

A1総 セラミックプロセッシングに倣うゼオライトの新規ポスト処理法

(横国大院環境情報^A・横国大院工^B) ○脇原徹^A・多々見純一^A・稲垣怜史^B・窪田好浩^B。

【緒言】

我々のグループでは、セラミックプロセッシングで用いられる各種粉体処理法をゼオライトのポスト処理法として活用し、ゼオライトを高機能化させる新規手法を提案している。本発表では主に、微細ゼオライトの新規調製法について紹介する。

現在、各種特性向上を目的としたナノゼオライト合成が盛んに行われている¹⁾。既往のゼオライトナノ粒子合成に関する研究の多くはボトムアップ法、すなわち4級アンモニウム塩や特殊な有機物を用い、核発生・結晶成長を制御することにより達成されている²⁾。例えば、A型ゼオライトのナノ粒子を合成する際には、有機構造規定剤であるテトラメチルアンモニウム塩を添加する²⁾。テトラメチルアンモニウムは他の原材料（水ガラスやアルミン酸ナトリウム）に比べはるかに高価であるため、原材料ベースでは“ゼオライトの価格≒テトラメチルアンモニウムの価格”になってしまう。よってゼオライト合成時に有機物を使用しない新規ナノゼオライト製造プロセスの確立が望まれている。

我々はこれまでに各種ゼオライトのビーズミル粉碎を行った。その結果、3-5 μm の原料が100nm以下まで粉碎可能ではあるが、粉碎によりある程度（～数十%）非晶質化が進行することが明らかになった³⁾。そこで、単純な粉碎法だけで高機能ナノゼオライトを調製するのは困難であると考え、もう一手間加えることにより結晶性の高いナノゼオライトを得る方法を考えた。具体的にはゼオライトが成長もせず溶解もしないほぼ平衡状態の組成、つまりゼオライト合成後オートクレーブ中に残存している上澄み溶液と近い組成である希薄アルミノシリケート溶液を用いることを考えた。すなわち、このような組成の溶液中では、一部非晶質化したゼオライトは、より不安定な非晶質部分が液相を介して（もしくは直接的に）非晶質化していない結晶部分のゼオライト上に再析出し、結晶性を高めることができるかもしれない。また、核となるゼオライト結晶子は粉碎により多数生成しているため、各結晶子はそれほど成長しないで、ナノサイズのゼオライトが得られるかもしれないと考えた。そこで、粉碎によって生じた非晶質層を希薄アルミノシリケート溶液を用いて再結晶化させることでミクロンサイズのA型、MFI型ゼオライトから結晶性の高いナノゼオライトを作製することを試みた（図2参照）^{4,5)}。

【実験】

A型ゼオライト⁴⁾：溶媒エタノール100mlに分散剤としてセルナE503（中京油脂㈱）を1.2g（投入する原料ゼオライトの2wt%）加え、そこに原料ゼオライト60gを投入し、スラリーを調製した。粉碎メディアであるビーズにはZrO₂ビーズを用いた。ZrO₂ビーズをビーズミル装置（アシザワ

ファインテック㈱：MiniCer）のベッセル内に70%充填し、ビーズミル内をエタノールで満たし、原料スラリーを投入し、粉碎処理を行った。480分間粉碎させた後、スラリーを回収した。また、ゼオライト表面の非晶質層を再結晶化させるため、以下の操作を行った。ビーズミル480分粉碎粉末6gをアルミノシリケート溶液中（Na₂SiO₃；1.961g, Al(OH)₃；0.056g, NaOH；11.57g, イオン交換水；190ml）で80℃、2時間攪拌（水熱処理）した。

ZSM-5ゼオライト⁵⁾：原料粉末としてMFI型ゼオライト（ZSM-5, Si/Al=19, Cation:NH₄⁺）を用いた。同様に480分間ビーズミル処理した後、粉碎によって生じた非晶質層を再結晶化させるため、シリケート溶液（SiO₂0.650mol/L, NaOH0.584mol/L）中で180℃、2時間水熱処理を行った。得られたサンプルに対し、クメンクラッキングによる触媒特性評価を行った。

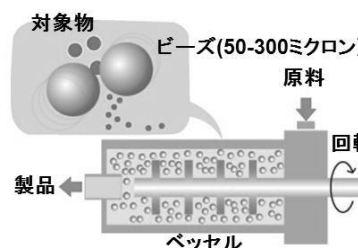


図1 ビーズミルの模式図

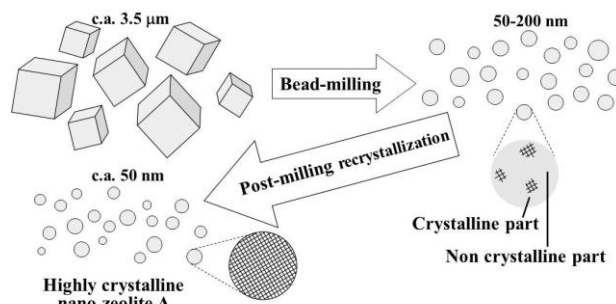


図2 粉碎及び再結晶化プロセスのモデル図

【結果及び考察】

A型ゼオライト：

原料及び得られたサンプルのFE-SEM写真を図3に示す。図3より、平均粒径3500nmの原料粉末が480分ビーズミル粉碎すると微細化していることが分かる。FE-SEM写真を解析すると50-400nmの粒子の凝集体で平均粒径は100nmであった。一方、480分粉碎サンプルを再結晶化処理させたサンプルは、粒径が25-200nm、SEM写真より解析した平均粒径が40nmであり、再結晶化処理により、粒成長が進行していないことが分かる。なお、投入したゼオライトに対して粉碎後の収率は99%以上であり、再結晶化処理後の回収率はほぼ100%であった。つまり、投入したゼオライトのほぼ全量が回収できることを意味し、この点は投入した原料のすべてを結晶化できない通常の

水熱合成法によるアプローチよりも優れていると思われる。

原料及び得られたサンプルの XRD プロファイルを図 4 に示す。図 4 より粉碎時間が経過するにつれ $2\theta=25\sim30^\circ$ 付近の非晶質バックグラウンドの増加および回折強度の減少が確認されたことから、非晶質化が進行したと考えられる。XRD のピーク面積から試算した 480 分粉碎サンプルの結晶残留度は 10%以下であった。一方水熱処理により、非晶質バックグラウンドの減少および回折強度の向上が確認され、非晶質層が減少し、結晶性が向上していることがうかがえる。回折ピークの面積から結晶残留度は原料とほぼ同じ、すなわちほぼ 100%であることが分かった。

ZSM-5 型ゼオライト：

図 5 にビーズミル粉碎前後、及び粉碎後水熱処理した試料の FESEM 像を示す。ビーズミル粉碎により、直径約 $3\mu\text{m}$ 程度の原料ゼオライトが 480min 粉碎後は約 $50\sim200\text{nm}$ 程度に粉碎されていることが確認された。また 480min 粉碎後水熱処理した生成粉末の粒径はほぼ 60nm 程度であることが確認された。図 6 に各試料の XRD プロファイルを示す。粉碎により大きく非晶質化が進行するが、粉碎後の水熱処理により、結晶性が回復していることが分かる。このことから水熱処理により非晶質層の再結晶化が起きたと考えられる。

図 7 に各試料の触媒特性評価の結果を示す。粉碎後の試料のクメン転化率は原料と比べ同程度であった。これは、微細化されると触媒反応は促進されるものの、結晶性が低下するため、結果として触媒特性が同程度になったと考えられる。しかし粉碎後の試料に水熱処理を行った試料のクメン転化率は原料に比べ大きく上昇した。ビーズミル粉碎と水熱処理を組み合わせることにより、結晶性の高いナノゼオライトが得られたため、触媒特性が大きく向上したと考えられる。

【結言】

ビーズミル粉碎後の再結晶化処理により、結晶性の高いナノサイズの A 型、ZSM-5 ゼオライトの作製に成功した。ゼオライトは 190 種類以上構造が知られているが、サイズや形態のコントロールが難しく、容易に応用展開できないゼオライトが数多くある。本発表で紹介した技術は、粉碎法と後処理を組み合わせることで高結晶性ナノゼオライトを調製することを可能とするものであり、有機テンプレートを使わない、大量生産に適したナノゼオライト作製プロセスとして有望であると考えている。

参考文献 1) Tosheva and V. P. Valtchev, *Chem. Mater.*, **17**, 2494 (2005). 2) Mintova et al., *Science*, **283**, 958 (1999). 3) Wakihara et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2715 (2010). 4) Wakihara et al., *Cryst. Growth Des.*, **11**, 955-958 (2011). 5) Wakihara et al., *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5153 (2011).

*脇原徹 Email:wakihara@ynu.ac.jp TEL&FAX:045-339-3957
ワキハラトオル・タタミジュニイチ・イナガキサトシ・クボタヨシヒロ

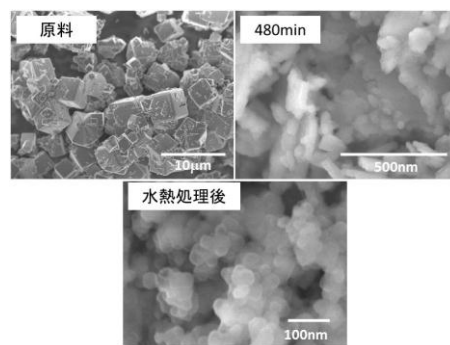


Fig.3 A 型原料および生成粉末 FE-SEM 写真

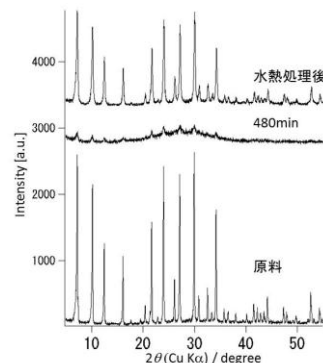


Fig.4 A 型原料及び生成粉末の XRD パターン

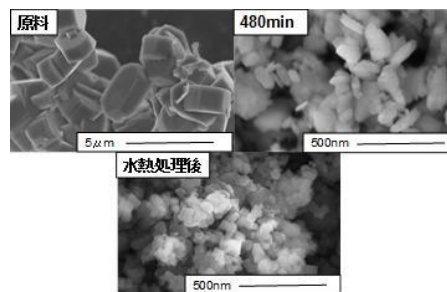


Fig.5 ZSM-5 型原料および生成粉末 FE-SEM 写真

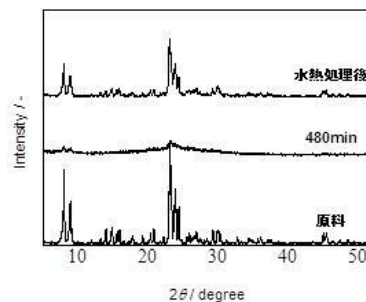


Fig.6 ZSM-5 型原料及び生成粉末の XRD パターン

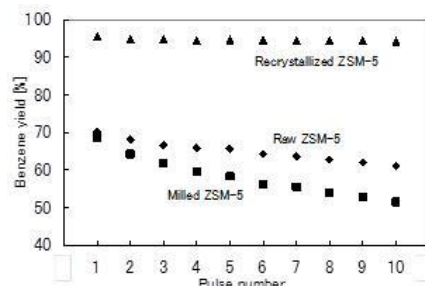


Fig.7 ベンゼンの収率の比較

種々のシリカゲルとアミンを用いたシリカライト-1の大きな結晶の合成

(岐阜大工) ○大石翔太・伴 隆幸*・大矢 豊

1. 緒言

ゼオライトは、その細孔を利用した触媒として広く応用されている。近年、その触媒反応に寄与する分子の細孔中での吸着、拡散を直接観察することが研究され始めている。このような研究においては、大きな結晶を用いることが有効である。以前、当研究室で配向膜作製の種結晶に適した小さなシリカライト-1結晶の合成を検討した過程で偶然に、インターグロースしていない、長さが約 50 μm の大きな結晶が得られた。そこでは、合成したシリカゲルをシリカ源として用いたが、本研究では、そのシリカゲルの合成条件を様々に変化させてインターグロースしない結晶ができる条件を調べることと、それを大きくしてシリカライト-1の大きな単結晶を合成することを試みた。

2. 実験方法

シリカライト-1の典型的な合成方法は、以下のとおりである。まず、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS)、添加剤として $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (NEt_3)、テンプレート剤である NPr_4Br (TPABr) を蒸留水中で 1 TEOS:0.2 TPABr:0.5 NEt_3 :40 H_2O の比で混合してケイ酸水溶液を調製した。次にその水溶液を、アスピレーターによる減圧下で 45 $^{\circ}\text{C}$ または 70 $^{\circ}\text{C}$ で加熱し、溶媒と NEt_3 を除去してシリカゲルを調製した。シリカライト-1は、そのシリカゲルと、塩基として用いたアミンを 1 SiO_2 :3 Amine:40 H_2O のモル比で混合した反応ゾルから 170 $^{\circ}\text{C}$ で 10 日～1 ヶ月間で水熱合成した。ここでは、アミンとして $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ を用いた結果を中心に示す。

3. 結果と考察

まず、ケイ酸水溶液からシリカゲルを調製する時の減圧加熱の温度を変えて、シリカゲル中のシリカ種の縮重合の程度が結晶形態に対して与える影響を検討した。45 $^{\circ}\text{C}$ で調製した湿潤ゲルを用いると、インターグロースしていないシリカライト-1結晶が得られたのに対し、70 $^{\circ}\text{C}$ で調製した乾燥ゲルでは、インターグロースした結晶となった(図1)。つまりゲル中のシリカ種の縮重合が進んでいない方がインターグロースしていない結晶が得られると考えられた。

インターグロースしていないシリカライト-1結晶が得られたので、次に、それを大きくして大きな単結晶を合成することを試みた。結晶を大きくする方法として塩基として用いたアミンの種類を変えることでシリカゲルの溶解速度を制御することと、テンプレート剤の濃度を変えることを検討した。

まず、添加するアミンの種類を変えた結果、ほとんどのシリカゲル系で、 $\text{p}K_b$ 4.5 より強い塩基性のアミンではシリカライト-1が結晶化したのに対し、それより弱い塩基性のアミンでは結晶化が起こらなかった。このことからアミンの塩基性の違いでシリカゲルの溶解や、それに伴うシリカライト-1の結晶化を制御できることが分かった。また、アミンの塩基性が弱くなるにつれ結晶サイズが大きくなる傾向がみられ、最も大きいもので長さ約 90 μm のシリカライト-1の結晶が得られた。このことからシリカゲルの溶解速度を遅くすると反応ゾル中のケイ酸イオンの過飽和度が小さく抑えられて、大きな結晶を得られた。

次に、テンプレート濃度の影響を調べた。TPABr をシリカゲル中に分散すると長さが約 40 μm であったが、反応ゾルの液相中に TPABr を溶解すると、約 150 μm まで結晶が長くなった(図2)。このことより、テンプレート剤のシリカゲル近傍での濃度を小さくすると、結晶核生成速度が遅くなり結晶が大きくなることが分かった。

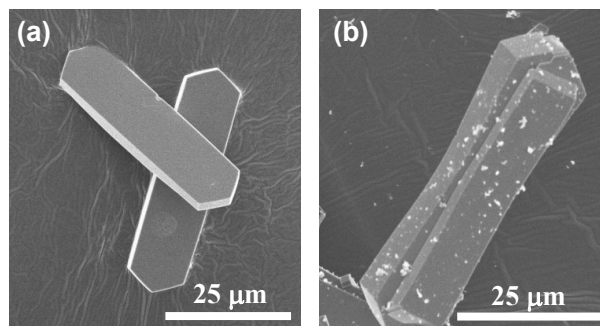


図1 種々のシリカゲル((a)湿潤ゲル, (b)乾燥ゲル)を用いて合成したシリカライト-1結晶

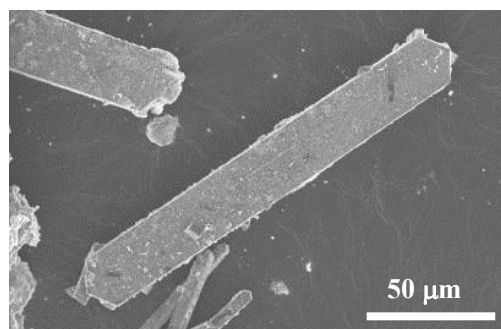


図2 得られた最も大きいシリカライト-1結晶

伴 隆幸, ban@gifu-u.ac.jp

おいしいしょうた・ばんたかゆき・おおやゆたか

(防衛大応化) ○西 宏二*・定森健次朗・粕川雅弘・溝渕美那子
・神谷奈津美・横森慶信

1. 緒言

モルデナイトは、接触分解、異性化、アルキル化など、様々な炭化水素転換反応の重要な触媒である。これまで我々は、H 型および Na 型モルデナイトに塩基性プローブ分子としてピリジンを吸着し、その状態を単結晶 X 線回折法により調べることで酸点構造を評価してきた¹⁾。一般に、構造解析に必要な 100 μm 程度の大きさのモルデナイト単結晶を得ることは非常に難しいが、我々は NaCl を加え合成を行うことで、c 軸方向に大きく成長した結晶が多数得られることを報告した²⁾。本研究では、種々のアルカリ金属塩を用いてモルデナイトの合成を行い、陽イオンおよび陰イオンが核発生、結晶成長に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

原料組成比 4.32Na₂O:19SiO₂:Al₂O₃:293.6H₂O でゲルを調製した後、アルカリ金属塩を添加した。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 180℃ の静置下で、水熱合成を行った。アルカリ金属塩には、添加した陽イオンおよび陰イオンの影響を比較するべく、NaCl, NaBr, NaI, NaNO₃, CH₃COONa, Na₂SO₄, LiCl, KCl を選んだ。得られた生成物の同定には粉末 XRD を用い、結晶形態観察はデジタルマイクロスコープを用いて行った。

3. 結果と考察

金属/Al₂O₃ = 4.32 の比で塩を添加して、14 日間合成した試料の粉末 XRD パターンを Fig. 1 に示す。KCl の添加によりカリ長石が主生成物として得られた以外、すべての Na 塩および LiCl 添加の際はモルデナイトが主生成物として得られた。NaI および CH₃COONa の添加の際は、僅かながらアナルサムの生成を示す回折ピークが認められた。

Li イオンを添加した場合はモルデナイトの針状微結晶が得られ、K イオン添加では主にカリ長石が得られたことから、モルデナイトが大きく成長するには Na イオン添加が必要であることがわかった。

塩無添加時と比較して、ハロゲン化物イオン、硝酸イオンを添加した合成では、c 軸方向に成長した結晶が得られたのに対して、硫酸イオン、酢酸イオンを加えた場合には、結晶の c 軸方向への大きな成長は見られなかった (Fig. 2)。

以上のことから、大きなモルデナイト単結晶の生成には、Na イオンの存在だけでなく、共存する陰イオンの影響も大きいことがわかった。強い水和をする構造形成的な陰イオンに比べ、構造破壊的な陰イオンを添加した方が大きな結晶が得られることから、陰イオンと水との相互作用が結晶の成長に大きく影響を与えていると考えられる。

