

メソポーラス有機シリカナノ粒子の合成と光捕集アンテナ機能

(豊田中研^A, 東工大^B) ○後藤康友^A, 上田裕太郎^B, 前川佳史^A, 竹田浩之^B, 石谷治^B, 稲垣伸二^A

1. 緒言

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を有する多孔材料であり、骨格が吸収した光エネルギーを細孔内のアクセプター分子に効率的に集約する優れた光捕集アンテナ機能を示す[1]。PMOの細孔内に光触媒を固定することにより、触媒のみならずPMO壁が吸収した光エネルギーを効率的に利用できるため、触媒量の低減やアンテナ効果による特異的な反応の促進等が期待できる[2]。

最近、我々は、可視光吸収可能なアクリドン基架橋PMOの細孔内にRu(bpy)₃-Re(bpy)(CO)₃Br(Ru-Re触媒)を固定した系(図1)が、触媒的にCO₂をCOに還元し、アンテナ機能を持たないメソポーラスシリカ(MCM-41)に担持した場合に比べ、その触媒活性が2~3倍となることを報告した[3]。本系においてアンテナ効果による活性向上が確認できたものの、PMOの粒子サイズが大きい(数マイクロメートル)ために照射光の散乱ロスが生じ、本来のアンテナ機能が十分に発揮できていないとわかった。そこで本研究では、高効率な光捕集型アンテナ触媒系の構築を目的として、照射光の波長(405 nm)よりもサイズの小さなPMOナノ粒子を調製し、それにRu-Re触媒を固定した光触媒系の構築を行った。

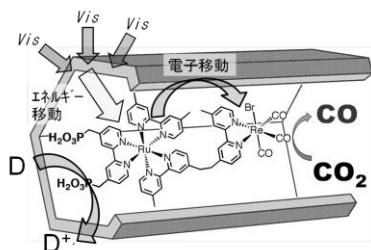


図1. Ru-Re触媒を担持した光捕集アンテナ型PMO触媒

2. 実験

メソポーラスシリカのナノ粒子合成に用いられるストーパー法をベースとし、界面活性剤誘導型C₂₂TMAClを用い、メチルアクリドン基架橋(MeAcid-)PMOのナノ粒子化を行った。得られたMeAcid-PMOナノ粒子と、配位子末端にホスホン酸基を導入したRu-Re触媒とをアセトニトリル中で攪拌することで、Ru-Re触媒をPMOに固定した。得られた触媒を、還元剤としてベンズイミダゾリン誘導体を含むDMF-トリエタノールアミン溶媒に分散させ、CO₂雰囲気下、405 nmの単色光を照射して光触媒評価を行った。

3. 結果と考察

PMOのナノ粒子化は、メソポーラスシリカのナノ粒

子化に比べ、原料の有機シラン同士の相互作用が強いことから、一般に困難である。そこで、合成時の溶媒(水/エタノール)量を増し、かつ有機シランをゆっくりと多量の界面活性溶液に添加することでPMOの粒成長を抑制し、細孔径 3.7 nm, 粒子径が約 50~100 nmのMAcd-PMOナノ粒子を合成できた(図2)。

Ru-Re触媒を固定したMAcd-PMOナノ粒子(Re-Ru/MeAcid-PMO)は、効率的にCO₂をCOに還元し、アンテナ機能をもたないMCM-41(Re-Ru/MCM-41)に比べ、約10倍高い活性を示した(図3)。反応系中のMeAcid-PMOとRu-Re触媒の存在比とモル吸光係数から考えられるMeAcidとRu-Re触媒による光吸収効率(10:1)と同程度のアンテナ効果を示したことから、本系において光散乱ロスをほぼ抑制した高効率な光捕集アンテナ型CO₂還元触媒系を構築できたことがわかった。

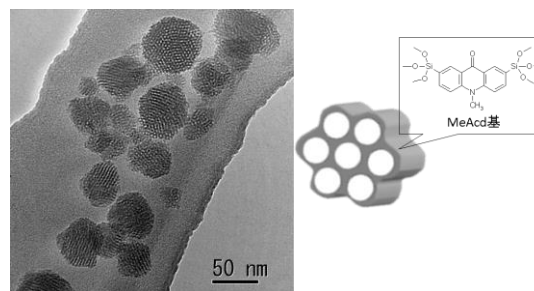


図2. MeAcid-PMOナノ粒子のTEM写真

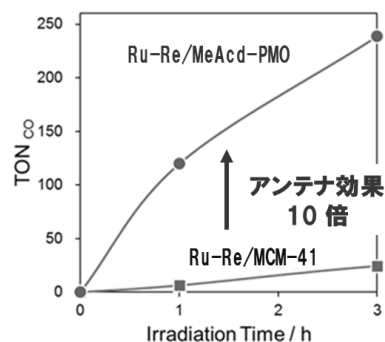


図3. Ru-Re/MeAcid-PMOとRu-Re/MCM-41の光照射(405 nm)によるCO生成

1) S. Inagaki, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 4042

2) H. Takeda, et al., *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 9130

3) 上田ら, 2012 年光化学討論会, 1P074

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

○ごとうやすとも・うえだゆうたろう・まへがわよしふみ・
ただけひろゆき・いしたにおさむ・いながきしんじ

Organosilica nanotubes with a chelating ligand in their walls

(豊田中研) ○ Xiao Liu • Yasutomo Goto • Yoshifumi Maegawa • Tetsu Ohsuna • Shinji Inagaki*

1. Introduction

Nanotubes composed of various materials, such as carbon, silica and titania, have attracted much attention as catalyst supports due to their high surface areas, easy access to active sites in the tubes, and confinement effects inside the cavity. Recently, organosilica nanotubes have been prepared from bridged organosilane precursors $[(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3]$, R = organic group, R' = Me, Et] using a single-micelle-templating approach.¹ The 2,2'-bipyridine molecule is a typical organic chelating ligand used during the formation of a variety of metal complexes showing specific catalytic functions, mainly in homogeneous solutions. Thus, the synthesis of nanotubes containing 2,2'-bipyridine in their walls is an important step towards forming a catalyst support that enables the use of unique metal complexes as heterogeneous catalysts. Herein we report the synthesis of organosilica nanotubes containing bipyridine ligands in their walls (denoted as BPy-NT) and the direct formation of an iridium complex on the tube walls (denoted as Ir-BPy-NT). The resulting unique heterogeneous iridium complex exhibited significant catalysis for water oxidation to generate oxygen, using Ce^{4+} as an oxidant (Fig. 1).

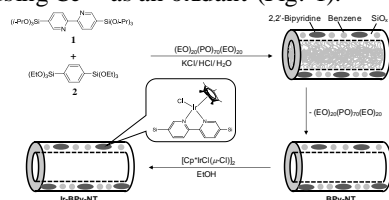


Fig. 1. Synthetic routes to BPy-NT and Ir-BPy-NT.

2. Experiment

2.1. Synthesis of BPy-NT and Ir-BPy-NT. Typically, Bpy-NT was synthesized by using P123 as a template in acidic conditions.² Ir-BPy-NT was prepared by adding BPy-NT (50 mg) to a solution of $[Cp^*IrCl(\mu-Cl)]_2$ (5 mg) in 30 mL anhydrous ethanol. After refluxing for 24 h, the solid phase was removed by filtration and washed with DMF and distilled water.

2.2. Ir-BPy-NT-catalyzed water oxidation reaction. In a typical experiment, Ir-BPy-NT was added to a freshly prepared CAN (3 mM) in HNO_3 solution (50 mL, pH = 1), which was purged with Ar for 1 h. The reaction was carried out at room temperature. A fraction of the evolved O_2 molecules in the head space were quantitatively analyzed by a Shimadzu gas chromatography system (Shimadzu GC-8A) equipped with thermal conductivity detector (TCD) and an active carbon (mesh 60/80, 3 m long) column.

3. Results and discussions

SEM images clearly show the formation of nanotubes with outer diameters less than 20 nm and lengths of several hundred nanometers (Fig. 2). The nitrogen adsorption-desorption isotherm of BPy-NT showed pore

size distribution centered at 7.8 nm. The BET surface area of the BPy-NT as calculated from the adsorption branch of the nitrogen adsorption isotherm were $961 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

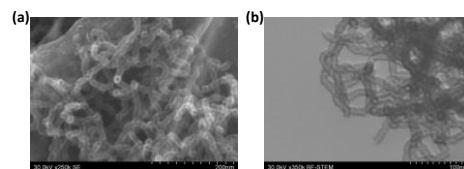


Fig. 2. (a) SEM and (b) BF-STEM images of BPy-NT.

