得られる（図 1）。

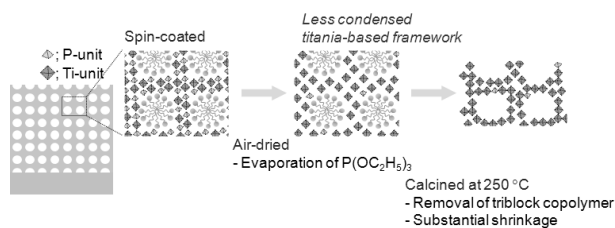


図 1. 低縮合骨格からなる酸化チタン薄膜の合成スキーム

焼成温度が 400 °C 程度から骨格の結晶化が徐々に進行した。550 °C で焼成すると規則的に配列したアナターゼナノ粒子（10 nm 程度）からなるピラー構造

へと変化した。700 °C 焼成後には 10~20 nm 程度の比較的均一なアナターゼ結晶のナノ粒子からなる透明性の高い多孔質薄膜が得られた。シンクロトロン XRD（8 keV）を用いた測定で、(101)面のピーク面積から結晶性を評価すると、焼成温度を高くするだけで簡単に酸化チタン骨格の結晶性を連続的に変化させることが可能であることを見出した。

結晶化による多孔性低下という課題を克服するため、三次元メソ構造からの構造転移（ナノピラー構造の崩壊）を利用する方法を提案したい。⁶⁾ピラーの間隔が広いと構造崩壊後も空隙率が高くなるからである。GI-SAXS の測定結果から、ピラー間隔は *Im-3m* 構造からは 16.7 nm（ピラーは傾いていると考えられるので間隔はこの値より短い）、*P6₃/mmc* 構造からは 18.6 nm と見積もることができた。Kr ガス吸着測定からも *P6₃/mmc* 構造から生成した薄膜内の空間の方が大きいことを確認した。加えて、光触媒特性の評価により多孔性の相違を確認した結果（図 2）、同程度の結晶性なら、ピラー間隔が広い方が分子の拡散性が高く、提案の通りに光触媒特性は高くなった。

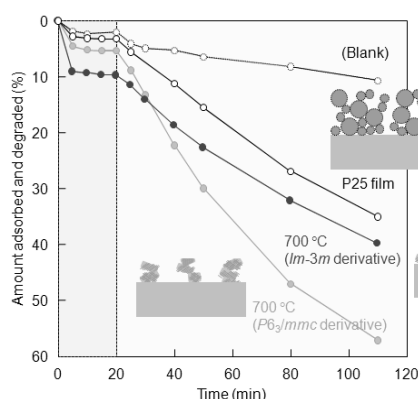


図 2. アナターゼナノ粒子からなる多孔性酸化チタン薄膜のメチレンブルーの吸着特性及び光分解反応

- 1) M. Grätzel, *Nature*, **2001**, 414, 338.
- 2) X. Meng et al., *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1894.
- 3) T. Kimura et al., *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1486.
- 4) T. Kimura et al., *Chem. Eur. J.*, **2010**, DOI: 10.1002/chem.201001251.
- 5) C.-W. Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4544.
- 6) T. Kimura et al., submitted.

* 木村辰雄 Fax: 052-736-7234

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

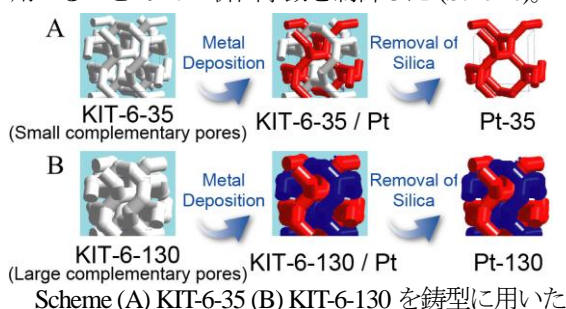
きむらたつお・やまうちゆうすけ・みやまとのぶよし

(早大先進理^A・大阪府立大^B・ストックホルム大学^C・KAIST^D・物材機構^E・JST さきがけ^F・早大材研^G)○ 土井洋二^A・高井あずさ^A・阪本康弘^B・寺崎治^{C,D}・山内悠輔^{A,E,F*}・黒田一幸^{A,G*}

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⁾近年まで、メソポーラス金属の細孔径は約 3 nm が限界であったが、鋳型としてブロックコポリマー²⁾やシリカナノ粒子³⁾を用いる手法が提案され、細孔径は 10 nm 以上に拡大された。しかし、報告されているメソ構造は lamellar, 2D hexagonal, 3D cage-type のみに留まり、メソ構造の多様性は乏しく、さらに高いアクセシビリティを有するメソ構造が求められている。

本研究では、メソ構造 *Ia3d* を有するメソポーラスシリカ KIT-6 を鋳型に用いて、Pt レプリカの細孔径とメソ構造制御を試みた。KIT-6 は高いアクセシビリティを有するだけでなく、1 対のメソ孔を連結する細孔 (Complementary pore) のサイズが制御可能という特徴を有している。本研究では、異なるサイズの Complementary pore を有する KIT-6 を鋳型に用いることで Pt の析出挙動を制御した (Scheme)。⁴⁾



Scheme (A) KIT-6-35 (B) KIT-6-130 を鋳型に用いた

Pt レプリカの合成

2. 実験方法

既報⁵⁾を参考に水熱処理温度の異なるメソポーラスシリカ KIT-6-X (X = 35, 100, 130 : X は水熱処理温度を示す。)を合成した。KIT-6-X の細孔内に減圧下で Pt 塩水溶液を浸透させ、昇華性を有するジメチルアミンボランと同一密閉容器内に 40 °C で静置し、Pt 種を析出させた。⁶⁾フッ化水素酸により KIT-6-X を除去し、最終生成物として Pt-X を得た。

3. 実験結果

合成した KIT-6-X が空間群 *Ia3d* のメソ構造を有し、水熱処理温度上昇につれて格子定数 *a* と Complementary pore のサイズが拡大することを窒素吸脱着測定、電子顕微鏡観察、SAXS 測定 (Fig.) によって確認した。

Complementary pore が約 5 nm の KIT-6-130 を鋳型に用いた場合、最終生成物の Pt-130 の SAXS パターンは鋳型の KIT-6-130 と同様のプロファイルを示し、HRSEM 観察においても規則的なメソ構造 *Ia3d* を有する球状形態の Pt レプ

リカが観察された (Fig. A inset)。これらは、Pt 種が KIT-6-130 の対となるメソ孔中で Complementary pore を介して結晶成長し、鋳型除去後もナノワイヤが連結したメソ構造 *Ia3d* を保持したことを示している。窒素吸着により算出された細孔径は約 2.5 nm であり、KIT-6-130 の壁厚に等しかった。

一方、Complementary pore が約 1 nm の KIT-6-35 を鋳型に用いた場合、HRSEM 観察により、約 10 nm のメソ孔を有する Pt-35 が観察された (Fig. B inset)。SAXS 測定により、KIT-6-35/Pt、Pt-35 において *Ia3d* では禁制の 110 に由来するピークが観測された。これらの結果は、Pt 種が KIT-6 の片方の細孔にのみ析出してメソ構造の対称性が低下し、空間群 *I4₁32* へとメソ構造が転移した事を示している。Complementary pore が小さいため、片方のメソ孔で Pt 種の結晶成長が優先的に発生したことが要因と考えられる。これらの結果より、KIT-6 の Complementary pore のサイズによってメソ孔中での Pt 種の析出挙動が変化し、Pt レプリカのメソ構造と細孔径を制御可能であることが示された。

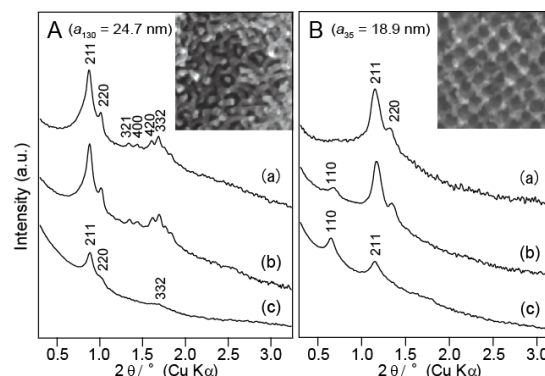


Fig. (A) 130 °C (B) 35 °C で水熱処理を施した KIT-6 を鋳型に用いた各段階 ((a) KIT-6-X, (b) KIT-6-X/Pt, (c) Pt-X) の SAXS パターン (inset : Pt-X の HRSEM 像)

4. 参考文献

- 1) G. S. Attard et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1315 (1997); Y. Yamauchi et al., *Chem. Asian J.*, **3**, 664 (2008)
- 2) Y. Yamauchi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5371 (2008); S. C. Warren et al., *Science*, **320**, 1748 (2008).
- 3) Y. Kuroda et al., *Chem. Commun.*, **46**, 1827 (2010).
- 4) Y. Doi et al., *Chem. Commun.*, **46**, 6365 (2010)
- 5) F. Kleitz et al., *Chem. Commun.*, 2136 (2003)
- 6) Y. Yamauchi et al., *Chem. Mater.*, **20**, 1004 (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・さかもとやすひろ・てらさきおさむ・やまうちゆうすけ・くろだかずゆき

1. Introduction

Currently, mesoporous/nanoporous inorganic materials with high surface area have been prepared through self-assembly process of surfactants, and are expected to be utilized for many applications such as adsorbent materials and catalytic supports. Nanoporous materials with controlled compositions, different kinds of nanostructures, different pore sizes, and various morphologies have been extensively investigated during recent decades. Especially, the compositions strongly govern the materials' properties. Recently, the possible compositions have been drastically extended to not only silica but also carbon, inorganic-organic hybrid, polymer, and even metal.[1-3] Nanoporous metals are considerably interesting, because we can expect huge electrochemical applications, such as methanol oxidation reaction and oxygen reduction reaction, which are not attainable by other compositions.

Among all of the metal compositions, especially Pt and Pt-based nanostructures have attracted a great deal of attention due to their unique catalytic activities. Because of the high cost of Pt, optimizing both the size and shape of Pt nanostructures is necessary to reduce Pt loading. Various Pt nanostructures, such as nanospheres, nanodendrites, nanofibers/nanowires, nanocages, nanotubes, and nanosheets, have been successfully prepared up to date.

Here, we demonstrate a very simple, one-step and efficient route to direct synthesis of mesoporous Pt [4-7] and Pt-Pd [8] alloy nanoparticles in diluted surfactant solutions. Furthermore, well-defined Au@Pt double-layered and Au@Pd@Pt triple-layered core-shell structured nanoarchitectonics, having nanoporous Pt outer shell, are also prepared in aqueous solution at room temperature without the need for any template, seed-mediated growth, or additive.[9-11]

2. Synthetic procedure of Au@Pd@Pt triple-layered nanoparticles

Aqueous solution containing HAuCl₄, Na₂PdCl₄, K₂PtCl₄, and F127 was placed in a small beaker, then 1 mL of 0.4 M AA was quickly added under sonicating. After being sonicated for 5 min, the mixture solution was placed for 6 h at room temperature. The product was isolated and residual F127 was removed after finishing the reaction by centrifugation at 10000 rpm for 20 min, followed by consecutive washing/centrifugation cycles three times with water. The collected product was dried and/or redispersed in water with sonicating to produce a colloidal suspension for further characterizations.

3. Results and Discussion

The product was well-dispersed as individual spherical entities appeared to be three-dimensional (3D) complex nanodendrites, and strikingly uniform in shape. Elemental mapping and cross-sectional compositional line profile characterizations, which are two typically accepted characterization means to reveal the core-shell structure and the elemental distributions of nanostructures, were adopted to investigate on the product. Both of the two investigations revealed that the nanodendrites were triple-layered nanoarchitectonics consisting of a Au core,

Pd inner layer, and nanodendritic Pt outer shell. The elemental mapping analysis further revealed the Au/Pd/Pt atomic ratio to be 1/1/1, which well agreed with the target atomic ratios, implying that all of the metal precursors were completely reduced. The high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of a nanoarchitectonics further indicated the nanoparticle was a dendritic entity with highly interconnected tendrils branching in various directions. The observed d-spacing (0.23 nm) for the adjacent fringes in the Pt outer shell region corresponded to the (111) planes of the Pt fcc structure. Thus, Au@Pd@Pt triple-layered nanoarchitectonics have been successfully created by such a simple and one-step synthesis at room temperature.

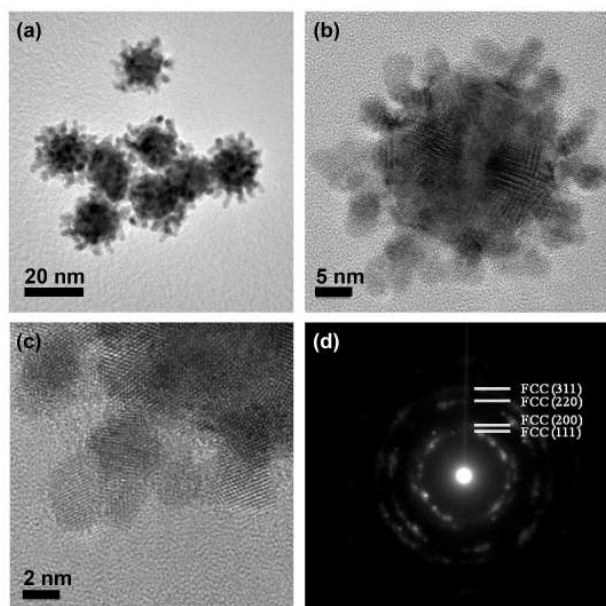


Figure 1 (a) low and (b) high magnification TEM images of Au@Pt nanocolloids prepared from typical solution with Pt/Au mole ratio of 1.0. (c) High magnified TEM image of the Pt shell. (d) Selected-area ED patterns taken from the Pt shell region.

4. References

- [1] Y. Yamauchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5371 (2008).
- [2] Y. Yamauchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5426 (2008).
- [3] Y. Yamauchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7792 (2009).
- [4] L. Wang, Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9152 (2009).
- [5] L. Wang, Y. Yamauchi, *Chem. Mater.*, **21**, 3562 (2009).
- [6] L. Wang, Y. Yamauchi, *Crystal Growth & Design*, **10**, 3454 (2010).
- [7] L. Wang, Y. Yamauchi, *Chem. Mater.*, **22**, 2835 (2010).
- [8] L. Wang, Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, in press (2010).
- [9] L. Wang, Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13636, (2010).
- [10] H. Ataee-Esfahani, Y. Yamauchi, *Chem. Commun.*, **46**, 3684 (2010).
- [11] H. Ataee-Esfahani, Y. Yamauchi, *Chem. Mater.*, in press (2010).

* 山内悠輔 (Yamauchi.Yusuke@nims.go.jp) TEL: 029-860-4635
アタエスファニハメッド, ワンリヤング, オヤマウチユウスケ

(広大院工) 柴田翔平・板倉正也・
井出裕介・定金正洋・佐野庸治*

1. 緒言

一般的にゼオライトはアモルファス原料を用いて合成されるが、近年、ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト転換法が注目されている。我々もゼオライト転換法の有用性に着目し研究を進めており、種々のゼオライト合成に成功している¹⁻³⁾。特に、FAU ゼオライトを出発原料に用いてコリン水酸化物存在下で低温 (125 °C) でゼオライト転換を行った場合、通常のゼオライト合成に比べ短期間で結晶性の高いLEV ゼオライトが得られることを見出した⁴⁾。LEV ゼオライトの結晶構造中には FAU ゼオライトの局所構造 (sodalite cage + D6R) に類似した構造が存在することを考慮すれば、出発原料である FAU ゼオライトの低温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 LEV ゼオライト骨格の再構築に効果的に利用されていることを示唆している。

ところで、ゼオライト合成では鉱化剤として OH⁻以外にしばしば F⁻が用いられるが、F 存在下でのゼオライト転換に関する報告例はない。そこでゼオライト転換法に関するさらなる知見を得ることを目的に、本研究では F 存在下での FAU-LEV ゼオライト転換を行い、結晶化過程および生成物の特性に及ぼす F⁻の影響について検討した。

2. 実験

Si 源および Al 源に FAU ゼオライト (Si/Al=10-70)、SDA にコリン水酸化物および 1-アダマンタンアミンを用い、所定のモル組成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。得られた生成物は蒸留水で充分洗浄し、乾燥後、XRD、XRF、SEM、TG-DTA、¹³C、²⁹Si CP/MAS、²⁷Al MAS NMR、および N₂ 吸着によりキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果と考察

FAU-LEV ゼオライト転換の水熱合成条件を Table 1 に示す。SDA にコリン水酸化物を用いた FAU-LEV ゼオライト転換条件 (Run No. 1) に NH₄F を添加した場合も LEV ゼオライトへの転換は進行したが (Run No. 2)、結晶サイズの増大や結晶構造中の格子欠陥の抑制といった F 添加に特徴的な効果は観察されなかった。これは OH⁻の方が F⁻に比べ鉱化能が強く、また本系における NH₄F 添加量が少ないため OH⁻のみが鉱化剤として働いたことに起因すると考えられる。そこで OH⁻の影響をなくするために SDA に 1-アダマンタンアミンを用いてゼオライト転換における F 添加の影響

Table 1 Synthesis conditions and products obtained

Run No.	Si&Al source (Si/Al)	Synthesis conditions ^a				Product (Si/Al)
		SDA	NaCl /SiO ₂	NH ₄ F /SiO ₂	Temp. /°C	
1	FAU (22)	choline hydroxide	0.2		125	LEV (12)
2			0.2	0.05	125	LEV (12)
3				0.05	125	no product
4	FAU (13)	1-ADA ^b		0.05	150	LEV (13)

^aTime=7 days, SDA/SiO₂=0.3-0.5 ^b1-ADA: 1-adamantanmine

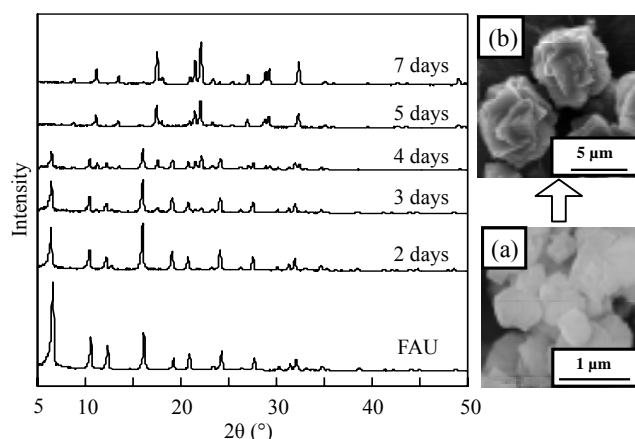


Fig. 1. XRD patterns of products obtained from FAU zeolite after various crystallization times, and SEM images of (a) starting FAU zeolite and (b) LEV zeolite (Run No. 4 in Table 1)

響についてより詳細に検討した (Run No. 4)。FAU-LEV ゼオライト転換過程および SEM 像を Fig. 1 に示す。LEV ゼオライトに基づくピークは合成時間 3 日目から観察され始めたが、出発 FAU ゼオライトに基づくピークは 4 日目まで観察された。このことは、F 存在下では FAU ゼオライトの分解とともに LEV ゼオライトへの転換が進行していることを示している。FAU-LEV ゼオライト転換における短期間・選択的 LEV ゼオライトの結晶化といった特徴は F 存在下においても観察された。また ²⁹Si CP/MAS NMR 測定から、F 無添加と比較して、結晶構造中の格子欠陥が少ないことが分かった。そのため 900 °C で 1 h 熱処理後においてもその相対結晶化度はほとんど変化なく、得られた LEV ゼオライトは非常に高い耐熱性を示すことも明らかとなった。

- 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・いたくらまさや・いでゆうすけ・さだかねまさひろ・さのつねじ

(広大院工) 矢鋪綾子・本田昂太郎・板倉正也・
井出裕介・定金正洋・佐野庸治*

1. 緒言

耐熱性に優れ、工業的に非常に重要なゼオライトの一つである*BEA ゼオライトは、通常有機構造規定剤(OSDA)であるテトラエチルアンモニウム水酸化物(TEAOH)存在下で水熱合成される。そのため最近低コスト・環境負荷低減の観点から、OSDA を用いない合成法の確立が切望されている。ごく最近種結晶添加により OSDA を用いなくとも*BEA ゼオライト合成が可能であることが報告されている[1-3]。

ところで、我々は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 ゼオライトをはじめとする種々なゼオライトの合成に成功した[4]。中でも種結晶添加により TEAOH 以外の OSDA(ペンジルトリメチルアンモニウム水酸化物:BTMAOH)でも FAU-*BEA ゼオライト転換が可能であることを見出した。このことは FAU ゼオライトを*BEA ゼオライトの結晶成長に適した構造ユニットに分解することができれば OSDA 無添加での FAU-*BEA ゼオライト転換が可能であることを示唆している。

そこで本研究では、種結晶存在下での OSDA を用いない FAU-*BEA ゼオライト転換の可能性について詳細に検討したので報告する。

2. 実験

FAU ゼオライト(Si/Al=16-42)、アルカリ源(MOH, M:アルカリ金属)、蒸留水および種結晶(*BEA ゼオライト, Si/Al=25)を用い、所定のモル組成の出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルをオートクレーブ(30 ml)に仕込み、静置条件下、所定温度・時間で水熱処理を行った。得られた生成物は XRD、SEM、TEM、N₂ 吸着、XRF および 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・考察

まず、NaOH/SiO₂ 比を変化させて FAU-*BEA ゼオライト転換を行った。Table 1 から明らかなように、NaOH/SiO₂ 比 0.6 でのみ FAU-*BEA ゼオライト転換が進行し、結晶性の高い*BEA ゼオライトが収率 ca. 12 % で得られた。アモルファス原料を用いても*BEA ゼオライトは得られたが、その収率は ca. 4 % であった。このことは、アモルファス原料に比べ FAU ゼオライトを出発原料に用いることにより*BEA ゼオライトの結晶化が促進されたことを示している。次に*BEA ゼオライト収率の向上を目的に H₂O/SiO₂ 比、種結晶量および合成温度の影響について検討した。その結果、H₂O/SiO₂ 比 20、種結晶量 33.3 wt% および合成温度 125 °C の条件で*BEA ゼオライトの収率は ca. 26 % となった。また、NaOH の代わりにアルカリ源として LiOH、RbOH および CsOH を用いた場合には*BEA ゼオライトは単一相で得られなかったが、KOH を用いた場合には収率は ca. 34 % と大きく向上した。Fig. 1 には NaOH および KOH を用いて得られた*BEA

ゼオライトの XRD パターンおよび SEM 像を示す。SEM 像から明かなように両結晶形態に違いが観察されたことから、NaOH および KOH をアルカリ源として用いた場合には、FAU-*BEA ゼオライト転換過程が異なることが示唆された。なお、得られた*BEA ゼオライトの BET 比表面積および細孔容積は NaOH を用いた場合 652 m²/g および 0.29 cm³/g、KOH を用いた場合 534 m²/g および 0.23 cm³/g であった。

以上の結果より、種結晶存在下では OSDA を用いなくとも FAU-*BEA ゼオライト転換が効率よく進行することが明らかとなった。

Table 1 Synthesis conditions and characteristics of *BEA zeolites obtained from FAU zeolite in the absence of OSDA.