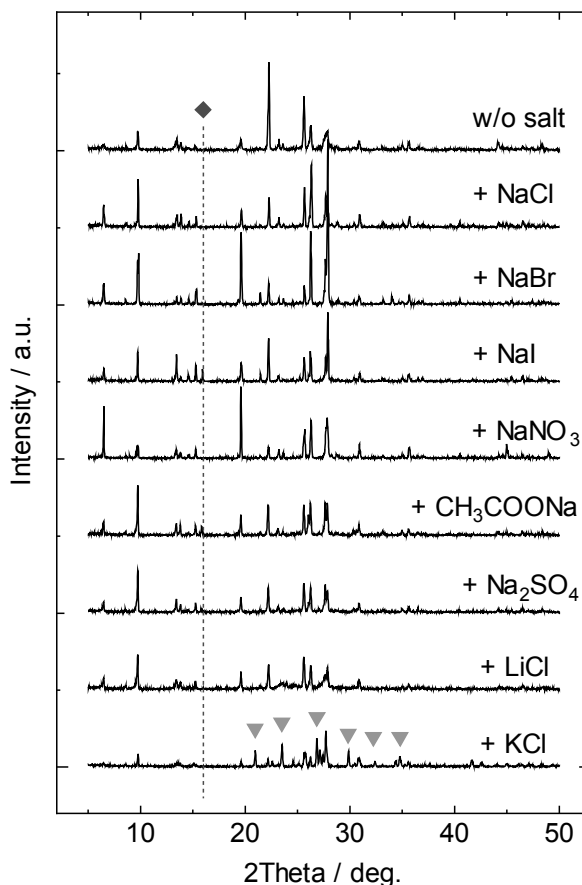


Fig.1 種々のアルカリ金属塩を添加して合成した試料の粉末 XRD パターン。◆は ANA, ▼はカリ長石の回折ピーク位置を示す。

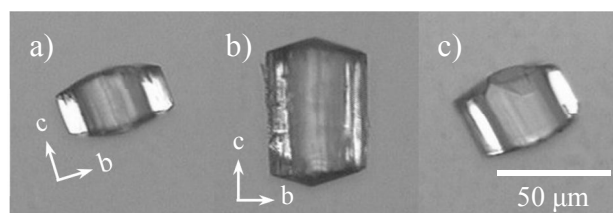


Fig.2 合成したモルデナイトの光学顕微鏡写真。

a) 塩添加なし, b) NaCl 添加, c) Na₂SO₄ 添加。

参考文献

- 1) 西ら, 第 110 回触媒討論会, (2012), 2D04
- 2) 定森ら, 第 27 回ゼオライト研究発表会, (2011), A17

* 西 宏二 FAX: 046-844-5901

E-mail: knishi@nda.ac.jp

にしこうじ・さだもりけんじろう・かすかわまさひろ・みぞぶ
ちみなこ・かみやなつみ・よこもりよしのぶ

室温におけるゼオライト A からの Li 型 ABW の合成

(栃木県産技セ) 松本 泰治*・(龍谷大) 後藤 義昭

1. 緒 言

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 組成ゼオライトには ABW と EDI の 2 つの構造が知られている。これらのゼオライトは、コンクリートのアルカリシリカ反応に優れた抑沸効果を示す¹⁾。そこで筆者らは、種々の出発物質からこれらのゼオライトの合成を行い、より高温では ABW が、低温では EDI が生成し、その温度は出発物質により異なることを見出した²⁾。本研究では、Li 交換ゼオライト A を出発物質とした場合、室温 (25) において ABW の合成に成功したので報告する。

2. 実 験

Li 交換ゼオライト A (以下、Li-A) は粉末のゼオライト A (東ソー: A-4) を $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の LiNO_3 水溶液により数回イオン交換して調製した。比較のためにカオリナイト (栃木県関白産) を 600 で 4h 加熱処理したメタカオリンを用いた。これらの出発原料にバッチ組成が $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$ になるよう、 LiOH 水溶液を加えてテフロン製密閉容器に封入し、25 で所定時間、反応後、ろ過洗浄し生成物を得た。生成物は X 線回折法 (XRD) によって同定し、形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

3. 結果及び考察

Li-A から得られた生成物の XRD パターンを Fig.1 に示す。反応時間 240h から ABW の生成が認められ、時間とともに生成量が増大し、それに比例して Li-A は減少した。936h

反応では ABW の単相が得られた。この生成過程の SEM 観察結果を Fig.2 に示す。144h 反応において ABW 結晶が Li-A 結晶表面に生成している。この時、溶液中には分析の結果、 $\text{Si}: 17.7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $\text{Al}: 18.7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ が溶存しており、SEM 像からゲルの存在も認められないことから、ABW は、Li-A が溶解し、その溶液中のアルミノシリート種が Li-A 結晶表面を結晶生成場として生成すると考えられる。反応時間とともに Li-A 結晶表面が ABW の結晶で覆われ (Fig.2 b)、ABW 単相試料 (Fig.2 c) では Li-A が溶解し、ABW の結晶が貫入凝集した中空粒子を形成した。

一方、メタカオリンからは EDI の単相が生成し、ABW は生成しなかった。カオリン鉱物は AlO_6 シートと SiO_4 シートの層状構造であることから、 $\text{Si}/\text{Al}=1$ の $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 結合のみからなるゼオライトが生成するためにはカオリン構造が AlO_4 と SiO_4 のモノマーに分解した後、ゼオライト構造に構築される必要がある。Li-A からの溶存化学種が AlO_4 および SiO_4 のモノマーであれば、メタカオリンと同様に EDI が生成すると考えられるが、ABW が生成する。これは ABW と LTA の構造ユニットには、ともに TO_4 の 4 員環と 8 員環があり、Li-A はこれらの構造単位で分解溶解するため、それらのユニットによって ABW の結晶化が EDI のそれより、容易となった可能性がある。

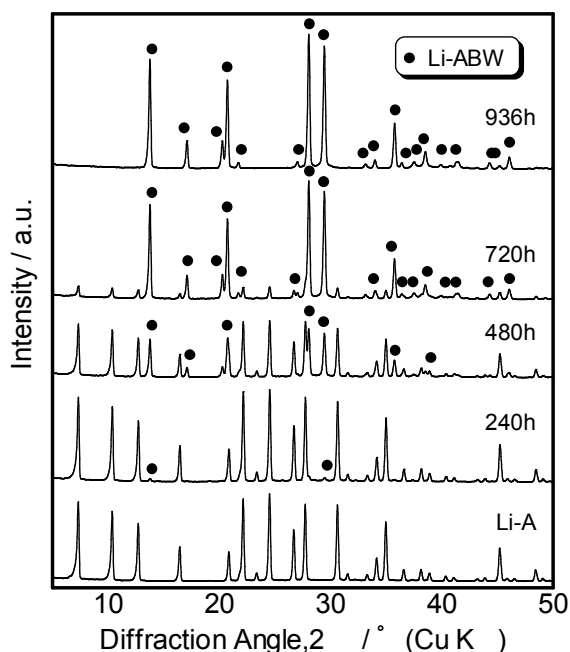


Fig.1 XRD patterns of products obtained from Li-A at 25 for various times in the composition of $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$.

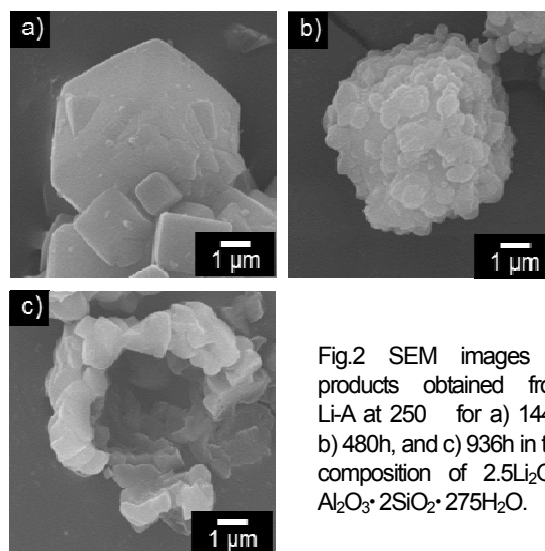


Fig.2 SEM images of products obtained from Li-A at 250 for a) 144h, b) 480h, and c) 936h in the composition of $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$.

- 1) 水野ら、コンクリート構造物の補修、補強、アップグレード 論文報告集、11、493-500 (2011)
- 2) 松本ら、無機マテリアル学会第 120 回学術講演会予稿集、p48-49 (2010)

*松本泰治 E-mail : matsumotot04@pref.tochigi.lg.jp
まつもと たいじ、ごとう よしあき

(広大院工^A・産総研^B) 山中直樹^A・板倉正也^A・清住嘉道^B・
井出裕介^A・定金正洋^A・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

8員環細孔(3.8×3.8 Å)を有する高シリカCHA型ゼオライト(SSZ-13)は、酢酸水溶液の脱水膜への応用が期待されている。通常、SSZ-13は有機構造規定剤(OSDA)として高価な N,N,N -トリメチルアダマンタンモニウム(TMAd⁺)カチオンを用いて合成されるため、代替となるOSDAの開発が求められている。ところで最近、我々は安価なベンジルトリメチルアンモニウム(BTMA⁺)カチオン存在下で、FAU型ゼオライト転換により高シリカCHA型ゼオライトが得られることを見出した¹⁾。また、本高シリカCHA型ゼオライトはSSZ-13に比べ高い耐酸性を有していること、およびその膜は酢酸/水系の浸透気化分離において高い分離性能と耐久性を示すことも明らかにした²⁾。そこで本研究では、ゼオライト転換法CHA型ゼオライトの高耐酸性の理由を明らかにすることを目的に、FAU-CHAゼオライト転換に及ぼすBTMA⁺とTMAd⁺カチオンの影響の違いについて検討した。

2. 実験

SiおよびAl源としてのFAU型ゼオライト(Si/Al = 14–140)、OSDAとしてのBTMAOHまたはTMAdOH、蒸留水および種結晶(2 wt%)を用いて出発水性ゲルを調製した。得られた水性ゲルを30 mlのオートクレープに仕込み、静置条件下、125 °Cで所定の時間、水熱処理を行った。比較として原料にCab-O-Sil M5および水酸化アルミニウムを用いてSSZ-13を合成した。また、CHA型ゼオライト合成途中でのSiおよびAl源途中添加実験も行った。得られたCHA型ゼオライトは600 °Cで焼成後、各種酸水溶液を用いて耐酸性試験を行うとともに、XRD、SEM、ICP、²⁷Al MAS NMRおよび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

Fig. 1には、BTMA⁺およびTMAd⁺カチオン存在下でSi/Al = 30のFAU型ゼオライト転換により得られた生成物のXRDパターンとSEM像を示す。OSDAにBTMA⁺カチオンを用いた場合、CHA型ゼオライトに基づく回折ピークは合成時間1日経過後からようやく観察されはじめた。一方、TMAd⁺カチオンの場合、合成時間6時間でほとんど結晶化が終了していた。合成時間2時間では、どちらの生成物のXRDパターンにも出発FAU型ゼオライトに基づく回折ピークが存在しなかった。これらの結果は、BTMA⁺およびTMAd⁺カチオンの間にはFAU型ゼオライト(Si/Al = 30)の分解には大きな差は無いものの、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)の再構築によるゼオライト核形成・結晶成長には著しい違いがあることを示

している。

次に、これら得られた高シリカCHA型ゼオライトの耐酸性を酢酸および硫酸水溶液を用いて評価した。Table 1には、90 vol%酢酸水溶液を用いた耐酸性評価の結果を示す。酢酸処理前後のXRDパターンから回折ピーク強度に変化は見られなかった。また、処理前後でバルクSi/Al比にもほとんど違いは見られず、いずれのCHA型ゼオライトも高い耐酸性を示した。アモルファス原料から調製したSSZ-13の耐酸性が低かったという以前の結果も考慮すれば²⁾、これらの結果は耐酸性CHA型ゼオライトの合成におけるゼオライト転換法の優位性を示している。

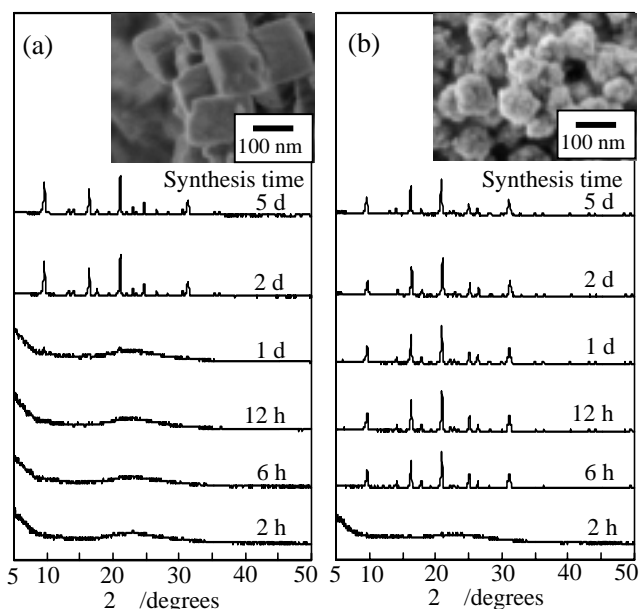


Fig. 1 XRD patterns and SEM images of CHA zeolites obtained from FAU zeolite with Si/Al ratio of 30 in the presence of (a) BTMAOH and (b) TMAdOH.

Table 1 Acid treatment of CHA zeolites in 90 vol% AcOH solutions^a.

Run no.	CHA zeolite		After acid treatment	
	OSDA	Si/Al ratio	Relative crystallinity / %	Si/Al ratio
1	BTMAOH	8.4	97	8.8
2	BTMAOH	21.0	100	20.6
3	TMAdOH	12.9	97	13.5
4	TMAdOH	21.6	100	21.8

^a Treatment conditions: 75 °C, 5 days.

1) M. Itakura et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* 144 (2011) 91.

2) N. Yamanaka et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* 158 (2012) 141.

*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

やまなかなおき・いたくらまさや・きよずみよしみち・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*

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で、得られるゼオライトの純度や結晶化速度が向上する。このゼオライト転換過程では、有機構造規定剤(OSDA)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。我々は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 や出発ゼオライト、水熱合成条件を検討することで様々なゼオライトの合成に成功してきた¹⁾。これらゼオライト転換の中でも、低温や低アルカリの穏和な水熱合成条件下で得られた CHA および LEV 型ゼオライトは出発ゼオライトである FAU 型ゼオライトと高い構造類似性を有していたことから、穏和な条件でゼオライト転換を行うことで、出発ゼオライトと構造類似性を有するゼオライトが得られることが示唆された。

さらに最近、我々は種結晶を添加することで、OSDA 無添加の条件でも FAU 型ゼオライト転換が進行し、*BEA、LEV および MAZ 型ゼオライトが得られることを見出した^{1,2)}。これらのゼオライト転換条件は添加する種結晶以外は非常に類似している。Table 1 に示すように、出発ゼオライトである FAU と生成した*BEA、LEV および MAZ 型ゼオライトに共通する Composite Building Unit (CBU)はLEV型ゼオライトの *d6r* 以外には無いように見えるが、いずれのゼオライト構造にもハシゴ状に連結した 4 員環ユニットが存在する。このことは、FAU 型ゼオライトの分解により生成したハシゴ状の 4 員環ユニットが*BEA、LEV および MAZ 型ゼオライトの結晶化に寄与してい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未だ明らかでない³⁾。

そこで本研究では、ゼオライト転換過程の解明を目指し、ESI-MS 測定による転換過程に存在するナノパーツの質量分析を行うとともに、FAU および*BEA 型ゼオライト転換とアモルファス原料を用いた通常のゼオライト合成を比較・検討した。その結果、出発ゼオライトと目的のゼオライトの構造に類似性があるほど、効率的に目的のゼオライトが得られることを見出した。また、構造類似性を利用した種結晶および

OSDA フリーの*BEA-MFI および LEV-CHA ゼオライト転換にも成功した。

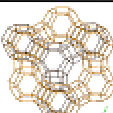









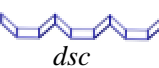


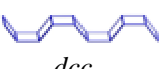

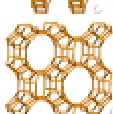

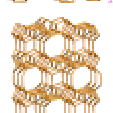

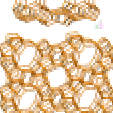




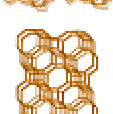


実験

Si および Al 源に各種ゼオライト、または Cab-o-sil M5 および NaAlO₂、アルカリ源にアルカリ金属水酸化物(MOH; M⁺ = Na、K)を用い、所定のモル組成(MOH/SiO₂ = 0.2–5.0、H₂O/SiO₂ = 10–160、Si/Al = 5–87)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、所定の温度・時間で水熱処理を行った。得られた生成物は XRD、SEM、N₂ 吸着、²⁷Al、²⁹Si (CP) MAS NMR および ESI-MS によりキャラクタリゼーションを行った。

結果と考察

我々が以前の研究で行った有機 SDA 無添加のゼオライト転換と同様の条件(NaOH/SiO₂ = 0.6、H₂O/SiO₂ = 15、

Table 1 Framework structures and composite building units of various zeolites.

Framework Structure	Composite Building Unit
FAU	   <i>sod</i> <i>d6r</i>
*BEA	    <i>mor</i> <i>bea</i> <i>mtw</i>
LEV	  <i>d6r</i>
MAZ	   <i>dsc</i> <i>gme</i>
GIS	   <i>dcc</i> <i>gis</i>
MOR	  <i>mor</i>
FER	  <i>fer</i>
MFI	     <i>mor</i> <i>mel</i> <i>mtl</i> <i>cas</i>
CHA	   <i>d6r</i> <i>cha</i>

Si/Al = 25)でFAU型ゼオライト転換を行った。合成温度 125 °C ではハシゴ状 4 員環ユニットを有するGIS型ゼオライトが単一相で得られた。アモルファス原料を用いて合成を行った場合では、ゼオライト相は全く観察されなかった。一方、合成温度 140 °C ではどちらの出発原料を用いた場合でも、MOR型ゼオライトが生成した。合成温度 140 °C では、出発FAU型ゼオライトの過度分解により、ハシゴ状 4 員環ユニットも分解したため、4 員環ユニットを有さないMOR相が生成したと考えられる。

また、主に 4 員環ユニットからなるLEVおよびMAZ種結晶を添加したFAU型ゼオライト転換では、LEVおよびMAZ型ゼオライトが単一相で得られたのに対し、*BEA型ゼオライトからは、単一相で目的のゼオライトを得ることはできなかった。

以上の結果から、FAU、*BEA およびアモルファス原料から生成するナノパーツの構造が異なることが示唆された。これを確かめるために、各出発原料を用い、FER種結晶を添加してゼオライト合成を行った。FER型ゼオライトの骨格構造は5員環ユニットから構築されているため、FAU型ゼオライトの分解によって生成した4員環ユニットのナノパーツは取り込まれにくいと考えられる。一方、*BEA型ゼオライトは4員環および5員環ユニットから構築されるため、*BEA型ゼオライトから生成したナノパーツはFER型ゼオライトの成長に寄与すると考えられる。Table 2 に示すように、150 °C の条件ではFAUおよびアモルファス原料ともにFER型ゼオライトが単一相で得られたが、125 °C の条件ではFAU原料からはGIS型ゼオライトが、*BEAおよびアモルファス原料からはFER型ゼオライトが単一相で得られた。これらの結果より、出発ゼオライトの構造と目的のゼオライトの構造に類似性があれば、ゼオライト転換による効率的なゼオライト合成が可能であることが明らかとなった。板橋らも種結晶添加、OSDA フリーのゼオライト合成においては、種結晶

Table 2 Interzeolite conversion^a in the presence of FER seed crystals.

Run no.	Si & Al sources	Si/Al	Temp./ °C	Product	Yield/%
1	FAU	25	125	GIS	19
2	FAU	25	150	FER	30
3	Cab-o-sil M5/NaAlO ₂	25	125	FER	20
4	Cab-o-sil M5/NaAlO ₂	25	150	FER	18
5	*BEA	21	125	FER	20

^a NaOH/SiO₂ = 0.6, H₂O/SiO₂ = 15, FER seed = 9.1 wt%, Time = 1 day

および目的ゼオライト間の共通した CBU の存在が重要であると主張している⁴⁾。

出発および目的ゼオライト間の構造類似性に着目し、OSDA および種結晶無添加での、*BEA-MFI およびLEV-CHAゼオライト転換を試みた。期待通り、Table 3 に示すように、*BEA およびLEV型ゼオライトからそれぞれMFIおよびCHA型ゼオライトが得られた。出発ゼオライトの分解によって生成したナノパーツが目的ゼオライトの構築に寄与していることを示しており、ESI-MSによるゼオライト転換過程に存在するナノパーツの構造解析の結果についても併せて報告する。

Table 3 Interzeolite conversion^a in the absence of both seed crystals and OSDA.