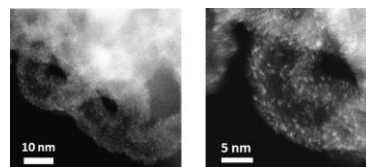
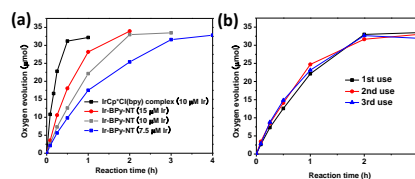


Fig. 3. HAADF-STEM images of Ir-BPy-NT.

HAADF-STEM images of the Ir-BPy-NT showed the white spots with size less than 0.5 nm, which in this case would be Ir (Fig. 3). We can conclude that the Ir atoms/clusters were uniformly distributed along the nanotube walls, which also indicated the uniform distribution of bipyridine groups in BPy-NT.

Fig. 4. (a) Time-dependent oxygen evolution curves for Ir-BPy-NT and the homogeneous $IrCp^*Cl(bpy)$ complex, and (b) the recycling performance of Ir-BPy-NT.

Ir-BPy-NT can catalyze water to dioxygen efficiently with TOF of 0.77 min^{-1} and a final yield of about 90 %, by using Ce^{4+} as an oxidant. Furthermore, Ir-BPy-NT was readily recovered from the reaction mixture by centrifugation and could be used at least three times without any evident loss of activity (Fig. 4).

4. Conclusions

Organosilica nanotubes containing bipyridine ligands in their walls were successfully obtained. SEM observations and nitrogen adsorption isotherms clearly showed nanotube structures with pore diameters of 7.8 nm, while STEM measurement demonstrated the homogeneous distribution of bipyridine groups in the tube walls. Water oxidation catalysis by the immobilized Ir complex showed the significant potential of BPy-NT as a solid support for metal complex catalysts.

References

1. X. Liu, et al., *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8073.
2. X. Liu, et al., *APL Mater.* **2014**, 2, 113308.

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

○りゅうしゃお・ごとうやすとも・まえがわよしふみ・おおすなてつ・いながきしんじ

シリカナノ粒子集積体のナノ空間を利用した金のナノ構造・形態制御

(^A 早大高等研・^B 阪大理・^C 早大理工・^D 早大材研)

○黒田義之^A・阪本康弘^B・黒田一幸^{*C,D}

1. 緒言

金はナノ構造化により触媒能や局在表面プラズモン共鳴といった物性を示し、触媒、センサー、表面増強ラマン散乱等への応用が期待される重要な物質である。これまでに、添加物を用いた液相析出等により、多面体、ロッド、プレート等の金ナノ粒子が調製された。近々、多孔体の様に凹面を有する金ナノ構造体は、触媒活性の向上が期待される高指数面を多数形成するため、注目を集めている。^[2]

従来、ナノスケールの細孔を有する金属多孔体を合成するために鋳型法が用いられてきた。^[3] しかし、金の結晶成長を鋳型中で制御することは困難であり、高規則性な金の多孔体は報告がなかった。そこで、我々は鋳型としてのシリカナノ粒子集積体^[4]に着目した。シリカナノ粒子集積体は、粒径数十 nm のシリカナノ粒子が規則的に配列したコロイド結晶であり、粒子のサイズや個数を自在に制御することができるため、金属ナノ構造体の鋳型として有用である。^[5] さらに、粒子間隙で金が急速に結晶成長しても、コロイド結晶が劈開することで、構造の異なる鋳型として機能する。従って、シリカナノ粒子集積体は単なる鋳型としてではなく、構造変化により多様なナノ構造を提供する柔軟な鋳型であると言える。^[6,7] 本総合講演では、これらの研究について金の析出方法、コロイド結晶の構造の観点から統一的に議論する。

2. シリカナノ粒子集積体の直接構造転写による3次元規則性メソポーラス金の調製

シリカナノ粒子集積体の粒子間隙で塩化金酸を急速に還元することで、多結晶の金骨格からなる三次元規則性メソポーラス (3-Dimensionally Ordered Mesoporous; 3DOM) 金を調製した。^[6] シリカナノ粒子は横井らの報告^[4]に従い調製し、粒子径約 40 nm のものを得た。溶媒揮発により fcc 構造のコロイド結晶を形成し、550 °C で 3 h 焼成した。シリカナノ粒子の間隙に 0.2 M 塩化金酸水溶液を導入した後、真空下で乾燥させ、塩化金酸-シリカナノ粒子集積体複合試料を得た。この複合試料にジメチルアミンボラン (DMAB) 結晶を加え、乳鉢上で粉碎混合することにより、鋳型内部の塩化金酸を急速に還元させた。シリカナノ粒子はフッ酸を用いて除去した。

SEM 及び TEM 観察から、生成物はシリカナノ粒子の形状に対応する球状細孔が規則的に配列した 3DOM 構造を有していることを確認した (図 1a, b)。図 1c に示す電子線回折像より、生成物は多結晶であった。この方法では、急速な還元反応によりシリカナノ粒子の間隙で金の微結晶が同時多発的に発生し、これらが三次元的に結合することで、3DOM 構造を形成したと考えられる。

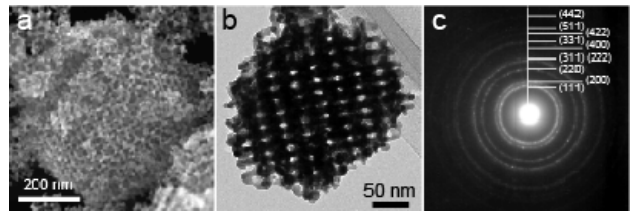


図 1. 3DOM 金の(a)SEM 像、(b)TEM 像、(c)電子線回折像

3. シリカナノ粒子集積体の劈開を利用したディンプル構造金ナノプレートの調製

シリカナノ粒子の間隙で塩化金酸を DMAB の蒸気により塩化金酸をゆっくりと還元し、表面に凹凸構造 (ディンプル構造) を有するプレート状の金ナノ構造体を得た。^[6] 密閉容器中に塩化金酸-シリカナノ粒子集積体複合試料をのせた皿と DMAB 結晶をのせた皿を置き、蓋をして 40 °C のオーブンに 1 日静置した。DMAB は昇華して複合試料に到達し、鋳型中の塩化金酸をゆっくりと還元した。シリカナノ粒子はフッ酸を用いて除去した。

SEM 及び TEM 観察から、生成物の多くは表面に規則的に配列した凹凸構造を有するナノプレートであった (図 2a, b)。ナノ構造を持たない不定形金粒子も観察された。図 2c に示す電子線回折像より、生成物はせいぜい数個程度の単結晶ドメインを有することがわかった。この方法では、DMAB がゆっくりと塩化金酸と反応することで、金の核発生が抑制され、高結晶性生成物が得られたと考えられる。

生成物が板状形態を有していた理由を以下の様に考察した。シリカナノ粒子間隙の制限空間で金が析出すると、金の結晶成長に伴い鋳型に強い歪みが生じる。これにより、鋳型はあたかも結晶の様に劈開し、劈開面間に二次元ナノ空間を形成する。この空

間を金が優先的に成長することで、鋳型の劈開面のナノ構造を転写しつつ板状の生成物を形成したと考えられる。鋳型除去前の試料の SEM 像から劈開面に形成されたディンプル構造金ナノプレートを観察したことが、このことを支持している。

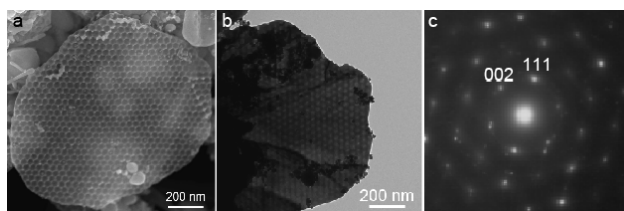


図 2. ディンプル構造金ナノプレートの(a) SEM 像、(b) TEM 像、(c) 電子線回折像

4. シリカナノ粒子の粒子配列制御に基づく鋳型劈開メカニズムの検討

3.の実験において得られたディンプル構造金ナノプレートの表面の凹凸構造は、その殆どが 6 回対称配列を有していた。このことは、鋳型は fcc 構造の {111} 面で選択的に劈開していたことを示唆している。そこで、なぜその様な選択性が生じるかを明らかにするために、2 種類のサイズのシリカナノ粒子を同時に集積させることで、fcc 構造以外の粒子配列を有するシリカナノ粒子集積体の形成を検討した。^[7]