Run no.	Synthesis conditions					Products	
	Starting Si & Al sources(Si/Al)	NaOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	Seed level (wt%)	Temp. (°C)	Phase	Yield (%)
1	FAU(22)	0.4	10	9.1	100	*BEA, Am.	
2	FAU(22)	0.6	10	9.1	100	*BEA	12
3	FAU(22)	0.8	10	9.1	100	*BEA, GIS	
4	Cab-o-sil M-5 & NaAlO ₂ (22)	0.6	10	9.1	100	*BEA	4
5	FAU(22)	0.6	20	33.3	125	*BEA	26
6	FAU(22)	0.6(KOH)	20	33.3	125	*BEA	34

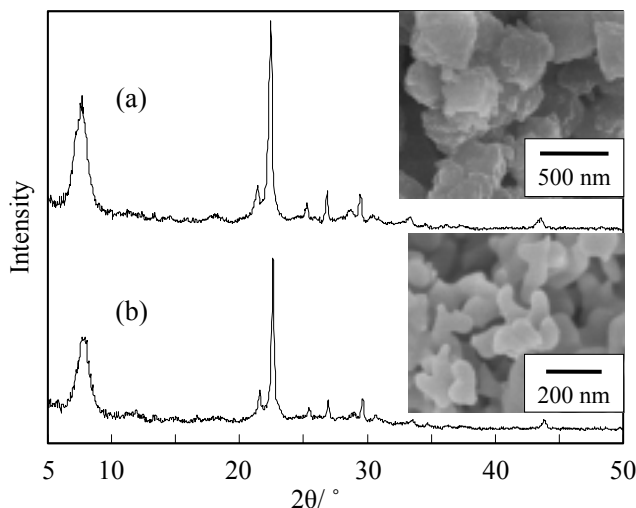


Fig. 1 XRD patterns and SEM images of *BEA zeolites obtained from FAU zeolite using (a) NaOH and (b) KOH in the absence of OSDA.

- [1] B. Xie et al., Chem. Mater., 20, 4533 (2008).
 [2] G. Majano et al., Chem. Mater., 21, 4184 (2009).
 [3] 上村ら, 第25回ゼオライト研究発表会予稿集, p.31 (2009).
 [4] 板倉ら, ゼオライト, 27, 74 (2010).

*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

やしきあやこ・ほんだこうろう・いたくらまさや・
いでゆうすけ・さだかねまさひろ・さのつねじ

(広大院工) 板倉正也・井出裕介・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るが、ゼオライトを出発原料に用いることにより、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、SDA にテトラエチルアンモニウム水酸化物(TEAOH)、テトラメチルアンモニウム水酸化物(TMAOH)およびベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物を用いることでFAU型ゼオライトから*BEA、RUTおよびOFF型ゼオライトが得られることを既に報告した¹⁾。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の種類や水熱合成条件などによって変化することを示唆している。しかし、我々は界面活性剤を用い、メソポーラス物質中へナノパーツを取り込むことでしかその存在を確認できておらず、その詳細については明らかではない²⁾。

そこで本研究では、これまで我々が行ってきたFAU型ゼオライト転換過程を明らかにするため、FAU-*BEAおよびFAU-RUT型ゼオライト転換過程を種々の分析手法を用いて検討したので報告する。

2. 実験

SiおよびAl源にFAU型ゼオライト、SDAにTEAOHまたはTMAOHを用い、所定のモル組成(SDA/SiO₂ = 0.2、H₂O/SiO₂ = 5、Si/Al = 25)の出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルを内容量30 mlのテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブに仕込み、静置条件下140℃で所定の時間水熱処理を行った。また、比較のため湿式法シリカおよび γ -Al₂O₃を用いたゼオライト合成も行った。得られた生成物は遠心分離により液相と固相に分離し、液相はESI-MSにより、固相はXRD、SEM、TG-DTAおよび²⁷Al、²⁹Si(CP)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

FAU型ゼオライトおよびアモルファス原料からの*BEA型ゼオライト合成のXRDパターンの経時変化をFig. 1に示す。合成時間2時間でFAU型ゼオライトに基づくピークは完全に消失し、2日で結晶性の高い*BEA型ゼオライトが得られた。一方、アモルファス原料の場合、合成時間2日では*BEA型ゼオライトに基づくピークはわずかに観察される程度であり、結晶性の高い*BEA型ゼオライトを単一相で得るには合成時間7日を要した。このことは、FAU型ゼオライトを出発原料に用いることにより、*BEA型ゼオライトの結晶化が促進されることを示している。

Fig. 2にはXRDパターンに*BEA型ゼオライトに基

づくピークが全く観察されなかった合成時間12時間の生成物のSEM像を示す。FAU型ゼオライトの場合、粒子径約20 nmの均一な球状粒子の凝集が観察された。一方、アモルファス原料では、FAU型ゼオライトの場合よりも大きな粒子のみが観察された。

また、液相のESI-MS分析から、FAU型ゼオライトおよびアモルファス原料から形成されるアルミノシリケート種に違いがあることが明らかになった。なお、TMAOHをSDAに用いたFAU-RUT型ゼオライト転換過程で形成されるアルミノシリケート種との間にも違いが観察された。

これらの結果は、ゼオライト転換過程において化学構造の異なるアルミノシリケート種が生成し、結晶化過程が異なることを示している。

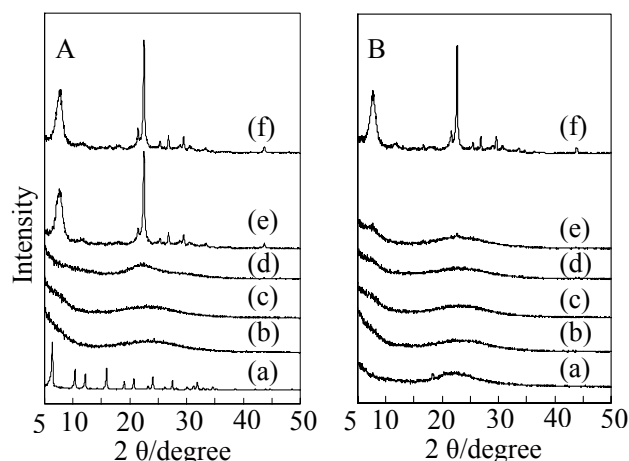


Fig. 1 XRD patterns of products obtained from (A) FAU and (B) amorphous. Synthesis time: (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 12 h, (d) 1 d, (e) 2 d, and (f) 7 d.

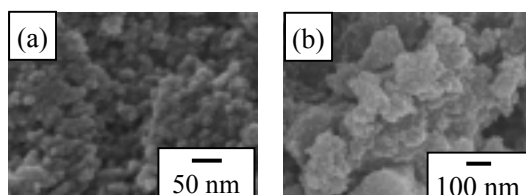


Fig. 2 SEM images of products obtained from (a) FAU and (b) amorphous at synthesis time of 12 h.

謝辞

ESI-MS測定にあたっては(株)島津製作所の村田英明氏にご協力頂いた。ここに謝意を表する。

1) 板倉ら, ゼオライト, 27, 74 (2010).

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

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

いたくらまさや・いでゆうすけ・さだかねまさひろ・さのつねじ

(東大院工) ○板橋慶治・上村佳大・下嶋 敦・大久保達也*

1. 緒言

新しい有機構造規定剤 (organic structure-directing agent, OSDA) を用いた新規構造ゼオライト合成の試みは継続的に行われており、OSDA を使用することによる多様な新しいゼオライトは触媒などへの応用が期待されている。しかしながら、OSDA の構造はより複雑化し高価なものへと変化しているばかりでなく、この方法は有機物含有廃液の処理や焼成時の排ガス処理などが不可避であるという欠点を有する。このような背景から、従来 OSDA の使用が必須とされていたゼオライトを、目的とするゼオライトと同じ構造を有するゼオライトを種結晶として添加することにより、OSDA を使用することなく合成する試みが ZSM-34,¹⁾ beta,²⁾ RUB-13,³⁾ ZSM-12⁴⁾ などについて報告されている。beta の合成論文²⁾においては、合成条件や生成結晶のキャラクタリゼーションが十分明らかにされていないことから、筆者らは種結晶の組成と添加量、反応混合物組成と生成物の関係の詳細な検討を行い、さらに生成結晶のキャラクタリゼーションも行って既に報告した⁵⁾。ゼオライトの種結晶添加合成法は古くから研究されているが、その結晶化機構は十分明らかになっているとは言い難い。また、これまで報告されている上記の種結晶添加・OSDA 無添加合成法はそれぞれ独立の研究として取り上げられており、関連性はない。

本研究では、我々の beta 合成結果を基に、種結晶の役割と結晶化の本質を理解しようと試みた。優れた特性を有し工業的価値のあるゼオライトを低環境負荷・低コストで、且つ共通のコンセプトで合成できる方法を創り上げることには大きなインパクトがあるはずであり、種結晶添加・OSDA 無添加法による他種ゼオライト合成への適用を検討した。

2. 実験

以下の組成の Na⁺-aluminosilicate gel ($x\text{Na}_2\text{O}:y\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:z\text{H}_2\text{O}$, $x = 0.225\sim 0.35$, $y = 0.01\sim 0.025$, $z = 20\sim 25$) を調製し、目的とするゼオライトと同一構造の種結晶 (焼成品) をシリカ源に対して 1~10wt% 添加した。この反応混合物をステンレス製オートクレーブに入れて 140~160°C、静置下で合成した。生成物の評価は、X 線回折 (XRD)、電子顕微鏡 (FE-SEM)、組成分析

(ICP-AES), ²⁷Al, ²⁹Si MAS NMR, N₂ 吸着特性により行った。

3. 結果と考察

3.1 種結晶添加・OSDA 無添加法による beta の合成

beta は Figure 1 に示すように、広い反応混合物組成範囲で合成可能である⁵⁾。種結晶の添加量はシリカ源に対して 1~10wt%、その Si/Al 比は 7~12 の範囲で使用可能である。種結晶の添加量が少ないほど、また Si/Al 比が低くなるほど結晶化速度が遅くなった。これらの結果から、結晶化速度は種結晶の添加量と溶解性に相関しており、種結晶の活性化された表面が新しい結晶成長に有効であることが示唆された。また、得られた beta を種結晶として合成すれば、OSDA をま

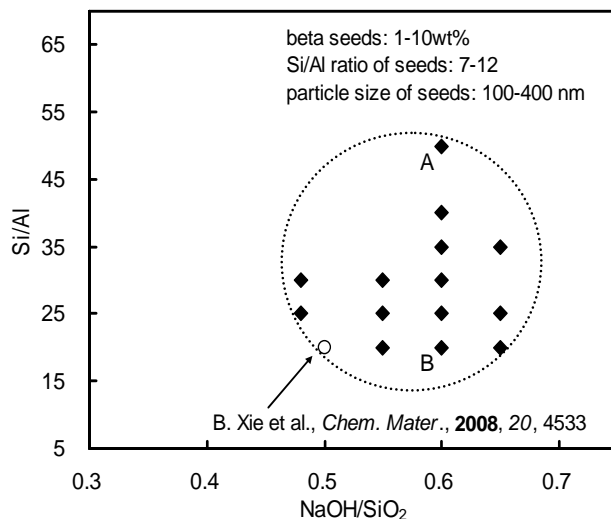


Figure 1 Crystallization area of beta synthesized without OSDA under static condition at 140 °C.

ったく使用しない Green Beta が得られることも確認した。一方、この反応系では beta の結晶成長が終わるとすぐに modenite の結晶成長が始まる。したがって、beta の結晶成長速度は種結晶の存在下では mordenite の結晶核発生速度よりも大きい、と言える。

得られた beta および Green Beta の細孔特性を評価した結果、種結晶のそれらの値よりも大きなミクロ孔表面積と容積を有することが分った。このような特性は、結晶子径が大きく、格子欠陥が少ない結晶が生成しているためと推定される。

3.2 種結晶無添加合成

Figure 1 における A 点の組成の反応混合物を種結晶を添加せずに加熱した場合の生成物は、Figure 2 に示すように mordenite であった。反応混合物組成が異なる Figure 1 B 点においても、同様に mordenite が結晶化することが確認された。したがって、この系における安定相は mordenite であり、OSDA 無添加法による beta の合成には種結晶の添加が必須条件である。

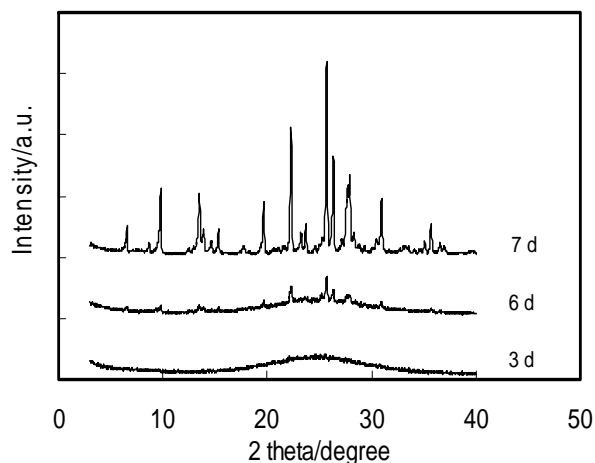


Figure 2 Evolution of XRD patterns of the products from the gel at point A in Figure 1 in the absence of any seeds at 140 °C.

3.3 異なる種結晶を添加した合成

3.3.1 mordenite

Figure 1 A 点の反応混合物に mordenite 種結晶(Si/Al = 9.0) をシリカ源の 10wt% 添加して合成(140°C)すると、beta の場合と比較して mordenite の結晶化速度は非常に速く、12 h 後に XRD 結晶化度が最大となった。

3.3.2 ferrierite

同様に種結晶として ferrierite (Si/Al = 16.0) をシリカ源の 10wt% 添加して合成(150°C)すると、24 h 後に不純物を含まない ferrierite の XRD 結晶化度が最大となり、その後徐々に結晶化度が低下した(Figure 3)。

3.4 ゼオライトのリング構造

本来 mordenite が結晶化する反応混合物に beta の種結晶を添加すると beta が、ferrierite の種結晶を添加すると ferrierite が結晶化することの理由を明らかにすることが、種結晶添加合成法の本質を理解し、その展開を図る上で重要なポイントとなるはずである。beta, mordenite, ferrierite の 3 種のゼオライトの骨格構造類似性について考察した。Figure 4 に示すこれらのゼオライトの骨格内リング分布に共通するものは 5 員環と 12 員環のみである。これらはゼオライト骨格を構

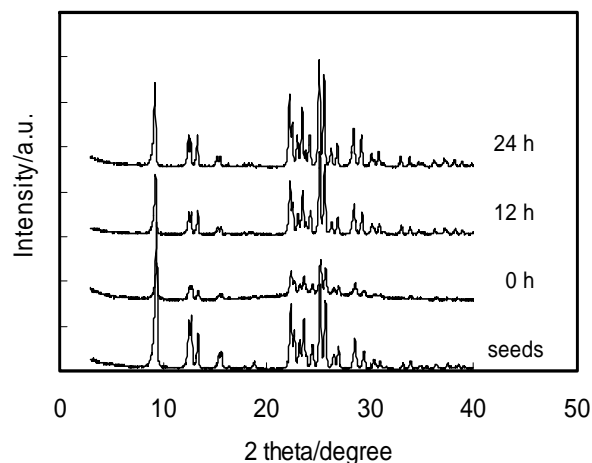


Figure 3 Evolution of XRD patterns of the products from the gel at point A in Figure 1 by the addition of ferrierite seeds.

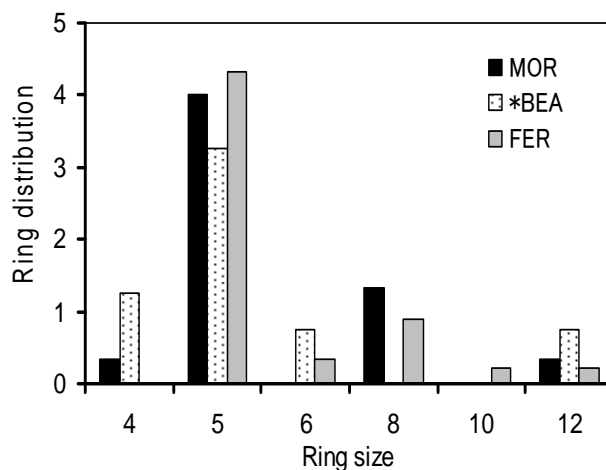


Figure 4 Ring distribution of the framework in MOR, *BEA, and FER.

成する Secondary Building Unit (SBU)の一部であるが、この 2 種の SBU がこれらのゼオライトの結晶化に支配的に作用しているとは考え難い。

ゼオライトの構造的因子と結晶化の相関性をさらに検討し、得られた新しいコンセプトに基づいて行った合成結果を当日報告する。

参考文献

- 1) Z. Wu et al., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 357
- 2) B. Xie et al., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4533
- 3) T. Yokoi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9884
- 4) K. Iyoki et al., *Chem. Lett.* **2010**, 39, 730
- 5) Y. kamimura et al., *Chem. Asian J.*, **2010**, 5, 2182

*大久保達也, e-mail:okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp
いたばし けいじ・かみむら よしひろ・しもじま あ
つし・おおくぼ たつや

(東大院工) ○上村佳大・板橋慶治・下嶋敦・大久保達也*

1. 緒言

工業的利用価値の高いゼオライト β や ZSM-12 の合成には有機構造規定剤 (organic structure-directing agent; OSDA) が必須であり、高コスト化、プロセスの煩雑化、高環境負荷発生といった問題が不可避である。このため、OSDA を用いないゼオライトの合成方法の確立が期待されている。これに対して近年、OSDA 無添加の反応混合物にゼオライト種結晶 (焼成品) を添加して水熱合成を行うことにより、種結晶と同一構造を有するゼオライトの OSDA-free 合成が報告されてきた^[1-4]。著者らは OSDA を用いずに種結晶添加法で合成した β 型ゼオライト (OSDA-free β) の結果から、本来 mordenite が生成する反応混合物に β の種結晶を添加すると β が生成することを示した^[4]。同様の合成手法で他種のゼオライトの OSDA-free 合成が可能となれば、工業的価値の高い種々のゼオライトを低環境負荷・低コストで合成するシンプルプロセスの確立が期待できる。本研究では β の OSDA-free 合成論文の結果を基に、工業的価値の高いゼオライトとして MTW 型ゼオライトに着目し、種結晶添加・OSDA 無添加法を用いて MTW の OSDA-free 合成の可能性について検討した。そして OSDA-free 合成により得られた MTW (OSDA-free MTW) の特性について検討した。

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 OSDA を用いて合成した ZSM-12 種結晶 (焼成品) を加えて反応混合物を調製した (添加量: シリカ成分の 10wt%)。反応混合物をオートクレーブ内で 165°C、自生圧力下で水熱処理し、MTW の OSDA-free 合成を行った。生成物の評価は X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)、組成分析 (ICP-AES)、窒素吸脱着測定、固体 NMR を用いて行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に ZSM-12 の種結晶を添加した反応混合物を水熱処理して得られた生成物の XRD パターンの例を示す。代表的な生成物の XRD パターンは MTW の結晶構造に帰属される回折ピークを示した。このことから、種結晶添加法によって MTW の OSDA-free 合成が可能であることが確認された。OSDA-free MTW は広い反応混合物の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。このとき得られた生成物の Si/Al 比は 23-33 であった。また、反応混合物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が低く $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が高いほど不純物の少ない OSDA-free MTW を得ることができた。Fig.2(b) に示した FE-SEM 画像から、

OSDA-free 合成により得られた MTW は約 100–600 nm の粒子径を有し (Fig.2(b))、ZSM-12 種結晶 (Fig.2(a)) のそれに比べて大きく、棒状のモルフォロジーを示した。²⁷Al MAS NMR の結果、OSDA-free MTW には 4 配位 Al のみで骨格外 Al が存在せず、ZSM-12 種結晶よりも高い結晶性を示した。ZSM-12 種結晶を添加しない場合は MTW の結晶化が起こらず、MOR と MFI の混合物が得られた。以上の結果から、種結晶添加・OSDA 無添加法で生成した MTW は、反応混合物中で活性化された ZSM-12 種結晶の表面に結晶成長することにより得られることが示唆された。

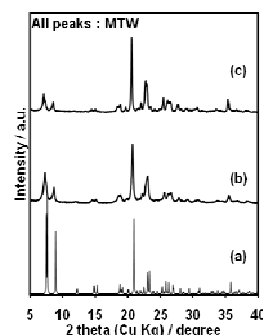


Figure 1 XRD patterns of (a) MTW by simulation^[5], (b) calcined ZSM-12 seeds, and (c) MTW-type zeolite obtained by OSDA-free, seed-assisted synthesis.