Run no.	Si & Al sources (Si/Al)	NaOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	Time/hours	Product
1	*BEA(77)	0.6	15	24	MFI
2	FAU(76)	0.6	15	24	MOR
3	Cab-o-sil M5/NaAlO ₂ (76)	0.6	15	24	No product
4	LEV(9)	3.0	80	1.5	CHA
5	FAU(9)	3.0	80	1.5	FAU
6	Cab-o-sil M5/NaAlO ₂ (9)	3.0	80	1.5	Am.

^a Temp. = 125 °C

まとめ

ゼオライト転換過程に生成するナノパーツの構造は出発ゼオライト、SDA および水熱合成条件に強く依存することが明らかとなった。従って、出発ゼオライトの構造ユニットを保持したまま分解することができれば構造類似性の高いゼオライトへの転換が可能である。ゼオライト転換過程に生成するナノパーツ構造の解明が進めば、ゼオライト転換法もゼオライト合成における重要な合成方法の一つになると期待している。

謝辞

ESI-MS 測定にあたっては株式会社津島津製作所の村田英明博士にご協力頂いた。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) 佐野, 触媒, **53**, 392 (2011).
- 2) A. Yashiki et al., 5th International FEZA Conference, SC-P-012-Mon-012 (2011).
- 3) H. Jon et al., Chem. Mater., **20**, 4135 (2008).
- 4) K. Itabashi et al., J. Am. Chem. Soc., **134**, 11542 (2012).

*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^A・産総研^B) ○板橋慶治^A・上村佳大^B・伊與木健太^A・
下嶋 敦^A・大久保達也^{A*}

1. 緒言

従来、有機構造規定剤(organic structure-directing agent, 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 beta^{1, 2)}、ZSM-5³⁾、RUB-13⁴⁾、ZSM-12⁵⁾などについて報告されている。この方法は高価な OSDA を使用せず、有機物含有廃液の処理や焼成処理などが不要であることから、工業的に価値のあるゼオライトの安価で且つ環境負荷の小さい合成方法として期待されている。

しかしながら、この方法によるゼオライトの結晶化の本質は明らかにされていない。本研究ではこれまでの一連の検討結果^{2, 5-8)}を基に、種結晶の役割、種結晶とそれを添加するゲルから得られるゼオライトとの構造相関性、結晶成長機構等について考察し、種結晶添加・有機構造規定剤無添加法により多様なゼオライト種を合成可能にするための仮説を提案した⁹⁾。その後の継続的検討により、この仮説に基づいて合成可能なゼオライト種は一部のものに限定されず、応用範囲が広いことが明らかになりつつある。

2. 実験

ゼオライトの種類に応じたそれぞれのゲルを調製し、目的とするゼオライトと同一構造の種結晶(焼成品または乾燥品)をシリカ源に対して 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 および ²⁹Si MAS NMR、N₂ 吸着特性、水分吸着特性、NH₃-TPD などにより行った。

3. 結果と考察

3.1 構造の異なる種結晶添加効果

種結晶添加・有機構造規定剤無添加法による beta は広い組成範囲のゲルから合成可能である(140 °C)²⁾。一方、種結晶無添加の同一組成ゲルを水熱処理した場合は結晶化速度は遅いが mordenite が得られ(140 °C × 7 d)、beta は結晶化しなかった。その理由を明らかにするために、結晶構造の異なる種結晶の添加効果を検討した。本方法において beta が比較的短時間で結晶化する 0.3Na₂O:0.01Al₂O₃:SiO₂:20H₂O の組成のゲル

に、種結晶として mordenite (SiO₂/Al₂O₃ = 18.0) または ferrierite (SiO₂/Al₂O₃ = 32.0) を添加した。mordenite を種結晶とした場合は、140 °C、1 h 加熱後には明らかな mordenite の結晶成長が認められ、12 h 後に XRD 結晶化度が最大となった。また、ferrierite を種結晶とした場合も ferrierite の結晶化速度は速く、150 °C、24 h 後に XRD 結晶化度が最大となった。mordenite 種結晶を添加した場合は結晶化速度が大きく促進され、ferrierite、beta 種結晶を添加した場合もそれぞれの種結晶と同一構造ゼオライトが結晶化するということは、ゲルの液相中に存在する aluminosilicate and/or silicate 種の中のあるものは上記 3 種のゼオライトの結晶成長に共通して有効に作用しているためと考えられる。したがって、3 種のゼオライトには構造的共通性があると推定される。

3.2 Common Composite Building Unit

3 種のゼオライトの共通構造を知るために骨格内リング分布と Composite Building Unit (CBU) について検討した。共通する Secondary Building Unit (SBU) は 5 員環(5R)と 12 員環(12R)のみであった。それに対して、Structure Commission of the International Zeolite Association¹⁰⁾ のデータベースに記載されている 47 種の CBU の中で 3 種のゼオライトに含まれる CBU は、Table 1 に示すものであった。fer = mor + 5R の構造であることから、上記 3 種のゼオライトには共通の CBU: mor が存在することになる。

Table 1 Effect of different seeds and CBU in products.

seed	Product (FTC)	CBU
—	mordenite (MOR)	mor
beta	beta (*BEA)	mor, bea, mtw
mordenite	mordenite (MOR)	mor
ferrierite	ferrierite (FER)	fer = mor + 5R

3.3 CBU 仮説とその妥当性

上記の検討結果から、以下の作業仮説を提案した⁹⁾。『種結晶添加・有機構造規定剤無添加法ゼオライト合成において、種結晶無添加の反応混合物の水熱処理から生成するゼオライトとターゲットゼオライトが少なくともひとつの CBU を共有するという関係にある

とき、ターゲットゼオライトの種結晶を反応混合物に添加すれば、ターゲットゼオライトが結晶化する』

mordenite (MOR)と ZSM-5 (MFI)および ZSM-11 (MEL)は Figure 1 に示す CBU の相関性を有することから、上記の仮説に基づけば beta を合成した前記のゲルにそれぞれの種結晶を添加すれば合成できるはずである⁹⁾。

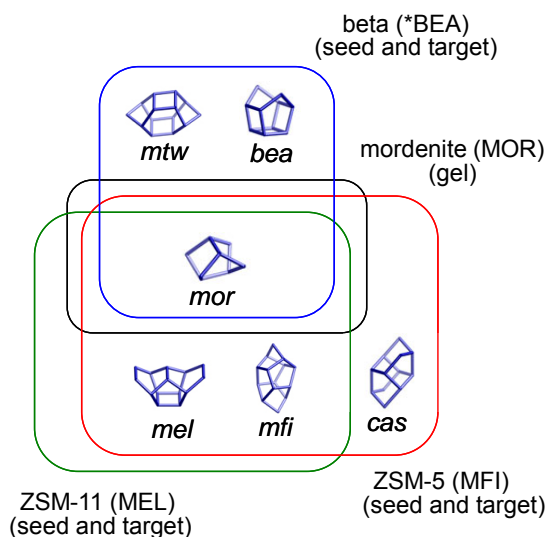


Figure 1 Correlation of common composite building unit among MOR, *BEA, MFI and MEL.

仮説の妥当性を確認するため、ZSM-5 種結晶 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23.8$)および ZSM-11 種結晶 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 66.0$)を添加して合成した結果、それぞれ $140^\circ\text{C} \times 20\text{ h}$ および $140^\circ\text{C} \times 15\text{ h}$ で XRD 結晶化度が最大となった。これらの結晶化度良好なゼオライトの細孔特性を評価した結果、種結晶とほぼ同等のマイクロ孔表面積と細孔容積を有していた⁹⁾。

3.4. 仮説の応用による他種ゼオライトの合成

ZSM-12 (MTW)は *bik*, *cas*, *jbw*, *mtw* の4種の CBU を有し ZSM-5 とは *cas* が共通 CBU である(Figure 2(a))。OSDA を用いない ZSM-5 合成用ゲルに ZSM-12 種結晶を添加すれば ZSM-12 が得られるはずである。実験の結果はこの仮説を支持しており、広いゲル組成範囲で ZSM-12 の結晶化が確認された⁷⁾。また、BEA の直線状 12 員環に直角な面と MTW の *a-c* 面はトポロジカルに同一構造を有すること¹¹⁾、条件が揃えば*BEA から MTW への再結晶化が起こること¹²⁾、また Figure 2(b)に示した CBU の共通性があることから、ZSM-5 が結晶化するゲルに beta 種結晶を添加すれば ZSM-12 を結晶化させることが可能との仮説が成り立つ⁹⁾。実験の結果、MTW 種結晶を添加した場合とほぼ同じゲル組成範囲で、ZSM-12 の結晶化が確認できた⁸⁾。

この仮説に基づいて目的とするゼオライトを結晶

化させるためには、CBU の共通性のみではなく、種結晶を添加するゲルの組成と種結晶の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の最適化、種結晶が水熱処理過程で完全に溶解しないこと、目的ゼオライトの結晶化が完了する前に自発核発生が起きないこと、などの必要条件が満たされなければならない⁹⁾。

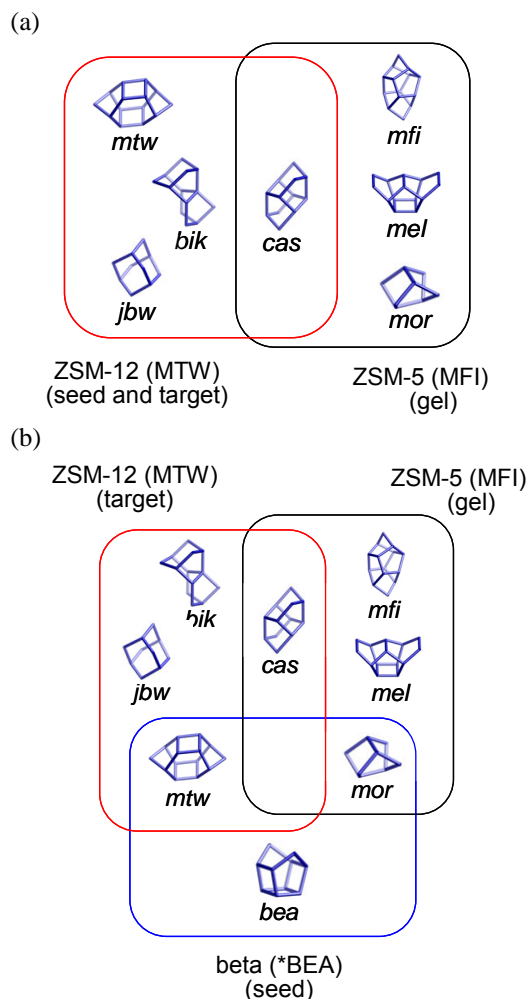


Figure 2 Correlation of common composite building unit between (a) MFI and MTW, and (b) MFI, *BEA and MTW.

参考文献

- 1) B. Xie *et al.*, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4533
- 2) Y. Kamimura *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2010**, 5, 2182
- 3) G. Majano *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 7084
- 4) T. Yokoi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9884
- 5) K. Iyoki *et al.*, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 730
- 6) Y. Kamimura *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 443
- 7) Y. Kamimura *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 147, 149
- 8) Y. Kamimura *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 163, 282
- 9) K. Itabashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 11542
- 10) <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 11) R. Lobo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1732
- 12) P. Rao *et al.*, *Chem. Lett.* **1998**, 27, 311

*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・いよき けん
た・しもじま あつし・おおくぼ たつや

(東大院工^A・産総研^B) ○小川灯^A・伊與木健太^A・上村佳大^B
板橋慶治^A・大久保達也^{*A}

1. 緒言

ゼオライト合成において有機構造規定剤 (organic structure-directing agent, OSDA) の利用により、得られるゼオライト構造種の数が大幅に増加した。一方、ゼオライトの工業的利用の観点からは、プロセスの煩雑化と高コスト化を伴うことから、OSDA を用いない (OSDA-free)ゼオライト合成が望まれる。このような背景の中、OSDA-free 合成系から生成するゼオライトとターゲットゼオライトが少なくとも一つの構造単位: CBU (composite building unit) を共有するとき、種結晶添加法によるターゲットゼオライトの合成が可能である、という CBU 仮説が板橋らによって提唱された¹。

この仮説に基づけば、ゼオライト T (OFF/ERI, OFF 構造と ERI 構造が相互成長したもの) が生成する組成のゲルに、ゼオライト omega (MAZ) を種結晶として添加すればゼオライト omega の OSDA-free 合成が可能であると考えられる(図 1)。本研究では CBU 仮説に基づく MAZ 型ゼオライトの合成の検討を行った。

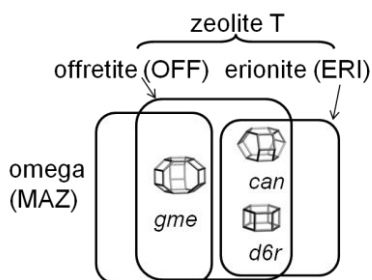


図 1 T と omega の CBU 相関性

2. 実験

2.1. 種結晶の合成

TMAOH 水溶液 (25wt%, Aldrich)、水酸化ナトリウム (Wako, 粒状)、アルミン酸ナトリウム (Wako), Ludox® HS-40 (Aldrich)を用いて反応混合物組成が $2.4\text{Na}_2\text{O} : 0.24\text{TMA}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{SiO}_2 : 110\text{H}_2\text{O}$ となるように反応混合物を調製した。100 °C で 7 日間水熱処理をした後、生成物を 550 °C で 20 時間焼成することにより OSDA を含まない MAZ 型ゼオライトの種結晶を得た²。

2.2. MAZ 型ゼオライトの 合成

アルミン酸ナトリウム (Wako)、水酸化ナトリウム (Wako, 36wt%)、水酸化カリウム(Wako, 50wt%)、ヒュームドシリカ (Cab-O-Sil®, M5)を用いて、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28\sim 50$, $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 0.3\sim 0.425$, $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = 0.25$ の組成の反応混合物を調製した。種結晶初期添加・途中添加法それぞれについて 140 °C で合成した。生成物の評価は XRD, SEM, ICP-AES, 固体 NMR, N_2 吸脱着測定などを用いて行った。

3. 結果と考察

3.1. 種結晶

用いた種結晶の XRD パターンを図 2(a) に示す。焼成後も MAZ 型ゼオライトの構造を保持していることが分かる。

3.2. MAZ 型ゼオライト

種結晶を初期添加し、48 h 水熱合成した生成物の XRD パターンを図 2(b)に、5 h 加熱後に種結晶を途中添加し、24 h 水熱合成して得られた生成物の XRD パターンを図 2(c) に示す。種結晶の初期添加によって得られた生成物 XRD パターンには T 由来のピークが見られるが、途中添加によって得られた生成物の XRD パターンは純粋な MAZ 型ゼオライトに帰属された。途中添加法により得られた生成物の SEM 像(図 3) から、柱状結晶が生成していることが確認され、窒素吸着測定 (図 4) から、種結晶に比べ大きな細孔容積を有することが確認された。種結晶途中添加により、種結晶が液相と直接接触し、MAZ 型ゼオライトの結晶成長が促進されたと推定される。

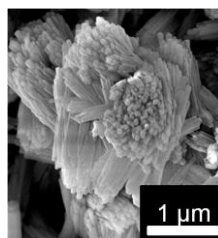


図 3 生成物の SEM 像

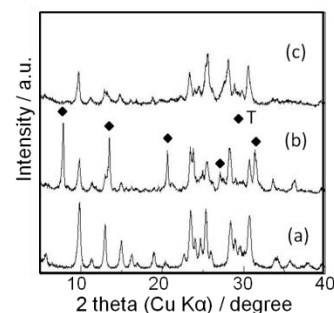


図 2(a) 種結晶 (b) 初期添加 (c) 途中添加法による生成物 XRD パターン

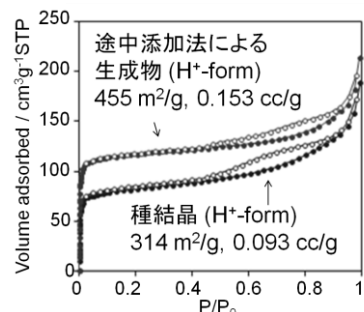


図 4 生成物と種結晶の N_2 吸脱着等温線

引用文献

- (1) K. Itabashi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11542. (2) A. M. Gossens, *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, *35*, 555.

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

おがわあかり・いよきけんた・かみむらよしひろ・いたばしけいじ・おおくぼたつや

種結晶添加法によるジンコアルミノシリケートゼオライトベータの有機構造規定剤無添加合成

(東大院工) ○伊與木健太・板橋慶治・大久保達也*

1. 緒言

ゼオライトの多様な骨格構造の合成のためには、合成時に添加する有機構造規定剤 (organic structure-directing agent; OSDA) が重要な役割を担っている。しかしながら、OSDA の利用に伴う生産コストの増大、プロセスの煩雑化、高環境負荷などは不可避であり、OSDA を用いない合成法の開発が望まれている。

近年、OSDA を含まない反応混合物にゼオライト種結晶を添加して水熱合成を行うことによる有機構造規定剤無添加 (OSDA-free) 合成がいくつか報告されている^[1-4]。アルミノシリケートゼオライトについては、種結晶の構造と、種結晶を添加しなかった場合に反応混合物を水熱処理して得られるゼオライトの構造との間に相関があることが分かっており、我々は“CBU 仮説”を提唱している^[5]。また、ゼオライトベータの OSDA-free 合成における結晶化過程の検討により、反応溶液中に露出した種結晶表面に対し、液相を介したアルミノシリケート種の供給により結晶成長することが示唆された。種結晶はその表面構造が結晶成長に寄与していると考えられる^[6,7]。本研究では、種結晶の役割をより詳しく検討するために、ゼオライトベータと同構造を有するジンコシリケートゼオライト CIT-6^[8]の種結晶を用いて、種結晶添加法によりアルミノシリケートゼオライトベータを合成することを試みた。

2. 実験

純水に水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、ヒュームドシリカを加え、さらに OSDA を用いて合成した CIT-6 種結晶^[8] (焼成品もしくは未焼成品) を添加して反応混合物を調製した。反応混合物組成はアルミノシリケートの種結晶を用いてゼオライトベータを合成した場合と同様である。反応混合物をオートクレーブ内で 140-150 °C、自生圧力下で水熱処理し、OSDA-free 合成を行った。生成物の評価は XRD、FE-SEM、TEM、ICP-AES、NMR、窒素吸脱着測定を用いて行った。

3. 結果と考察

生成物の XRD 測定から*BEA 型ゼオライトの結晶成長を確認した。アルミノシリケートの種結晶を用いた場合と異なった点は、焼成により有機物を除去した種結晶では結晶成長が起こらず、未焼成の種結晶を用いた場合にのみ*BEA 型ゼオライトが得られたことである。これは種結晶の溶解性の違いによるものと考えられる。すなわち、焼成済みの CIT-6 種結晶は、水熱反応中に完全に溶解したと考

えられる。未焼成の種結晶中に残存している OSDA は種結晶の安定化にのみ寄与しており、新たな結晶成長には関与していないと考えられている^[2]。FE-SEM 観察により、アルミノシリケートを種結晶とした場合と同様の結晶形態を有することを確認し、²⁷Al および ²⁹Si MAS NMR スペクトルにおいても差異がないことを確認した。これらの結果から、種結晶添加法において、種結晶はその構造が重要であり、同一構造であれば異なる組成のゼオライトを成長させることが可能であることが示された。

また、図 1 に示すように、未焼成種結晶を添加して合成した生成物の窒素吸脱着等温線には特徴的なヒステリシスが見られた。これは、通常の I 型等温線やアルミノシリケートを種結晶として合成したゼオライトベータには見られない特徴であり、結晶内部にメソ孔もしくは空洞の存在を示唆している^[9]。ミクロ孔容積に対するヒステリシスの大きさは、反応開始時から結晶化の進行に伴って増加し、8-10 時間程度で最大となり、その後減少していくことが分かった。SEM 像及び断面 TEM 像で中空構造が観察され、後処理等のプロセスを必要としない簡便な方法によって中空構造を有するゼオライトベータの合成を達成した。

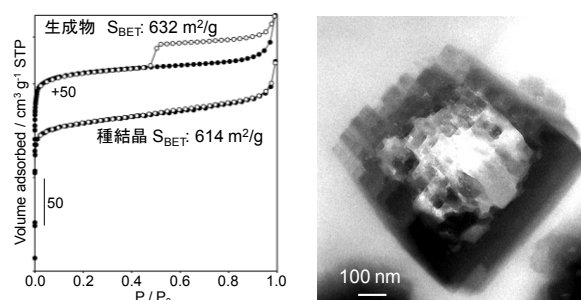


図 1 窒素吸脱着等温線 (左) と断面 TEM 像 (右)

引用文献

- [1] B. Xie *et al.*; *Chem. Mater.*, **20**, 4533-4535 (2008). [2] G. Majano *et al.*; *Chem. Mater.*, **21**, 4184-4191 (2009). [3] K. Iyoki *et al.*; *Chem. Lett.*, **39**, 730-731 (2010). [4] Y. Kamimura *et al.*; *Chem. Asian J.*, **5**, 2182-2191 (2010). [5] K. Itabashi *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11542-11549, (2012). [6] Y. Kamimura *et al.*; *J. Phys. Chem. C*, **115**, 744-750 (2011). [7] Y. Kamimura *et al.*; *Microporous Mesoporous Mater.*, **147**, 149-156 (2012). [8] T. Takewaki *et al.*; *Top. Catal.*, **9**, 35-42 (1999). [9] M. Thommes *et al.*; *Langmuir*, **22**, 756-764 (2006).