このために、シリカナノ粒子のシードグロース法を活用した。あらかじめ合成したシリカナノ粒子分散溶液を 2 つに分けた。一方の分散溶液にシリカナノ粒子の合成溶液を添加して反応させることで、粒子の個数を保ったまま所望のサイズのシリカナノ粒子を合成した。これらの分散溶液を AB₂ 及び AB₁₃ (A が大粒子、B が小粒子) の粒子数比を取るよう混合し、二成分コロイド結晶を調製した。生成物の TEM 観察より、AB₂ 試料は AlB₂ 型構造であり、AB₁₃ 試料は NaZn₁₃ 型構造^[8]であった。

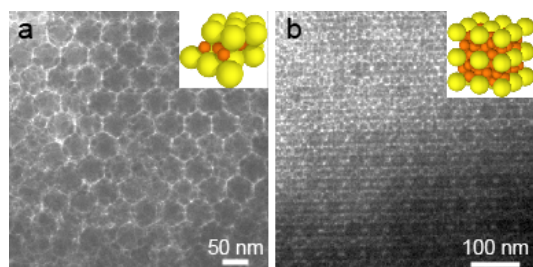


図 3. 二成分コロイド結晶(a) AB₂、(b) AB₁₃ の TEM 像

これらの二成分コロイド結晶を鋳型とし、実験 3. と同様の方法で金ナノ構造体を調製した。AB₂ 型の鋳型を用いた場合、主に表面に 4 回対称の凹凸パターンを有する金ナノプレートが観察された (図 4a)。これは AlB₂ 型構造の {100} 面の構造に対応していた。一方、AB₁₃ 型の鋳型を用いた場合、表面に低規則性

構造を有する金ナノ構造体を得られた。これは、AB₁₃ 型構造の粒子配列が複雑であり、平坦な劈開面を形成しないことに起因していると考えられる。

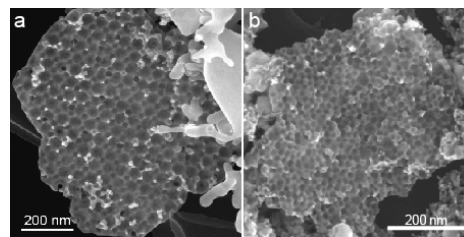


図 4. 二成分コロイド結晶(a) AB₂ 及び(b) AB₁₃ を用いて調製したディンプル構造金ナノプレートの SEM 像

鋳型の構造が fcc 構造と AlB₂ 型構造の場合に、異なるナノパターンが形成されたのは、鋳型の各面における劈開のしやすさに由来すると考えられる。これを考察するために、各面における単位面積あたりの粒子間結合数を検討した。その結果、fcc 構造においては {111} 面における上記パラメータが最低の値 (結合が弱い) を取り、AlB₂ 型構造においては {100} 面において同パラメータが最低の値を取った。従って、シリカナノ粒子の間隙で金が結晶成長する際、最も結合の弱い面が優先的に劈開し、面選択的な構造転写が生じたと考えられる。

5. 結論

シリカナノ粒子集積体を鋳型として用いることで、金における三次元的又は二次元的なナノ構造を調製した。シリカナノ粒子の規則配列に基づく鋳型の構造変化により、ディンプル構造金ナノプレートの表面ナノ構造を様々に制御できる可能性が示された。

参考文献

- [1] Y. Xia *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 60.
- [2] C. A. Mirkin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14012.
- [3] Y. Yamauchi and K. Kuroda, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 664.
- [4] T. Yokoi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13664.
- [5] Y. Kuroda *et al.*, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1827.
- [6] Y. Kuroda and K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6993.
- [7] Y. Kuroda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8684.
- [8] Y. Sakamoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 15004.

*黒田一幸

E-mail:kuroda@waseda.jp

Tel/fax:03-5286-3199

○くろだよしゆき・さかもとやすひろ・くろだかずゆき

高結晶性 Fe 骨格置換 β ゼオライトの合成とその機能

(東ソー) ○檜木祐介*・有賀耕・小川宏

1. 緒言

ゼオライトのヘテロ金属を他の金属で置換したメタロシリケートは、イオン交換法等により調製された金属担持ゼオライトとは異なる特性が期待できる。

当社では、触媒としての機能向上を目的に、金属の高分散性に着目してメタロシリケートの開発を行ってきた。本研究では、自動車排ガス触媒用途などにおいて優れた活性、耐久性が期待できる、高結晶性のメタロシリケート(Fe-BEA)について報告する。

2. 実験

3号ケイ酸ナトリウム(SiO_2 30%, Na_2O 9.1%, Al_2O_3 0.01%)及び硫酸第二鉄九水和物、98%硫酸、水を用いて前駆体ゲルを調製した。前駆体ゲルと35%TEAOH及び48%NaOH、水、市販のベータゼオライト種晶を混合した。原料混合物の組成は $7\text{SiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3:0.031\text{Al}_2\text{O}_3:13.3\text{Na}_2\text{O}:10\text{TEAOH}:667\text{H}_2\text{O}$ であった。これを 170°C で水熱処理した。

生成物の解析をXRD、SEM、ICP-AES、UV-VIS、ESR、XAFSにより行った。

NH_3 -SCR反応による NO_x 還元特性を評価した。常圧固定床流通式反応管を用い、ガス組成は200 ppm NO 、200 ppm NH_3 、10% O_2 、3% H_2O 、バランス N_2 、空間速度 $60,000\text{h}^{-1}$ で反応を行った。

3. 結果と考察

生成物(Fe-BEA)の構造が β -BEAであることをXRDにより確認した。ICP-AESにより測定したFe-BEAの組成は $\text{Si}/\text{Al}_2 = 720$ 、 $\text{Si}/\text{Fe}_2 = 23$ 、Feの含有率は7.3wt%であった。

Fe-BEAは明瞭なエッジを持つ双四角錐台結晶であった(図1)。これはフッ素を用いて合成された高結晶性の β に典型的に見られる結晶形態である。

続けてFe-BEA中の鉄の詳細解析を行った。UV-VIS測定において、合成品のFe-BEAは300nm未満の波長領域にのみ吸収が認められた。当該領域は孤立 Fe^{3+} に帰属されるため、Fe-BEAの鉄のほぼ全てが孤立 Fe^{3+} であることがわかった。

ESR測定では77K測定において $g \approx 2.0$ に大きなピークが観測された(図2)。低温測定により強度が増大する温度依存性が確認されたことから、当該ピークはFeクラスターではなく、高対称な孤立 Fe^{3+} によるものと推定した。

Fe配位状態解析のためXAFS測定を行った。Feが4面体構造であるリン酸鉄及び8面体構造であるヘマタイトを基準として、FeのK吸収端プリエッジピークを比較し

た。合成されたFe-BEAはほぼ全ての鉄が4配位であり、ゼオライト骨格中に存在すると結論した。またFe-BEAの鉄の一部は構造指向剤の焼成除去後も骨格中に残存していると推定した。

Fe-BEAは NH_3 -SCRにおいて、一般的なイオン交換法で調製されたFe/ZSM-5及びFe/ β を大きく上回る優れた低温活性を示した。 $700^\circ\text{C} \times 20$ 時間の水熱耐久処理後も高い活性を維持した。

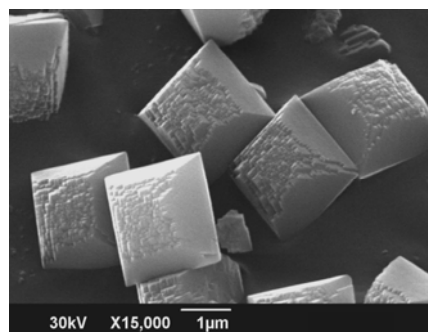


図1 Fe-BEAのSEM像

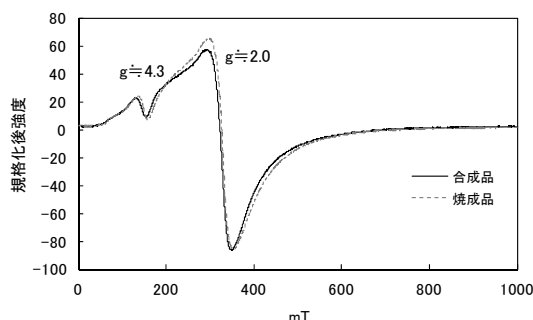
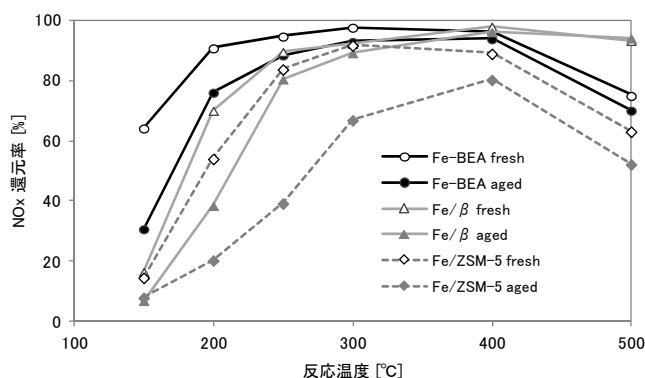