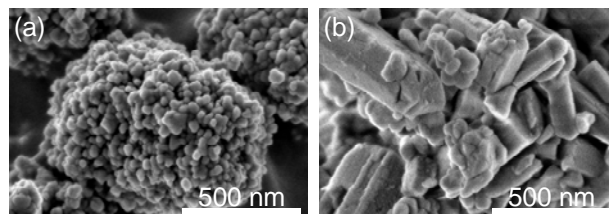


Figure 2 SEM images of (a) calcined ZSM-12 seeds and (b) MTW-type zeolite obtained by OSDA-free, seed-assisted synthesis.

4. 参考文献

- 1) B. Xie *et al.*, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4533-4535.
- 2) G. Majano *et al.*, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 4184-4191.
- 3) K. Iyoki *et al.*, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 730-731.
- 4) Y. Kamimura *et al.*, *Chem. Asian. J.*, **2010**, 5, 2182-2191.
- 5) M. M. J. Treacy *et al.*, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth Revised Edition*; Elsevier: Amsterdam, 2007.

*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

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

かみむらよしひろ・いたばしけいじ・しもじまあつし・おおくぼたつや

(東大院工)○棚橋 紳也・上村 佳大・板橋 慶治・下嶋 敦・大久保 達也*

1. 緒言

工業的利用価値の高い数種のゼオライトは、有機構造規定剤(organic structure-directing agent ; OSDA)を用いることによって製造されている^[1]。しかしながら、OSDA の利用は、洗浄や焼成の際に環境負荷を伴うことから、OSDA を用いない合成が望まれている。近年報告されている OSDA を用いない beta 型ゼオライトの合成では、本来 beta 型ゼオライトが生成しない組成の反応混合物に、予め OSDA を用いて合成した beta 型ゼオライト(焼成品)^[2]やこれより生成した beta 型ゼオライト^[3]を種結晶として加え、水熱処理を行っている。この種結晶添加法を用いることにより、beta 以外の系においても反応混合物組成で決定される結晶構造とは異なるゼオライトを合成できる可能性があり、種結晶添加系における結晶化機構の解明が大いに期待されている。本研究では種結晶の添加が結晶化前のアモルファス相の構造に及ぼす影響を検討し、またアモルファス相内の種結晶の状態を経時的に観察することにより、結晶化機構の解明を試みた。

2. 実験

本研究では $13\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 40\text{SiO}_2 : 1000\text{H}_2\text{O}$ の反応混合物組成で合成を行った。beta 種結晶(焼成品)は粒子径 100~400 nm, Si/Al=12.0 のものを用いた。比較のため種結晶を加えない合成を行った。また、種結晶を反応初期から加える初期添加法他に、反応混合物をあらかじめ加熱したのち種結晶を加える途中添加法についても検討した。生成物は粉末X線回折(PXRD)、Raman 分光、 ^{23}Na , ^{27}Al MAS NMR、高エネルギーX線回折(HEXRD)法、TEM、SEM により評価した。

3. 結果と考察

生成物の PXRD パターンから、種結晶を添加した場合は beta が、種結晶無添加の場合は mordenite、analcite などが結晶化することを確認した。次に、これらの系における結晶化直前のアモルファス相の構造を Raman 分光法、固体 NMR、HEXRD (@SPring-8) により分析した結果、種結晶の有無によるアモルファス相の構造に大きな違いは確認できなかった。生成する結晶が異なるにも関わらず、結晶化直前のアモルファス相の構造に差が無いことから、種結晶の添加はアモルファス相の構造には影響を与えていないことが示唆された。このことから、beta の結晶化において、アモルファス相から新たな核生成は起こらず、種結晶表面で結晶成長および二次核生成が起こっていると考えられる。TEM 観察の結果、beta の結晶はアモルファス相の表面に存在していた。アモルファス相から核生成が起こらないことを考慮すれば、それらの結晶はアモルファス相の内部に包埋していた

種結晶がアモルファス相の溶解と同時に表面に露出して、beta が結晶成長したものと考えられる。これを確認するため、種結晶の途中添加を行い、初期添加の結果(図 1(a)、図 2(a))と比較した。途中添加した場合の結晶化曲線(図 1(b))、生成物の SEM 像(図 2(b))から、途中添加により結晶成長が促進され、生成物の粒子径が減少した。これは途中添加により、初期添加の場合よりも多くの種結晶表面に beta が結晶成長したことを示している。

以上の結果から、beta の結晶化はアモルファス相に包埋していた種結晶が、アモルファス相の溶解によって表面に露出した後、液相を介して成長することにより起きていると考えられる(図 3)。

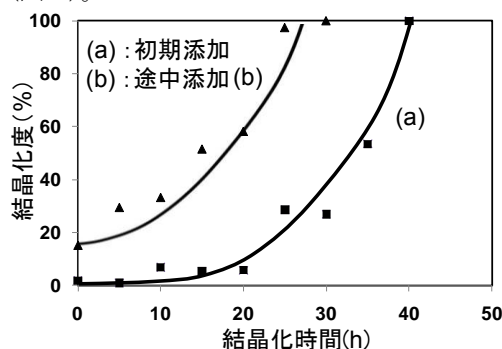


図 1 結晶化曲線

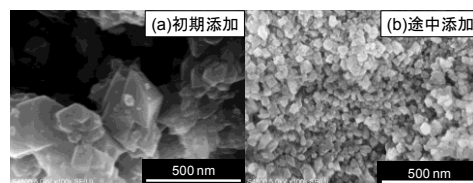


図 2 SEM 像

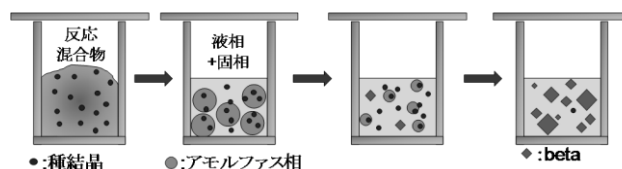


図 3 結晶化機構のスキーム

謝辞

HEXRD 測定・解析 横浜国立大学 脇原徹 博士

参考文献

- [1] 小野嘉夫, 八嶋建明 編, ゼオライトの科学と工学, 講談社, 2002
- [2] B. Xie et al., *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4534.
- [3] Y. Kamimura et al., *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 2182.

* 大久保 達也 FAX: 03-5800-3806 E-mail: okubo@chemsys.tu-tokyo.ac.jp

たなはし しんや・かみむら よしひろ・いたばし けいじ

・しもじま あつし・おおくぼ たつや

(豊田中研・JST CREST) ○脇 稔・谷 孝夫・稲垣伸二*

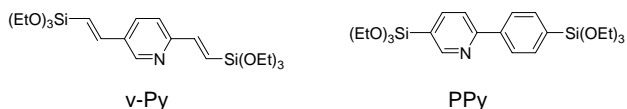
1. 緒言

メソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica; PMO) は、有機基がシロキサン結合を介してつながった骨格とナノメートルサイズの均一な細孔を有する有機無機ハイブリッド材料である。有機基を設計することでさまざまな機能を骨格に導入可能である。ここで、金属配位子を骨格有機基として導入できれば、細孔内での金属配位錯体の形成により、電子デバイス、触媒、吸着剤など、多くの応用が期待できる。今回、ピリジン¹⁾ およびフェニルピリジンを架橋有機基とした PMO の合成と、それらの金属イオン配位能について詳細に報告する。

2. 実験

2.1 PMO 合成

ジビニルピリジン (v-Py) およびフェニルピリジン (PPy) を有する架橋型有機シランをそれぞれ合成した。それらの前駆体を用い、カチオン性界面活性剤存在下、塩基性で加水分解・重縮合し、PMO 粉末を得た。界面活性剤はエタノール/塩酸混合溶液を用いて抽出・除去した。NMR、XRD、窒素吸脱着測定、TEM 観察などから、得られた PMO の構造物性を評価した。



2.2 金属配位能評価

v-PyPMO の銅イオン吸着 : $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ のジクロロメタン/メタノール溶液中に v-Py-PMO を添加した。24 時間攪拌後ろ過により PMO を除去した。PMO 添加前後の溶液の UV/vis 測定より $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ の濃度を見積もり、銅イオンの PMO への吸着量を求めた。

PPy-PMO のシクロメタレート錯体形成 : PPy-PMO と $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ あるいは $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ を炭酸カリウム存在下、加熱攪拌することによりイリジウム (PPy-PMO-Ir(ppy)₂) およびルテニウム錯体 (PPy-PMO-Ru(bpy)₂) をそれぞれ形成した。分光測定から錯体の光学特性を評価した。

3. 結果と考察

v-Py および PPy-PMO の XRD パターンを Fig. 1a に示した。それぞれの PMO に、低角側に規則メソ構造由来のシグナルと、高角側に分子スケールの層状周期に由来するシグナルが観測された。これらの周期

構造は TEM においても観察され (Fig. 1b, c)、v-Py および PPy-PMO の結晶性メソ構造が確認された。

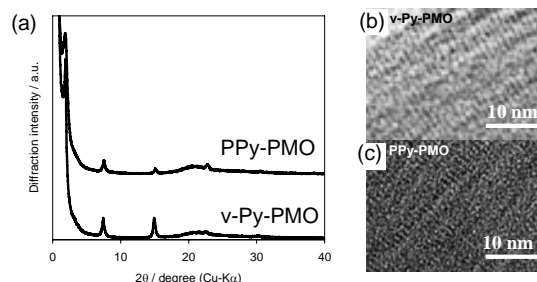


Fig. 1 v-Py-PMO と PPy-PMO の XRD パターン (a) および TEM 画像 (b, c).

$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 溶液の初期濃度と v-Py-PMO への吸着量の関係を Fig. 2a に示した。 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 濃度の増大とともに、吸着量が増加した。最大吸着量は 2.4 mmol/g であり、骨格ピリジン基の 71% が銅イオンを吸着していることを示している。

PPy-PMO-Ir(ppy)₂ の UV/vis スペクトルは、300 nm に骨格 PPy の π - π^* 遷移、380 と 480 nm にイリジウム錯体の MLCT 遷移由来の吸収を示した。発光スペクトルにおいては 560 nm にイリジウム錯体からの燐光発光が観測された。また、PPy-PMO-Ru(bpy)₂ の UV/vis 拡散反射スペクトルは 4 つの最大吸収波長 (372, 416, 497, 550 nm) を有する幅広い吸収帯を示した。PMO 骨格内での錯体形成により、これらの特徴的な光学特性を付与することができた。

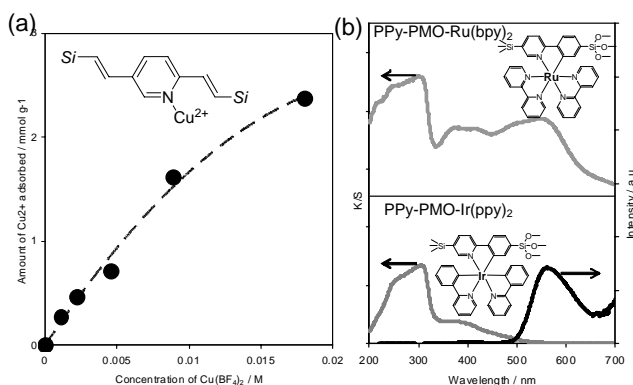


Fig. 2 (a) v-Py-PMO による $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ の吸着曲線. (b) PPy-PMO-Ir(ppy)₂ および PPy-PMO-Ru(bpy)₂ の UV/vis (グレー)・発光 (黒) スペクトル.

1) M. Waki et al., *Chem. Comm.* **2010**, 46, 8163-8165.

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

○わきみのる・たにたかお・いながしんじ

(豊田中研^A、JST-CREST^B、奈良高専^C) 後藤康友^{A,B}、大橋雅卓^{A,B}、北里慎悟^C、
梅本明成^C、亀井稔之^{B,C}、谷孝夫^{A,B}、嶋田豊司^{B,C}、稲垣伸二^{A,B*}

1. 緒言 架橋型有機シラン ($R[Si(OR')]_3$, $n \geq 2$, R: 架橋有機基) から合成されるメソポーラス有機シリカ (PMO) は、有機無機ハイブリッド骨格と規則メソ細孔を有する材料であり、骨格有機基と細孔内に固定する物質を組み合わせることで多彩な機能が設計できる。我々は、PMO の骨格有機基の励起エネルギーが細孔内のエネルギー受容体に高効率に集約される光捕集機能を見出した[1,2]。また、PMO 細孔内に電子受容体を固定した系においては、骨格有機基から電子受容体への電子移動を利用した新規な光触媒反応系を構築した[3]。

これまでの系では 400 nm 以下の短波長光を利用してきたが[3,4]、太陽光利用の観点では幅広い可視光を吸収可能な PMO の構築が重要となる。そこで今回、紫外から可視光領域に渡り強い光吸収を有し、かつ種々のイオンとの錯形成により多彩な機能を発現するポルフィリンに着目し、ポルフィリン環を骨格に導入した PMO 粉末を合成した。さらに中心金属として Zn を導入し、その光電子移動挙動を調べた。

2. 実験 C_{18} TMABr を界面活性剤鋳型とし、塩基性条件下、テトラフェニルポルフィリン(Por)基架橋有機シランと TEOS との共縮合 (Por/TEOS = 2.5/90 (モル比)) により Por-PMO を調製した。さらに Por-PMO を $Zn(acac)_2$ と反応させることで Por に Zn を配位させ、ZnPor-PMO とした。物性評価は、XRD、 N_2 吸着、TEM、 ^{29}Si MAS-NMR、スペクトル測定により行なった。光励起電子移動は、ZnPor-PMO / Me-Vio²⁺ / 犠牲試薬: NADH / (CH_3CN + 水) 系への光照射による吸収スペクトル変化から評価した。

3. 結果と考察 得られた Por-PMO は、規則メソ細孔 ($d = 4.7$ nm) を有し、細孔直径: 3.7 nm、比表面積: 1313 m²/g、メソ細孔容量: 0.52 cc/g であった。また、 ^{29}Si MAS-NMR よりポルフィリン基が Si-Por 結合の切断なく導入されたことを確認した。図1に示す吸収スペクトルにおいて、フリーベースポルフィリン環に見られる典型的な Soret 帯 (419 nm) と 4 本 (518, 551, 592, 649 nm) に分離した Q 帯のピークが見られ、Por-PMO が可視光域に広い吸収を有することを確認した。一方、 $Zn(acac)_2$ との反応により、Por-PMO の Soret 帯は 427 nm、Q 帯は 521, 560, 600 nm へレッドシフトし、PMO 骨格内での錯体 (ZnPor) 形成を示した。また、Por 由来の吸収帯 (649 nm) が完全に消失したことから、定量的な ZnPor 形成が示唆された。

ZnPor-PMO / Me-Vio²⁺ / NADH 系への光照射により、メチルピオロゲンラジカル (Me-Vio^{•+}) の生成に由来する 550-650 nm の吸収増加が見られた (図2)。一方、Me-Vio²⁺ / NADH 系への光照射では Me-Vio^{•+} は生成しなかった。この結果は、光照射により ZnPor 骨格から Me-Vio^{•+} への電子移動が進行したことを示し、ZnPor-PMO の光触媒としての可能性を示唆した。

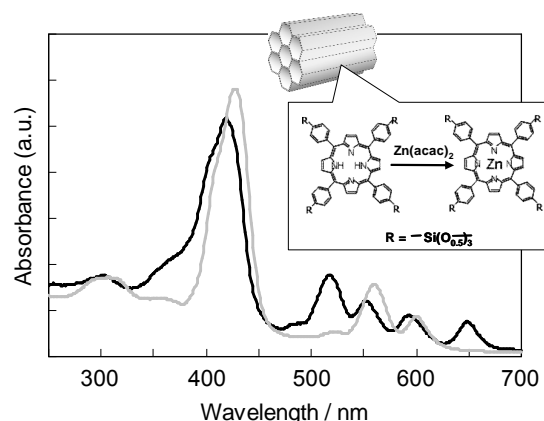


図1. Por-PMO (黒) と ZnPor-PMO (灰色) の分散懸濁液の吸収スペクトル

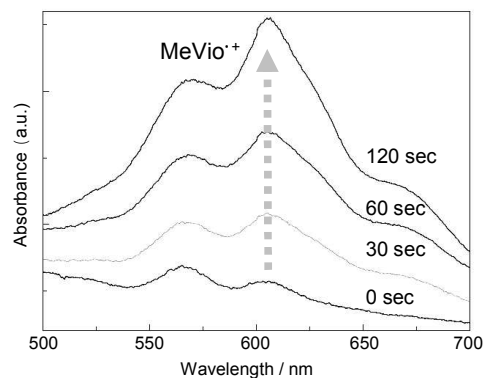


図2. ZnPor-PMO/MeVio²⁺系への光照射による吸収スペクトルの経時変化

- 1) S. Inagaki, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 4042
- 2) T. Takeda, et al., *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4554
- 3) M. Ohashi, et al., *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 13041
- 4) 大橋ら, 日本化学会第 90 回春季年会 3G6-12

*稲垣伸二 E-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp

ごとうやすとも・おおはしまさたか・きたざとしんごう
めもとあきなり・かめいとしゆき・たにたかお・しまだとし
しいながしんじ

(東農工大院工) ○小林大記・大津理人・近藤篤・前田和之*

【緒言】

近年、有機基が骨格内に均一に分散した無機-有機ハイブリットメソポーラス物質が合成されているが、そのほとんどはジシリコネート等の、対称な有機架橋構造を有するものである。当研究グループでは、原料に非対称有機架橋物質(EtO)₂OP-C₆H₄-Si(OEt)₃ (PPS) を加水分解させた縮合前駆体((OH)₂OP-C₆H₄-SiO_{1.5})_n (PPS-H) と、AlまたはZr源を用いて2D-hexagonal構造のAPS相およびZPS-1相、またlamellar構造のZPS-2相の3種類のメソ構造体の合成に初めて成功した^{1,2)}。これらは骨格内にオルガノシリカと金属ホスホネートの異なる2つのドメインを含むと考えられる。しかし、いずれも界面活性剤の除去によって構造が崩壊した。これまではPPSが高沸点であり容易に蒸留精製できなかったため、PPS合成の触媒として用いたNi塩を塩酸を用いて除去するとともに加水分解・縮合生成物としたPPS-Hを合成に使用していた。本研究ではPPSを単量体のまま精製して用いることで、PPSの反応性を調査するとともに生成物の安定性・規則性の既報との比較を行った。

【実験】

クーゲルロールによりPPSを単量体のまま精製し、NMR等により高純度のPPSの生成を確認した。Al系では、蒸留水に界面活性剤[C₁₆TMABr]、TMAOH、擬ペーマイト、PPSを加えよく攪拌した後、オートクレーブ中で24時間水熱合成し、洗浄、風乾することでAPSを得た。用いた原料組成は、1.0 PPS・1.0 Al・1.0-5.0 TMAOH・1.0 C₁₆TMABr・600 H₂Oである。Zr系では、蒸留水にC₁₆TMABr、HCl、PPSを加え140 °C、24 hの水熱処理を行った後、TMAOH、NH₄F、ジルコニウム(IV)プロポキシド(75 % 1-プロパノール溶液)を加え、よく攪拌した後、オートクレーブ中で100~140 °C、24 h水熱合成し、洗浄、風乾することでZPSを得た。用いた原料組成は1.0 PPS・1.0-2.0 Zr・1.0 C₁₆TMABr・2.0 NH₄F・1000 H₂Oである。