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

いよきけんた・いたばしけいじ・おおくぼたつや

MOR 型ゼオライトの構造規定剤フリー合成 における界面活性剤添加効果

(北大院工) ○谷口太一・藤原沙緒梨・中坂佑太・多湖輝興*・増田隆夫

1.緒言 結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトは分子篩能、固体酸性などの機能を有しており、触媒や吸着剤として広く用いられている。しかし、ゼオライトを触媒として用いた際、拡散律速状態になりやすい、さらには細孔入口近傍でのコーク析出により細孔が閉塞し、活性が劣化するという問題がある。その解決策として、結晶のナノサイズ化が挙げられる¹⁾。当研究室では、水/界面活性剤/有機溶媒を反応場とするゼオライトナノクリスタル合成法^{2,3)}を開発しており、同法では、界面活性剤の吸着によるゼオライト前駆体と結晶表面の安定化効果が結晶のナノサイズ化と結晶性向上に寄与していると考えている。また、一般にゼオライト合成では、構造規定剤と呼ばれる有機分子を用いるが、構造規定剤は非常に高価であることから、合成にかかるコストが高くなってしまふ。そのため、ゼオライト合成コストの低減には、構造規定剤フリー合成が求められる。そこで本研究では、構造規定剤を使用しない条件下における MOR ゼオライトの合成を目的とし、合成溶液の組成、及び溶液への界面活性剤添加が MOR 結晶形態とその結晶性に及ぼす影響について検討した。

2.実験 オルトケイ酸テトラエチル(Si 源)、アルミニウムイソプロポキシド(Al 源)、水酸化ナトリウム、非イオン性界面活性剤(ポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル(O-15))を含む水溶液を調製した。この溶液をオートクレーブに移し、水熱合成法(150℃, 5 日間)によりゼオライトを合成した。得られた試料を洗浄・乾燥した後、550℃で12時間焼成した。焼成後の試料の結晶サイズおよび結晶性は、それぞれ走査型電子顕微鏡(SEM)、X 線回折装置(XRD)、細孔特性は窒素吸着法を用いて評価した。

3.結果と考察 Si 濃度を 0.75 mol/l, Si/Al 比を 12.5 とし、界面活性剤を添加せずに NaOH 濃度を 0.24~0.60 mol/l まで変化させて合成を行った。XRD 測定の結果、NaOH 濃度はゼオライト結晶の形成に大きく影響し、NaOH 濃度が 0.36~0.48 mol/l の範囲において、MOR ゼオライトの合成が可能であることが確認された。

Fig.1 は一例として、NaOH 濃度 0.48 mol/l の条件において合成した試料の SEM 画像を示す。界面活性剤を添加していない試料では、約 500 nm の柱状結晶であった。一方、Si と界面活性剤のモル比を 5(Si/[O-15] = 5)として界面活性剤を添加して合成した MOR では、約 110 nm のナノ結晶が観察された。合成溶液中の界面活性剤は、ゼオライト核に吸着することで、合成初期に生成する核の再溶出を抑制すると考えられる。その結果、核生成が促進され、ナノサイズの結晶が得られたと考えられる。

Fig.2 は NaOH 濃度 0.48 mol/l の条件で合成した Na 型 MOR、および Na⁺を Li⁺にイオン交換した Li 型 MOR の窒素吸着等温線を示す。合成した Na 型 MOR では、窒素吸着量が極端に少ないことが分かる。一方、Li 型 MOR では、窒素吸着量が市販 MOR と同程度まで増加した。これは、ゼオライト結晶細孔内に Al が偏在し、Al と対となる Na⁺が細孔を閉塞するために窒素吸着量が少なくなったと考えられる⁴⁾。そのため、Na⁺よりイオン半径の小さい Li⁺にすると、細孔の閉塞が解消され窒素吸着量が増加したと考えられる。このことから、構造規定剤を用いていないため、Al の偏在が考えられるものの、MOR ゼオライトの細孔が形成されていることが確認できた。以上より、構造規定剤フリー条件下での MOR ゼオライトの合成、およびそのナノサイズ化に成功した。

本研究の一部は、「高性能ゼオライト触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセスの開発」からの助成により行った。

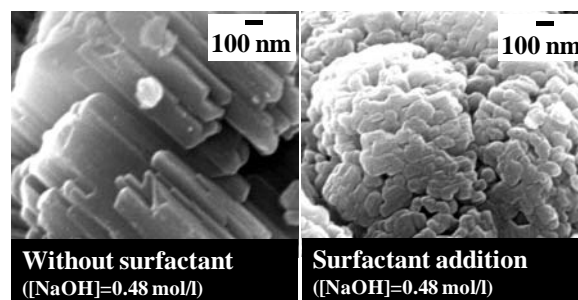


Fig.1 界面活性剤添加による結晶形態変化

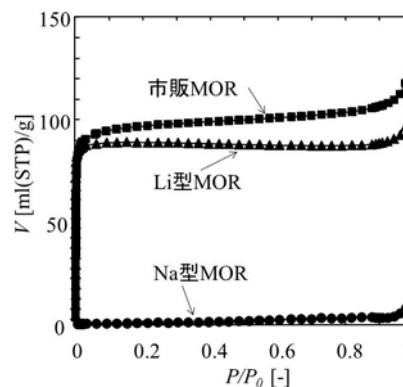


Fig.2 窒素吸着等温線

- 1) H. Konno, *et. al.*, *Chem. Eng. J.*, **207** (2012) 490
- 2) T. Tago, *et. al.*, *Chem Lett.*, **33**(2004) 1044
- 3) K. Iwakai, *et. al.*, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **141** (2011) 167
- 4) Y. Oumi, *et. al.*, *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 181

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

たにぐちたいち・ふじわらさおり・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

(産総研^A・大阪府大^B)○小平哲也^{*A}・阪本康弘^B・池田卓史^A

【緒言】 AIPO-NS は六角形のナノシートが積み重なったような外形を有する新規化合物であり、水熱合成で直接得られるだけでなく、 $\text{AlPO}_4\cdot 5$ の結晶化→溶解→AIPO-NS の結晶化、もしくは $\text{AlPO}_4\cdot 5 \rightarrow \text{AIPO-NS}$ の相転移により得られる[1]。構造の特徴として、骨格につながった-OH 基と解釈できる赤外吸収を有する。粉末 X 線回折パターン(XRD)の指数付けから、その格子定数は $a = 0.94129(3)$ nm, $c = 5.2286(2)$ nm (消滅則 $l=2n$) の六方格子であると考えられ、 c 軸方向に非常に長い格子定数を持つ。そのような特徴を持つことと、構造指向剤のトリエチルアミン(Et_3N)を焼成除去すると、結晶構造が変わるだけでなく、結晶性も著しく低下する等の特性により、未だ結晶構造を確定するに至っていない。

そこで、我々は構造解析に必要な基礎物質情報をより多く集めることを目的として、TEM による ED 図形を始めに、焼成温度の変化による TG-DTA, XRD 等の各種物性の変化を詳細に検討した。

【実験】 AIPO-NS は文献[1]に従い合成を行った。ED 図形は c 軸方向と c 軸と垂直方向から観察し、TG-DTA は乾燥空気雰囲気下にて 0.75 K/min. という非常に遅い昇温速度により温度特性を高分解能で測定した。XRD($\text{Cu-K}\alpha$)は酸素雰囲気下にて種々の温度にて焼成を行った後、室温にて測定した。

【結果と考察】 ED 図形から、XRD により得られた格子定数の見積りは妥当であることをまず確認した。即ち、シート状の AIPO-NS に垂直に電子線を入射すると、六方格子であることが確認でき、これと垂直方向からの電子線入射では最低次の $00l$ 回折線の格子面間隔は約 5.2 nm であった。更に、比重測定を行い、 2.20 g/cm³ という値と単位胞の体積と組成式を組み合わせ、単位胞の化学式は $n \times (\text{AlPO}_4 \cdot 0.21\text{Et}_3\text{N} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O})$ ($n = 34$ or 35) と見積った。

TG-DTA の結果は図 1 のようになった。473 K 以下の振る舞いは従来と同様に結晶外表面の物理吸着水の脱離により説明できるが、それより高温側では微細な変化が新たに見られた。573 K 近傍の重量減少は Et_3N の酸化反応と解釈したが DTA には 2 個のピーク (↓印) が現れ、TG 曲線の微分(DTG)ピークと一致する。即ち、 Et_3N には環境の異なる少なくとも二種類のサイトがあることを意味する。更に、673 K での重量減少は吸熱反応 (↑印) である。この結晶の特徴である多数の-OH 基の存在を考慮すれば、脱水縮合による吸熱と推察できる。事実、XRD の焼成温度依存性とも一致する。それを以下に示す。

この物質は c 軸方向に積層した層状構造と仮定する。層間方向の $00l$ 回折線は焼成温度が上昇すると 473–523 K の間で不連続に高角側に移動するが、層内方向の $h00$ 回折線は殆どその位置を変えない。このこ

とから層状物質であるために Et_3N の焼成に伴い層間が縮まると解釈できる。更に高温の 623 K ではアモルファス様になるが、特に 200 回折線はしぶとく残る。層間の脱水重縮合により c 軸方向の周期性が失われても、 a - b 面内の局所構造は残りやすいと考えられる。

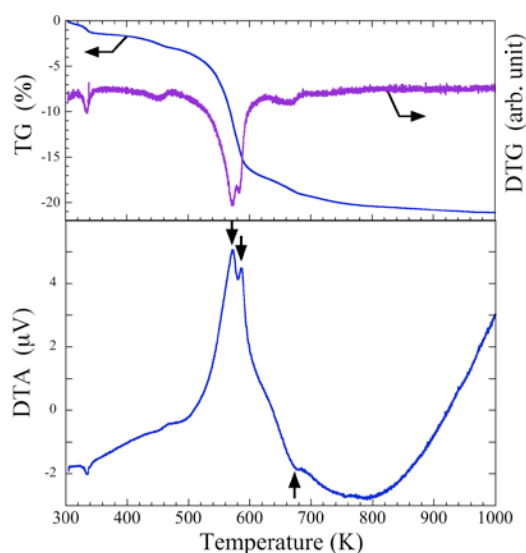


図 1 AIPO-NS の TG-DTA 曲線

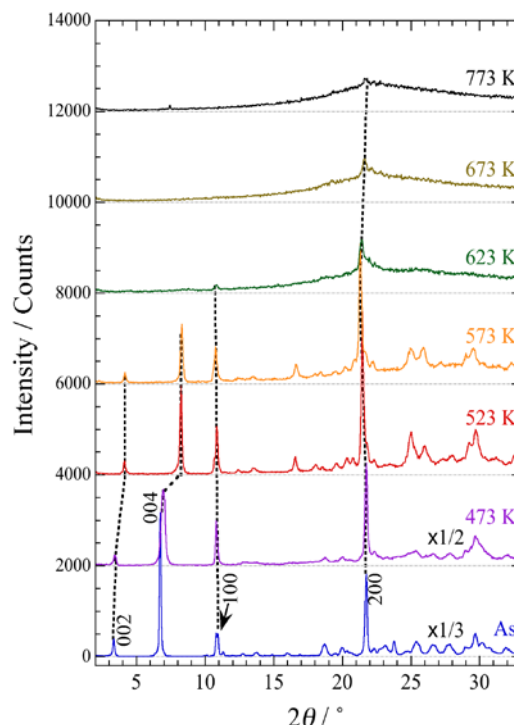


図 2 XRD の焼成温度依存性

[1] T. Kodaira et al., MMM **162**(2012) 31.

*小平哲也, kodaira-t@aist.go.jp

こだいらてつや, さかもとやすひろ, いけだたくじ

(産総研) ○小平哲也*・関口ちか子・池田卓史

【緒言】 ゼオライトに限らず、一般に膜材料は固体支持体の上に形成されることが多い。自立膜の場合には、簡便には固体支持体から剥がす等の方法により得られるが、機械的強度の問題もあり、大面積で得るのは容易ではない。例外として、清住らによる水銀表面を使った MFI 型自立膜合成[1]が知られる程度である。

ごく最近、我々は AlPO₄-5 において従来とは全く異なる自立膜合成法を見いだした[2]。この方法では、反応容器内に固体支持体や水銀等の人工物を水熱反応容器に入れる必要が無い。単に反応容器を加熱オープン内に静置すれば良い。膜の成長起点が溶液の水面近傍であることは確認しており、反応終了時には自立膜が反応容器の底部に沈んでいるという特異的な形成過程を有する。また、膜は結晶 *c* 軸が膜に対して垂直方向に配向している特徴も有する。

このような背景から、我々はこの AlPO₄-5 配向自立膜の形成過程の解明、更には水熱反応時間等の合成条件の更なる最適化を図るため、水熱合成反応その場観察装置を開発し、それを用いて合成反応の子細を検討することにした。

【実験】 AlPO₄-5 配向自立膜のサイズは反応容器の内径で決まる。また、液面近傍から核発生し、沈降過程で結晶化、膜化すると想像される。そこで、反応容器全体が耐圧ガラスでできた耐圧硝子工業のハイパーグラスター TEM-V1000N を用い、反応過程の空間的・時間的変化を追いかける仕様とした。具体的には溶液全体及び局所領域を観察・撮影するための CCD カメラ 2 種類を取付けた。TEM-V1000N は溶液を攪拌した状況で利用することを通常前提としているため、静水環境を得るための改造を施した。反応条件としては室温から 180℃ まで 3 時間かけて昇温し、その後 180℃ に保持した。また室温の段階から観察を開始した。

【結果と考察】 図 1 は反応溶液が 180℃ に到達したときの全体像である。この段階では溶液は一様に乳白色を呈しており、また静水環境が実現されていることが分かる。180℃ 到達後 1 時間以内に液面から 1 cm 程度下の箇所に膜らしきものが形成され始めた。時間経過と共にこの膜状のものは容器下部に沈降していった。ただし、溶液が高濃度ゲル相と水相に分離しているのか、また、その界面に膜状物質が存在していた

のか、まだ明瞭な観察像を得るに至っていない。

加熱開始約 20 時間後に反応を停止させ、内容物を反応容器から取り出したところ、図 2 の自立膜が形成されていることを確認した。また XRD から、この膜は AlPO₄-5 であり、かつ片面の *c* 軸配向を確認した。

ちなみに、同一組成の出発原料を攪拌しながら加熱すると、当然ながら自立膜は形成されないが、それ以外の特徴として、マイクロ波加熱法[3]による場合と同様に長さ 10 μm 弱の六角柱状の AlPO₄-5 結晶が高収率で得られることが分かった。

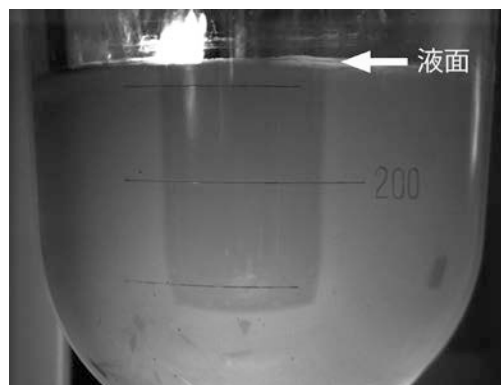


図 1 反応溶液の全体像。中央付近の暗い長方形は反応容器表面に映った観察窓の反射像である。

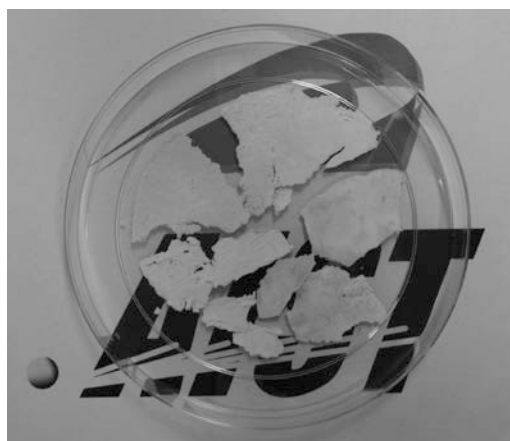


図 2 得られた自立膜

[1] Kiyozumi et al., Adv. Mater. **8**(1996) 517.

[2] 小平 他, 第 27 回ゼオライト研究発表会 講演予稿集 P54.

[3] T. Kodaira et al., MMM **29**(1999) 329.