図2 Fe-BEAのESR測定結果(液体窒素温度77K)

図3 Fe-BEAの NH_3 -SCR評価結果

*檜木祐介, yuusuke-naraki-pu@tosoh.co.jp
ならきゆうすけ・ありがとう・おがわひろし

1. 緒言

SSZ-39 ゼオライトは AEI 骨格構造をもつアルミノシリケートである。細孔径は $3.8 \text{ \AA} \times 3.8 \text{ \AA}$ であり、Fig. 1 のようなケージをもつ。SSZ-39 は FAU 型ゼオライトを前駆体としてさまざまな 4 級アンモニウムカチオンを用いて合成されているが^{1,2)}、生成物の Si/Al は 10 以下である¹⁻³⁾。Si/Al = 14.9 である AEI 型ゼオライトは tetraethylphosphonium hydroxide を用いて FAU のみを Si・Al 源として用いて直接合成されたが⁴⁾、細孔内からリン原子を取り除くことは容易ではない。近年、Cu-SSZ-39 が高活性・高寿命の選択的 NO_x 還元触媒として報告されたが³⁾、SSZ-39 を固体酸触媒として利用するならば、より高シリカな組成が求められる。

今回我々は、Si/Al = 16.4 である高シリカ SSZ-39 ゼオライトの直接合成に成功したので報告する。

2. 実験

本研究では既報¹⁾に従い 1,1,3,5-tetramethylpiperidinium hydroxide (TMPOH, Fig. 2) を有機構造規定剤 (OSDA) として用いた。まずコロイダルシリカ、TMPOH、NaOH、H₂O を混合し、攪拌しながら加熱することで所定の量の H₂O を蒸発させた。つぎに FAU (Si/Al = 10.3) を加え、よく混合した。調製したゲルの組成は $1.0 \text{ SiO}_2 - 0.017 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.17 \text{ TMPOH} - 0.18 \text{ NaOH} - 3.3 \text{ H}_2\text{O}$ となった。水熱処理はオートクレーブを用いて 160 °C、92 h、静置条件で行った。生成物は遠心分離により回収し、100 °C で一晩乾燥させた。その後、OSDA を除去するために 600 °C、10 h の焼成を行った。キャラクタリゼーションは XRD、ICP-AES、FE-SEM、N₂ 吸脱着などにより行った。

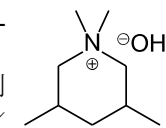


Fig. 2: TMPOH

3. 結果と考察

SSZ-39 の合成条件の検討結果を Table 1 に示す。まず、Si/Al = 3.6 の FAU を用いて、NaOH/SiO₂ = 0.45 かつ H₂O/SiO₂ = 20 の条件で Si/Al = 7.8 の SSZ-39 を得た (Entry 1)。つぎにゲルの NaOH/SiO₂ を 0.40 にまで下げて、溶解するシリケートを減らすことで固体生成物の高シリカ化を試みたところ、原料の FAU が残り、SSZ-39 の結晶化が遅くなった (Entry 2)。そこで H₂O/SiO₂ を 12 にまで下げたところ、Si/Al = 9.3 の SSZ-39 が単相で結晶化した (Entry 3)。これは H₂O を減らしたことで OSDA とシリケートが相互作用しやすくなったためと推測している。

Entry 3 の条件に対して NaOH/SiO₂ を 0.30 にまで下げたところ、SSZ-39 は結晶化しなかった (Entry 4)。次に H₂O/SiO₂ を 8 に下げたところ、SSZ-39 が MTW との混合物として得られた (Entry 5)。そこで前駆体の FAU として高シリカな Si/Al = 5.3 のものを用いたところ、SSZ-39 が単相で結晶化した (Entry 6)。Si/Al は 12.7 であった。

MTW はペンタシル型ゼオライトであり、SSZ-39 と比較

して FAU 構造とは異なっている。仕込みが Si/Al = 30 であるとき、Si/Al = 3.6 の FAU 由来の Si の割合は 12% である。一方、Si/Al = 5.3 の FAU を用いるとその割合は 18% となり、ゲル中での FAU 由来の Si 原子の比率が増加したことで MTW の結晶化を抑制できたと推測している。

Si/Al = 5.3 の FAU を用い、Entry 6 の条件に対して NaOH/SiO₂ を 0.24 にまで下げても SSZ-39 は結晶化し、その Si/Al は 14.7 であった (Entry 7)。さらに NaOH/SiO₂ を 0.18 に下げ、H₂O/SiO₂ を 4 に下げたところ SSZ-39 は結晶化せず、代わりに SSZ-36 (ITE/RTH)²⁾ がわずかに結晶化した (Entry 8)。これも MTW と同じくペンタシル型ゼオライトであるので、前駆体の FAU としてさらに高シリカな Si/Al = 10.3 のものを用い、さらに H₂O/SiO₂ を 3.3 にまで下げたところ、単相で SSZ-39 が結晶化した (Entry 9)。Si/Al は 16.4、収率は 69% であった。

FE-SEM 像を Fig. 3 に示す。Si/Al = 7.8 の SSZ-39 の粒径はおよそ 4 μm であり、角ばった形態であった。一方、Si/Al = 16.4 の SSZ-39 の粒径はおよそ 300 nm であり、直方体状の形態であった。

Table 1: Synthesis of SSZ-39

Entry	Synthetic conditions ^{a)}					Product	
	Si/Al ^{b)} of FAU	NaOH /SiO ₂	H ₂ O /SiO ₂	Time (h)	Phases	Yield ^{c)} (%)	Si/Al ^{b)}
1	3.6	0.45	20.0	68	SSZ-39	39	7.8
2	3.6	0.40	20.0	72	SSZ-39 + FAU	42	n.d.
3	3.6	0.40	12.0	68	SSZ-39	43	9.3
4	3.6	0.30	12.0	67	FAU	23	n.d.
5	3.6	0.30	8.0	66	MTW + SSZ-39	58	n.d.
6	5.3	0.30	8.0	66	SSZ-39	56	12.7
7	5.3	0.24	5.0	66	SSZ-39	56	14.7
8	5.3	0.18	4.0	66	FAU + SSZ-36	31	n.d.
9	10.3	0.18	3.3	92	SSZ-39	69	16.4

a) All hydrothermal treatments were carried out at 160 °C.

Other fixed composition : Si/Al = 30, TMPOH/SiO₂ = 0.17

b) The Si/Al ratio was determined by ICP-AES.

c) The mass of the as-made product over that of SiO₂ in the hydrothermal gel.

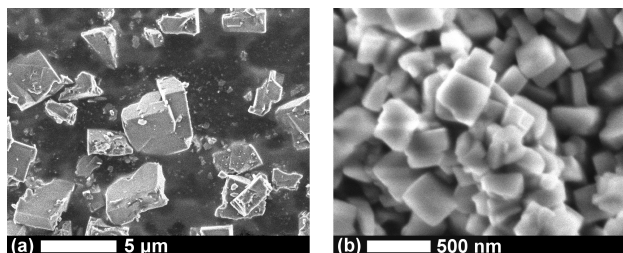


Fig. 3: FE-SEM images of SSZ-39 with (a) Si/Al = 7.8 and (b) Si/Al = 16.4.

- 1) S.I. Zones *et al.*, US Pat., 5 958 370 (1999)
- 2) P. Wagner *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 263 (2000)
- 3) M. Moliner *et al.*, *Chem. Commun.*, **48**, 8264 (2012)
- 4) T. Maruo *et al.*, *Chem. Lett.*, **43**(3), 302 (2014)

*窪田好浩 e-mail : kubota@ynu.ac.jp
なかざわ なおと・いながき さとし・くぼた よしひろ

ベンゼン環をコアとするアニオン性構造規定剤を用いた ミクロ多孔性シリカの合成

(東大院工)○村岡恒輝・Watcharop Chaikittisilp・大久保達也*

1. 緒言

ゼオライトやメソポーラスシリカを始めとする、 SiO_2 を基本構成要素とする多孔質材料は、工業的に広く用いられる重要な材料である。特定の有機分子(有機構造規定剤)を使用することで予め有機無機複合体を調製し、焼成などで有機物を除去し、多孔質材料を得るという手法は、ゼオライトやメソポーラスシリカの合成のために幅広く用いられてきた。