【結果と考察】

Alを用いて既報と同様の条件にしたにも関わらず、PPS単量体を用いるとホスホネート基の加水分解が進行せず、ゲル状の固体物質となり構造規則体は得られなかった。そこで、水熱合成前にTMAOH水溶液によりPPSを加水分解させた後pHを調整して水熱合成を行ったところ、2D-hexagonalの構造規則体が得られた。しかし、Si-C結合が完全に開裂しており、骨格内に非対称骨格の有機基を導入することができなかった。そこで界面活性剤存在下でHCl

によってPPSの加水分解を行い、その後Al源を加えて合成したところ既報のAPSと同じ相が得られた。このAPSに対して界面活性剤除去を試みたが、除去後の物質は既報同様に構造崩壊が起き、原料精製による影響はほとんど見られなかった。したがって、Si-C結合の開裂の理由はSi-O-Al結合の形成が影響していると考えられる。

Zrを用いた場合においては、Si-C結合の開裂を防ぐためにあらかじめSi-O-Si結合を形成させる条件で合成を行った。PPS単量体を用いた場合においても、既報と同様の構造体であるZPS-1相がZr/P=1.0、反応温度100 °Cの合成条件において得られた。同様にZr/P=2.0、反応温度140 °Cの合成においてもZPS-2相が得られた。得られたZPS-1相、ZPS-2相に対して100 °Cの真空乾燥の後、焼成による界面活性剤除去を行ったところ、250 °Cにおいてある程度構造規則性を保ったまま(Fig. 1)、ZPS-1相においては約65 %の界面活性剤が、ZPS-2相においては約70 %の界面活性剤が除去されたことがTG-DTAにより確認された。界面活性剤除去後のZPS-2相に対してN₂吸着測定を行ったところ、既報のZPS-2相に比べて大きな吸着量(0.348 ml/g)とBET表面積(467 m²/g)を示した(Fig. 2)。現在、界面活性剤除去後も構造を維持していたZPS-2相の詳細な構造を検討している。

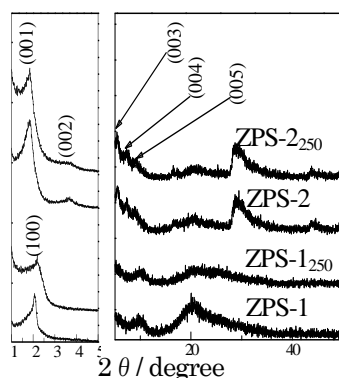


Fig.1 XRD patterns of ZPS
(ZPS-1,2; x=熱処理温度)

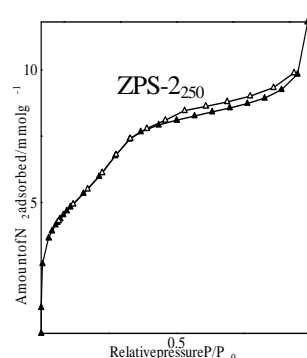


Fig.2 N₂ adsorption isotherms
(ZPS-1,2; x=熱処理温度)

参考文献

- 1) M. Otsu et al., *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 496.
- 2) 大津ら, 第23回ゼオライト研究発表会講演予稿集, **2006**, A6.

*前田和之 Fax : 042-388-7040

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

こばやしひろき、おおつまさと、こんどうあつし、
まえだかずゆき

有機架橋部位を骨格に有するコロイド状メソポーラスナノ粒子の合成とその特性

(早大理工応化^A・早大理工生命医科^B・物材機構^C・JSTさがけ^D・早大材研^E)

○浦田千尋^A・山田紘理^A・青山祐子^A・広沢昇太^B・新井敏^B・武岡真司^B・山内悠輔^{C,D}・黒田一幸^{A,E,*}

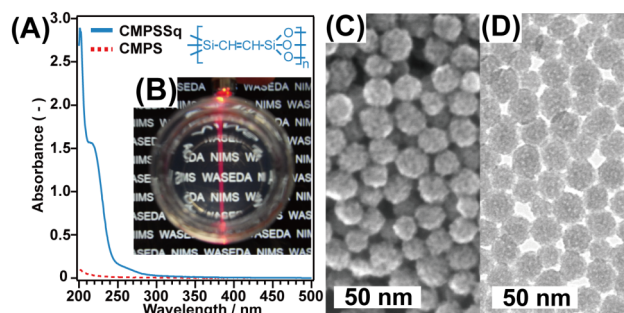
【緒言】コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子は、メソポーラス構造由来の特長に加え、コロイドナノ粒子特有の分散性、透明性、拡散性、加工性等の様々な特性を有するため、光学材料^[1]や薬剤担体^[2]としての利用が検討されている。しかしながら、シリカ骨格の水中の溶解性や高密度シラノール基に起因する赤血球の溶血性等は、上述した応用において課題となっている。そこで我々は、このような欠点を克服するため、シリカ代替の骨格組成として、シルセスキオキサン骨格に注目した。シルセスキオキサン骨格は架橋有機に由来する機能・特性^[3]に加えて、水に対する化学的安定性や低シラノール基密度等の特徴を有しており、シリカ代替骨格組成として適している。

本研究では、エテニレン架橋型アルコキシシランを骨格源とした、シルセスキオキサン骨格を有するコロイド状メソポーラスナノ粒子 (CMPSSq) の調製手法を提案するとともに、本コロイドの耐水性および溶血性について、コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子と比較した。

【実験方法】CMPSSq 溶液はコロイド状メソポーラスシリカナノ粒子(CMPS)合成に関する我々の前報^[4]と同じ方法で、bis(triethoxysilyl)ethylene (BTEE)を骨格源として調製した。まず、80 °Cに加熱したカチオン性界面活性剤を含む塩基性水溶液に BTEE を加え、コロイド状メソ構造シルセスキオキサンナノ粒子を得た。次に、得られたコロイドをろ過し、ろ液を酢酸/エタノール溶液中で透析し、鑄型を除去し、目的のコロイドを得た。また、耐水性^[5]および溶血性^[6]調査の比較とするため、同様の方法で CMPS を調製した。

【結果】CMPSSq 溶液は可視領域において透明であり、レーザー光を照射すると光の散乱が観察された(図 A, B)。また、波長 200 - 300 nm の紫外領域に CMPS の場合には検出されない吸収帯が観測され、溶液中にエテニレン基が存在していることが示された。本コロイドは 25 wt%まで濃縮することができ、濃縮-希釈サイクルを繰り返しても、コロイドの分散は保持された。

電子顕微鏡観察より、粒径の揃った直径約 20 nm のナノ粒子とメソ構造由来のコントラストを確認した(図 C, D)。乾燥試料の XRD 測定、窒素吸脱着測定より、ナノ粒子は 4.8 nm の構造周期と約 4 nm のメソ孔、640 m²/g の比表面積、0.57 cm³/g の細孔容積を有しており、メソポーラス構造の形成を確認した。また、²⁹Si CP/MAS NMR より T 環境由来の 3 本のシグナル(-82.3 ppm(T³), -72.5 ppm(T²), -63.3 ppm(T¹))および ¹³C CP/MAS NMR より、エテニレン基由来のシグナル(146 ppm (E-isomer), 139 ppm (Z-isomer))を確認した。



図(A) CMPSSq および CMPS の UV-vis スペクトルおよびエテニレン架橋型シルセスキオキサン骨格の構造式 (B) CMPSSq 溶液の外観 (C) CMPSSq の SEM 像 (D) CMPSSq の STEM 像 (SEM 像とは別視野)

骨格の耐水性はコロイド溶液を含む透析チューブをリン酸生理食塩緩衝溶液(pH=7.2: PBS)に浸漬し、PBS を 1 日毎に取り替え、透析膜より漏れ出る溶解 Si 種を ICP により評価した。CMPS の場合、浸漬 10 日で約 90% 以上の骨格が溶出した。一方で、CMPSSq の場合は 15 日後もほとんどの骨格が溶出し(5 %以下)ことが分かった。これより、CMPSSq は水中で高い骨格安定性を有することが示された。

溶血試験は牛血液より抽出した赤血球と各コロイドナノ粒子を混合・振とう後、赤血球より漏出したヘモグロビン濃度を UV-vis で定量し評価した。コロイド濃度が 2 mg/ml の場合、CMPS の溶血率が約 12 %であるのに対し、CMPSSq の場合は 2 %以下であり、CMPSSq は低溶血性を示すことが分かった。

【参考文献】

- [1] Y. Hoshikawa *et al.*, *Chem. Mater.*, **22**, 12 (2010).
- [2] A. M. Sauer *et al.*, *Nano Lett.*, **10**, 3684 (2010).
- [3] S. Fujita *et al.*, *Chem. Mater.*, **20**, 891 (2008).
- [4] C. Urata *et al.*, *Chem. Commun.*, 5094 (2009).
- [5] 山田ら日本化学会第 90 春季年会, 1C3-26A, (2010).
- [6] I. I. Slowing *et al.*, *Small*, **5**, 57 (2009).

【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」および特別研究員(DC1)の研究助成を受けて行われた。

代表者氏名：黒田 一幸

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

うらた ちひろ・やまだ ひろのり・あおやま ゆうこ・ひろさわ しょうた・あらい さとし・たけおか しんじ・やまうち ゆうすけ・くろだ かずゆき

(山形大院理工) ○大島史也・樋口健志*・會田忠弘

1. 緒言

従来のエタノール脱水用ゼオライト分離膜は多孔性支持体の表面上に成膜するのがほとんどである。これに対し筆者らは、Fig.1 に示すように数 μm 程度の連通マクロ孔と 3 nm 程度のメソ孔を併せ持つ階層多孔性のマクロポーラスシリカを支持体とし、内部のマクロ孔表面に NaA ゼオライト膜を形成することで膜比表面積を大幅に拡大させ脱水速度の向上を目指している。マクロポーラスシリカのマクロ孔表面にゼオライトを成膜する方法として、マクロ孔表面に NaA ゼオライトをシーディングし、その後二次成長・膜化させる方法を考えている。本研究では上記の用途に適した NaA ゼオライトナノ粒子の合成及びマクロポーラスシリカのマクロ孔表面へのシーディングを試みた。

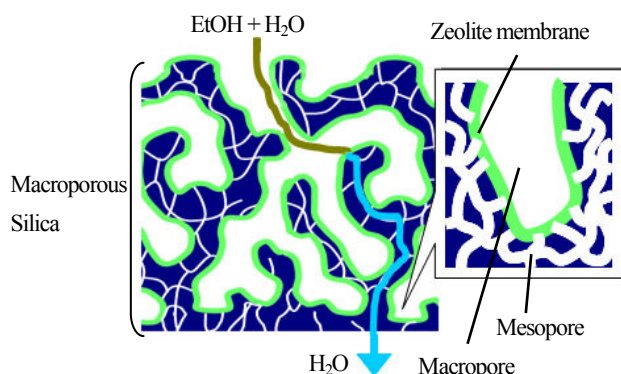


Fig.1 Zeolite membrane with high surface area

2. 実験方法

NaA ゼオライト粒子の合成

ゼオライトの Al 源にアルミニウムイソプロポキシド (AIPD)、Si 源にはテトラエトキシシラン (TEOS) を用いた。構造規定剤である水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH) と NaOH の混合溶液に TEOS を加えて 10 min 後に AIPD を加え 40 $^{\circ}\text{C}$ 、12 h 攪拌し加水分解・重縮合を行い透明な前駆溶液を得た。組成はモル比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{TMAOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4 : 0.5 : 4.7 : 297$ とした。前駆溶液をステンレス管に入れ密封し、100 $^{\circ}\text{C}$ 、18 h 水熱合成を行った。その後遠心分離により回収した粒子を脱イオン水で洗浄し 100 $^{\circ}\text{C}$ で 1 h 乾燥した。

マクロポーラスシリカへのシーディング

支持体には当研究室で作製したマクロポーラスシリカ (平均細孔径 2.6 μm) を使い、焼成前と 500 $^{\circ}\text{C}$ 、5 h で焼成後のものの 2 種類を用いた。NaA ゼオライト粒子を

脱イオン水に分散させ超音波処理を 30 min 行い調製した懸濁液にマクロポーラスシリカを 10 min 程含浸した。その後取り出して室温で 12 h 乾燥した。

3. 結果と考察

Fig.2 に合成で得られた NaA ゼオライト粒子の SEM 像を示す。得られた粒子は正形状であり、粒子径は 50~200 nm 程度でマクロポーラスシリカのマクロ孔に比べ十分に小さい粒子が得られた。Fig.3 にシーディング後のマクロポーラスシリカの SEM 像を示す。焼成前のマクロポーラスシリカには NaA ゼオライト粒子がマクロ孔表面に不均一ではあるが多く付着したのに対し、焼成後のマクロポーラスシリカでは付着は少なかった。これはマクロポーラスシリカ表面のシラノール基が焼成によりシロキサンになり親水性が減少したためと考えられる。

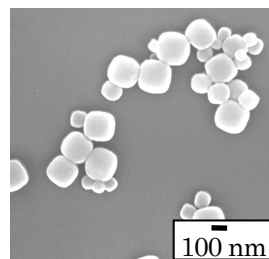


Fig.2 SEM image of NaA zeolite particle

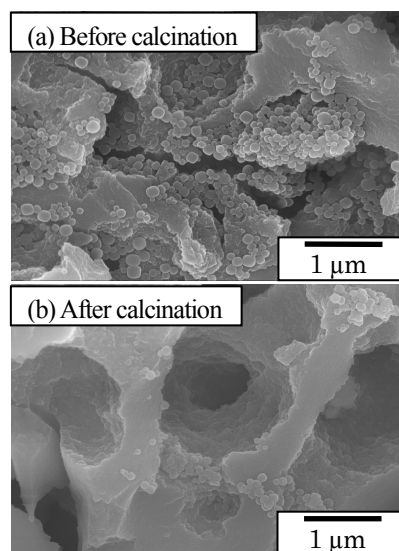


Fig.3 SEM images of seeded macroporous silica

*樋口 健志

E-mail : higuchi@yz.yamagata-u.ac.jp

おおしま ふみや、ひぐち たけし、あいた ただひろ

(横国大院環境情報^A・財)高輝度光科学センター^B) ○佐藤可久^A
 脇原徹^{*A}・小原真司^B・多々見純一^A・米屋勝利^A・目黒竹司^A

【緒言】

ゼオライトは遊星ボールミルで粉碎するなど機械的応力を加えることで、非晶質化することが知られている。しかし、その非晶質にはゼオライトの基本構造であるリング構造は残存しているが、非晶質であるが故にその構造解析は困難であった。そこで本研究では高エネルギーX線回折(HEXRD)により動径分布解析を行うことでリング構造の解析を行った。また得られた非晶質をゼオライト合成の原料として用いて再結晶化を行い、リング構造との相関を調べた。

【実験】

原料粉末にはA型ゼオライト(LTA, Si/Al=1, Cation:Na⁺)を用いた。原料をφ5mm窒化ケイ素ボールとポットを用い、遊星ボールミルで500rpm、90minの条件で粉碎し、非晶質化させた。また、粉碎したゼオライトを600℃で2h焼成したものも作製した。非晶質の評価にはXRD及びHEXRDを用いた。さらに得られたサンプルに5MNaOH水溶液を34wt%加え一様になるまで混合し、90℃24hの条件で再結晶化を行った。

【結果及び考察】

A型ゼオライトが遊星ボールミル処理によって非晶質化することが回折ピークの消滅とハローピークの出現によって確認された(Fig.1)。また、遊星ボールミル処理後に焼成することで、ハローピーク的位置が変化し、非晶質構造が変化していることが分かる(Fig.1)。これをHEXRDの結果に照らし合わせると、遊星ボールミル粉碎のみを行ったサンプルは4員環が残存しているが、遊星ボールミル粉碎後に焼成処理したものは4員環が減少し、相対的に6員環などの大きなリングを多く含むことが分かった(Fig.2)。これらを水熱条件で再結晶化処理すると、Fig.3のように再結晶化した。いずれもLTAとSODが生成しているが、原料によって生成比が異なることが分かった。すなわち、4員環を多く含む非晶質からはLTAが多く再結晶化し、6員環をより多く含む非晶質からはSODが多く再結晶化した。これは遊星ボールミル粉碎のみではX線的に非晶質化していても、ナノスケールではLTA構造が残存しているためにLTAが再結晶化したのに対し、焼成することでその構造が破壊され、より密な結晶相であるSODが再結晶化したと考えられる。

【結言】

A型ゼオライトを非晶質化する際、その処理方法によって非晶質の構造が変化することを明らかにした。また、非晶質を原料として水熱条件下で再結晶化を行うと、そ

の非晶質の構造によって再結晶化に影響が出ることが分かった。

【参考文献】

T.Wakihara, K.Sato, S.Kohara, G.Sankar, J.Tatami, K.Komeya, T.Meguro, K.J.D.MacKenzie, Micropor.Mesopor.Mater.,136, 92(2010).

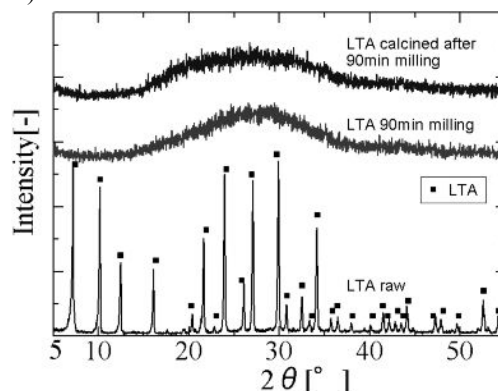


Fig.1 非晶質化前後のXRDプロファイル

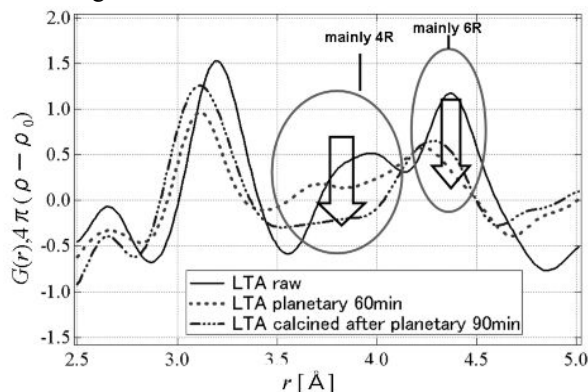


Fig.2 HEXRDによって得られた動径分布関数

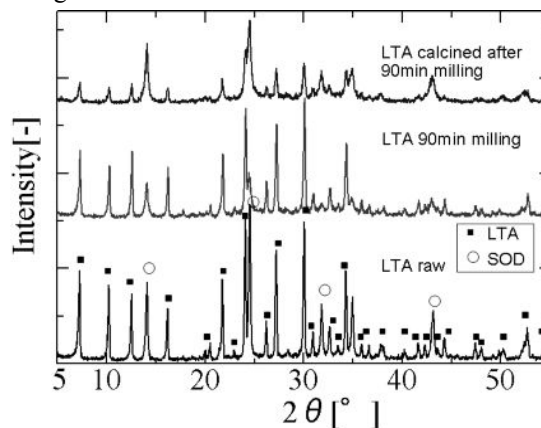


Fig.3 再結晶化後のXRDプロファイル

*脇原徹 Email:wakihara@ynu.ac.jp TEL&FAX:045-339-3957
 サトウカク・ワキハラトオル・コハラシンジ・タタミジュンイチ・コメヤカツシ・メグロタケシ

(産総研) ○小平哲也*, 池田卓史

序論 ZK-4 は Linde-type A と同様に LTA 型の骨格トポロジーを有するアルミノシリケート型ゼオライトである[1]。その α ケージあたりの化学組成は $M_xAl_xSi_{24-x}O_{48}$ ($6 < x < 12$, M : 一価陽イオン)と書ける。ZK-4 はその合成過程において有機構造指向剤(SDA)としてテトラメチルアンモニウム水酸化物($(CH_3)_4NOH$ [以下 TMA-OH と略記。])を使う必要がある。通常 SDA 不要条件で合成される A, X, Y 型ゼオライトと比べて合成にコストがかかるためか、その応用例は非常に少ない。

我々はこの ZK-4 がアルカリ金属クラスターを担持するためのホストとして使えることを示し、ZK-4 の化学組成を変化させると、それがクラスターの電子状態にも影響することを見いだした[2-4]。その詳細な議論のため、従来の ZK-4 に関連する研究を検索したところ、mas-NMR による LTA 骨格中の Si, Al 原子の分布[5, 6]や TMA⁺の存在する場所(ケージ)[7], ラマン散乱スペクトル[8, 9]に関する論文は存在したが、A, X, Y 等に対する多数の文献に比べ、その研究例は非常に少なかった。

特に ZK-4 合成における TMA⁺の SDA としての役割を意識して議論した論文はほとんど無かったことから、我々は粉末 XRD データに基づく結晶構造解析とラマン散乱スペクトルを中心に、平均構造と局所構造の両面から ZK-4 内に存在している TMA⁺の状態を明らかにし、その結果を基に ZK-4 の合成過程における TMA⁺の役割について詳細に考察した[10]。