*小平哲也, kodaira-t@aist.go.jp

こだいらてつや, せきぐちちかこ, いけだたくじ

1. 緒言

ゼオライトの合成には4級アンモニウムのような有機化合物が用いられることが多いが、その機能は未だ解明されておらず、得られるゼオライトを合成前にデザインすることは少なくとも現時点では不可能である。当初 Template(鋳型)と呼ばれていたこれらの有機化合物は、核生成過程に影響を与えることも示唆されたことから Structure-directing agent (SDA) と呼ばれるようになったが、SDA の鋳型としての役割が大きいことも確かであり、その鋳型機能の解明なくしてゼオライト骨格の制御はあり得ない。しかし、我々の知る限り、SDA の鋳型機能についての定量的なスタディはこれまでに行われていない。

本発表では、ゼオライトの細孔空間の精密設計を将来的な目標とし、SDA を内包するゼオライトの結晶構造解析を通じ、SDA とゼオライト細孔空間の定量的な評価を試みた。

2. 実験

SDA として用いた4級アンモニウムはアミンをアルキル化して合成し、イオン交換樹脂により OH 型にした。この SDA とコロイダルシリカ、アルミン酸ナトリウムから調製した母ゲルを水熱合成することによりゼオライト物質を得た。

SDA を内包したままのゼオライト物質の粉末 X 線回折パターンから、charge flipping 法を用い骨格モデルを導出し、実空間法を使って SDA の位置を最適化した。そうして得られた初期構造モデルをリートベルト法と最大エントロピー法により精密化した。

3. 結果および考察

SDA の構造と、それらを用いて得られた生成物の XRD パターンを Figure 1 に示す。類似の構造・サイズを持つ様々な SDA から RUB-50(LEV 型ゼオライト)が得られることがわかる。DMTMI を用いて得られた物質の結晶構造(Figure 2)を見ると、SDA は lev キャビティに内包されており、その長軸がキャビティの長軸方向と等しくなるように位置していた。これは他の SDA でも同様であった。長軸方向のサイズが大きい TMCHA を SDA として用いた場合には LEV 型ゼオライトは結晶化せず、lev キャビティより内長径が大きい cha キャビティを持つ CHA 型ゼオライトが得られた。

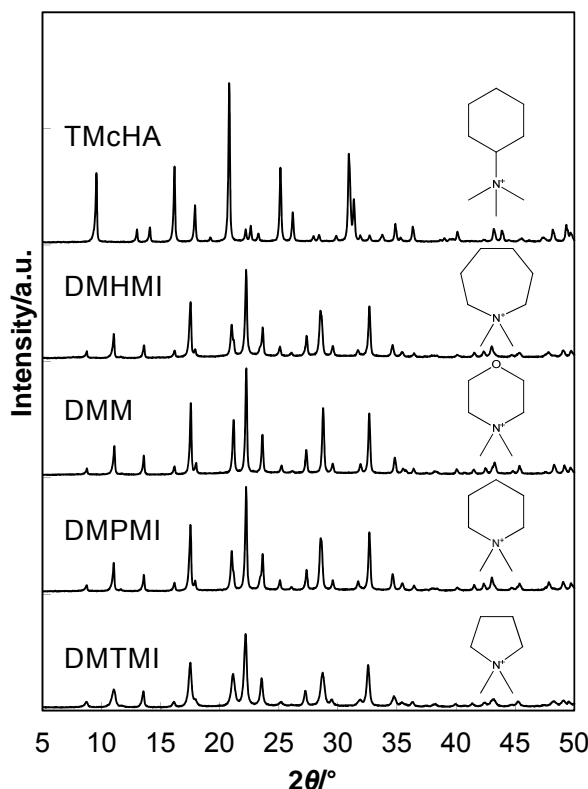


Figure 1. ゼオライト合成に用いた SDA の略称・構造と、それらから得られた物質の XRD パターン。

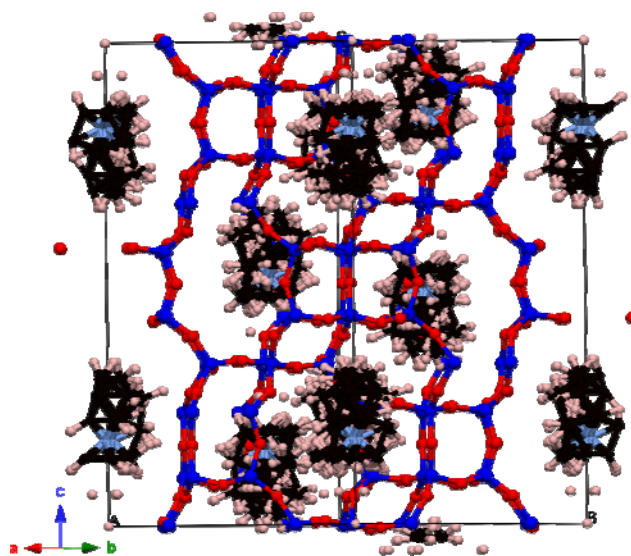


Figure 2. DMTMI から得られた物質の結晶構造。

謝辞 本研究は(独)日本学術振興会科学研究費助成事業(挑戦的萌芽 24656493)の助成を受けて行われた。

*山本勝俊, katz@kitakyu-u.ac.jp
やまもとかつとし・いけだたくじ

(横国大院工) ○坪井靖之・Tuan Syahylah・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒 言

MSE 型トポロジーを有する MCM-68 は 2000 年に Mobil 社により合成された比較的新しいゼオライトである。このゼオライトは 12-10-10 員環という三次元の特異なマイクロ細孔構造を有している。これまでに我々は Al-MCM-68 がヘキサンのクラッキングにおいて高い活性およびプロピレン選択性を示すことを報告した¹⁾。また Al を Ti に同型置換して得られる Ti-MCM-68 は、フェノール酸化反応において高い活性とパラ選択性を示すことを報告した²⁾。

MCM-68 の従来の合成法では、Si/Al=9~12 という狭い組成範囲でのみ単一ゼオライト相が得られ、結晶化時間が 10 日以上と長いことが特徴である。一方、FAU 型ゼオライトを原料とし、種々の構造規定剤 (SDA) を用いることで、様々なゼオライトを短い結晶化時間で合成できることを佐野ら³⁾が報告している。

本研究では、FAU 型のゼオライトを原料とする MSE 型ゼオライトの合成を初めて試み、MCM-68 の新規合成法を確立するとともに、MCM-68 の長い結晶化時間を短縮することに成功したので報告する。

2. 実 験

シリカアルミナ源として $R^{2+} = \text{Et}_2\text{N}^+ \text{ (cyclopentadecyl)}^+ \text{NEt}_2$ FAU 型ゼオライト、SDA として $R^{2+}(\text{I})_2$ 、アルカリ源として KOH を用いて、組成が $1.0(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)\text{-}0.1R^{2+}(\text{I})_2\text{-}0.375\text{KOH}\text{-}30\text{H}_2\text{O}$ となるよう原料を混合した。原料として東ソー製 FAU 型ゼオライト、HSZ-331HSA(2.85), HSZ-350HUA(5.2), HSZ-360HUA(6.7)および HSZ-370 HUA(14.5)を用いた (カッコ内の数値は Si/Al 比)。続いて既報⁴⁾に従って合成した Al-MCM-68 (as-made) を seed として 5 wt% 加え、室温で 4 時間攪拌後、オートクレーブ中 160 °C で静置加熱を行った。合成後、サンプルを空気雰囲気下、650 °C で 10 時間焼成することで SDA を除去した。キャラクタリゼーションには粉末 XRD, 熱分析(TG-DTA), 窒素吸脱着, ICP-AES, FE-SEM, ²⁷Al MAS NMR, ²⁹Si MAS NMR を用いた。

3. 結果と考察

Table 1 に示すように、Si/Al 比の異なる FAU 型ゼオライトを原料として合成を検討したところ、Si/Al=6.7 のものを原料とした場合に MSE 型ゼオライトが得られることが明らかとなった (Table 1, Run 3)。Si/Al 比のより小さな原料からは CHA などとの混晶となり、原料 Si/Al 比を大きくするとアモルファスしか得られなかった。そこで原料の Si/Al を 6.7 に固定し、結晶化の経時変化を検討した (Fig. 1)。アモルファスシリカから出発する従来法では、MCM-68 は結晶化に 10 日以上を要するのに対して、本合成法では 24

時間後には MSE 相が明瞭に認められ、5 日で十分な結晶化度をもつ MSE が得られることが明らかとなった。それ以降も不純物の副生はなかった。従来法では MSE の核発生までに 7 日以上を要するのに対して、本合成法では、FAU 型ゼオライトが部分的に溶解したときに MSE 構造の核形成の助けとなるビルディングブロックを生成するので、結晶化が従来よりも速く進行したものと推測している。驚くべきことに、新規合成法で合成した MSE 型ゼオライトの Si/Al 比は 6.9 であり、従来法 (生成する MCM-68 の Si/Al は 9~12) では達成不可能であった高いアルミ含量の MSE 型ゼオライトが本法では得られることがわかった。

このように、FAU 型ゼオライトを原料とすることで Al 含量の多い MSE 型ゼオライトを短時間で合成できることが明らかとなった⁵⁾。

Table 1 Hydrothermal synthesis from FAU as a precursor^a

Run	Si/Al of FAU	Product phases	Si/Al of whole product solid ^b
1	2.85	CHA+MSE	4.2
2	5.20	CHA+GME+MSE	5.9
3	6.70	MSE	6.9
4	14.50	amorphous	—

^a The synthesis by using FAU-type zeolite was carried out at 160 °C for 5 d with H₂O/Si=30 under static conditions.

^b Si/Al ratios were determined by ICP-AES.

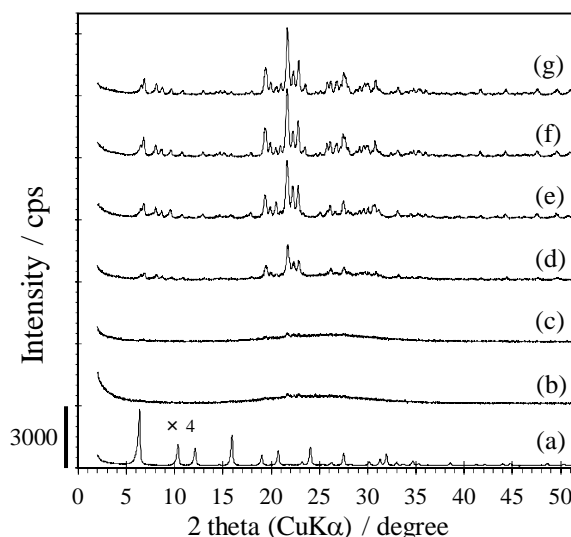


Fig. 1 XRD patterns of (a) FAU-type zeolite (HSZ-360HUA) and the products obtained by hydrothermal synthesis for (b) 1 h, (c) 12 h, (d) 1 d, (e) 3 d, (f) 5 d, and (g) 7 d.

- 1) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Commun.*, **46**, 2662 (2010)
- 2) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, 6224 (2008)
- 3) 例えば H. Jon *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **96**, 72 (2006)
- 4) D.L. Dorset *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045 (2006)
- 5) 窪田, 稲垣, 坪井, 特願2012-186248

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

つばい やすゆき, とうあん しゃひら一, いながき さとし, くぼた よしひろ

【緒言】高比表面積、メソ領域の規則的な細孔などの特徴を有するメソポーラス材料は、骨格が無機酸化物のものを中心に活発に研究されており、その特異な反応場を利用した触媒材料・吸着材料等への応用が図られている。一方、金属のみの骨格を有するメソポーラス金属は、従来の無機酸化物と比べ非常に高い電気導性があり、化学反応の際に外部との電子のやり取りが必要である、いわゆる電気化学反応系において幅広い応用展開が考えられる。このようなメソポーラス金属が電極材料として適用された場合、その特異な構造に起因する電極と溶液との界面に形成される電気二重層、および反応場たる界面には今までにない特徴を持つことが期待される。

これまで界面活性剤のリオトロピック液晶を用いたソフトテンプレート法[1]やメソポーラスシリカを鋳型として用いるハードテンプレート法[2]がそれぞれ提案されてきており、金属種としても多岐にわたり多くのメソポーラス金属の合成が可能となってきた。本研究では、新たに『電気化学的ミセル集積法』を提案し、極めて簡単にメソポーラス金属構造体を基板上に電析させることに成功したので、ここに報告する。

【実験方法】非イオン性の界面活性剤、ターゲットとなる金属イオン種の溶存した水溶液を調整し、導電性基板上に金属を電解析出法により析出させた。界面活性剤としては大きさの異なる Brij 58 (C₁₆EO₂₀), F127 (EO₁₀₀-PO₆₅-EO₁₀₀), EO₄₅₀₀-PO₃₂₀₀-EO₄₅₀₀ をそれぞれ用いた。この水溶液中の界面活性剤の濃度は、臨海ミセル濃度以上の 1.0 wt% に設定している。金属析出後、界面活性剤をエタノールと水の混合溶液で抽出し、サンプルを得た。

【結果】図 1 に示すように、水溶液(メッキ液)中では界面活性剤は、球状ミセルを形成していることが小角散乱測定により明らかになった。また、白金イオンの水と水と界面活性剤の EO 鎖間に形成する水素結合が効果的に働き、白金イオンがミセルの周りを取り囲んでいることもわかった。電析の過程では、金属イオンが作用極側に近づき、電子を受け取り金属が基板上に析出する。我々の系では、その際にミセルも同時に基板上に集積することが可能である。[3-4]

界面活性剤の除去後、得られたメソポーラス白金薄膜中のメソ細孔を確認したところ、用いる界面活性剤の大きさに応じて、細孔径が 5 nm から 20 nm まで変化し

た。また、さらに孔径を大きくするために、疎水性の有機分子をミセルコアに取り込ませ、細孔径を 30 nm まで増加させることも可能であった。

断面 SEM 観察からもケージ状細孔が基板表面から薄膜表面まで連続的に形成していることが確認された。高分解 TEM 観察から、細孔壁の高い白金の結晶性も同時に確認され、今までにない高次結晶面や Atomic steps など多く存在していた。これらは、メタノール酸化反応を大幅に促進させることができる活性な白金表面であり、他の市販の白金や従来のメソポーラス金属と比較して、低い立ち上がり電位を観測している。

本手法は、他の合金系や Layer-by-layer 薄膜などの作製が可能である。Pt-Pd や Pt-Ru 合金は、メタノール酸化活性を大幅に向上させることができ[5-6]、また、Pt-Au 合金ではグルコースセンシングの感度の向上させることができる[7]。このように、本手法を用いることで様々な応用を見据えて、組成・構造を簡単にデザインすることができる。電解析出法の利点である。

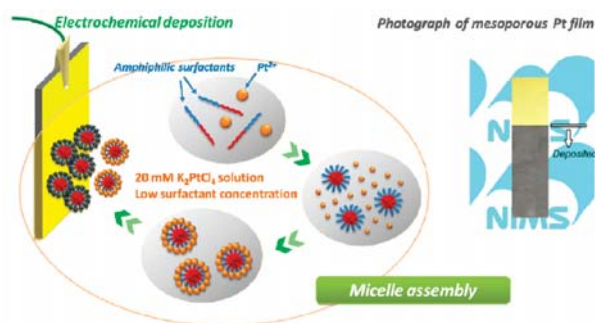


図1. 低濃度界面活性剤水溶液を用いた電析法によるメソポーラス金属薄膜の合成

【参考文献】

- [1] Y. Yamauchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5100 (2012).
- [2] H. Wang, H. Y. Jeong, M. Imura, L. Wang, L. Radhakrishnan, N. Fujita, C. Toen, O. Terasaki, and Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14526 (2011).
- [3] H. Wang, S. Ishihara, K. Ariga, and Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10819 (2012).
- [4] H. Wang, L. Wang, T. Sato, Y. Sakamoto, S. Tominaka, K. Miyasaka, N. Miyamoto, Y. Nemoto, O. Terasaki, and Y. Yamauchi, *Chem. Mater.*, **24**, 1591 (2012).
- [5] (a) H. Wang, T. Yokoshima, M. Imura, Y. Nemoto, L. Wang, H. Y. Jeong, O. Terasaki, and Y. Yamauchi, *Chem. Euro. J.*, **18**, 13142 (2012). (b) H. Ataee-Esfahani, Y. Yamauchi, *Small*, under revision.
- [6] H. Wang and Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, **7**, 2133 (2012).
- [7] C. Li, H. Ataee-Esfahani, and Y. Yamauchi, *Chem. Euro. J.*, under revision.

*山内 悠輔 (やまうち ゆうすけ)

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

(産総研) ○片岡祥・竹内康隆・川合章子・上村佳大・遠藤明

1. 緒言: 非相溶な異種ポリマー鎖から構成されるブロックコポリマーは、マイクロ相分離と呼ばれる自己組織化により、規則的な構造を形成することが知られている。近年、ブロックコポリマーのマイクロ相分離を利用したナノスケールの構造制御に関する研究が幅広い分野で行われている。¹⁾ 本研究では、ブロックコポリマーの一方のブロックにのみシリカ前駆体を吸着させて、マイクロ相分離による様々な規則的な構造を持つ複合体を得て、高温でブロックコポリマーを除去することでシリカ構造体を作製した。界面活性剤ミセルをテンプレートとするメソポーラスシリカ合成法と類似した手法であるため、それらの相違点についても議論する。

2. 実験: テトラエトキシシラン(TEOS)をシリカ源として、TEOS、水、塩酸、溶媒を 60℃で所定時間攪拌し、シロキサン溶液を得た。ポリスチレン-ポリ(4-ビニルピリジン)ブロックコポリマー(PS-P4VP)は、予めジメチルホルムアミド(DMF)あるいはトルエンに溶解した。シロキサン溶液とポリマー溶液を混合すると、混合液は白濁し、シロキサンとPS-P4VPによる複合体が得られた。最終的に、複合体を 550℃で 4 時間加熱することで、ブロックコポリマーを熱分解し、シリカメソ構造体を得た。

3. 結果と考察: Fig. 1 に、DMF中で合成したシリカ構造体の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。六角柱の形状を持つシリカは、直径約 10 nmの均一なシリンドー状の細孔を持ち、その細孔はヘキサゴナル構造で規則的に配列している。一方、トルエン中で合成したシリカ構造体のSEM像をFig. 2 に示す。約 30 nmの均一な粒子径を持つシリカ微粒子が規則的に配列していることが分かる。断面SEM像からも、シリカ微粒子が一定距離を持って、規則的に配列していることが分かる。これらの構造は、ブロックコポリマーのマイクロ相分離による特有の規則的構造である。

作製したシリカ構造体の特徴として、DMF 中で合成したものは、シリカ部が連続相(多孔体)であるのに対して (Fig. 1)、トルエン中で合成したものは、シリカ部が分散相(微粒子集合体)である(Fig. 2)。このような連続相の逆転は、シロキサン/PS-P4VP 複合体がマイクロ相分離していることを示唆している。予備実験より、シロキサンが P4VP 部に吸着していることが分かっているため、極性溶媒である DMF 中では、極性の高いシロキサン/P4VP 部が連続相に、非極性溶媒のトルエン中では PS 部が連続相になったと考えられる。トル

エン中での異なる合成条件では、ラメラ構造、共連続構造を形成するケースもあったが、PS 部が必ず連続相であった。このように複合体のマイクロ相分離より、メソポーラスシリカと同様のヘキサゴナル構造を持つ多孔体だけでなく、界面活性剤ミセルを鋳型とする方法では合成できないシリカ構造体を作製することができた。

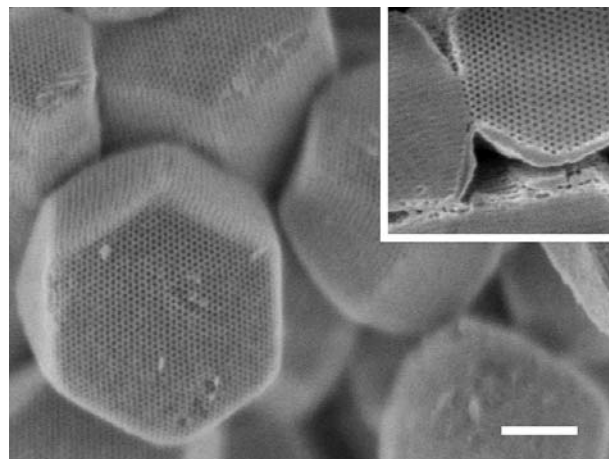


Fig.1 SEM image of silica structures prepared in DMF. Inset shows cross-sectional image. (Scale bar: 200 nm)

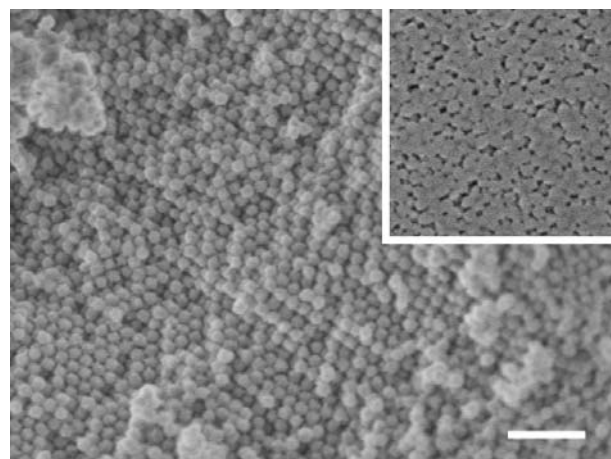


Fig. 2 SEM image of silica structure prepared in toluene. Inset shows cross-sectional image. (Scale bar: 200 nm)