構造規定剤として使用可能な有機分子の種類の拡張は、得られる多孔質材料の構造や形態の制御に結びつくと考えられている^[1]。古典的な有機構造規定剤は有機カチオンに限定されていたが、近年の研究により、非イオン性のブロックコポリマー^[2]やアニオン性両親媒性分子^[3,4]を用いたメソポーラスシリカの合成が報告された。しかしながら、新規の有機構造規定剤を用いた多孔質シリカ材料の自在な合成には、未だ課題が多いと言える。

そこで本研究では、アニオン性官能基を有する芳香族化合物 (**1**) を新規の有機構造規定剤として用いて、ミクロ多孔性シリカの合成を行うことを試みた。アニオン性官能基とシリケートとの間の相互作用を生むため、水中でカチオン性となると考えられる **3** を使用した。

2. 実験

1 の合成は、標準シュレンク法による窒素雰囲気下での、フロログルシノールと 4-ブロモ酪酸エチルとの間の塩基性条件下の反応と、それに続く加水分解反応により行った。得られた化合物は、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、ESI-MS、UV-Vis により分析した。

2 種類の Si 源 (**2**, **3**) を、**1** の水溶液と混合し、所定の温度で加熱攪拌した。生成物をろ過し、洗浄後乾燥させて白色固体を得た。550°C で 6 時間焼成することで、有機物の除去された白色粉末を得た。生成物は XRD、窒素吸脱着測定、UV-Vis、TG-DTA により分析した。

3. 結果と考察

分析結果より、目的の分子 **1** を合成できたと判断した。有機構造規定剤として **1** を用いて得られた白色粉末に対する TG-DTA により、有機物がシリカ中に取り込まれていることがわかった。Figure 1a に、合成された有機 / シリカと、焼成後のサンプルの XRD パターンを示す。焼成前に見られたブラッグ回折 ($d \sim 3$ nm, Figure 1b) は、焼成後も維持され、周期構造が保たれたことがわかる。窒素吸脱着測定により得られた等温線から、焼成後のサンプルは 780

m^2/g と高い BET 比表面積を持つ、ミクロ多孔性材料であることがわかった (Figure 1c)。ミクロ孔容積は 0.23 mL/g であった。等温線から算出した NL-DFT 法によるミクロ孔の直径 (およそ 1.5 nm) は密度汎関数法を用いて求めた **1** の大きさとよく一致している。UV-Vis スペクトルから、**1** 同士の $\pi-\pi$ 相互作用にアサインされるピークが有機無機複合体の生成に伴い変化しており、シリカ内でベンゼン環同士が向かい合うように相互作用しながら、細孔を形成していることが示唆される。

以上の結果から推察される反応機構は以下のようになる。**1**、**2**、**3** の混合により、**1** のアニオン性官能基と **3** のカチオン性官能基が相互作用する。これと共に、**1** の芳香環同士の相互作用も働く。更に、**2** と **3** のアルコキシ基が反応する結果、有機分子の周囲にシリカの壁が形成されると考えられる。

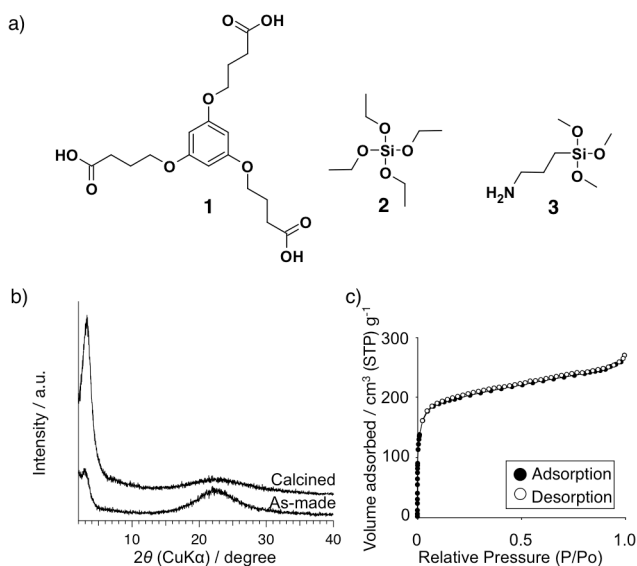


Figure 1 a) Molecules used in this work. b) XRD patterns and c) N_2 adsorption–desorption isotherms of the obtained silica.

引用文献

- [1] Moliner, M. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13880.
- [2] Bagshaw, S. A. *et al. Science* **1995**, 269, 1242.
- [3] Che, S. *et al. Nat. Mater.* **2003**, 2, 801.
- [4] Yokoi, T. *et al. Chem. Mater.* **2003**, 15, 4536.

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp
むらおかこうき、わっちやろっぷちやいきっていすい
ん、おおくぼたつや

FAU ゼオライト転換による CHA ゼオライトナノ結晶の合成

(広大工^A, 広大院工^B) 高田知佳^A・山中直樹^B・園田拓志^B・津野地直^B・
定金正洋^B・佐野庸治^{B*}

1. 緒言

8員環細孔($3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$)を有する高シリカ CHA 型ゼオライトは、低級オレフィン合成触媒、NO_x 除去触媒、ゼオライト脱水膜などへの応用が期待されており、合成法に関する研究に加え、結晶サイズや形態制御に関する研究も盛んに行われている。ところで、我々は既存の容易に入手できるゼオライトを出発原料に用いることで、通常のゼオライト合成に用いられるアモルファス原料よりも速く高純度で目的のゼオライトが得られるゼオライト転換法を開発した¹⁾。これまでに FAU 型ゼオライトと共通の構造ユニット D6R を有する CHA、LEV および AEI 型の 8 員環ゼオライトの合成に成功した^{2, 3)}。そこで本研究では、出発原料である FAU 型ゼオライトの分解・溶解性に着目し、Si/Al 比を変化させ、CHA 型ゼオライトナノ結晶の合成を検討したので報告する。

2. 実験

シリカおよびアルミナ源に種々の Si/Al 比の FAU 型ゼオライト、SDA に N,N,N'-トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物(TMAdaOH)を用い、所定のモル組成(seed (Si/Al 比 16) = 2 wt%, NaOH/SiO₂ = 0.1, TMAdaOH/SiO₂ = 0.2, H₂O/SiO₂ = 5)を有する出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルを内容量 30 ml のテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブに仕込み、静置条件下、125 °C で 2 日間水熱処理を行った。得られた生成物は蒸留水で中性になるまで十分洗浄し、70 °C で一晩乾燥することで CHA 型ゼオライトを得た。生成物のキャラクタリゼーションは XRD、ICP、SEM、固体高分解 NMR(¹³C、²⁹Si、²⁷Al)、FT-IR および N₂ 吸着により行った。

3. 結果と考察

Si/Al 比が 15 から 114 の FAU 型ゼオライトから得られた CHA 型ゼオライトの収率および物性値を Table 1 に示す。いずれのサンプルの XRD パターンにも CHA 相以外の回折ピークは観察されず、結晶性の高い CHA 型ゼオライトが生成した。その粒子径は出発 FAU 型ゼオライトの Si/Al 比に大きく依存し、出発 FAU 型ゼオライトの Si/Al 比が増大すると共に減少し、Si/Al = 40 から 60 の範囲で 100 nm 以下と最も小さくなった。それ以上の Si/Al 比では粒子径は再び増大した。Fig. 1 に得られた CHA 型ゼオライトの SEM 像を示す。Si/Al 比 13 の CHA 型ゼオライト結晶は、表面が滑らかなキュービック状の形態であった。Si/Al 比 29 および 47 の CHA 型ゼオライト結晶は球状に近い形態をしていた。CHA 型ゼオライトの形態および粒子径に及ぼす出発 FAU 型ゼオライトの Si/Al 比の影響については明らかではないが、ゼオライト結晶の分解・溶解性の違いに起因し

ていると現在推論している。

Fig. 2 にはゼオライト転換法で合成した Si/Al 比が 12~13 の各種 8 員環ゼオライトの耐熱安定性を比較した結果を示す。なお、相対結晶化度は各温度で 1 時間焼成後の XRD のピーク強度から算出した。LEV 型ゼオライトは焼成温度の増大と共に相対結晶化度は直線的に減少し、800 °C 焼成後には結晶構造は完全に崩壊した。AEI 型ゼオライトは 900 °C 焼成まで結晶構造を保っており、耐熱性が高いことがわかる。一方、CHA 型ゼオライトは焼成温度が 800 °C までは相対結晶化度はほぼ一定であったが、その後減少し、1000 °C で結晶構造は崩壊した。ゼオライトの耐熱性は骨格構造および Si/Al 比に依存するが、Si/Al 比が 12~13 では CHA 型ゼオライトの耐熱性は、AEI 型ゼオライトよりも低い LEV 型ゼオライトよりも高いことが明らかとなった。

Table 1 Synthesis of CHA type zeolites by interzeolite conversion of FAU type zeolites with various Si/Al ratios^a