ZK-4 の合成 ZK-4 の合成は既報のレシピ[6]に従って行った。なお、Si/Al 比の異なる ZK-4 を得るには合成原料のモル比を単純に系統的に変えるだけでなく、特定の Si/Al 比の領域ごとにシリカ源の種類(シリカゲル or シリカゾル)や合成条件(合成溶液のエージングの有無やその方法、合成反応時間)を変える必要がある。残念ながら出発原料のシリカ源をなぜ変えねばならないのか、等の ZK-4 合成に関する詳細な議論までは踏み込めなかった。シリカゲルは $1 < Si/Al \leq 1.25$ の領域、シリカゾルは $1.25 \leq Si/Al < 3$ の領域の ZK-4 合成に用い、それぞれ得られる粉末結晶のサイズは $0.4\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$ 及び $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ となり、結晶核発生時に原料種の違いが結晶サイズに何らかの影響を与えていることは推察できる。

分析手法 粉末 XRD 測定は Cu-K α_1 線を用い、キャピラリーを用いたデバイ-シェラー法により室温にて行った。更に、結晶構造解析及び電子密度分布解析は

RIETAN-FP 統合パッケージを用いて行った。一方、ラマン散乱スペクトルは Nd-YAG レーザー励起(1064 nm)の FT-ラマン分光器を用いて室温にて測定した。

このほか、ICP 原子発光組成分析, CHN ガスクロマトグラフ化学組成分析, TG-DTA 熱分析, ¹³C mas-NMR 測定, SEM 像観察も併せて行った。

TMA⁺の存在位置とケージ占有率 NMR 測定を Si/Al = 1.13 及び 2.95 の ZK-4 に対して行った。Si/Al = 1.13 では β ケージ内の TMA⁺に由来すると解釈される 1 本ピーク(58.4 ppm)が、Si/Al = 2.95 では α と β の両ケージに TMA⁺が存在することで解釈可能な 2 本のピーク(58.2, 56.3 ppm)が観測された。この結果は従来の研究と基本的に一致している。 β ケージ内の TMA⁺由来のピークが 1 本であるため、TMA⁺を構成する 4 個の炭素原子は等価なサイトに存在することになる。水素(H)原子を無視すれば TMA⁺は T_d の対称性を持つため、窒素(N)原子を β ケージの中央に位置させる構造モデルが NMR の結果とも矛盾せず、これを粉末 XRD の解析に採用した。なお、TMA⁺の数は pseudo unit cell ($a \sim 1.2\text{ nm}$)あたり最大 2 個(Si/Al = 2.95)まで増し、 β ケージが優先的に占有された後、最終的に全ての α ケージおよび β ケージに TMA⁺がそれぞれ 1 個ずつ存在する。

粉末 XRD データに基づく結晶構造解析 結晶構造解析は Si/Al = 1.13 と 2.95 の as synthesized ZK-4 の粉末 XRD データに対して行った。図1は Si/Al = 2.95 の ZK-4 の β ケージ及びその内部の結晶構造と電子密度分布を示したものである。前述のように、TMA⁺は T_d の対称性の

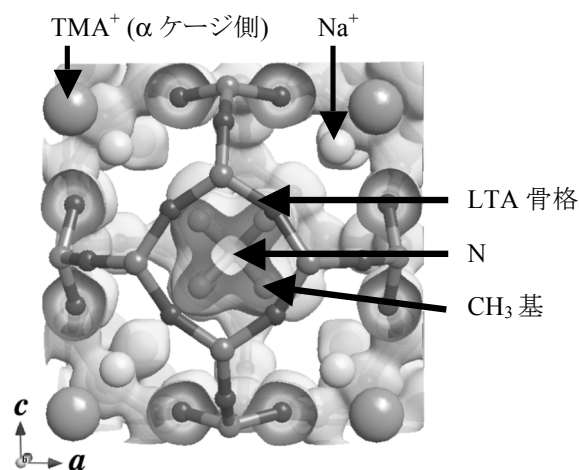


図1 ZK-4(Si/Al = 2.95)の β ケージ部分及び内包 TMA⁺の構造と電子密度分布。

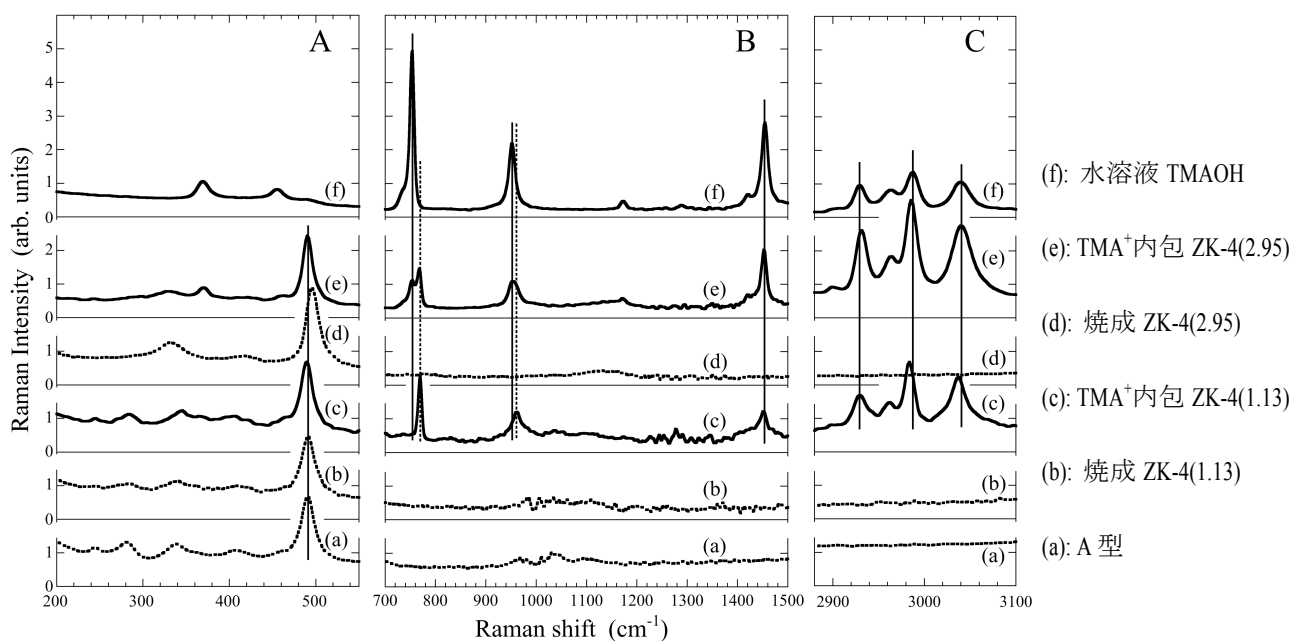


図2 ラマン散乱スペクトル。図中の縦線はガイドのために付け加えてある。

ため、 O_h の対称性を持つ β ケージ内では2種類の配向の TMA^+ がランダムに存在している。この際、N原子から[111]方向、即ち6員環中央に向かってメチル基($-CH_3$)が存在していた。しかし、最も意外であったのは β ケージ内には水分子が全く存在しないことであった。

上述の β ケージ内に関する特徴は、 $Si/Al = 1.13$ の場合でも基本的に同様であった。

ラマン散乱スペクトルによる局所構造の評価 焼成前後のZK-4($Si/Al = 1.13, 2.95$)の他、比較のためにSDA不要条件で合成したゼオライトA及びTMAOH水溶液のラマン散乱スペクトルを測定した。(図2)

ゼオライトAに見られる 490 cm^{-1} のピークは骨格のT-O-T変角振動に由来する。このピークはZK-4でも同様に観測されるが、 TMA^+ を内包している場合は、ピーク位置がゼオライトAと同一であった。一方、 TMA^+ を焼成除去すると、 Si/Al 比の上昇に伴い、ピークは高波数側にシフトした[9]。そこで、SDA不要であるゼオライトAの合成条件及び 500 cm^{-1} 近傍の骨格由来のラマンピーク位置は骨格の平均T-O-T角と相関があること[11]を考慮し、次のようなモデルを考えた。

490 cm^{-1} からのピークシフトは、LTA骨格としては最適なT-O-T角からずれて不安定であることを意味し、 TMA^+ が β ケージを占有することで最適なT-O-T角を得ているというモデルである。

このモデルに立てば TMA^+ により β ケージは支えられていることになり、その振動状態(ラマンピーク)にも影響を与えるはずである。事実、 TMA^+ のC-N伸縮振動(水溶液中で $753, 952\text{ cm}^{-1}$)にも反映されている。よって、 β ケージ中の TMA^+ は鋳型的な役割をするとも言える。

同じく合成時に TMA^+ をSDAとして必要とする高シリカソーダライトでは、結晶構造解析から TMA^+ のメチル基は骨格酸素原子([110]方向)に向かっていることが示されている[12]。また、 TMA^+ のC-N伸縮振動のピーク位置も異なる[13]。故に同一の β ケージを有しても TMA^+ の配向が最終的に形成される骨格構造に強く影響を与えていると考えられる。

謝辞 本研究の一部は科研費(No. 20310066)により実施された。

参考文献

- [1] G. T. Kerr, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1537.
- [2] T. Oh *et al.*, *Solid State Commun.* **123** (2002) 387.
- [3] T. Ikeda *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **57** (2003) 249.
- [4] T. Kodaira and Y. Murakami, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 094704.
- [5] A.K. Cheetham *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 23.
- [6] R.H. Jarman *et al.*, *ACS Symposium Series* (Am. Chem. Soc.) Vol. 218, pp. 267-281 (1983).
- [7] R.H. Jarman and M.T. Melchior, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 414.
- [8] P.K. Dutta *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **127** (1986) 200.
- [9] P.K. Dutta and B. Del Barco, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 354.
- [10] T. Kodaira and T. Ikeda, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 12885.
- [11] P.K. Dutta *et al.*, *Zeolites* **8** (1988) 306.
- [12] Ch. Baerlocher and W. M. Meir, *Helv. Chim. Acta* **7** (1969) 188.
- [13] S.B. Hong, *Microporous Mater.* **4** (1995) 309.

*小平 哲也 (kodaira-t@aist.go.jp)
こだいら てつや、いけだ たくじ

不斉アミン共存下におけるゼオライトベータのコンビナトリアル合成

(エヌ・イー ケムキャット触媒開発センター^A・東工大院理工^B)
○新村優^A・宮治孝行^A・高木由紀夫^{*A}・小松隆之^B

1. 緒言

光学活性なゼオライトが合成できれば、酸触媒や分子篩といった工業的用途に不斉という機能を新たに持ち込むことができ、化学産業に大きく付与することに疑いない。一般に結晶が不斉となるためには、対象要素を全く持たないか、または、回転軸・螺旋軸のみを有することが要件となる。ゼオライトの既知構造はおよそ 200 種におよぶが、この要件を満たすものは、8 種に限られる。その中で唯一工業的に使用されているものがゼオライトベータ(*BEA)である。

ゼオライトベータ(*BEA)は、ポリモルフ A (BEA : P4₁22 または P4₃22)、B(BEB: C2/c)、C(BEC : P4₂/mmc)の三つの結晶多形を有し、この内、ポリモルフ A のみが不斉を持つ。一般に合成されるケイ酸アルミニウム組成のゼオライトベータは、約 44%のポリモルフ A(右旋体と左旋体のラセミ体)と約 56%のポリモルフ B からなっている。

ポリモルフ A の選択的合成は、未だ達成されていない大きな課題の一つである。Davis らは、ポリモルフ A を選択的に合成するためには、SDA が少なくとも、1. 不斉である、2. 長さが 1 nm 以上ある、3. 水熱合成条件下で安定である、という 3 点の要件を満たす必要があると論じている。しかし、多くの不斉アミンは水に難溶であり、特に、水熱合成条件である塩基性条件下では極めて難溶であるため、SDA としての適応は限られる。

一方で、我々は、酸性低温条件下でのゼオライトベータの結晶化に成功したことを既に報告している。これにより、これまで水熱合成に使用できなかった多種の不斉アミンを溶解・共存させた条件でゼオライトベータの結晶化を行なうことができる可能性がある。本研究では、不斉なポリモルフ A の選択的合成を目指して、SDA として様々な不斉アミンを用いてコンビナトリアル合成を実施したので報告する。

2. 実験

ゼオライトベータの結晶を LiOH 水溶液に溶解した溶液に TEAF 及び HF を加えて、Table 1 に示した 4 種の母ゲルを調製した。これを 383 K で 3 日間保持し、核発生させた。放冷後、アミンと HF の水溶液を加えて酸性とし、H₂O/SiO₂ = 4.5 – 6.0 となるまで濃縮して 383 K あるいは 413 K で 10 日間処理した。

Table 1. 母ゲルの組成(モル比)

Silica sources	#A	#B	#C	#D
H ₂ O/Si	200	200	200	200
Si/Al	168	168	168	168
Si/B	-	-	20	20
TEA/Si	0.1	0.7	0.7	0.1
F/Si	0.11	0.04	0.08	0.08
Li/Si	1.45	0.71	0.75	1.67

本検討では、母ゲル 4 種、テンプレートとして不斉アミン 46 種とアミンを添加しないブランクを 2 点の計 48 種、合成温度 383 K と 413 K の 2 条件の合計 384 点のコンビナトリアル合成を行なった。

3. 結果と考察

得られた各結晶(as made)は XRD 測定により評価した。TEA/SiO₂ = 0.1 である#A および#D のゲルからは、いずれの条件でもゼオライトベータの結晶化は認められなかったが、TEA/SiO₂ = 0.7 である#B および#C のゲルではゼオライトベータの結晶化が確認された。その中で、いくつかの不斉アミンにおいて、その共存下で生成した結晶の XRD 測定から、ポリモルフ A に特有な 2θ = 9.68° 付近(Cu Kα; ポリモルフ A の (102)面)に弱いピークあるいはショルダーピークが検出された。特に、不斉アミンとして (+)-DPEN(母ゲル#B, 413 K)を用いた場合と、(-)-iPBtBO(母ゲル#C, 413 K)を用いた場合において、該領域にはっきりとしたピークが認められた。これらの XRD パターンを Figure 1 に示した。

Scheme 1.

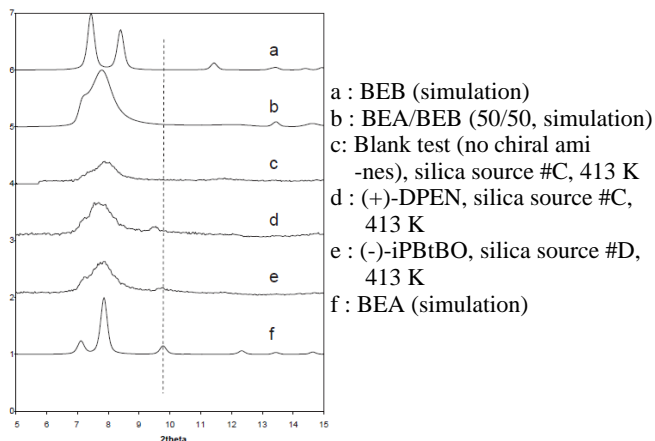
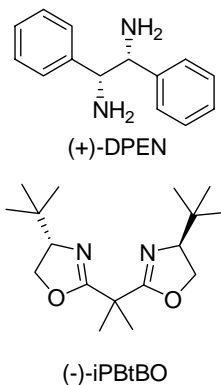


Figure 1. XRD profiles.

今回のコンビナトリアル合成で、C₂ 対称な不斉アミンである(+)-DPEN、または(-)-iPBtBO の共存下、酸性低温条件下でゼオライトベータを結晶化させることでポリモルフ A 選択合成の可能性が示唆された。

*高木 由紀夫

e-mail : yukio.takagi@ne-chemcat.co.jp

にいむら まさる・みやじ たかゆき・たかぎ ゆきお・こまつ たかゆき

(防衛大応化) 高田希望、鬼塚拓実、神谷奈津美、西宏二、○横森慶信*

1. 緒言

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 NaZSM-5 の巨大結晶の合成を試みている。

目標は単結晶の X 線解析が可能な大きさで、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。

昨年、アセトン添加剤として加えると、大きくはならないが質の良い結晶が得られることを報告した。しかし、その解析結果からは Al が含まれていないらしいので、今回は添加剤を CsCl とし、大きな結晶を得ることとした。

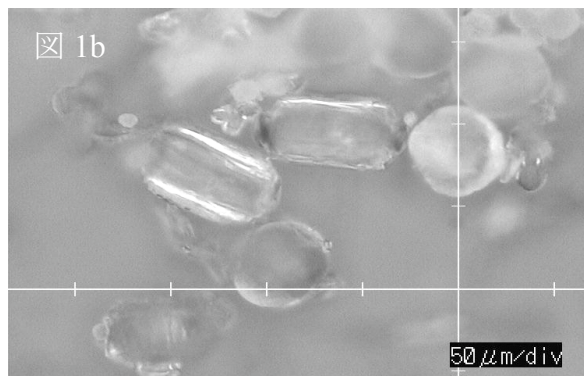
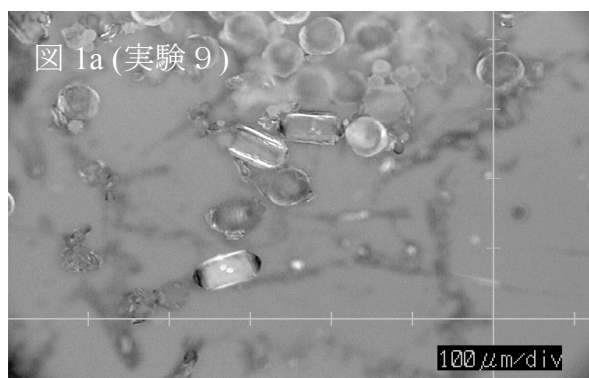
2. 実験

原料比は、Si : Al : NaOH : H_2O : CsCl = 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 180°C、合成時間 12 日間、静置式の水熱合成で試みた。

表 1 Cs 添加効果 合成温度 180°C、合成時間 12 日間 (Si : Al : NaOH : H_2O : CsCl = 50 : 2 : 18 : 3200 : a)			
実験 番号	CsCl (a)	c 軸の長さ / μm	a 軸の長さ / μm
1	0.7	34	12
2	0.7	23	8
3	1.0	76	28
4	1.0	43	15
5	1.2	67	25
6	1.2	61	19
7	1.4	70	26
8	0	75	27
9	0	81	40

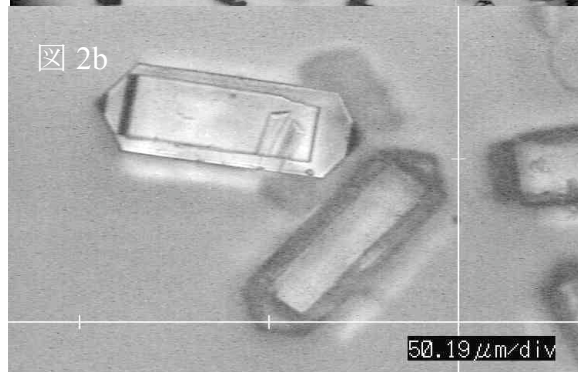
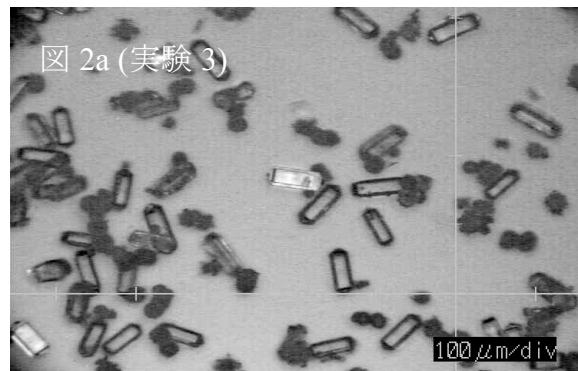
3. 結果と考察

結果を表 1 に示す。CsCl を加えなくてもこの組成では大きな結晶の生成が可能である。しかしながら、結晶の量と質と大きさについては満足のいくものではなかった (図 1a, b)。



さらに大きな結晶の合成を求めて CsCl の添加を試みた (図 2a, b)。Cs イオンの添加は結晶の核形成を妨げ、結果として結晶を大きくするとされている。今回の実験では、結晶をさらに大きくすることはできなかったが、量と質についてはかなりの向上が得られた。しかし、実験の再現性が良くなく、その原因を検討中である。

現在、得られた結晶 (NaZSM-5) や CsCl、 AgNO_3 でイオン交換した CsZSM-5 や AgZSM-5 の結晶を得て、その単結晶解析を試みている。Cs イオンや Ag イオンの ZSM-5 中における位置が決定できれば報告したい。



* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp
たかた のぞみ・おにづか たくみ・かみや なつみ・にし こうじ・よこもり よしのぶ