【引用文献】

1) Liang, C. et al., *Angewandte Chemie-International Edition*, **43**, 5785-5789 (2004)

謝辞: 本研究は、CREST「エネルギー高効率利用のための相界面科学」プロジェクトの助成を受けたものである。

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

かたおかしょう、たけうちやすたか、かわいあきこ、かみむらよしひろ、えんどうあきら

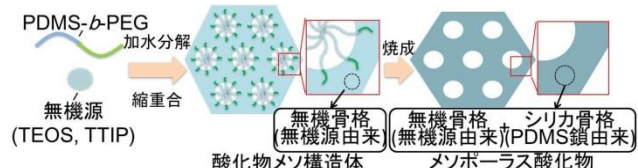
ポリジメチルシロキサン含有ジブロックコポリマーを用いた メソポーラス酸化物薄膜の作製

(早大理工^A・早大材研^B)○安部拓矢^A・戸田亜水香^A・河原一文^A・福島悠太^A・菅野陽将^A・黒田一幸^{AB*}

1. 緒言

規則配列したメソ孔を有するメソポーラス物質は高い比表面積を有し、ホスト材料として応用可能である。我々はメソポーラス物質の鋳型の1つとして、シロキサン含有ジブロックコポリマー“ポリジメチルシロキサン-ポリエチレングリコール (PDMS-*b*-PEG)”に着目した。PDMS-*b*-PEG は、i) 自己組織化に大きく影響するブロック間の相溶性が非常に低い、ii) 焼成過程で分解したPDMS がシリカへと転換し、細孔壁を強化するシリカ源として機能する、という他のジブロックコポリマーとは異なる興味深い特徴をもつ。しかし、PDMS-*b*-PEG を単独で鋳型に用いてメソポーラス物質を作製した例はほとんどなく、メソ構造形成時の PDMS-*b*-PEG の挙動や焼成過程時の PDMS 鎖の挙動について詳細は不明なままである。

本研究では PDMS-*b*-PEG を鋳型に用いることで、メソポーラスシリカ薄膜とメソポーラスチタニア-シリカ複合体薄膜を作製した。特にメソポーラス物質の形成過程における PDMS-*b*-PEG の自己組織化挙動および焼成過程時における PDMS 鎖の挙動を調査することを目的とした。

Fig.1 PDMS-*b*-PEG を鋳型に用いたメソポーラス酸化物の作製

2. 実験方法

PDMS₈₀-*b*-PEG₄₅、無機種(テトラエトキシシラン(TEOS)、テトライソプロポキシチタン(TTIP))、テトラヒドロフラン(THF)、水、塩酸を混合した前駆溶液をシリコン基板上にスピコートし、シリカ系メソ構造体薄膜とチタニア系メソ構造体薄膜を作製した。その後、薄膜試料を焼成することにより、メソポーラスシリカ薄膜とメソポーラスチタニア-シリカ複合体薄膜を得た。

3. 実験結果

<メソポーラスシリカ薄膜>

450℃で焼成したメソポーラスシリカ薄膜を HR-SEM による断面観察および TEM 観察を行ったところ、ひずんだ球状メソ孔からなる3次元構造を観察した(Fig.2a)。

前駆溶液中の水の量を増やすことで、構造転移することなく、細孔が拡大したメソポーラスシリカを得た。この理由を以下に考察する。PDMS 鎖に対して貧溶媒である水がある環境では、PDMS-*b*-PEG の核が発生する。水の量が増加すると、スピニングにおける早い段階で

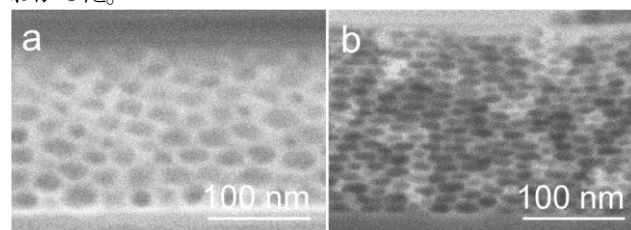
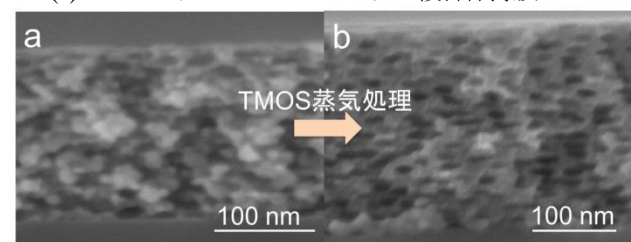
PDMS-*b*-PEG が核発生する。それに伴い、核の成長過程が長くなるため PDMS-*b*-PEG の核は大きくなり、メソポーラスシリカの細孔径が拡大したと考えられる。

<メソポーラスチタニア-シリカ複合体薄膜>

450℃で焼成したメソポーラスチタニア-シリカ複合体薄膜は、メソポーラスシリカ薄膜と同様にひずんだ球状メソ孔からなる3次元構造を有していた(Fig.2b)。

EDS の組成分析により、メソポーラスチタニア-シリカ複合体薄膜の骨格組成 Si/Ti 比が約 1/3 と算出された。これより PDMS-*b*-PEG はメソ構造の形成とその PDMS 鎖の部分的なシリカ転換が可能であることを明らかにした。薄膜試料の広角 XRD パターンと HR-SEM 像より、650℃で焼成した薄膜試料は3次元メソ孔を保持したままチタニア微結晶の形成が示された。

また既報^{2,3)}を参考に、PS-*b*-PEG を鋳型に用いて作製したチタニアメソ構造体に TMOS 蒸気処理を行うことで、本研究とは別な手法によりメソポーラスチタニア-シリカ複合体薄膜を作製した(Fig.3a, 3b)。しかし、同じ骨格組成 Si/Ti 比にも関わらず部分的なメソ構造の崩壊が確認され、PDMS-*b*-PEG がメソ構造の骨格補強にも有効であることがわかった。

Fig.2 PDMS-*b*-PEG を鋳型にした(a)メソポーラスシリカ薄膜
(b)メソポーラスチタニア-シリカ複合体薄膜Fig.3 PS-*b*-PEG を鋳型にした(a)メソポーラスチタニア薄膜
(b)メソポーラスチタニア-シリカ複合体薄膜

4. 参考文献

- [1] N. Hüsing *et al*, *J. Sol-Gel. Sci. Technol*, **2003**, 26, 609
- [2] T. Kimura *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 12529
- [3] H. Miyata *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 34, 13539

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp

FAX: 03-5286-3199

○あべたくや・とだあすか・かわはらかずふみ・ふくしま
ゆうた・かんのようすけ・くろだかずゆき

(東工大院理工)○塚田洋行・岡本昌樹*

1. 緒言

中空多孔体とはシェルに細孔を有し、内部に中空部をもつ多孔体であり、中空部に多量の物質を導入することができる。その利用例として、徐放剤の薬物容器やマイクロ反応容器が期待されている。我々は中空メソ多孔性シリカの中空部形成法として、アルカリ処理を用いる方法を開発した¹⁾。この方法では、粒子中心部(親水性のコア:Pr 基無し)と外周部(疎水性のシェル:Pr 基有り)の性質が異なる球状メソポーラスシリカ(コア-シェル MS)を、アルカリ処理によりコアのシリカを選択的に分解することができる。しかし中空部の形成と同時に、シェルのメソ孔の規則性が低下するという問題点があった。アルカリ処理時にセチルトリメチルアンモニウム(C_{16} TMACl)を添加することで、規則的なメソ孔をもつ中空シリカが合成できることを見出した。しかし、中空部の形成機構はまだ明らかになっていない。

本研究では、アルカリ処理におけるシリカ分解率の経時変化の測定、および分解途中の粒子の観測により、中空部の形成機構を調べた。

2. 実験

メソポーラスシリカの合成には、Yanoらの球状メソポーラスシリカの合成法²⁾を参考にした。コア-シェルMSのコアおよびシェルと同じ組成のメソポーラスシリカ(MS および MS-Pr)を合成し、それぞれ C_{16} TMACl 添加、無添加でアルカリ処理を行った。塩基には 1 M の NH_3 アセトノー水溶液を用いた。

ケイモリブデン酸法により溶液中のケイ酸イオンを定量することによりシリカ分解率(アルカリ処理に用いた多孔体に含まれるケイ素の量に対する溶出したケイ酸イオンの量の割合)を算出し、分解率の経時変化の測定を行った。また、コア-シェル MS を C_{16} TMACl 添加してアルカリ処理を行い、得られた粒子の断面を観察した。

3. 結果と考察

図1にMSおよびMS-Prの分解率の経時変化を示す。 NH_3 アセトノー水溶液のみでアルカリ処理を行った MS と MS-Pr の初期分解速度を比較すると、MS は MS-Pr に比べて 10 倍速く進行した。このことから Pr 基をもつメソ多孔性シリカは高い耐塩基性をもつ。したがってコア-シェル MS 粒子のアルカリ処理において、シェルの耐塩基性により中空部が形成されることがわかった。 C_{16} TMACl の存在下でアルカリ処理を行うことで均一な

細孔をもつ中空シリカが得られる¹⁾。図1より C_{16} TMACl の存在下での MS、MS-Pr の分解速度は、MS-Pr のみ低下した。このことから、 C_{16} TMACl は Pr 基をもつメソ多孔体の耐塩基性をさらに向上させる効果があることがわかった。

図2(a), (b) にそれぞれコア-シェル MS 粒子のアルカリ処理における、分解途中の粒子、コア除去後の粒子の切断面の走査電子顕微鏡像を示す。粒子の切断はアルゴンイオンビームを用いたクロスセクションポリッシング法により行った。図2(a)より、分解の途中では粒子中心部に大きな空間があり、その周りのコアの部分には多数の空間が見られた。図2(b)より、コアが選択的に分解されることがわかった。粒子外表面をみると処理前と変化がなかった。また、アルカリ処理による粒子径の大きな減少は見られなかった。以上の結果から、コア-シェル粒子のアルカリ処理において、シェルの高い耐塩基性により選択的にコアの分解が進行し中空部を形成することがわかった。

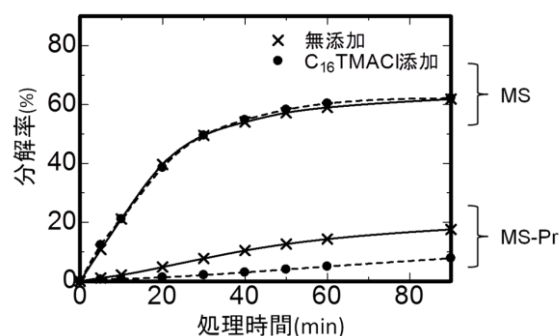


図1 アルカリ処理におけるシリカ分解率の経時変化
処理条件: 1.0 M NH_3 , 25 °C

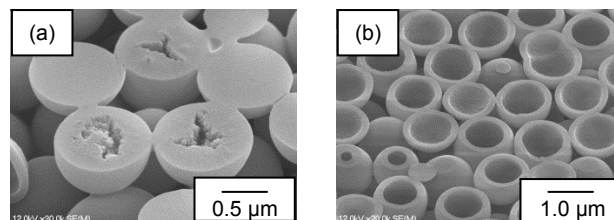


図2 分解途中 (a), およびコア除去後 (b)のコア-シェルMSの切断面像

- 1) 深澤峻ら、第27回ゼオライト研究発表会、(2011) B27
2) K. Yano et al, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1579

* 岡本昌樹, e-mail: mokamoto@apc.titech.ac.jp
つかだひろゆき・おかもとまさき

【緒言】

規則性メソポーラスカーボンは、規則的に配列した均一なメソ細孔を持つカーボンであり、比表面積や細孔容積が大きく、さらに化学的安定性、電気伝導性を持つといった特徴を有している。このため、新規な吸着剤、触媒担体、分離膜、電極材料への応用が期待されている。

本研究室では、鋳型剤としてトリブロックコポリマー PluronicF127 を用いて、有機-有機相互作用を利用する有機鋳型法を開発している^[1]。前駆溶液中の炭素源と有機鋳型剤の混合比を変化させることにより、1次元細孔構造を有するカーボンと3次元 wormhole-like 細孔構造を有するカーボンを合成できることを報告している^[2]。本研究では、シリコン基板上に有機-有機複合体を規則的に配列させ、これまでに得られていない細孔構造を有するメソポーラスカーボン薄膜を合成することを目的とした。

【実験】

有機鋳型剤としてトリブロックコポリマー PluronicF127、カーボン源としてレゾルシノール(R)-ホルムアルデヒド(F)を用いて前駆溶液を調製した。前駆溶液の組成比はモル比で 0.0038 F127: 14.5 EtOH: 6.5 water: 1 R: 1.5 F: 0.25 HCl とした。室温で1時間攪拌した後、スピコート法によりシリコン基板上に塗布した。90°C で5時間乾燥させた後、窒素雰囲気下 800°C で炭化を行った。昇温速度は 1.3°C/min とした。

XRD 測定により規則性構造の評価を行った。また、FE-SEM 観察および TEM 観察により薄膜の表面および断面の観察を行った。

【結果・考察】

塗布直後および 400°C、800°C で炭化したサンプルの XRD パターンを Fig. 1 に示す。塗布直後の段階でピークが観察されることから、塗布直後にすでにシリコン基板上で規則性メソ構造体を形成していると考えられる。400°C でピーク強度が増加しているのは、F127 の熱分解によって細孔が生成し、密度差が増加したためである。800°C で炭化したサンプルでは新たな規則性が発現していることが確認できた。この規則性は、同様の組成の前駆溶液を用いて合成したカーボン粉末では観察されないものである。 d -spacing はそれぞれ 6.7 nm (400°C)、6.4 nm (800°C)、4.6 nm (800°C)であった。

Fig. 2 に 400°C および 800°C で炭化したサンプルの FE-SEM 観察結果を示す。400°C で炭化したサンプルは表面および断面に細孔構造が確認でき、カーボン薄膜は三次元細孔構造を有していることが分かった。800°C で炭化したサンプルも同様に3次元細孔構造が確認でき、層の間隔は 12.8 nm であった。断面の観察結果から、細孔の形状は楕円形であった。粉末合成の際には炭化による収縮は均一に起こるが、薄膜の場合は基板と平行な方向には収縮は起こらない。このため、細孔の形状は楕円形となったと考えられる。基板から膜を剥離し、膜表面に垂直方向の TEM 像では、2方向に規則構造が観察さ

れた。それぞれの層間は 12.8 nm と 4.8 nm であった。

一方、同じ前駆溶液を用いてカーボン粉末を合成した場合、得られるカーボンは1次元細孔構造を有している。シリコン基板表面に配列した RF-F127 複合体は、粉末合成とは異なる構造を有している、あるいは密度が異なるため、新規な規則性メソポーラスカーボン薄膜が合成できたと考えられる。

【結言】

シリコン基板上に RF-F127 複合体を塗布することで、粉末とは異なる細孔構造を有するメソポーラスカーボン薄膜を合成することができた。

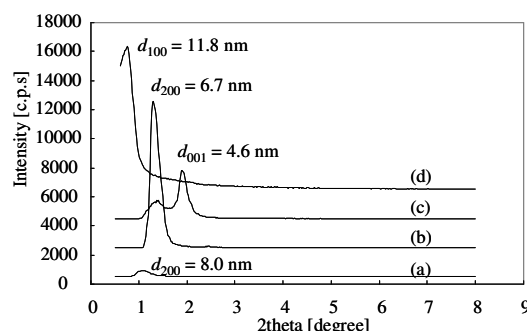


Fig. 1 XRD patterns of the as-deposited film (a), the film carbonized at 400°C (b) and 800°C (c) and powder prepared using the same precursor solution (d).

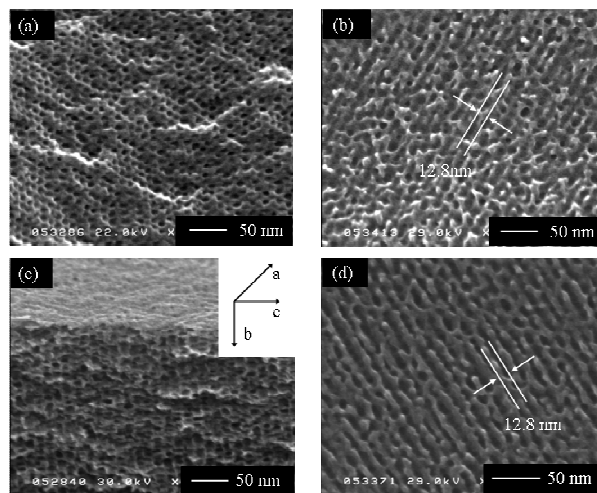


Fig. 2 FE-SEM images of carbon film carbonized at 400°C (a,b) and 800°C (c,d) (a,c: cross-section; b,d: surface). The surface was etched to observe the surface.

【参考文献】

- [1] S. Tanaka, et al. Chem. Comm., **2005**, 2125
- [2] J. Jin, et al. Micopor. Mesopor. Mater., **2009**, 118, 218

西山憲和* TEL & FAX : 06-6850-6255

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

みとめ たかひと・うちだ よしあき・えがしら やす
ゆき・にしやま のりかず

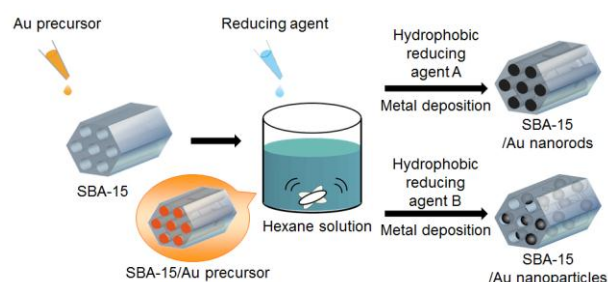
(早大理工^A・早大材研^B) ○ 北原真樹^A・黒田一幸^{A,B*}

1. 緒言

Au ナノ構造体は高い導電性に加え、特異的な光学特性や触媒活性を有するため、電極材料やセンサー、触媒などへの応用が期待されている¹⁾。Au ナノ構造体合成には、ナノ多孔体の細孔内を制限反応場として利用した鋳型法が有用である。メソポーラスシリカ(Mesoporous Silica; 以下 MS) は、ナノ構造を多種多様に設計可能であるため、鋳型として特に注目されている²⁾。さらに MS は、鋳型としてだけでなく、その規則性多孔質構造や高い熱的安定性のため、Au ナノ粒子触媒の担体としても有用である³⁾。

一方、MS 細孔内での Au 析出時には、鋳型構造を反映しない、細孔外部での析出や細孔構造の崩壊を伴う結晶成長が問題となる⁴⁾。Au の結晶成長を抑制する有機基の MS 表面への修飾⁴⁾や Au 前駆体の設計⁵⁾は、Au 析出挙動の制御に効果的だが、合成の煩雑さが課題となっている。

本研究では、鋳型の有機修飾や前駆体の設計を必要としない、MS を鋳型とした Au ナノ構造体の新規合成法を提案する。2D ヘキサゴナル構造を有する SBA-15 を鋳型、市販の HAuCl_4 を前駆体に用い、疎水場で還元析出させることで、Au ナノロッドの合成に成功した。さらに、還元析出に用いる還元剤を変えるだけで、細孔内部においてナノロッド、ナノ粒子の形態制御にも成功した。



Scheme 新規合成法による Au ナノ構造体合成プロセス

2. 実験方法

SBA-15 は既報⁶⁾を参考に合成した。SBA-15 を HAuCl_4 エタノール溶液に浸漬後、減圧下で Au 前駆体を細孔内に導入した。その後ヘキサン中で疎水性還元剤により Au を還元析出させた。

3. 実験結果

合成した SBA-15 が 2D ヘキサゴナル構造、約 8 nm の細孔を有していることを TEM 観察、XRD 測定、窒素吸脱着測定により確認した。

Au を還元析出させるための還元剤として疎水性還元剤

A を用いた場合、短軸径約 8 nm、長軸径数十 nm～数百 nm のナノロッドが生成することを TEM 観察により確認した。ナノロッドの短軸径と鋳型の細孔径がほぼ同等であること、ナノロッドの長軸方向と細孔の方向が一致していることから、ロッド状構造が鋳型由来であることがわかる。また、TEM の暗視野像観察および電子線回折パターンから、Au ナノロッドは粒微結晶からなる多結晶体であることが示された。

一方、還元剤 A よりも強力な還元力を有する疎水性還元剤 B を用いた場合、SBA-15 細孔内に粒径約 10 nm 以下の球状ナノ粒子が生成することを TEM 観察により確認した。SBA-15 細孔内に導入する Au 前駆体量を増大させたところ、ナノ粒子間の連結や細孔外部での析出はほとんど観察されず、Au ナノ粒子の担持量が増大した。生成する Au の形態の違いは、Au 前駆体の還元速度の差異が影響していると考えている。

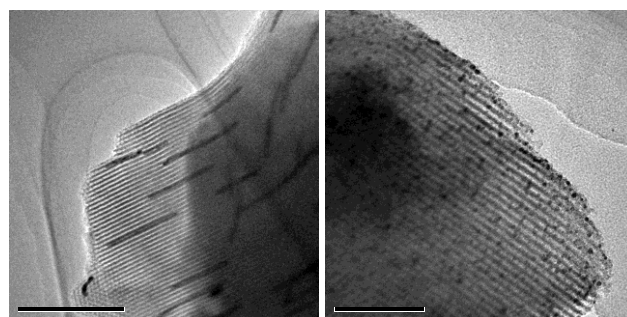


Fig. 疎水性還元剤を用いて合成した生成物の TEM 像 ((a) SBA-15/Au nanorods, (b) SBA-15/Au nanoparticles)

以上の結果より、従来よりもはるかに簡便な方法で、MS を鋳型として Au ナノ構造体を合成できることが示された。

4. 参考文献

- 1) Z. Zhong *et al.*, *Anal. Lett.*, **36**, 3097 (2003).
- 2) Y. Wan *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 423 (2006).
- 3) L. F. Gutiérrez *et al.*, *Catalyst*, **1**, 97 (2011).
- 4) A. Takai *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 7586 (2010).
- 5) H. Zhu *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10842 (2006).
- 6) M. Jaroniec *et al.*, *Chem. Mater.*, **12**, 1961 (2000).