No.	Si/Al of starting FAU ^b	Yield / %	Average crystal size ^c / nm	Product(CHA)		
				Si/Al ^b	Micropore volume ^d / cm ³ g ⁻¹	BET surface area ^e / m ² g ⁻¹
1	15	96	134	13	0.33	895
2	23	95	123	19	0.32	856
3	35	82	107	29	0.32	902
4	39	92	98	31	0.31	854
5	48	88	95	35	0.32	887
6	60	84	93	47	0.33	799
7	114	70	366	67	0.37	818

^a Synthesis conditions : Temp: 125 °C, Time: 2 day, Seed: 2 wt%, TMAdaOH/SiO₂ = 0.2, H₂O/SiO₂ = 5, NaOH/SiO₂ = 0.1, ^b Measured by ICP, ^c Calculated using SEM images, ^d Determined by the t-plot, ^e Determined by the BET method

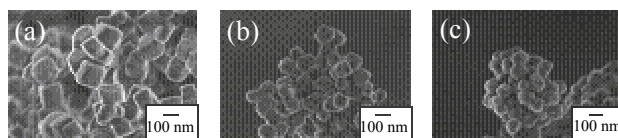


Fig. 1 SEM images of CHA type zeolites with Si/Al ratios of (a) 13, (b) 29 and (c) 47.

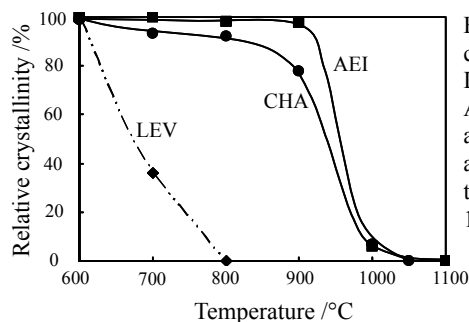


Fig. 2 Relative crystallinities of LEV, CHA and AEI type zeolites after calcination at various temperatures for 1 h.

- 1) T. Sano et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, 18 (2003).
- 2) N. Yamanaka et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **158**, 141 (2012).
- 3) T. Maruo et al., *Chem. Lett.*, **179**, 224 (2013).

*佐野庸治 Fax: 082-424-7606,

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

たかたともか・やまかなおき・そのだたくし・つ
のじなお・さだかねまさひろ・さのつねじ

Ultrafast Continuous Flow Synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$

(東大院工 A・三菱化学科学技術研究センターB) ○劉 振東 A・脇原 徹 A・
武脇 隆彦 B・大島 一典 B・西岡 大輔・大久保 達也 A*

Introduction

Zeolite and its aluminophosphate counterparts have been typically synthesized by long-time hydrothermal treatment in a batch reactor, which suffers from drawbacks like frequent start-and-stop operations and low energy efficiency. The development of a continuous process is therefore highly demanded for the efficient production of this kind of materials. However, the slow crystallization of the microporous materials as well as the harsh operation conditions required for the hydrothermal synthesis makes the continuous synthesis extremely challenging.

Recently we developed a one-minute synthesis route for the preparation of $\text{AlPO}_4\text{-5}$, a material commercialized as vapor-adsorbent material used in adsorption chillers, by combining fast heating with a seed-assisted method.¹ Herein we present an ultrafast route to continuously synthesize $\text{AlPO}_4\text{-5}$.²

Experiments

A schematic layout of the continuous synthesis process is shown in Fig 1. A stainless steel tube with an outer diameter of 1/8 inch was used as the continuous flow reactor. A high pressure syringe pump (Micro Feeder JP-H, Furue Science, Japan) was used to feed the synthesis gel, which was prepared according to ref. 1. To increase the heating rate, a silicon oil bath was chosen as the heating medium. The length of the flow reactor immersed within the silicon oil bath was adjusted according to the required residence time.

Results and Discussions

The $\text{AlPO}_4\text{-5}$ seed (Fig 2-a) was synthesized using a conventional autoclave for 24 h. When 10 wt% of the seed was added in the synthesis gel, single phase $\text{AlPO}_4\text{-5}$ was obtained after one-minute synthesis in the continuous flow reactor (Fig 2-b). The SEM micrographs show that the morphology of the product was different from that of the seed. The smaller particle size of the $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystals was beneficial for the stability of the continuous synthesis process as any hydrodynamic failure from the precipitation of the solid product could be minimized. In

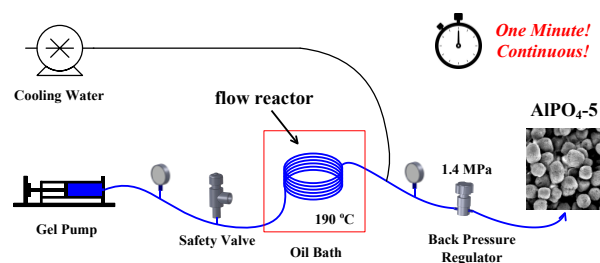


Fig 1. Schematic diagram of the continuous flow synthesis.

addition, recycling the product from the continuous synthesis as a seed is also demonstrated. When the product in the continuous flow reactor (Fig 2-b) was used as a seed, the $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystals with the same morphology (Fig 2-c) were obtained, indicating a good recyclability. This recyclability of the product in the continuous flow reactor can avoid the long-time reaction required for the preparation of seed using a conventional autoclave.

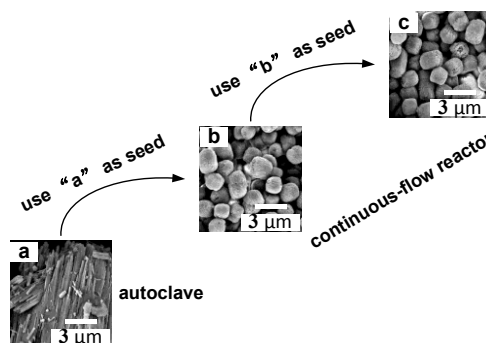


Fig 2. Recycle the product as seed. a, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ seed synthesized in autoclave; b, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ synthesized in the flow reactor using “a” as seed; c, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ synthesized in the flow reactor using “b” as seed.

Conclusions

We demonstrated a method to continuously synthesize $\text{AlPO}_4\text{-5}$ using a flow reactor, which enables the synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ in one minute. This route has huge potential for the industrial-level production of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystals in the future.

References

- 1, Z. Liu, *et al.*, *Chem. Comm.*, 2014, **50**, 2526-2528
- 2, Z. Liu, *et al.*, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 2327-2331.

*大久保達也 FAX: +81-3-5800-3806

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

りゅう しんとう、わきはら とおる、たけわき たかひこ、おしま かずのり、にしおか だいすけ、おおくぼ たつや

*BEA 型ジンコシリケートゼオライトの高収率合成

(東大院工) 伊與木健太・○Watcharop Chaikittisilp・板橋慶治・脇原徹・大久保達也*

1. 緒言

ジンコシリケートゼオライトは、アルミノシリケートゼオライトにはない骨格構造の合成が可能であるだけでなく、骨格内の Zn (II) あたり 2 価の負電荷を有することから、Cu (II) イオンを始めとする多価金属イオンの安定化とその応用などが期待されている^[1]。Davisらは*BEA型ジンコシリケートゼオライト (Zn-*BEA) の酸処理により、容易に疎水的な*BEA型純シリカゼオライトが得られること^[2]、及びその触媒応用^[3]について報告している。

しかしながら、これまでに報告されている Zn-*BEA の固体収率は最大で 55%程度であり、他のゼオライト合成例と比較すると低い^[4]。また、希薄溶液を用いて合成されており^[5]、バッチあたりの収量が少ないという問題もある。これらは Zn-*BEA の核生成が極めて狭い反応混合物の組成領域においてのみ確認されていることに起因する。本研究では、あらかじめ合成した*BEA型アルミノシリケートゼオライトを種結晶として用いることにより、その合成可能な組成領域を拡大し、Zn-*BEA が高収率で得られる反応条件の検討を行った。種結晶はこれまで我々が検討してきた有機構造規定剤フリー合成^[6]と同様に、結晶成長の場となる結晶表面を提供し、自発核生成が起こらない反応条件においてもゼオライトの結晶成長を可能にすると考えられる。また、均一な原料を得るためにメカノケミカル法による前処理についても検討を行った。

2. 実験

酸化亜鉛とフェウムドシリカを遊星型ボールミルにより処理し、白色粉末を得た。純水に水酸化リチウム、水酸化テトラエチルアンモニウムを加え、さらに遊星型ボールミル処理粉末とあらかじめ合成した*BEA型アルミノシリケートゼオライト種結晶^[7] (Si/Al = 12、焼成品) を混合したものを添加して反応混合物を調製した。反応混合物をオートクレーブ内で 150 °C、静置法により水熱合成を行った。生成物の評価は XRD、FE-SEM、ICP-AES、窒素吸脱着測定を用い、固体収率は(焼成物収量) / (反応物中の固体重量) × 100%として算出した。