(群馬高専^A・徳大院工^B) 平靖之^A・橋本修一^B

【緒言】 我々はこれまでゼオライトY細孔中にRu錯体を担持させた複合体の蛍光減衰について議論してきた[1]。その際に、Ru濃度が非常に低い試料においても、Ru間の相互作用による蛍光減衰が観測された。これはRu錯体が局所的に密集しており、ゼオライト粒子中で不均一な分布をしていることを示唆している。この錯体の不均一分布を顕微ラマン分光法によりイメージ化するために、マイクロメートルサイズの粒径制御された高品質ゼオライトY単結晶が必要である。そこで、反応温度・反応時間・出発原料比の調整によりゼオライトYの粒径制御を検討した。

【実験】 ゼオライトYの合成については、Jeongらの文献を参考にした[2]。出発物質として、アルミン酸ナトリウム NaAlO_2 、ケイ酸ナトリウム溶液 Na_2SiO_3 、水酸化ナトリウム NaOH 、水 H_2O を用いた。 NaAlO_2 水溶液を調整し、これに調整した Na_2SiO_3 水溶液を加えて10~72 h 激しく攪拌した。よりサイズの大きな単結晶を合成する際には、 NaOH 水溶液を加えて攪拌した。均一になった白色ゲルをポリプロピレン製のボトルに密閉し、90~100°C で15~48 h 加熱した。得られた生成物は脱イオン水で十分に洗浄し、90°C での乾燥を経て、粉末X線回折(XRD)測定により結晶相の同定を行った。また結晶の粒径および形態について走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

【結果と考察】 出発原料比を $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10 : 22 : 775$ としてゼオライトY単結晶の合成を試みた。10 h 攪拌した前駆体ゲルを用いて100°C で15~24 h 加熱したところ、XRD および SEM の結果から生成物には非晶質成分が多く含まれていることがわかった。これは前駆体ゲルが不均一であったためであると考え、攪拌時間を20~72 h と変化させ、同様に100°C で加熱したところ、60 h 以上攪拌することで、目的のゼオライトYを得ることができた。図1にゲルを60 h 攪拌した試料のXRDパターンを示す。15 h 加熱した場合、目的のゼオライトYを得ることができたが、バックグラウンドに非晶質によるブロードなピークが観測されるため、結晶化が十分ではないことが示唆される。17, 21, 24 h と加熱時間を長くするにつれて、結晶化が進んでいることがわかるが、図1中に矢印で示した位置に新たなピークの成長が見られた。これらのピークはゼオライトPによるものであると考えられる。

図2に60 h 攪拌し100°C で21 h 加熱した試料のSEM像を示す。ゼオライトYに特徴的な八面体形の単結晶が

得られており、その粒径は約10 μm であることがわかった。しかしながら、所々に球形をした粒子が観測された。これらはXRDの結果からも示唆されるように、ゼオライトPによるものであると考えられる。そこで加熱温度をより低い温度である90°C としたところ、24 h 加熱してもゼオライトPの生成を抑えることができた。

当日は、出発原料比の調整によりゼオライトYの粒径制御について詳しく報告する。

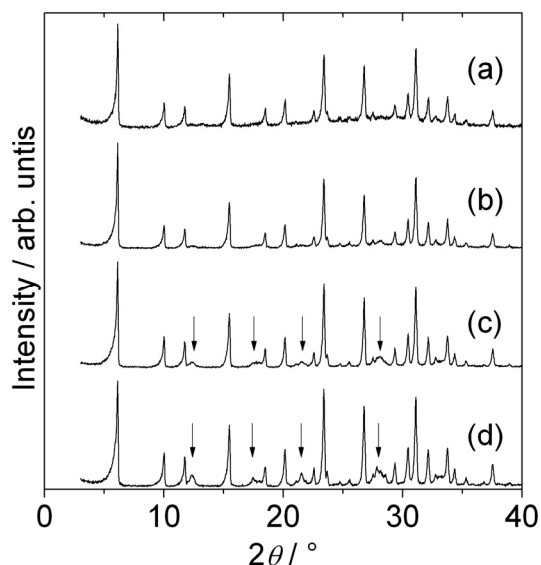


図1 試料の加熱時間によるXRDパターンの変化
(a) 15 h, (b) 17 h, (c) 21 h, (d) 24 h

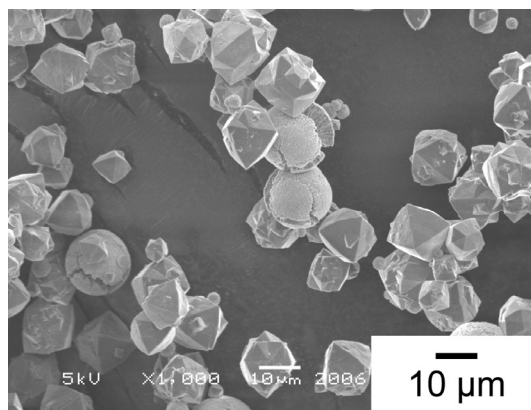


図2 60 h 攪拌, 100°C, 21 h 加熱試料のSEM像

[1] N. Taira et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 822 (2006).

[2] N. C. Jeong et al., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10298 (2007).

*平靖之

Fax: 027-254-9118, E-mail: taira@chem.gunma-ct.ac.jp

たいらのぷゆき・はしもとしゅういち

(岐阜大工) ○伴 隆幸*・高村 誠・森川愛美・大矢 豊

1. 緒言

L 型ゼオライト (以後, L 型と略す) は, 細孔径 0.71 nm の一次元細孔をもつゼオライトであり, $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0\sim4$) の化学組成をもつ。色素をゲストとしたゲスト・ホスト材料のホストとしてや, 直鎖アルカンの芳香族化の触媒として研究されている。ゼオライトの応用を考えたとき, その用途に応じた形態制御が重要である。ゼオライトの形態制御のひとつに, 有機配位子添加によるものがある。例えば, A 型ゼオライト ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 以後, A 型と略す) の反応ゲルにトリエタノールアミン ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$) を添加すると, 大きな結晶が得られることが知られている。それは, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ が反応溶液中で, 反応物のひとつである $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ に配位することにより, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の過飽和度が低下するためと考えられている。そこで本研究では, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ と K^+ , $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ の反応により生成する L 型においても, A 型と同様の配位子添加効果が期待されると考え, その効果について調べることを目的とした。

2. 実験

L 型は, アルミン酸カリウム水溶液と, 有機配位子を添加したケイ酸カリウム水溶液を混合して得た反応ゲルを 120°C で 6~14 日間水熱処理することにより合成した。用いた試薬の混合比は, $\text{KOH} : \text{Al} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : (\text{有機配位子}) = 10 : 1 : 15 : 250 : R$ ($R=0\sim2$) とした。有機配位子としては, ビス・トリス, アセチルアセトン, サリチル酸, カテコールについて検討した。これらの配位子の Al^{3+} との錯体の安定度定数 β_1 は, それぞれ $\log \beta_1 = 3, 9, 14, 17$ であり, 配位能はビス・トリスが最も小さく, カテコールが最も大きい。

3. 結果と考察

まず, 有機配位子を添加せずに 6 日間水熱合成した結果, 図 1a に示すように, 直径が約 $0.7\ \mu\text{m}$ のそろばんの珠状の L 型の結晶が得られた。次に, A 型の結晶を大きくする効果がトリエタノールアミンより大きいビス・トリスの添加を検討した。図 1b に, $R=2$ で得られた試料の SEM 像を示す。得られた結晶粒子は無添加試料に比べると, 薄く, 直径もわずかに小さく, むしろ小さくなった。さらに, ビス・トリスより Al^{3+} に対する配位能が大きいアセチルアセトン, サリチル酸, カテコールの添加について調べた。 $R=1.25$ では, アセチルアセトンとサリチル酸の系では L 型が結晶化したが, カテコール添加では, L 型と非晶質の混合物となった。水熱処理時間を 2 週間まで延ばすと, L 型のみが得られた。アセチルアセトンとカテコールの系で L 型のみが得られた試料の SEM 像を図 1c, d にそ

れぞれ示す。 $R=1.5$ では, いずれの系も非晶質となった。これらの結果より, これらの有機配位子の添加により L 型の結晶化が抑制されることが分かった。また図 1 より, 有機配位子を添加すると結晶は薄くなり円板状となり, 配位能が大きい有機配位子を添加したときほど円板の直径は大きくなることが分かった。つまり, 有機配位子の $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ への配位が, L 型の結晶形態に対して大きく影響すると考えられた。

A 型の結晶形態に対して影響の大きいビス・トリス添加が, L 型の結晶形態に対して大きな効果を示さなかった理由を調べるために, 同様の実験を A 型に対して行った。得られた試料の SEM 像を図 2 に示す。この図より, A 型の結晶の大きさと有機配位子の Al^{3+} への配位能の関係は不規則であり, A 型に対しては, トリエタノールアミンやビス・トリスが特異的に大きな結晶粗大化効果を示すことが分かった。

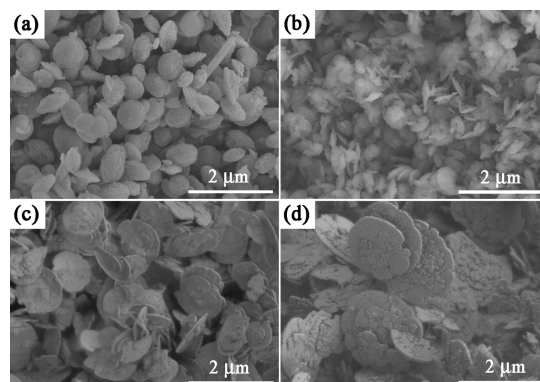


図1 種々の有機配位子を添加して合成した L 型ゼオライトの結晶形態。(a) 無添加, (b) ビス・トリス, (c) アセチルアセトン, (d) カテコール

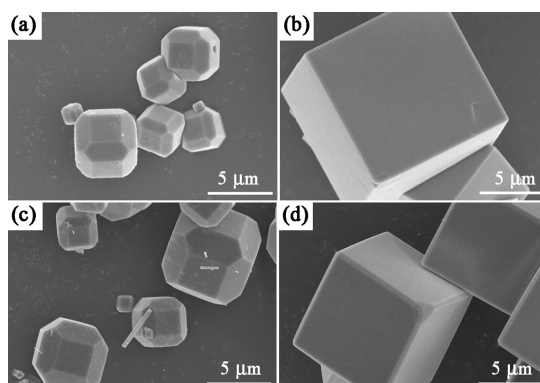


図2 種々の有機配位子を添加して合成した A 型ゼオライトの結晶形態。(a) 無添加, (b) ビス・トリス, (c) アセチルアセトン, (d) カテコール

* 伴 隆幸, e-mail ban@gifu-u.ac.jp, Fax 058-293-2794
ばん たかゆき, たかむら まこと, もりかわ まなみ, おおや ゆたか

(東工大資源研) ○水上 亜矢子・横井 俊之・野村 淳子・辰巳 敬*

1. 緒言

我々は、塩基性アミノ酸を溶解させた水溶液中でテトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解・縮重合反応を行うことで、規則的に配列した単分散球状シリカナノ粒子 (SNSs) のコロイド結晶の調製、ならびに SNSs の粒子径制御 (8 - 550 nm) に成功している^{1,2)}。さらに、SNSs コロイド結晶を鋳型にした 3 次元細孔を有するカーボンレプリカの作成にも成功している。これまでにこのカーボンレプリカのメソ細孔内でゼオライトの結晶成長を行うことで、粒径 20 nm 程度の silicalite-1 や ZSM-5 のコロイド結晶の作成が報告されている^{3,4)}。本研究では、粒径 50 nm の SNSs を鋳型としたカーボンレプリカのメソ細孔内に Si 源、Ti 源、構造規定剤 (SDA) を導入し、TS-1 のナノサイズ化ならびにコロイド結晶の作成を試みた。

2. 実験

まず、粒径 50 nm の SNSs (Fig. 1 a) のカーボンレプリカを調製した²⁾。ゼオライトの結晶成長はドライゲルコンバージョン法により行った。エタノールに Ti 源であるチタニウムテトラ-*n*-ブトキシド (TBOT) と過酸化水素を加え攪拌し、Si 源であるオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) とカーボンレプリカを加え、30 °C で 24 h 攪拌した。この溶液にテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) を加え、30 °C で 12 h 攪拌した後、100 °C で乾燥させたものをドライゲルとした。このドライゲルを水と分離して、オートクレーブ中 140 °C で結晶化を行った。今回、 $x \text{ vol\%} = V_{\text{Silica}} / (V_{\text{Carbon}} + V_{\text{Silica}})$ (導入した TEOS から生成するシリカの体積) / V_{Carbon} (カーボンレプリカの細孔容積) とし、カーボンレプリカの細孔内に導入する TEOS 量を検討した。原料モル組成比は 1 TEOS : 0.025 TBOT : 0.5 TPAOH : 0.6 H₂O₂ とした。得られた生成物を 650 °C で 10 h 焼成してカーボンを除去し、最終生成物を得た。

3. 結果と考察

x を変化させて合成した最終生成物の SEM 像と XRD パターンを Fig. 1 と Fig. 2 に示す。シリカ量が少ない場合 ($x < 5 \text{ vol\%}$) は、多孔質なシリカ (Fig. 1 b) が生成したが、ほとんどがアモルファス相であった。カーボンレプリカの細孔表面がシリカでコーティングされたものが生成したと考えられる。シリカ量が多くなるにつれて ($x > 9 \text{ vol\%}$)、依然として結晶性は低いものの、MFI 構造に由来するピークがより明瞭に観察でき、また鋳型に用いた SNSs と同様の形態を有するものが生成した。球状粒子全体がゼオライト化しているわけではなく、表面近傍がゼオライト化したと考えている。しかしながら、 $x > 11 \text{ vol\%}$ の場合では、球状形態のものは観察されず、数 μm 程度

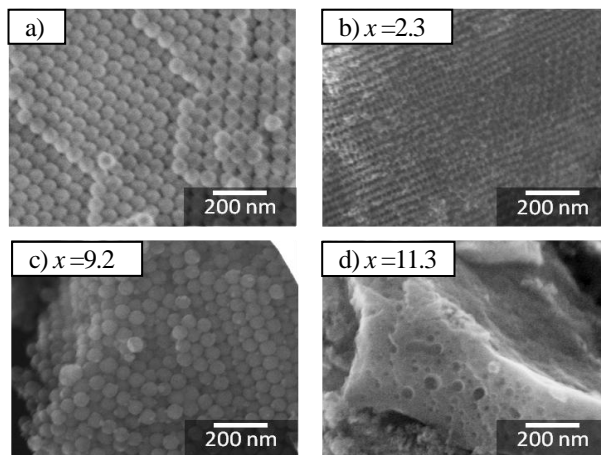


Fig. 1 SEM images of SNSs 50 nm in size (a) and the products (b)-(d).

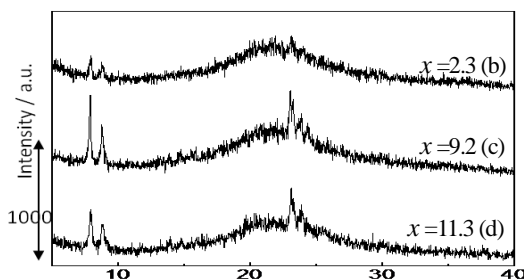


Fig. 2 XRD patterns of the products.

の凝集体が得られた。カーボンレプリカの細孔外でゼオライト化が進行したためだと考えられる。

ICP より $x = 9.2 \text{ vol\%}$ の生成物中の Si/Ti 原子比は 88 であった。UV-vis. スペクトルより、骨格内 4 配位 Ti 種と 6 配位 Ti 種も存在していることが分かった。今後、酸化触媒として用いるためには酸処理を行い 6 配位 Ti を除去することが必要である。

発表では、調製したチタノシリケートの触媒特性、同様の手法により MWW 型ゼオライトの粒子形態制御を行った結果についても報告する。

参考文献

- 1) T. Yokoi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 13664 (2006).
- 2) R. Watanabe *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
- 3) 岩間ら, 第 36 回石油・石油化学討論会 2A12 (2006).
- 4) W. Fan *et al.*, *Nature Mater.*, 7, 984 (2008).

*辰巳 敬 Fax: 045-924-5282

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

みずかみ あやこ、よこい としゆき、のむら じゅんこ、
たつみ たかし

(阪大院工) ○桑原泰隆・大道徹太郎・亀川孝・森浩亮・山下弘巳*

1. 緒言

高炉スラグは製鉄プロセスにおいて排出される無機廃棄物であり、平成 19 年度における国内総生産量は 2500 万トンにも及ぶ。その多くはセメントや土木用材料に再利用されているが、生産量は年々増加傾向にあり、処分場の不足、環境基準の厳格化の問題からスラグの再資源化が望まれている。高炉スラグは主成分に CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO を含んでおり、適切な化学プロセスにより高付加価値材料へ転換される可能性を秘めている¹⁾。近年、資源有効利用の観点から、ケイ酸塩無機廃棄物を原料としてゼオライトを合成した例が報告されているが、Ca などの不純元素を多く含む場合には酸による Ca 成分の除去を含む複雑な合成プロセスが必要とされていた。

本研究では、リン酸を用いて Ca 成分をハイドロキシアパタイト(HAP)として析出させることで、高炉スラグから HAP とゼオライトをワンポットで合成できることを見出した。これらは共に優れた吸着剤であることから、吸着性能の評価も併せて行った²⁾。

2. 実験

ボールミルにより粉碎した高炉スラグ 10 g を 1 M H_3PO_4 水溶液で 2 h 溶解し、続けて 3 M NaOH 水溶液を滴下後、テフロン容器に封入し、363 K で 48 h 静置した。この際加えるリン酸と水酸化ナトリウムの量は、それぞれ HAP の化学量論比 $\text{Ca}/\text{P}=1.67$ 、および FAU 型ゼオライトの最適な合成条件 $\text{Na}/\text{Al}=10$ となるように調整した。得られた沈殿物を洗浄ろ過、乾燥することでハイドロキシアパタイト-ゼオライト複合体(HAP-ZE) 10.4 g を得た。生成物のキャラクターゼーションは、XRD, SEM, EDX, 窒素吸脱着測定により行った。ゼオライトの吸着特性については空気中のアセトアルデヒドおよびトルエン(1000 ppm)の吸着実験により評価した。HAP の吸着特性はオレイン酸(2.4 mM in *n*-hexane)および蛋白質(Ovalbumin)の吸着実験により評価した。

3. 結果と考察

SEM 像(Fig. 1)からは、粗大な HAP 粒子と八面体の FAU 型ゼオライト粒子が観察され、元素分析の結果、 $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}=1.67$ の Mg 置換型 HAP と、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.4$ の FAU 型ゼオライトがおおよそ 68 : 32 (wt%) の比で混合していることが明らかとなった。窒素吸脱着測定からは、ゼオライトのマイクロ細孔構造に由来する表面積($S_{\text{BET}}=194 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)および細孔分布($d_{\text{ave}}=0.8 \text{ nm}$)を

有することが確認された。

熟成時間に伴う生成物の XRD パターンの変化から、スラグをリン酸で溶解することで、まず HAP 前駆体であるリン酸水素カルシウム水和物($\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)が生成し、ここに水酸化ナトリウムを加えることで HAP の結晶化が進行し、その後逐次的に FAU 型ゼオライトが生成することが明らかとなった。

HAP-ZE は HAP に比べて約 80% のオレイン酸吸着量を、市販の $\text{NaY}(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5)$ に比べて約 45% のトルエン吸着量を示した(Fig. 2)。これらは複合体中の HAP およびゼオライトの構成比とほぼ一致しており、HAP-ZE が両物質の吸着特性を持ち合わせていることがわかる。また、アセトアルデヒドや蛋白質に対しても優れた吸着能を示し、環境保全を目的とした吸着剤として利用可能であることが確認された。

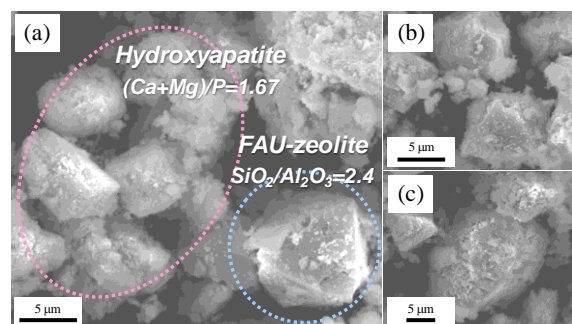


Fig. 1 SEM images of (a) biphasic area, (b) zeolite particles and (c) HAP particles in HAP-ZE after aging at 363 K for 48 h.

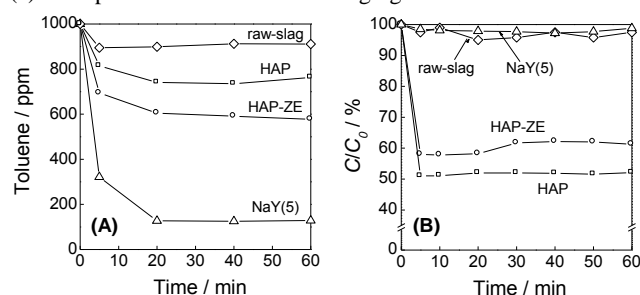


Fig. 2 Adsorption of (A) toluene diluted in air (1000 ppm) and (B) oleic acid dissolved in *n*-hexane (2.4 mM).