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp

FAX: 03-5286-3199

○きたはらまさき・くろだかずゆき

(分子研^A・豊田中研^B) ○脇 稔^{A*}・前川佳史^B・石黒志^A・邨次智^A・
唯美津木^A・稲垣伸二^B

1. 緒言

メソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica; PMO) は、2-30 nm の均一なメソ細孔構造を有する多孔性材料であり、その細孔壁は有機基がシロキサン結合を介してつながった有機無機ハイブリッド骨格によって形成される。種々の有機シランを原料とすることで、望みの有機基を細孔骨格中に高密度に導入し、これにより有機基の物性に応じた多様な機能を PMO に付与できる。これまでに、ピリジン系金属配位子を骨格有機基として導入した PMO の合成に成功した。¹ これらの PMO の細孔内で金属錯体を形成することで、さまざまな触媒反応系の構築が期待できる。今回、フェニルピリジンおよびビピリジン架橋 PMO の細孔表面上で形成した金属錯体の局所配位構造に関する詳細について X 線吸収微細構造 (XAFS) の解析により明らかにした。

2. 実験

PMO 合成: フェニルピリジン (PPy) およびビピリジン (BPy) 架橋型有機シランを前駆体として用い、カチオン性界面活性剤存在下、塩基性で加水分解・重縮合により、as-made PMO 粉末を得た。得られた PMO をエタノール/塩酸混合溶液中に分散させ、界面活性剤の抽出・除去を行った。

金属錯体形成: PPy-PMO をグリセロール中に分散させ、Ru(bpy)₂Cl₂ および炭酸カリウム存在下で加熱攪拌することで、ルテニウム (Ru) 錯体を固定化した Ru-PPy-PMO を得た (Figure 1)。また、BPy-PMO をエタノール中に分散させ、Ru(bpy)₂Cl₂ を加えて加熱攪拌することにより Ru 錯体を固定化した Ru-BPy-PMO を得た。得られた PMO に固定化された Ru 錯体について、拡散反射 UV/vis、発光および XAFS 測定からその構造解析を行った。

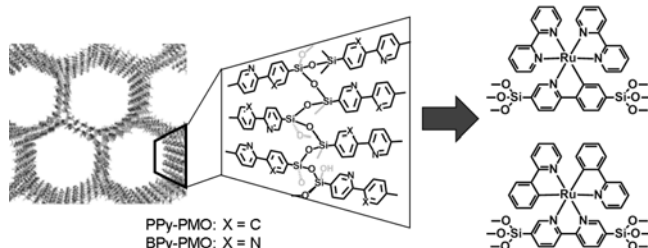


Figure 1. PPy-PMO および BPy-PMO の細孔表面上における Ru 錯体形成.

3. 結果と考察

PMO 固定化 Ru 錯体は、それぞれのモデル錯体の均一溶液中で観測される特徴的な UV/vis 吸収および発光特性を示した。Ru K 端 XANES (X 線吸収端微細構造) においても、PMO 固定化 Ru 錯体はモデル錯体とほとんど同一のスペクトルを示した。つまり、それぞれの Ru 錯体における中心金属の価数および近傍の対称性の類似性を示している。PPy および BPy の架橋有機基は、シロキサンネットワークによって細孔骨格に組み込まれているものの、金属配位子として十分に機能し、モデル系と同様の配位構造を有する金属錯体を与えることが示された。これは、細孔骨格中に規則的に配列した PPy および BPy 配位子が高い回転自由度を有するために、細孔表面上において効率的に金属錯体を形成できたと考えられる。さらに、Ru K 端 EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) 解析から、金属-N(C) 結合配位数と結合長を算出し、PMO 固定化 Ru 錯体の局所配位構造を明らかにした (Table 1)。均一系類似錯体の構造との類似性を示す一方で、中心金属第二配位圏の結合配位数の減少が見られ、PMO 固定化金属錯体の特徴的な局所配位構造も示唆された。

Table 1. Ru 錯体固定化 PMO および対応するモデル錯体における Ru K 端 EXAFS 解析の結果.

		結合配位数	結合距離 (Å)
[Ru(ppy)(bpy) ₂] ⁺	Ru-N(C)	6.1 ± 0.5	2.1 ± 0.1
	Ru-C	12.0 ± 2.7	3.0 ± 0.1
Ru-PPy-PMO	Ru-N(C)	6.2 ± 0.5	2.1 ± 0.1
	Ru-C	8.3 ± 2.4	3.0 ± 0.1
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	Ru-N(C)	6.0 ± 1.1	2.1 ± 0.1
	Ru-C	11.5 ± 5.0	2.9 ± 0.1
Ru-BPy-PMO	Ru-N(C)	5.8 ± 0.3	2.1 ± 0.1
	Ru-C	9.6 ± 1.4	2.9 ± 0.1

1) M. Waki et al., *Angew. Chem.Int. Ed.* **2011**, 50, 11667-11671.

*脇 稔 E-mail: mwaki@ims.ac.jp, FAX: 0564-55-7373

○わきみのる・まえがわよしふみ・いしぐろのぞむ・むらつぐとし・ただみづき・いながきしんじ

【緒言】剛直有機配位子と配位方向が規定された金属クラスターの間で錯体形成を行うことで、周期性の高い結晶性化合物が得られ、MOF(金属-有機構造体)やPCP(多孔性配位高分子)と呼ばれている。これらを窒素中で処理することで、有機配位子がカーボン源となり、金属成分を酸処理などで取り除くことで、今までにない高い表面積を有する多孔性カーボン材料が作製できる。[1]

一方、1704年に初めて人工的に合成された青色顔料であり、紺青とも呼ばれるプルシアンブルー(PB)は、金属錯体や配位高分子と呼ばれる物質群の一種である。Fe(II)-C-N-Fe(III)のユニットからなるジャングルジムのような構造をとっており、内部に空隙を持つ。一般的な組成式は $A_yFe[Fe(CN)_6]_x \cdot zH_2O$ (A:陽イオン)で示される。本研究では、このようなPB、及び異種の金属種からなるPB類似体を空气中で焼成することで、有機成分(CN)を取り除き、新しい多孔性酸化物の合成を試みた。また、あらかじめ使用するPBの粒子の中空化を積極的に行い[2-3]、構造と形態の両面からの材料設計を可能にした。[4]

【実験方法】まず、サイズの均一なキューブ状のプルシアンブルーのナノ粒子を調整した。その後、水溶液中に分散させ、水溶性ポリマーであるポリビニルピロリドン(PPV)を適量溶解させる。その後、濃塩酸を溶液中加入し、エッチング処理を行う。ポリビニルピロリドン分子は、プルシアンブルーのナノ粒子の表面に選択的に吸着するため、ナノ粒子表面は酸性溶液に触れないのでエッチングされない。キューブ状のプルシアンブルー粒子中には、1nm以下の超微細細孔が存在しており、そこから粒子内部へと溶液が進入し、粒子中心部から自発的にエッチングが始まる。その後、水などで洗浄し中空PB粒子が得られる。その後、空气中で焼成し、生成物を得た。

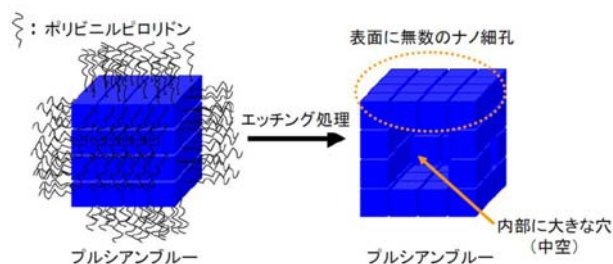


図1. プルシアンブルー(PB)の中空化のプロセス[2-3]

【結果】中空構造のない通常のPBナノ粒子を用いた場合は、窒素吸着測定の結果から400 m²/gという高い表面積を有し、数nmのマイクロ孔が主に存在していることが分かった。しかし、400℃以上で焼成した後であっても、酸化鉄の結晶化は起こらずアモルファルの状態であった。

一方、二つの大きさの異なる中空PB粒子(中空サイズ:80 nmと130 nm)を焼成した場合、MaghemiteやHematiteなどへの結晶化が400℃以下の温度であっても進行した。結晶化後も、200 m²/g前後の高い表面積を維持しており、粒子の形態も焼成前のキューブ状を保持していた。図2に示すように、同じ焼成温度であっても中空サイズの大きいもののほど、結晶化が進行していることがわかった。これは、粒子外部との空気の入出りがよりスムーズに起こるためと考えている。また、生成物の磁化過程からSuperparamagnetic(超常磁性)状態を確認でき、飽和磁化は60 emu/g程度あり、通常の磁石で十分に回収可能である。

当日の発表では、その他のPB類似体を使用した他の金属酸化物の合成例に関しても紹介したい[5-6]。

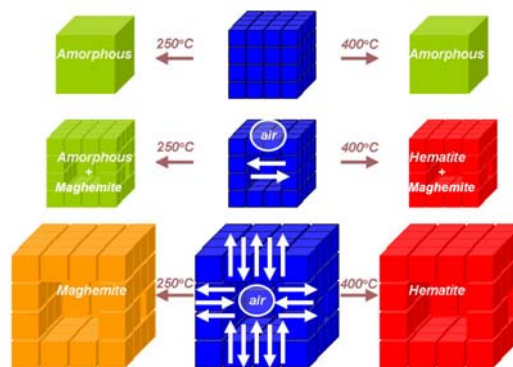


図2. 様々なナノポーラス酸化鉄の合成

【参考文献】

- [1] M. Hu, J. Reboul, S. Furukawa, N. L. Torad, Q. Ji, P. Srinivasu, K. Ariga, S. Kitagawa, and Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2864 (2012).
- [2] M. Hu, S. Furukawa, R. Ohtani, H. Sukegawa, Y. Nemoto, J. Reboul, S. Kitagawa, and Y. Yamauchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 984 (2012).
- [3] N. L. Torad, M. Hu, and Y. Yamauchi, *Euro. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 4795 (2012).
- [4] M. Hu, A. A. Belik, M. Imura, K. Mibu, Y. Tsujimoto, and Y. Yamauchi, *Chem. Mater.*, **24**, 2698 (2012).
- [5] M. Hu, A. A. Belik, H. Sukegawa, Y. Nemoto, M. Imura, and Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, **6**, 3195 (2011).
- [6] M. Hu and Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, **6**, 2282 (2011).

*山内 悠輔 (やまうち ゆうすけ)

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

(関西大工) ○来田 康司、沖田 宗之、藤田 浩輔、田中 俊輔*、三宅 義和

1. 緒言

金属-有機構造体(Metal-Organic Framework; MOF)は、金属イオンと有機架橋配位子の配位結合・自己集合を経て合成される結晶性の 3 次元マイクロポーラス材料である。それらは有機架橋配位子と金属イオン種の組み合わせによって、幅広い構造設計が可能であり、Yaghi らはイミダゾール系の有機架橋配位子を用いて、ゼオライト様トポロジーを有するイミダゾレート構造体(Zeolitic Imidazolate Framework; ZIF)の合成を報告している[1]。一般に、ZIF 材料は N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)などの有機溶媒を用いたソルボサーマル法にて合成される。しかしながら、有機溶媒の使用は揮発性、可燃性、毒性による安全上の問題や環境への影響ばかりでなく、生成物にバルキーな有機分子が残存することが問題となる。

そこで我々は、SOD 型トポロジーを有する ZIF-8 について、水溶媒を用いた室温合成法を報告した[2]。本発表では、ZIF-8 の結晶径制御および生成条件について検討したので報告する。

2. 実験

亜鉛源として硝酸亜鉛六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Zn)、有機架橋配位子として 2-メチルイミダゾール($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$; Hmim)を用いた。前駆溶液(Zn 水溶液と Hmim 水溶液)を混合し、室温下で攪拌することにより ZIF-8 結晶を得た。また、原料のモル比を調整することによって結晶性および結晶サイズを制御した(Zn : Hmim : Water = 1 : 20~100 : 450~2228)。攪拌開始から 24 時間経過したのち遠心分離にて生成物を回収し、メタノールを用いて洗浄した。生成物は減圧乾燥し、XRD、SEM、TG、ガス吸着測定にて結晶特性を評価した。

3. 結果と考察

Zn と Water 量を固定し、Hmim の添加量を変化させたサンプル(Zn: Hmim: Water = 1: 20~100 : 2228)について、その結晶構造を XRD および窒素吸脱着測定にて評価した。Figure 1 より、Hmim/Zn = 40 以上のとき、ZIF-8 結晶特有の SOD 型トポロジーに由来する回折パターンを示した。一方、Hmim/Zn = 20 のとき、水酸化亜鉛や塩基性硝酸亜鉛などの副生成物の存在が示唆された。

Hmim/Zn = 60 で調製した生成物の SEM 像を Figure 2 に示す。得られた生成物は角なしの菱形十二面体構造を有しており、平均結晶径は 490 nm であった。

この生成物の細孔特性を評価したところ、高い Langmuir 比表面積($1870 \text{ m}^2/\text{g}$)とマイクロ孔容積(0.65 cc/g)を有していた。これらの値は Yaghi らが計算した ZIF-8 単結晶の細孔特性[1]とよい一致を示している。Hmim/Zn = 40 以上の条件ではすべて単結晶であることが示唆され、ZIF-8 は Hmim/Zn 比が高い条件ほど生成されやすいことがわかった。さらに、結晶サイズは Hmim/Zn 比が増加するにつれて小さくなる傾向を示した。

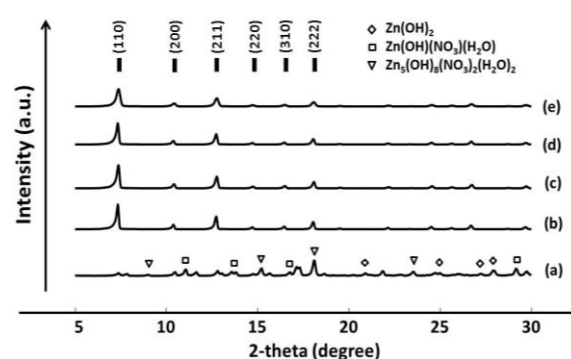


Figure 1 PXRD patterns of the products prepared at Hmim/Zn molar ratios of (a) 20, (b) 40, (c) 60, (d) 80, and (e) 100.

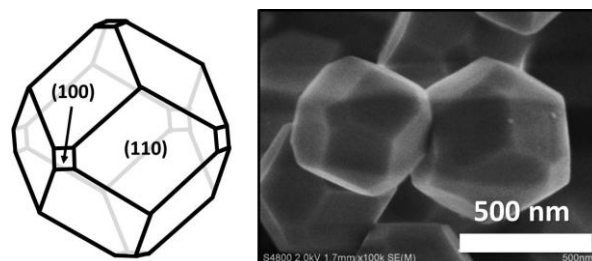


Figure 2 SEM images of ZIF-8 crystals prepared at Hmim/Zn molar ratio of 60.