3. 結果と考察

遊星型ボールミル処理後の試料は、XRD パターンにおいて酸化亜鉛由来のブラッグピークが消失することが確認された。また、その UV-Vis スペクトルからは、酸化亜鉛の $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$ 電荷移動遷移に由来する吸収が見られなくなり、ジンコシリケートに特徴的な吸収が見られた。遊星型ボールミル処理により、メカノケミカル反応が進行し、Si-O-Zn 結合が形成していると推定される。

水熱合成による生成物の XRD パターン (図 1(a)) より、*BEA 型ゼオライトの結晶成長を確認した。焼成後の固体収率は 60-80%であり、既報^[4]の 55%と比較し、高収率であることが分かった。なお、本研究で検討した反応混合物 (Si/Zn = 5-25, OH/Si = 0.4-0.5) は既報 (Si/Zn = 33, OH/Si = 0.55-0.65) と比較して、高亜鉛、低アルカリ組成になっている。また、 H_2O/Si 比は既報の 30 に対して本研究では最も低いもので 5 であり、既報よりも大幅に濃厚な (バッチあたりの収量が高い) 条件での合成が可能であることを確認した。FE-SEM 像 (図 1(b)) から、本研究で得られた生成物の粒子径は 50-100 nm 程度と既報 (1 μm 程度) と比較して小さいことが分かった。これは、既報の合成条件においては Zn-*BEA の核生成が起こりにくく、大きな結晶が得られるのに対して、本合成法においては種結晶添加により、十分に結晶成長の場となる結晶表面が供給されたためと考えられる。

一方、種結晶無添加時には結晶性の生成物は得られなかった。すなわち、本合成条件は、Zn-*BEA の自発核生成が起こらない組成領域であると考えられる。また、メカノケミカル処理を行わずに反応混合物を調製した際にも Zn-*BEA は得られたが、不純物 (XRD より判断、未同定) が副生した。メカノケミカル処理により、均一な Si/Zn/O 非晶質複合体をあらかじめ得ることが不純物のない Zn-*BEA を得る上で肝要であると考えられる。

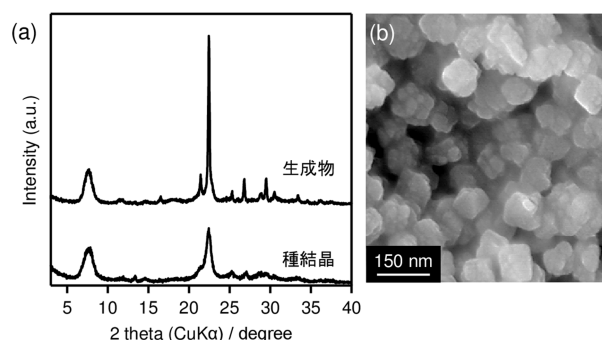


図 1. 生成物の (a) XRD パターンと (b) SEM 像

引用文献

- [1] K. Iyoki, et al.; *Chem. Mater.*, **26**, 1957–1966 (2014). [2] T. Takewaki, et al.; *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2674–2679 (1999). [3] P. Andy and M. E. Davis; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2922–2928 (2004). [4] D. P. Serrano, et al.; *Chem. Eur. J.*, **8**, 5153–5160 (2002). [5] T. Takewaki, et al.; *Top. Catal.*, **9**, 35–42, (1999). [6] K. Iyoki, et al.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **189**, 22–30 (2014). [7] Y. Kamimura, et al.; *Chem. Asian J.*, **5**, 2182–2191 (2010).

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

いよきけんた・わつちやろつぷちやいきつていすいん・いたばしけいじ・わきはらとおる・おおくぼたつや

(広大工^A, 広大院工^B) 國武祐輔^A・園田拓志^B・山中直樹^B・津野地直^B・
定金正洋^B・佐野庸治^{B*}

1. 緒言

チタノシリケートは、酸化反応に対して優れた触媒能を有している。10員環細孔構造を有する TS-1 はアルケンの酸化、低級オレフィンのエポキシ化、ケトンのアンモキシメーションなどに高活性を示す¹⁻³⁾。そのためチタノシリケートの合成法に関する研究は現在も活発に行われている。我々もポスト処理法で FAU 型ゼオライト骨格構造への Ti 導入に成功するとともに、得られた Ti-FAU がシクロアルケンのエポキシ化に優れた活性を示すことを明らかにした⁴⁾。

ところで、我々はゼオライトを出発原料に用いたゼオライト転換法に注目して研究を進めており、N,N,N-トリメチルアダマンタアンモニウムカチオン (TMAda⁺) やベンジルトリメチルアンモニウムカチオン (BTMA⁺) 存在下で FAU 型ゼオライトから結晶性の高い CHA 型ゼオライトが容易に得られることを見出した⁵⁾。そこで本研究では、Ti-FAU ゼオライト転換による Ti-CHA 合成の可能性について検討したので報告する。

2. 実験

Ti-FAU は、pH = 1 に調整した硫酸水溶液中にアンモニウムヘキサフルオロチタネート (NH₄)₂TiF₆ および FAU 型ゼオライト (Si/Al = 30) を加え、室温で 1 日攪拌した後、水洗乾燥 (125 °C) / 焼成 (500 °C, 10 h) を行うことで得た (ポスト処理)。Ti-CHA は、構造規定剤 (SDA) として N,N,N-トリメチル-1-アダマンタアンモニウム水酸化物 (TMAdaOH) を用いた Ti-FAU ゼオライト転換により合成した。すなわち、TMAdaOH、NaOH および Ti-FAU より調製した出発水性ゲルをステンレス製オートクレーブに仕込み、静置条件下、125 °C・2 日間で水熱処理した。生成物のキャラクター化は XRD、UV-vis、SEM、ICP、²⁷Al MAS NMR、²⁹Si CP/MAS NMR、¹³C CP/MAS NMR、窒素吸着および耐熱性評価により行った。

3. 結果と考察

Fig. 1(a) および (b) の XRD パターンから明らかに、FAU と Ti-FAU のピーク強度に違いはなく、ポスト処理後も FAU 構造は保持されていることがわかる。Ti-FAU の SEM 像を Fig. 2(a) に示す。ゼオライト中の Ti の存在状態を調べるための UV-vis 測定を行った。Fig. 3(b) の UV-vis スペクトルには、220 nm 付近に 4 配位 Ti 種に基づくピークのみが観察され、ポスト処理により FAU 骨格構造への Ti 導入が進行したことがわかる。

次に、この Ti-FAU (Si/Al = 146, Si/Ti = 63) を用いてゼオライト転換により Ti-CHA 合成を行った。Fig.

1(c) および Fig. 2(b) には、得られた Ti-CHA の XRD および SEM 像をそれぞれ示す。XRD パターンには CHA 構造に基づくピークのみが観察された。Ti-CHA の結晶形態はキューブ状であった。また Fig. 3(c) の UV-vis スペクトルには 4 配位 Ti 種に起因するピークが確認された。以上の結果より、Ti-FAU のゼオライト転換により容易に Ti-CHA (Si/Al = 89, Si/Ti = 64) が合成できることが明らかとなった。

次に合成した Ti-CHA を 600~1200 °C の範囲で 1 時間焼成することにより耐熱性評価を行った。Fig. 4 から明らかなように Ti-CHA は CHA (Si/Al = 29) に比べ高い耐熱性を示した。

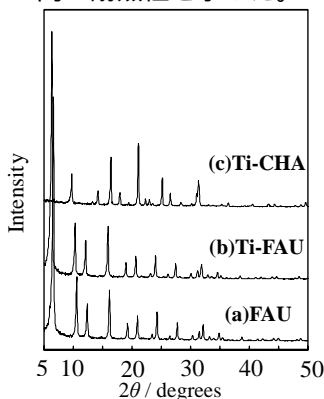


Fig. 1 XRD patterns of (a) FAU, (b) Ti-FAU and (c) Ti-CHA.

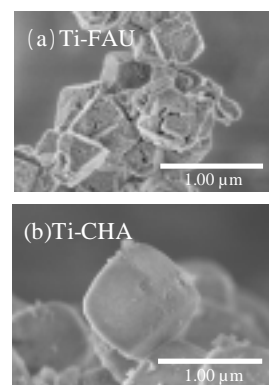


Fig. 2 SEM images of (a) Ti-FAU and (b) Ti-CHA.