- 1) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 5052.
- 2) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **19** (2009) 7263.

*山下弘巳 Fax&Tel: 06-6879-7457

E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

くわはらやすたか、おおみちてつろう、かめがわたかし、もりこうすけ、やましたひろみ

(東農工大院工^A・東農工大院 BASE^B) ○高松良平^A・一木雄太^A・Tiew Chin Chin^A・下村武史^B・近藤篤^A・前田和之^{A*}

1. 諸言

我々はベンゼン環を層内に有する層状亜鉛-1,3,5-ベンゼントリホスホネート(ZBP)がインターカレーションやイオン交換などの反応を示すことを報告した。¹⁾ また、長鎖アルキルアンモニウムイオンをZBPの層間にインターカレートさせた生成物がヘキサンに分散することを見出した。これは、ZBPの層剥離によるナノシート生成の可能性を示すものと考えられる。²⁾ 本研究では、アスペクト比の大きなナノシートを生成させるため、大きなZBP板状結晶を合成する条件を検討し、このZBPを用いてAFMにより単層剥離の確認を行った。また、イオン交換の過程で層構造を維持している証拠を得るため、カリウムイオンとのイオン交換により得られるZBP-Kの構造解析を試みた。

2. 実験

1 BTP・2 ZnO・1 bpy・14400 H₂O (bpy=4,4'-bipyridyl)の組成で、攪拌時間、熟成温度・時間を変えた前駆体溶液を用いて、140°C、5日間水熱合成を行った。また、5-10 μmの均一な大きさの板状結晶にC18 (C18=CH₃(CH₂)₁₇N⁺(CH₃)₃)をインターカレートさせ、ZBP-C18を得た。結晶の損壊を防ぐため、この反応は震盪機を用いて行った。ZBP-C18をエタノール中に分散させることで層剥離させた。無修飾のSi基板、及びオクチルトリエトキシシランにより疎水化したSi基板に分散液をスピコートし、AFMで観察した。

またZBP-Kは、既報¹⁾により合成したZBP-TMAを1 M KCl水溶液中で5日間懸濁させることにより得た。透過法により測定したZBP-Kの粉末X線回折データ(λ=0.9990 Å, SPring-8)からLe Bail法によりパターン分解を行い、直接法を用いて結晶構造解析を行った。

3. 結果

濃度、熟成条件を変えることで1 μm-数十μmの範囲で結晶の大きさを制御することができた。攪拌時間を短く、熟成温度を低くすることで大きな結晶が生成し、最大で70×20 μm程度の大きさの板状結晶が得られた。ZBP-C18をヘキサンに分散させた場合には静置するとZBP-C18が再沈殿したが²⁾、エタノールに分散させたところ、チンダル現象を示す透明なコロイド溶液となり、再沈殿は見られなかった。AFMによる観察において、無修飾のSi基板を用いた場合には厚さ数十nmの積層構造が観察された。これをエタノールに浸漬することにより再剥離を試みたが、層構造が観察されなくなった。一方、Si基板の表面を疎水化した場合には平滑なシ-

トが多数観察された(Fig. 1)。観察されたシートは1-2 μmの広がりを持っており、元のZBP結晶の大きさがある程度維持されていた。最も薄いシートは厚さが約6 nmであり、観察された平滑なシート部分の厚さは6, 9, 13 nmと3-4 nm毎に増加していた。これは、ZBP-C18のXRDパターンから得られた層間距離3.5 nmと良く一致している。Fig. 2に示す剥離シートモデルより、厚み約6 nmのシートは両面が界面活性剤により保護されたZBPの単層であると考えられる。

ZBP-Kについては、Le Bail法により精密化された格子定数は $a=16.20$ Å, $b=19.88$ Å, $c=8.49$ Åであった。ZBP-TMA ($a=15.90$ Å, $b=12.13$ Å, $c=8.50$ Å)と比較して a, c が近いことは、層内の構造が維持されていることを示唆している。また、積層(b 軸)方向にはZBP層2層分を含んでいると考えられる。現在、空間群及び構造モデルについて検討中である。

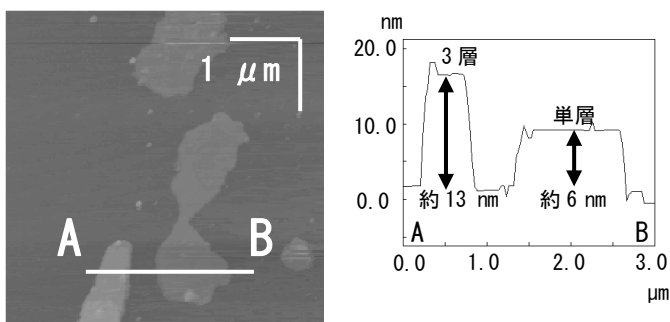


Fig. 1 ZBP 剥離シートのAFM像

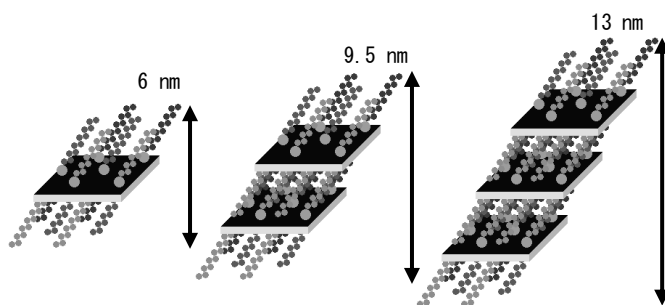


Fig. 2 ZBP 剥離シートの構造モデル

1) 川和ら, 第24回ゼオライト研究発表会予稿集, C16 (2008).

2) 川和ら, 日本化学会年会, 3B3-05 (2009).

*前田和之 FAX:042-388-7040

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

たかまつりょうへい・いちぎゆうた・ていゆちんちん・
しもむらたけし・こんどうあつし・まえだかずゆき

(東工大資源研) ○今井裕之・Jacques Plévert・横井俊之・野村淳子

・辰巳 敬*

1. 緒言

MCM-22 (MWW), フェリエライト (FER), CDS-1 (CDO) などの層状ゼオライトは、通常、層状前駆体の層間の脱水・縮合によるトポタクティックな構造変換を経て合成される。ゼオライト層状前駆体は構造変換の多様性に富んでおり、層間のピラーリングによるメソ孔の形成¹⁾、層剥離²⁾による比表面積の増大が可能である。さらには、ジエトキシジメチルシラン ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$) の層間への導入による Si 一原子分の層間拡張も報告されている³⁾。フェリエライトでは、この層間シリル化による新規細孔構造の形成が TEM 観察から確認されている⁴⁾。

本研究では、フェリエライトを対象として、各種シリル化剤の層間導入による新規細孔構造を有するゼオライトの合成を検討した。

2. 実験

純シリカの FER 型層状前駆体 (PREFER) は既報⁵⁾に従って、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン構造規定剤に用いて合成した。PREFER の層間シリル化は、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$, $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{Cl}$ などをシリル化剤として用い、硝酸水溶液中、170°C または 200°C で行った。得られた生成物は水洗浄、乾燥後、600°C で 10 時間焼成した。生成したサンプルは XRD, N_2 吸脱着, Ar 吸脱着, SEM, 固体 NMR により構造の評価を行った。

3. 結果と考察

図 1 にシリル化後および焼成後の試料の XRD パターンを示す。PREFER を直接焼成すると、第一ピークが 6.7° から 9.5° に高角度シフトした (d 値: 13.07 \AA から 9.36 \AA に減少)。層間シリル化後は、第一ピークは PREFER とは異なる位置に現れ、焼成後もシフトは見られなかった。さらに、これらのピークは直接焼成体よりも低角度側に現れたことから、層間シリル化体は安定構造であり、且つ直接焼成体よりも広い層間距離を有していると言える。 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ をシリル化剤に用いた場合、 $R = 0.11$ (R : 層状前駆体の Si 数に対するシリル化剤の Si 数の比) では第一ピークは 7.6° に現れた (d 値: 11.69 \AA)。シリル化剤量を 3 倍にすると、シリル化後は第一ピークが一本であったが、焼成後には 6.2° , 7.0° , 7.6° にピークが現れた。構造解析の結果、 7.6° のピークは Si 一原子分の層間

拡張体由来し、 6.2° , 7.0° のピークは一つの層間拡張体由来することが分かった。この構造体では、 d 値が 14.12 \AA であり、Si 一原子分の拡張体よりもさらに層間が拡張していると考えられる。シリル化剤に $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{Cl}$ を用いた場合でも同様な傾向が見られ、 $R = 0.2$ ではシリル化-焼成後に第一ピークが 7.6° に現れ、Si 一原子分の層間拡張体の生成が確認された。 $R = 0.5$ とシリル化剤過剰にすると、 7.6° のピークが現れず、 6.2° , 7.0° のピークのみが現れ、より層間拡張した構造体のみが得られた。いずれのシリル化剤の場合でも、シリル化剤の量を変えることで層間距離の制御が可能であることが分かった。

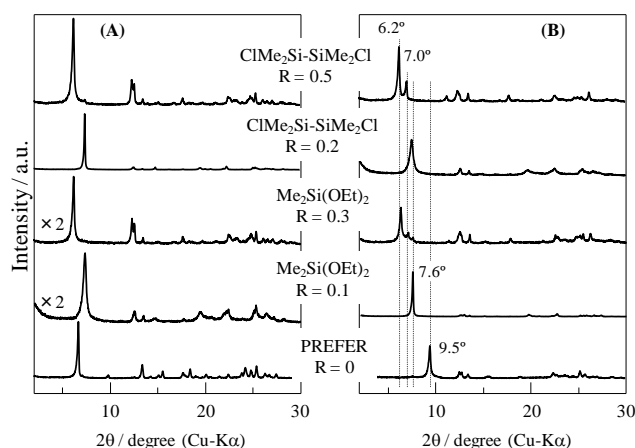


図 1 シリル化後(A)および焼成後(B)の試料の XRD パターン。R: PREFER の Si 数に対するシリル化剤の Si 数の比。

謝辞: 本研究は、JST「戦略的国際科学技術協力推進事業」の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) W.J. Roth et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94 (1995) 301.
- 2) A. Corma et al., *Nature*, 396 (1998) 353.
- 3) P. Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 8178.
- 4) J. Ruan et al., *Chem. Mater.*, 21 (2009) 2904.
- 5) L. Schreyeck et al., *Microporous Mater.*, 6 (1996) 259.

*辰巳 敬 Fax: 045-924-5282

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

いまいひろゆき・ジャックプレバート

・よこいとしゆき・のむらじゅんこ・たつみたかし

(東工大資源研) ○水野駿・今井裕之・横井俊之・野村淳子・辰巳 敬*

1. 緒言

層状ゼオライト前駆体の層間にジエトキシジメチルシラン (DEDMS) のような有機シランを挿入することで層間が従来よりも広がった新規なゼオライトが合成できることが報告されている [1]。層間拡張処理は、層間に存在する構造規定剤 (SDA) の除去及び層間シラノールと有機シランの脱水縮合反応を含み、これまで酸性条件下で行われている。しかしながら、酸性条件下であるが故に処理過程でのゼオライト骨格中の Al などのヘテロ原子の溶出が問題となっていた。

本研究では、ヘテロ原子の溶出抑制を目的とし、酸を用いない中性条件下での層間拡張処理の可能性を検討した。その結果、アンモニウム塩が溶解した水溶液中で層間拡張が進行し、層間拡張型 Al 含有 MWW 型ゼオライト (IEZ-Al-MWW) が調製できることが分かったので報告する。

2. 実験

Al 含有 MWW 型ゼオライトの層状前駆体 (Al-MWW(p), Si/Al = 27) は、ヘキサメチレンイミン (HMI) を SDA に用い既報に従って合成した [2]。層間シリル化処理は、溶媒に Al-MWW(p) とシリル化剤としての DEDMS を加え、100 °C、24 h 加熱攪拌することで行った。得られた試料を 550 °C、10 h 焼成することで、層間拡張型 MWW 型ゼオライト (IEZ-Al-MWW) とした。今回、溶媒として 1 M の HNO₃、NH₄NO₃、NH₄Cl、CH₃COONH₄ の水溶液を検討した。1 M の NH₄NO₃、NH₄Cl、CH₃COONH₄ 水溶液の pH を測定したところ、それぞれ 5.0、5.3、7.0 であった。1 M の NH₄NO₃ を用いて調製したサンプルを IEZ-Al-MWW (NH₄NO₃) と表記する。

3. 結果と考察

Fig. 1 には種々の溶媒で層間拡張処理したサンプルの XRD パターンを示す。従来の硝酸に加え、いずれのアンモニウム塩を用いた場合でも、002 面に起因する回折ピークが観測され、層間拡張が進行したことが分かった。これまで SDA の除去に酸が必要であると考えられていたが、pH が 7 付近の CH₃COONH₄ の水溶液でも層間拡張ができることが分かった。

N₂ 吸脱着測定より、Al-MWW、IEZ-Al-MWW (HNO₃)、IEZ-Al-MWW (CH₃COONH₄) の比表面積はそれぞれ 381、407、460 m² g⁻¹ と算出できた。層間拡張処理に伴い表面積が増大し、特に CH₃COONH₄ で処理したサンプ

ルでは著しく向上した。これは中性状態下であるが故に DEDMS の自己縮合を抑制でき、モノシランが効率良く層間に導入されピラーとなったためであると考えられる。

IEZ-Al-MWW (HNO₃) の Si/Al 比は ICP によると 35 であり、Al の溶出が顕著であった。一方、酸の各種アンモニウム塩溶媒中で処理したサンプルでは、いずれも Si/Al 比はいずれも 27 という値を示した。これは MWW 層状前駆体と等しい値であった。すなわち、Al の溶出を抑制しながら、層間拡張が進行したと考えられる。

²⁷Al MAS NMR スペクトルより Al の存在状態を調べた。50~60 ppm および 0 ppm のピークはそれぞれ 4 配位、6 配位の Al 種に帰属される。IEZ-Al-MWW (HNO₃) では 4 配位 Al 種のピークが大きく減少した。各種アンモニウム塩溶媒中で処理したサンプルでは、4 配位 Al 種の減少に加え、6 配位 Al 種が増えていることが分かった。ICP の結果より層間拡張処理を通じて Al の溶出が無いことを考慮すると、層間拡張処理に伴い 4 配位 Al 種の一部が 6 配位に変わっていると考えられる。

当日の発表では、様々な溶媒で調製した IEZ-Al-MWW の詳細な構造解析、ならびに酸触媒特性についても発表する。

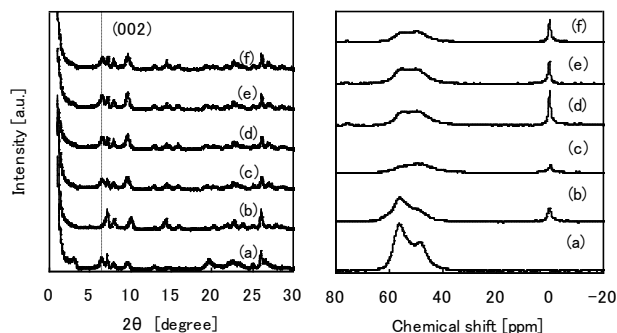


Fig. 1 XRD patterns (left) and ²⁷Al MAS NMR spectra (right) of (a) Al-MWW(p), (b) Al-MWW, (c) IEZ-Al-MWW (HNO₃), (d) IEZ-Al-MWW (NH₄NO₃), (e) IEZ-Al-MWW (NH₄Cl) and (f) IEZ-Al-MWW (CH₃COONH₄).

4. 参考文献

- [1] P. Wu et al., J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 8187.
- [2] A. Corma et al., Zeolite 15 (1995) 2.

*辰巳 敬 Fax: 045-924-5282

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

みずの しゅん、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

(秋田大工学資源) ○小笠原正剛*・小野富雅・加藤純雄・中田真一

1. 緒言

Nb 系層状ペロブスカイト化合物は、各種アミンと有機無機複合体 (以下:複合体) を形成することが知られている。また、 HLaNb_2O_7 や $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の層間を長鎖アルキルアミンにより広げた後、アルコキシド等により架橋処理すると多孔体が得られる。このような手法で合成された層間架橋多孔体は、高比表面積を活かした固体酸や光触媒として機能することが報告されている^{1,2)}。他方、4 級アンモニウムであるアルキルトリメチルアンモニウム (C_nTMA^+) を構造規定剤 (SDA) とし、層状ケイ酸塩あるいはテトラエトキシシラン (TEOS) から 2d-六方構造を有する複合体を得た後、有機物を除去することで、ナノスケールでサイズの揃った細孔を規則正しい配列で有するメソ多孔体が合成されている^{3,4)}。

一方、有機化合物を層間拡張に用いるのではなく、剥離剤として作用させると、ナノシートを調製出来ることが報告されている⁵⁾。この無機ナノシートはバルクとは異なる機能や振る舞いを示すだけでなく、剥離・再構成のソフト化学的手法による材料合成ルートにおける中間体となる。Ruddlesden-Popper 相の層状ペロブスカイト型構造を有する $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ (Fig. 1) は、剥離剤を用いなくても水中に分散し攪拌するだけでコロイド溶液になることが報告されている⁶⁾。さらに、このコロイド溶液から立方晶ペロブスカイト型 KNbO_3 を合成出来ることから、 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ の K^+ や F^- は水中で容易に脱離していると考えられる。このとき、コロイド状の無機物質と界面活性剤 C_nTMA^+ から自己集合体を形成させることにより、新規な複合体の合成が可能と考えた。そこで本研究では、 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ とアルキル鎖の炭素数の異なるアルキルトリメチルアンモニウムクロリド (C_nTMACl , $n = 12, 14, 16, 18$) を出発原料として、2d-六方構造を有する複合体の形成条件について検討した。

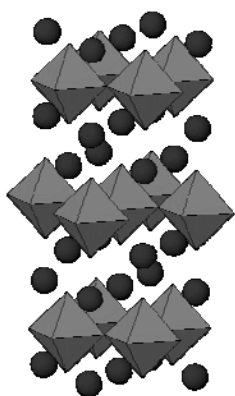


Fig. 1 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ の結晶構造
●: K, 八面体: NbO_5F

2. 実験

2.1 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ の合成 層状ペロブスカイト型化合物 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ は、 KF , K_2CO_3 , Nb_2O_5 を出発原料として

固相反応法により合成した。 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ の化学量論組成よりも KF が過剰である $\text{KF} : \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 4 : 1 : 1$ となるよう秤量し、エタノール中で湿式混合後乾燥した粉末を 10 mm φ のペレットに成型し、空气中 1083 K で 6 h 焼成した。焼成後の試料は、乳鉢を用いて粉碎し水洗により過剰分の KF を除去後、XRD により相同定した。

2.2 有機無機複合体の合成 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ を C_nTMACl ($n = 12, 14, 16, 18$) 水溶液中にモル比で $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F} : \text{C}_n\text{TMACl} = 1 : 1$ になるように分散し、323 K, pH 1~10.5 で 3 h 攪拌した。このとき pH 調整には 1 mol/dm³ HCl を用いた。得られた沈殿物を吸引ろ過により回収後乾燥し、XRD および TEM によりキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果と考察

Fig. 2 に、 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ および各 C_nTMACl ($n = 12, 14, 16, 18$) を用い、pH 未調整の条件で得られた複合体の XRD パターンを示す。 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ は、結晶構造に由来するピークが 10° 以上に幾つか見られるが、複合体では消失した。これまでに報告されている Nb 系層状ペロブスカイト化合物と各種アミンから得られる複合体では、積層の垂直方向に由来するピークは層間が広がるため低角度側にシフトし、積層に対して水平方向の構造によるピークはそのまま維持されるのが一般的である。これは、層間が広がってもペロブスカイトユニットに由

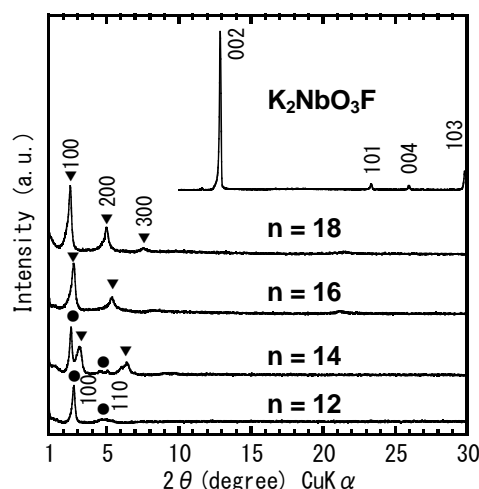


Fig. 2 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ および各 C_nTMACl ($n = 12, 14, 16, 18$) を用いて得られた有機無機複合体の XRD パターン
▼: ラメラ構造, ●: 2d-六方構造