<参考文献>

- [1] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 10186 (2006).
- [2] S. Tanaka, K. Kida, M. Okita, Y. Ito and Y. Miyake, *Chem. Lett*, **41**, 1337 (2012)

*田中俊輔 TEL : 06-6368-0851; FAX: 06-6388-8869

E-mail : shun_tnk@kansai-u.ac.jp

きだこうじ、おきたむねゆき、ふじたこうすけ、たなかしゅんすけ、みやけよしかず

1. 緒言

層状化合物はインターカレーション、イオン交換等の特性を示すものや、層間架橋による多孔体形成や層剥離の可能性をもつことが知られている。近年、我々は、アニオン性の2次元シートと有機カチオンからなる層状重鉛 1,3,5-ベンゼントリホスホネート (ZBP) を報告した¹⁾。ZBP はイオン交換やインターカレーション、層剥離が可能である。また、我々は希土類金属を含む電気的に中性な2次元シートからなる層状ランタン 1,3,5-ベンゼントリホスホネート (LBP-II) とその層剥離を報告した²⁾。LBP-II では、希土類金属イオンと BTP により形成される2次元シートが積層した層状構造を形成しており、層間はホスホン酸同士の水素結合によって保持されている。本研究では、LBP-II と同様の方法で水熱合成する際に、有機架橋配位子 4,4'-ビピリジル (bpy) 及び 1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン (dbo) を加え、層間架橋型層状希土類 1,3,5-ベンゼントリホスホネート多孔体の合成を検討した。

2. 実験

1 BTP · 1 Ln(NO₃)₃ · 3 bpy · 830 H₂O と 1 BTP · 1 Ln(NO₃)₃ · 3 dbo · 830 H₂O の仕込み比で 100 °C、3 日間で水熱合成をおこない、LBP-bpy (Ln = Pr, Nd, Sm) と LBP-dbo (Ln = Ce, Pr, Nd) を粉末で得た。SPRing-8 で測定した LBP-bpy と LBP-dbo の高分解能シンクロトン X 線回折データを用いて、粉末 X 線構造解析をおこなった。また、C18Br (C18 = CH₃(CH₂)₁₇N⁺(CH₃)₃) 水溶液中で 5 日間攪拌し、LBP-bpy のインターカレーションをおこなった。LBP-dbo ではガス吸着測定をおこなった。

3. 結果

結晶構造解析により、LBP-bpy と LBP-dbo では bpy と dbo を層間に含む層状構造であることがわかった。層間の有機種がすべてカチオン化したと仮定すると、LBP-bpy と LBP-dbo の組成はそれぞれ Ln[C₆H₃(PO₃H)(PO₃)₂] · C₁₀N₂H₁₀、Ln[C₆H₃(PO₃H)₂(PO₃)] · 0.5C₆N₂H₁₄ · 2.5 H₂O である。Fig. 1 に粉末 X 線構造解析により得られた LBP-bpy と LBP-dbo の構造モデルを示した。

LBP-bpy、LBP-dbo とともに、LBP-II と同一トポロジーの2次元シートからなる層状構造であることがわかった。しかし、LBP-II と LBP-bpy は 3.44 Å の距離でπスタックした BTP が金属イオンを上下で架橋し、波打った2次元シートを形成しているのに対し、LBP-dbo

では 3.74 Å の距離の BTP が金属イオンを架橋し、平らな2次元シートを形成している。層間には LBP-bpy では bpy のみが存在し、LBP-dbo では dbo と水が存在する。bpy と dbo はともに層内の金属イオンに配位しておらず、層はどちらも水素結合等により保持されている。

LBP-bpy はインターカレーションにより、層間の bpy が C18 に交換されたことが XRD により示唆された (Fig. 2)。LBP-dbo は金属種によらず、同様の N₂ 及び H₂ 吸着 (77 K) を示し、吸着等温線はいずれも I 型を示した (Fig. 2)。吸着測定後のサンプルを大気暴露直後に測定した XRD パターンは、吸着測定前のものと異なっており、長時間大気暴露させると元の XRD パターンに戻る。そのため、吸着前処理で構造が変化し、その後もフレームワークは保持していることが示唆される。現在は他の分子のインターカレーションや LBP-dbo の吸着前処理後の構造について検討中である。

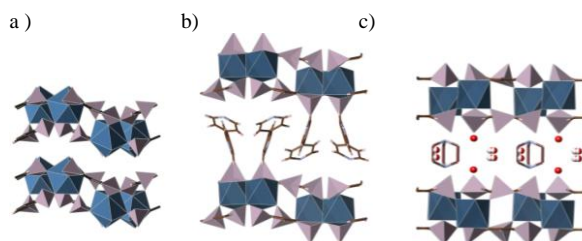


Fig. 1 (a) Structure models of LBP-II, (c) LBP-bpy (Nd) (monoclinic, $P 2_1/c$, $a = 13.1423(5)$ Å, $b = 15.7586(7)$ Å, $c = 9.6553(4)$ Å, $\beta = 103.2059(9)^\circ$, $R_{wp} = 6.1\%$), and (b) LBP-dbo (Nd) (hexagonal, $P 6_3/m$, $a = b = 9.5148(5)$ Å, $c = 22.133(1)$ Å, $R_{wp} = 5.5\%$). PO₃C, LnO₆ and LnO₈ units are drawn as polyhedral, organic moieties as sticks, and H₂O molecules as balls.

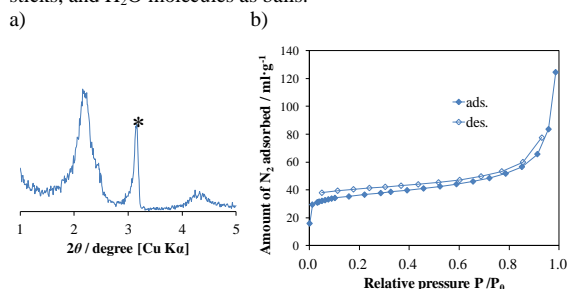


Fig. 2 (a) PXRD patterns of intercalated of LBP-bpy and (b) N₂ adsorption isotherm on LBP-dbo at 77 K.

* Derived from remaining C18Br.

1) K. Maeda et al., *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 215.

2) T. Araki et al., *Chem. Commun.* accepted.

* 前田和之 TEL/Fax: 042-388-7040

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

あらきたかひろ・こんどうあつし・まえだかずゆき

(東大院工)○下嶋 敦*・和田友布子・伊與木健太・鳴瀧彩絵・大久保達也

1. 緒言

ナノ構造単位を様々な結合によって 3 次元的に連結することにより、骨格が分子レベルで設計された各種多孔体の創製が可能である。シリカ系においては、近年、複数の Si を有する有機シランやオリゴシロキサンをナノ構造単位として用いることにより新規多孔体の合成が相次いでいる。最近我々は、Si-C 結合を介して有機修飾された二重四員環 (以下 D4R) 構造のシロキサンユニットを C-C 結合で連結することによって、高比表面積の多孔体を得ることに成功した^{1,2)}。本研究では、合成系のさらなる拡張を目的として、D4R 間を各種ジオールとの反応により架橋することで骨格中に Si-O-C 結合を含む多孔体 (Fig. 1) をはじめて合成し、ジオールの種類が生成物の細孔特性や安定性におよぼす影響について検討した³⁾。

2. 実験方法

Si-H 基を有する D4R ユニット ($\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$) と各種ジオール (1,3-プロパンジオール (PD), *trans*-1,4-シクロヘキサンジオール (CHD), 1,3-アダマンタンジオール (AD)) をトルエン中で混合し、触媒 (Et_2NOH) を添加した後、窒素雰囲気中、60 °C で攪拌した。反応によって生成した無色透明のゲルを減圧乾燥した後、未反応のジオールを除き、白色粉末状の試料を得た。

3. 結果と考察

得られた生成物の組成分析と固体 NMR 分析の結果、大部分の SiH 基がジオールと反応し Si-O-C 結合を形成したことが確認された。窒素吸脱着測定より、生成物は BET 比表面積 540–590 m^2/g の多孔体であり、比較的サイズの揃ったマイクロ孔とブロードなメソ孔を有することが示された。また TEM 観察によりマイクロ孔の存在が明らかとなった。これらの結果から、D4R ユニットがジオールにより Si-O-C 結合を介して架橋され、多孔性ネットワークが形成されたことがわかった。各生成物の XRD パターンには、 $d=0.58\sim0.98\text{ nm}$ に相当するブロードなピークが見られたことから、D4R ユニットの配列にある程度の周期性があることが示唆された。

次に、得られた生成物の加水分解に対する安定性について検討を行った。各粉末サンプルを純水中に分散させ、室温で 1 日静置した後、回収・減圧乾燥し、ジオール由来の炭素の含有量と、BET 比表面積の変化を調べた (Table 1)。その結果、PD-D4R は高表面積を維持しつつ、炭素量の大幅な減少を示した。固体 ^{29}Si NMR により Q^4 シグナルが観測されたことから、アルコキシ基の加水分

解・縮重合が進行し、シリカ多孔体に変換されたことがわかった。このような加水分解の割合は PD-D4R, CHD-D4R, AD-D4R の順に低減した。特に AD-D4R については、水処理前後で IR, ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルにほとんど変化がみられず、加水分解に対する高い安定性を有することが確認された。一般に、ケイ素アルコキシド ($\text{Si}(\text{OR})_4$) の加水分解速度は R の種類に大きく依存することが知られているが、PD, CHD, AD の順にアルコキシ基のかさ高さが増加すると同時に、電子供与性が増すため、Si への水の求核攻撃が抑制されたと考えられる。

本合成系では、様々なオリゴシロキサンと、ジオールを含む多価アルコールの組み合わせが可能であり、多様な組成、構造の多孔体の創出が期待できる。

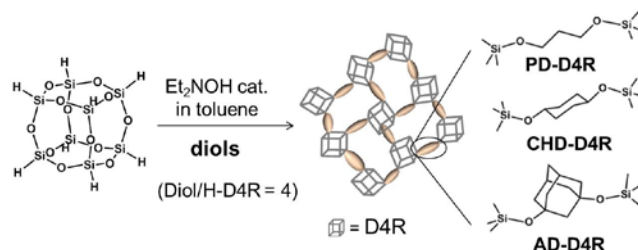


Fig. 1. Synthesis scheme of porous networks using three different diols as linkers.

Table 1. Effects of water treatment on the products

Sample	Water treatment (R.T. 1day)	C content [mass%]	S_{BET} [$\text{m}^2\text{ g}^{-1}$]
PD-D4R	before	15	540
	after	2	530
CHD-D4R	before	29	590
	after	13	310
AD-D4R	before	37	580
	after	35	510

4. 参考文献

- 1) W. Chaikittisilp, A. Sugawara, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4841.
- 2) W. Chaikittisilp, M. Kubo, T. Moteki, A. Sugawara-Narutaki, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13832.
- 3) Y. Wada, K. Iyoki, A. Sugawara-Narutaki, T. Okubo, A. Shimojima, *Chem. Eur. J.*, in press.

*下嶋 敦 Fax: 03-5800-3806

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

しもじまあつし・わだゆうこ・いよきけんた・なるたき
あやえ・おおくぼたつや

(北九大^A・産総研^B)○山本勝俊^{*A}・池田卓史^B・出田知愛^A・
安田麻理恵^A・大橋妙子^A・半田敏典^A

1. はじめに

シリケート骨格へのヘテロ金属元素の導入は、新しい機能の賦与だけでなく、新規結晶構造の創製に対する有効なアプローチとなり得る。我々は、メカノケミカル反応を利用する新しい合成手法によるヘテロ金属元素導入シリケート物質の合成についてこれまで報告してきた。¹ この合成手法では、機械的なエネルギーにより促進されるヘテロ金属とシリカの固相反応により前駆体を合成し、それを塩基性水溶液中で水熱処理することによりヘテロ金属含有シリケート物質を結晶化させている。

本発表では、この新しい合成手法により得られた物質の構造と物性をまとめながら、物質合成におけるメカノケミカル反応の役割や今後の展開について発表する。

2. アルカリ土類金属導入シリケートの合成

Ca、Sr などのアルカリ土類金属を骨格導入した結晶性シリケート物質の合成を試みた。目的生成物は、アルカリ土類金属水酸化物とヒュームドシリカを出発物質とし、これらをメカノケミカル反応させて得られた前駆体を、アルカリ金属水酸化物水溶液中で水熱処理することにより得た (Figure 1)。

骨格導入するアルカリ土類金属種や、水熱合成時に加えるアルカリ金属種により生成相は変化し、様々な未知物質が得られた。これらの未知物質のうち、X 線回折にもとづく結晶構造解析により構造が決定された物質の結晶構造図を Figure 2 に示す。これらの物質は、層状シリケートの層間にヘテロ配

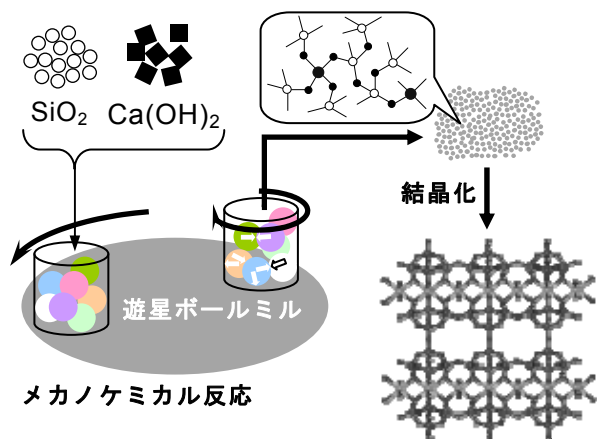


Figure 1. メカノケミカル反応を利用したヘテロ元素含有シリケート合成手法のスキーム。

位 (4配位以外の配位) を持つアルカリ土類金属原子が存在し、層を架橋するような構造を共通してとっている。カルシウム含有シリケート AES-1 は Jordáらにより報告されている CAS-1² と同型の物質であるが、これ以外の物質は新規構造物質だと考えられる。この AES-1 およびストロンチウム含有シリケート AES-19 はともに、2次元8員環細孔を持つ多孔性物質であり、それらは水分子を可逆的に吸脱着できる。また AES-1 に存在する K は Na とイオン交換可能であることも見いだされた。つまりこれらの物質は、4配位以外の金属元素を骨格に持つためゼオライトではないが、その物性はゼオライトのそれと非常に類似したものであることが示された。

3. メカノケミカル反応の意義

Figure 3 に、AES-1 の前駆体の ²⁹Si MAS NMR スペクトルを示す。メカノケミカル反応前後でスペクトルに明らかな変化が見られた。すなわち、メカノケミカル反応前の前駆体、つまり出発物質を混合しただけの前駆体の MAS スペクトル (Figure 3a) では主に Q⁴ ピークが見られるのに対し、メカノケミカル反応後の前駆体の MAS スペクトル (Figure 3c) では、-104.6 ppm に見える Q⁴ ピークとともに、-97.8 ppm にもピークが見られた。この前駆体の CP/MAS スペ

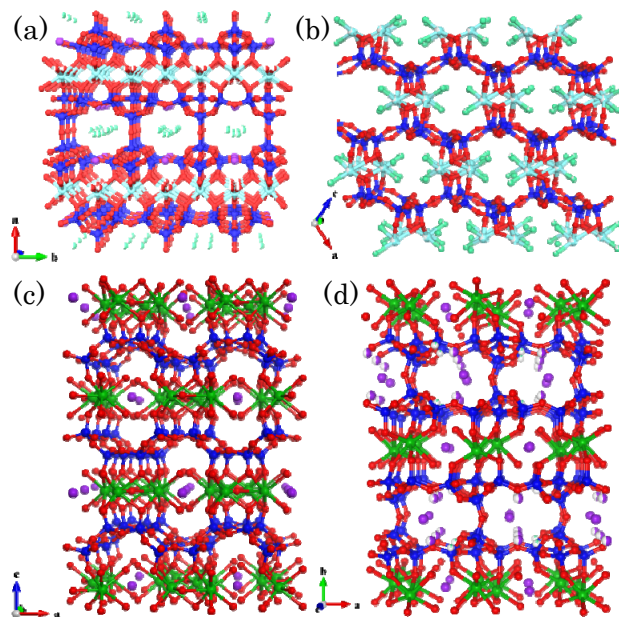


Figure 2. 結晶構造が明らかになったアルカリ土類金属含有シリケート物質. (a) AES-1, (b) AES-7, (c) AES-18, (d) AES-19.

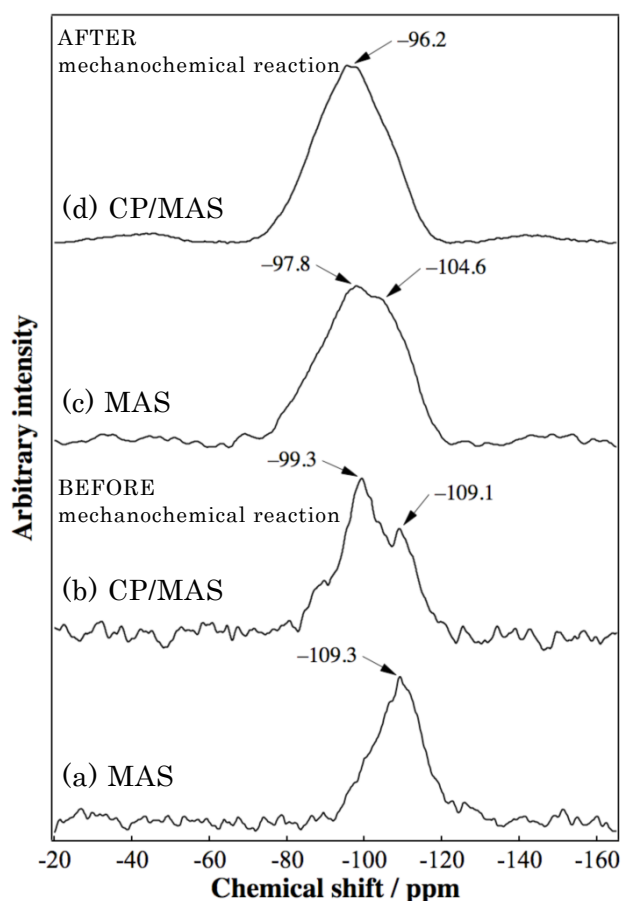


Figure 3. AES-1 前駆体の固体 NMR スペクトル。メカノケミカル反応前の(a)MAS, (b)CP/MAS スペクトル, およびメカノケミカル反応後の(c)MAS, (d)CP/MAS スペクトル。

クトル (Figure 3d) でも Q^4 ピークはショルダーピークとして見られることから、 -97.8 ppm のピークは CP によってそう大きくは強められていないことがわかる。よってこのピークは $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ではなく、 $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OCa}$ に帰属できると考えられる。

このことから、メカノケミカル反応過程では出発物質それぞれの微粒子化が起こるだけでなく、互いに反応・固溶した物質へと変換されていると考えられる。メカノケミカル反応を経ない水熱合成では出発物質の溶解と結晶化が同じ環境・条件で進行することになるが、メカノケミカル反応を用いることにより、物質の溶解(固溶)と結晶化を明確に分けることができる。そのため溶解条件にとらわれずに結晶化条件を選ぶことができ、この点もまた未知物質の結晶化への利点であると考えられる。

4. 今後の展開

前述のように、本研究で得られたアルカリ土類金属含有シリケート物質は、アルカリ土類金属原子が層状シリケート物質を層間架橋した構造をとっている。もし層間のアルカリ土類金属原子を抽出し、層

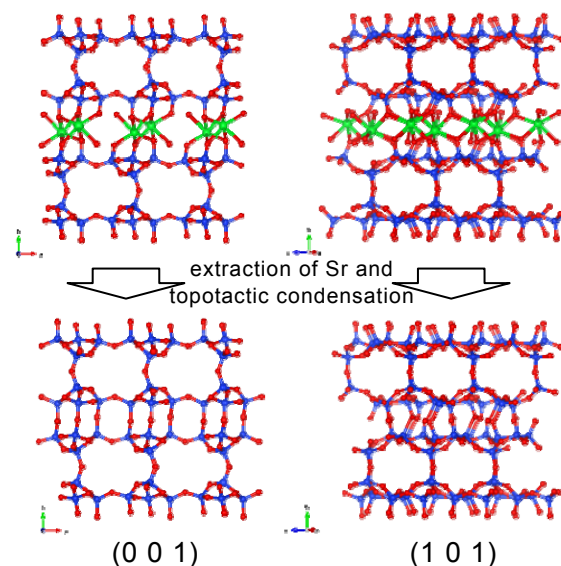


Figure 4. ストロンチウム含有シリケート AES-19 からゼオライトへと変換する仮想的な合成ルート。

状シリケートをそのまま縮合させることができれば、これまでにない新たな構造を持つゼオライトを構築することができる(例として AES-19 の変換を Figure 4 に示す。この場合 Sr の除去により c 軸方向にも 8 員環細孔が現れ、3 次元 8 員環ゼオライトへと変換される)。同様の仮想的なゼオライト変換は、Jeong らも彼等が合成した層状シリケート AMH-3 に対して提案³しているが、未だ実現されていない。我々も層間 Sr 原子の除去までは実現できたものの、層状シリケートの構造を保ったまま縮合させることには成功していない。しかし層状シリケートの層間へのゲスト物質の導入・交換や、ゼオライトへの変換についてはすでに多くの研究例⁴があることから、反応条件の精密な制御により、この新たなゼオライト合成ルートも実現できるのではないかと期待している。

謝辞 本研究の一部は(財)福岡県産業・科学技術振興財団 IST 研究 FS 事業および(独)日本学術振興会科学研究費助成事業(基盤 B 24360335)の助成を受けて行われた。

参考文献

- 例えば、a) 山本ら、第 25 回ゼオライト研究発表会、2009、北九州、A29. b) K. Yamamoto et al., *Abstract of 16th Int. Zeolite Conf.* **2010**, 96. c) K. Yamamoto et al., *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 1354.
- J. L. Jordá et al., *R. Chim.* **2005**, 8, 331.
- H.-K. Jeong et al., *Nature Mater.* **2003**, 2, 53.
- 例えば、a) B. Marler et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 83, 201. b) Y. Oumi et al., *New J. Chem.* **2007**, 31, 593.

*山本勝俊, katz@kitakyu-u.ac.jp

やまもとかつとし・いけだたくじ・いでたちあき・やすだまりえ・おおはしたえこ・はんだとしのり