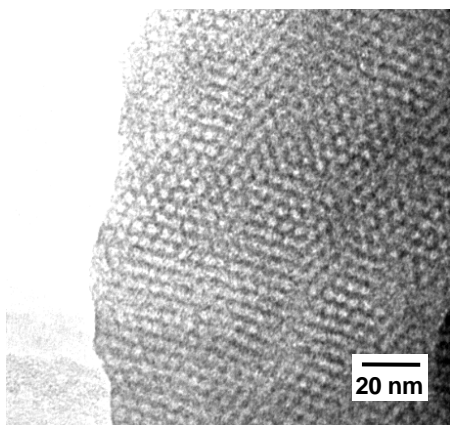


Fig. 3 K_2NbO_3F と $C_{12}TMACl$ から得られた有機無機複合体の TEM 写真

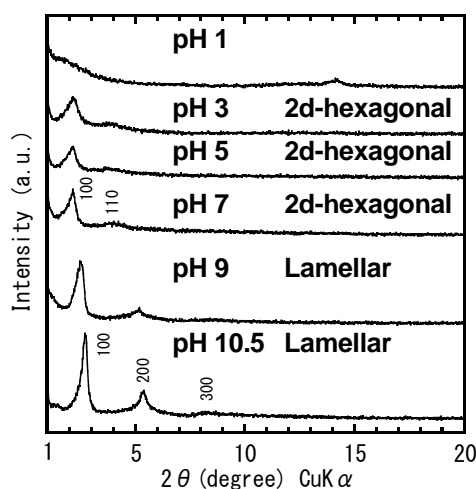


Fig. 4 K_2NbO_3F と $C_{16}TMACl$ から各 pH で得られた有機無機複合体の XRD パターン

来する結晶構造が二次元的に保持されているためであるが、本研究により得られた複合体は、この結晶構造も変化していることがわかった。一方複合体の 10° 以下のピークは、 $n = 16, 18$ ではラメラ構造に、 $n = 12$ では 2d-六方構造に指数付けすることが出来た。さらに、これらの結果から $n = 14$ ではラメラ構造と 2d-六方構造の混相であると判断された。

Fig. 3 に K_2NbO_3F と $C_{12}TMACl$ から得られた複合体の TEM 写真を示す。TEM から、典型的なハニカム状の六方構造をとることを確認した。以上より、界面活性剤のアルキル鎖の炭素数によって、複合体の規則構造が変化することが明らかとなった。界面活性剤が集合体を形成する際、同じ個数の分子では、アルキル鎖の炭素数が少ないほど曲率が大きくなり円筒状の液晶を形成しやすいため、 $n = 12, 14$ では 2d-六方構造の複合体が得られたものと考えられる。

Fig. 4 に K_2NbO_3F と $C_{16}TMACl$ から各 pH で得られた複合体の XRD パターンを示す。pH 10.5 および 9 ではラメラ構造の複合体が得られた。また、pH 7~3 では 2d-六方構造の単一相が得られた。一方、pH 1 では 1~

2° に幅広いピークが見られたただで、指数付けが出来なかった。これらの結果から、合成時の pH 調整によっても複合体の周期構造を制御できることがわかった。これは、pH が低いほど反応系に含まれる H^+ の量が増加し、 $C_{16}TMA^+$ とイオン交換により置き換わることで、相対的に複合体を形成する $C_{16}TMA^+$ 量が減るためではないかと推測した。また、pH 1 では H^+ 量が多くなりすぎて複合体形成を阻害したため、周期性の高い構造が形成しなかったものと考えられる。そこで次に、 $n = 14, 18$ を用い pH 7 で複合体の合成を行ったところ、いずれの条件でも 2d-六方構造体を得られた。さらに、 $n = 16$ を用い pH 10.5 で得られたラメラ構造体を、HCl により pH 3 に調整した水溶液中に分散し、323 K で 3 h 攪拌したところ、その規則性は 2d-六方構造に変化した。これは、複合体中の $C_{16}TMA^+$ が一部 H^+ と入れ替わったためと考えられる。

4. 結 言

本研究では、 K_2NbO_3F と C_nTMACl ($n = 12, 14, 16, 18$) からの有機無機複合体の合成を行った。その結果、出発原料のモル比が 1 : 1 のとき $n = 12$ において 2d-六方構造の単一相が得られた。さらに、pH を調整し合成を行ったところ、 $n = 14, 16, 18$ においても pH 7 で 2d-六方構造体を得ることが出来た⁷⁾。4 級アンモニウムを有機種として得られる複合体は、塩基触媒として作用することが報告されており⁸⁾、本研究により得られた複合体についても幾つかの検討を行っている。また、Nb は他の遷移金属に比べて水溶液を得がたいが、本手法を応用することで様々な Nb 系機能性材料が水中で合成できると期待される。

謝 辞

本研究は、文部科学省学研究費補助金若手研究(B)(19760539)の助成を受けたものである。

文 献

- 1) T. Matsuda, et al., *J. Catal.*, **168**, 26 (1997).
- 2) K. Domen, et al., *Catal. Today*, **16**, 479 (1993).
- 3) T. Yanagisawa, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 4) J.S. Beck, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 5) R.E. Schaak, et al., *Chem. Mater.*, **14**, 1455 (2002).
- 6) K. Toda, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 7021 (2002).
- 7) M. Ogasawara, et al., *Chem. Lett.*, **33**, 1138 (2004).
- 8) Y. Kubota, et al., *Chem. Lett.*, **29**, 998 (2000).

*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

e-mail : oga@gipc.akita-u.ac.jp

おがさわらまさたか、おのあつのり、かとうすみお、なかつしんいち

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

1. 緒言

無機—有機ハイブリッド多孔体は組成・構造・物性の多様性から近年注目を集めている。特定のナノ構造単位を3次元的に連結することによって、分子レベルで設計されたハイブリッド骨格の構築が期待できる。二重四員環(D4R)構造のシルセスキオキサン($R_8Si_8O_{12}$, R = 有機基)は、その剛直性や高い対称性からナノ構造単位として盛んに利用されてきた¹⁾が、生成物の多くは非晶質である。精密な構造制御を実現するには、D4Rユニット間を剛直なリンカーで連結することが有効だと考えられるが、そのような検討はほとんどなされていない。そこで本研究では、ブロモフェニル基がビニレン基を介してD4Rユニットに結合した化合物(**BrPh-D4R**, Fig. 1)をナノ構造単位として用い、エチニル基を有する各種有機リンカーとのクロスカップリング反応²⁾、あるいは、ブロモフェニル基間の反応³⁾による無機—有機ハイブリッド多孔体の構築について検討を行った。

2. 実験方法

BrPh-D4R は、ビニル基で修飾された D4R ユニット($(H_2C=CH)_8Si_8O_{12}$)とブロモスチレンとの Grubbs 触媒を用いたクロスメタセシス反応により合成した。Route I として、**BrPh-D4R** と Fig. 1 に示す3種類のエチニル化合物との Pd/Cu 触媒を用いた Sonogashira カップリング反応を行った。また、Route II として、**BrPh-D4R** 単独での Ni(0)錯体を用いた Yamamoto 反応も行った。それぞれの反応によって析出した固体を濾過により回収した後、有機溶媒で洗浄、減圧乾燥して粉末状の生成物(**PSN-1~4**, Fig. 1)を得た。生成物の評価は、固体 ^{13}C , ^{29}Si NMR、TEM、元素分析、窒素吸着などにより行った。

3. 結果と考察

Route I, Route II より得られた生成物の ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルにおいて、それぞれ $-C_6H_4C\equiv CC_6H_4-$, $-C_6H_4-C_6H_4-$ に帰属されるシグナルが観測された。また組成分析(XRF)の結果、Br/Si 比が **BrPh-D4R** と比べて大幅に減少(0.04~0.13)していたことから、Fig. 1 に示す反応の進行が確認された。固体 ^{29}Si MAS NMR により、**PSN-1~3** では **BrPh-D4R** に由来する T^3 環境の Si によるシグナルに加え、Si—O—Si 結合の開裂を示す T^1 , T^2 シグナル(T^m : $CSi(OSi)_m(OH)_{3-m}$)も観測された。一方、**PSN-4** は主に T^3 シグナルを示したことから、D4R 構造が大部分保持

されていることが示唆された。

窒素吸着測定により、**PSN-1~4** は高比表面積(830~1250 $m^2 g^{-1}$) および大細孔容積(0.81~1.18 $cm^3 g^{-1}$)を有する多孔体であることが確認され(Table 1)、また TEM により試料全体にわたってミクロ孔が観察された。特に **PSN-4** は平均 1.2 nm の比較的狭い細孔径分布(NLDFT法)を有し、さらに粉末 XRD 測定の結果、**PSN-1~3** が非晶質であるのに対して **PSN-4** はブロードな回折ピーク($d = 1.8$ nm, 0.9 nm)を示した。これらの結果より、**PSN-4** においては、D4R ユニットがある程度規則的に配列し Fig. 1 に示すような ACO 構造に類似の構造を形成していると推定された。

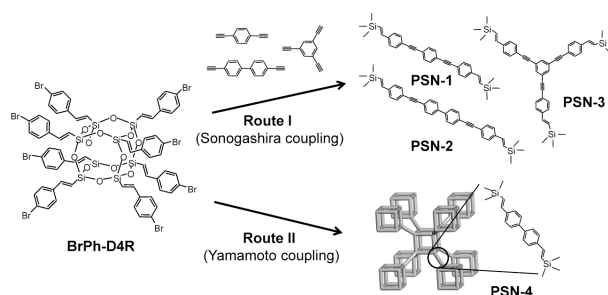


Fig. 1 Synthesis of **PSN-*n*** from **BrPh-D4R** via two routes. For **PSN-1**, **-2**, and **-3**, only the organic links are shown for clarity.

Table 1. Pore characteristics of **PSN-*n***.

Sample	BET surface area ($m^2 g^{-1}$)	Pore volume ($cm^3 g^{-1}$)
PSN-1	830	0.81
PSN-2	960	0.83
PSN-3	1250	1.18
PSN-4	1050	1.01

4. 参考文献

- 1) P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 14.
- 2) W. Chaikittisilp, A. Sugawara, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 6006.
- 3) W. Chaikittisilp, A. Sugawara, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4841.

*大久保達也 Fax: 03-5800-3806

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

わちゃろっぷちやいきつていすいん・しもじまあつし・すがわらあやえ・おおくぼたつや

(横国大院工) ○佐藤裕哉・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

MSE 型ゼオライトは 12 員環 (直径 0.67 nm) のストレートチャンネルと 2 つのうねった 10 員環チャンネル (直径 0.50-0.55 nm) からなる三次元細孔構造を有する¹⁾。結晶化には Fig. 1 に示す有機ジカチオンが structure-directing agent (SDA) として用いられる。直接結晶化する MSE 型ゼオライトとして [Al]-MCM-68 が報告されていた。当研究室では dry-gel conversion (DGC) 法により MCM-68 類似の新規結晶の前駆体 [Si]-YNU-2P が合成できることを見出した^{2,3)}。しかし, [Si]-YNU-2P は骨格に多くの欠損部位が存在し, 焼成による SDA の除去で, 結晶構造が崩壊する。一方, [Al]-MCM-68 の Al を Ti で同型置換した [Ti]-MCM-68 は過酸化水素を酸化剤とするフェノールの酸化反応に優れた触媒性能を示すことを明らかにした⁴⁾。本研究ではスチーミング処理による [Si]-YNU-2 ゼオライトの骨格の安定化の検討および骨格に Ti 導入した [Ti]-YNU-2 を調製し, フェノールの酸化への適用を試みた。

2. 実験

シリカ源, $R^{2+}(\text{OH})_2$, NaOH, $R^{2+} =$
 H_2O を混合し, 室温で 3 時間
 攪拌後, 90°C で乾燥し, 乾燥
 ゲルを得た。ゲル組成比は
 $\text{SiO}_2\text{-}0.1 R^{2+}(\text{OH})_2\text{-}0.15 \text{NaOH}$
 とした。この乾燥ゲルと水を, 両者が接触しないように 23 mL オートクレーブに仕込み, 160°C で 5 日間結晶化を行い, 前駆体 [Si]-YNU-2P を得た。合成した固体試料に対して, 水を含んだ Ar ガスを流通させ, 250°C で 24 時間スチーミング処理を行い, 水洗後, 空气中 450°C で焼成した。Ti 導入は, TiCl_4 を含んだ Ar ガスを 500°C で 1 時間流通させることにより行った。粉末 XRD, UV-vis, FE-SEM, TG-DTA, N_2 吸脱着, ICP-AES, ^{29}Si MAS NMR 等によりキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果と考察

DGC 法にて調製した [Si]-YNU-2P に対してスチーミング処理を行うと, 焼成して SDA を除去した後も MSE の結晶構造を保つことがわかった (Fig. 2)。スチーミング処理過程で ^{29}Si MAS NMR における Q^3/Q^4 比の減少がみられることから, Si の migration の可能性が示唆された。また焼成して SDA を除去したスチーミング処理サンプルは, 大気中で次第に結晶構造が崩壊することがわかった。

スチーミング処理したサンプルをろ過中に水で洗浄することで, 焼成後の結晶構造の崩壊を緩和することができた。こうして調製した [Si]-YNU-2_ST_w_cal に対して Ti 導入処理を施した [Ti]-YNU-2_ST_w_cal_Ti は, UV-vis スペクトルにおいて, octahedral および tetrahedral に帰属される明瞭な 2 種類のピークを与えた。このサンプルを触媒としてフェノールの酸化反応を行ったところ, 既存のチタノシリケートである TS-1 を上回る触媒活性が見られ, かつパラ選択性も高かった (Table 1)。高活性・高選択性が発現したのは, 基質であるフェノール分子が TS-1 の 10 員環細孔 (0.55 nm) には進入し難いのに対し, [Ti]-YNU-2 の 12 員環細孔 (0.67 nm) には容易に進入し, 細孔内の Ti サイトにアクセスできるためと考えられる。また [Ti]-MCM-68 と比較して, Ti の配位環境と粒子径が異なるため, [Ti]-YNU-2 の方が高い触媒活性を示したと考えられる。

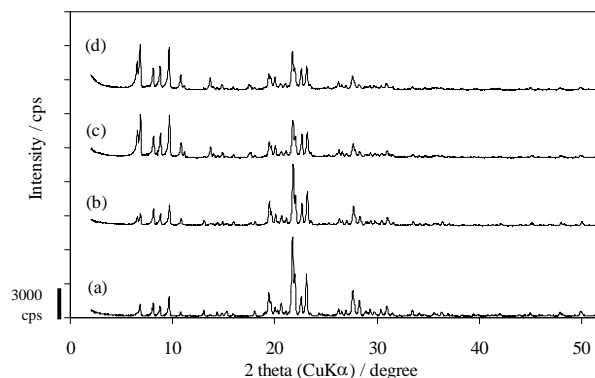


Fig. 2 XRD patterns of (a) [Si]-YNU-2P, (b) [Si]-YNU-2P_ST_w, (c) [Si]-YNU-2_ST_w_cal, (d) [Ti]-YNU-2_ST_w_cal_Ti.

Table 1 The oxidation of phenol with H_2O_2 over various titanasilicates

Catalyst	Si/Ti	TON	Yield (%) ^b	sel. ^c	H_2O_2 eff. (%) ^d
[Ti]-YNU-2_ST_w_cal_Ti	105	675	48.8	90	74.9
[Ti]-MCM-68	61	210	25.6	70	55.7
TS-1 (ARC-TS1CL)	48	100	18.5	57	58.6

a. Reaction conditions: phenol, 21.25 mmol; H_2O_2 , 4.25 mmol; catalyst, 20 mg; temperature, 100°C; reaction time, 10 min.

b. Yields of hydroquinone and catechol based on H_2O_2 .

c. Para selectivity (%).

d. $100 \times [\text{moles of products}] / [\text{mole of converted } \text{H}_2\text{O}_2]$

1) D.L. Dorset *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045 (2006)

2) Y. Koyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1042 (2008)

3) T. Ikeda *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, in press

4) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, 6224 (2008)

*窪田 好浩 Fax: 045-339-3941, E-mail: kubota@ynu.ac.jp
 さとう ゆうや, いながき さとし, くぼた よしひろ

(東工大資源研) ○劉 明・吉岡真人・今井裕之・横井俊之
野村淳子・辰巳 敬*

1. 緒言

化成品の原料として需要が高いプロピレンは現在主にナフサの熱分解により製造されている。近年、ゼオライトを酸触媒としたメタノールの転換による軽質オレフィンの合成 (MTO 反応) が注目を集めている。MTO 反応においては小細孔ゼオライトが高い軽質オレフィン選択率を示し、中でも、2 次元 8 員環細孔を持つ **RTH** 型ゼオライトはプロピレンを選択的に生成することが報告されている¹⁾。また、ゼオライト合成時に種類の異なる構造規定剤 (SDA) を用いることで、同一構造を有していても、MTO 反応における触媒活性に違いが出ることを報告されている²⁾。

本研究では、種々の調製法により **RTH** 型ゼオライトの合成を検討した。合成した **RTH** 型ゼオライトの MTO 反応に対する触媒活性を評価することによって、合成手法が触媒活性に及ぼす影響について調べた。

2. 実験

RTH 型ゼオライトの合成は、既報¹⁾に従って行った。SDA としては 1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン (PMP)、1-メチルピペリジン (MP)、ピリジン (PY) を用いた。また、SDA フリー条件での合成も行った。1 SiO₂: 0.005 Al₂(SO₄)₃: 0.25 H₃BO₃: 0.4 NaOH: 0.5 SDA: 200 H₂O のモル比でゲルを調製した。SDA フリーの場合は、モル比 1 SiO₂: 0.005 Al₂(SO₄)₃: 0.25 H₃BO₃: 0.2 NaOH: 200 H₂O のゲルに 5 wt% の種結晶を加えて調製した。調製したゲルをオートクレーブに移し、170°C、7 日間水熱合成を行った。Na 型の触媒を 1 M NH₄NO₃ 水溶液でイオン交換し、550°C で焼成を行った。MTO 反応は固定床流通装置を用い、触媒 100 mg を反応管に充填し、500°C、1 時間前処理した後、メタノール分圧 5 kPa の反応ガスを流通させて反応を行った。

3. 結果と考察

得られた試料は、いずれも **RTH** 構造由来の XRD パターンを示し (Fig. 1)、種々の SDA を用いた **RTH** 型ゼオライトを合成することができた。ICP 測定から、Si/Al 比は PMP では 207、MP では 190、PY では 187、SDA フリーでは 174 であった。Fig. 2 に 400°C での MTO 反応の結果を示す。異なる SDA を用いて合成した 3 種の触媒はいずれも初期転化率が 100% に達したが、時間経過とともに緩やかに失活した。失活速度はいずれも同程度であった。SDA フリーで調製した触媒では、反応初期でも転化率は 100% に達せず、3 時間後には約 30% まで下がった。各触

媒の生成物分布においては、いずれの触媒でもプロピレンが主生成物となり、続いてエチレンの生成が優勢であった。PMP、MP、SDA フリーで合成した触媒では、メタノール転化率が低下しても選択率に大きな変動は見られなかった。これに対し、PY で合成した触媒ではプロピレン選択率は反応初期でも 40% を下回り、メタノール転化率の低下とともにジメチルエーテル (DME) が主生成物となった。

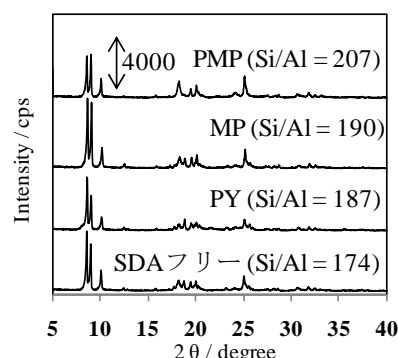


Fig.1 合成試料の XRD パターン

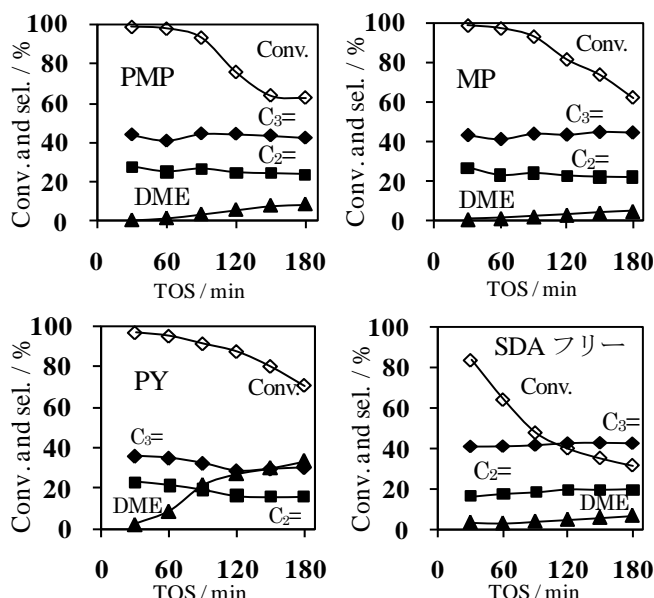


Fig.2 各種触媒上での MTO 反応

4. 参考文献

- 1) T. Yokoi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9884 (2009).
- 2) H. Imai *et al.*, *TOCAT6-APCAT7, O-B24*, (2010).

*辰巳 敬 Fax: 045-924-5282

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

りゅうみん・よしおかまさと・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