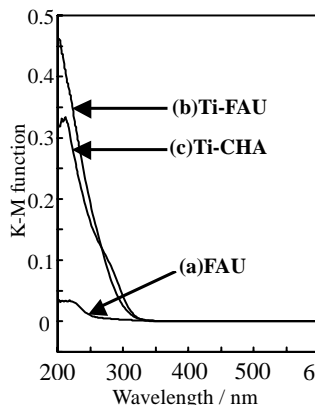


Fig. 3 UV-vis spectra of (a) FAU, (b) Ti-FAU and (c) Ti-CHA.

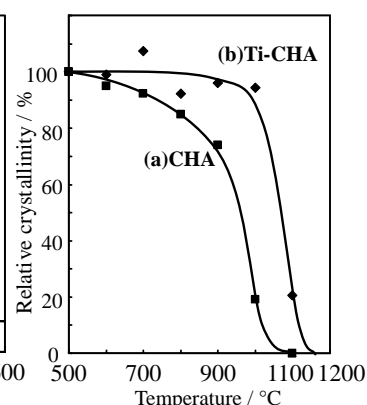


Fig. 4 Thermal stability of (a) CHA and (b) Ti-CHA.

- [1] T. Tatsumi et al., *Chem. Commun.*, 476 (1990).
- [2] M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.*, **140** (1993) 71.
- [3] A. Bhaumik et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68** (2004) 29.
- [4] Y. Oumi et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **388** (2010) 256.
- [5] T. Sano et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56** (2013) 18.

*佐野庸治 Fax: 082-424-7606,

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

くにたけゆうすけ・そのだたくし・やまなかなおき・つのじなほ・さだかねまさひろ・さのつねじ

種々のホスホニウムカチオン存在下でのFAUゼオライト転換

(広大工^A・広大院工^B) 山崎義貴^A・圓尾俊博^A・園田拓志^B・津野地直^B・
 定金正洋^B・佐野庸治^{B*}

1. 緒言

当研究室では、既存のゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成、ゼオライト転換により FAU、*BEA および LEV ゼオライトから *BEA、CHA、LEV、RUT および MFI 等の様々なゼオライトの合成に成功している¹⁾。本手法では、アモルファス原料を用いる通常のゼオライト合成に比べ、結晶化速度が速い。

ところで、ゼオライトの水熱合成には無機および有機カチオンが構造規定剤として用いられている。有機カチオンではアンモニウムカチオンが一般的であるが、近年ホスホニウムカチオンを用いたゼオライト合成も報告されてきている²⁾。当研究室では、テトラエチルホスホニウムを用いた FAU ゼオライト転換により、結晶性の高い AEI ゼオライトが得られることを見出した³⁾。このことは、ホスホニウムカチオンを用いた初めてのゼオライト転換例であると共に、ゼオライト転換法におけるホスホニウムカチオンの有用性を示唆している。そこで本研究では、種々の分子構造を有するホスホニウムカチオンを有機構造規定剤(OSDA)に用いて FAU ゼオライト転換を検討したところ、様々なゼオライトが得られたので報告する。

2. 実験

ホスホニウムカチオンには以下の 3 つのテトラアルキルホスホニウム水酸化物を用いた。テトラメチルホスホニウム水酸化物(TMPOH)、テトラエチルホスホニウム水酸化物(TEPOH)およびテトラブチルホスホニウム水酸化物(TBPOH)。脱アルミニウム処理により調製した FAU ゼオライト、ホスホニウム水酸化物、水酸化ナトリウムおよび蒸留水より、所定モル組成(OSDA/SiO₂ = 0.2-0.6, NaOH/SiO₂ = 0.05-0.4, H₂O/SiO₂ = 5)の出発水性ゲルを、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、静置条件下で所定の温度、時間で水熱処理した。得られた生成物は蒸留水で中性になるまで洗浄し 70 °C で乾燥した後、XRD、SEM/EDX、ICP、TG-DTA および ²⁷Al、²⁹Si、¹³C、³¹P 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

Table 1 に様々な水熱合成条件で行った FAU ゼオライト転換の結果を示す。得られたゼオライトの XRD パターンおよび SEM 像を Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ示す。TMPOH を用いた場合、TMPOH/SiO₂ 比および NaOH/SiO₂ 比を変化させることで LEV、GIS および MEI ゼオライトが生成した。LEV 結晶の大きさは約 0.2 μm で円盤状の形態であり、GIS 結晶は 5 μm 程度の特徴的な形態、また MEI 結晶は長さが約 2 μm の六角柱状であった。なお、MEI ゼオライトはこれまで OSDA に複雑な構造のアンモニウムカチオンを用いた場合にのみ合成されており⁴⁾、TMPOH を用い

Table 1 Typical results of FAU interzeolite conversion in the presence of various phosphonium cations.

Sample	Synthesis conditions ^{a)}					Product	
	Si/Al of FAU ^{b)}	OSDA/SiO ₂	NaOH/SiO ₂	Temp. / °C	Time / day	Phase	Si/Al ^{c)}
S-LEV	16	0.4(TMPOH)	0.1	125	14	LEV	10.4
S-GIS	16	0.4(TMPOH)	0.3	125	7	GIS	6.8
S-MEI	8	0.6(TMPOH)	0.05	125	21	MEI	6.3
S-AEI	16	0.2(TEPOH)	0.05	150	7	AEI	13.2 ^{b)}
S-CHA	16	0.2(TEPOH)	0.4	150	7	CHA	7.8
S-MFI	21	0.2(TBPOH)	0.1	170	7	MFI	11.1

^{a)}H₂O/SiO₂ = 5.0, ^{b)}determined by ICP, ^{c)}determined by EDX

る本合成法は簡便な手法と言える。

一方、TEPOH を用いた場合には、既に報告しているように 0.5 μm 程度の AEI 結晶が生成した³⁾。AEI 結晶が得られた条件から NaOH/SiO₂ 比を増大させると AEI と類似した構造を有する、不定形の約 5 μm の CHA 結晶が得られた。また、TBPOH を用いて得られた MFI 結晶は約 5 μm の直方体状の形態であった。¹³C CP/MAS NMR および ³¹P MAS NMR 測定より、合成に用いたいずれの OSDA も分解せずにゼオライト結晶中に存在していることを確認している。

以上の結果から、ホスホニウムカチオンを OSDA に用いたゼオライト転換は有効なゼオライト合成法であることが明らかとなった。

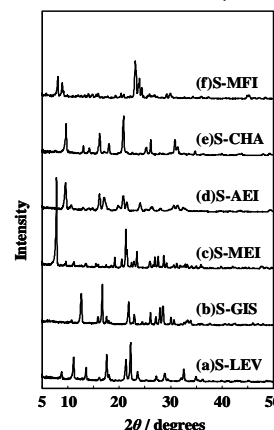


Fig. 1 XRD patterns of (a) S-LEV, (b) S-GIS, (c) S-MEI, (d) S-AEI, (e) S-CHA and (f) S-MFI.

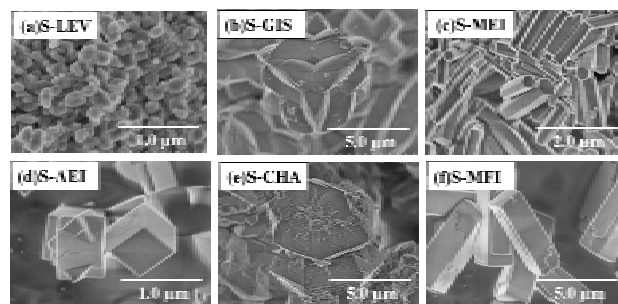


Fig. 2 SEM images of (a) S-LEV, (b) S-GIS, (c) S-MEI, (d) S-AEI, (e) S-CHA and (f) S-MFI.

- 1) T. Sano et al., J. Jpn Petrol. Inst., **56** (2013) 183.
- 2) D. L. Dorest et al., J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 8862.
- 3) T. Maruo et al., Chem. Lett., **43** (2014) 302.
- 4) G. Wang et al., Micropor. Mesopor. Mater., **132** (2010) 43.

*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

やまさきよし・まるおとしひろ・そのだたくし・
 つのじなお・さだかねまさひろ・そのつねじ

テトラエチルホスホニウムカチオンを用いたゼオライト転換による高シリカAEI型ゼオライトの合成とその耐熱性

(広大院工^A・広大工^B・東ソー^C) ○園田拓志^A・津野地直^A・
 圓尾俊博^B・高光泰之^C・定金正洋^A・佐野庸治^{A,*}

1. 緒言

CHA ゼオライトと類似の結晶構造を有する 8 員環ゼオライト AEI(3.8 x 3.8 Å)は、NH₃による NO_x 選択還元用触媒(NH₃-SCR)への応用が期待されている¹⁾。しかし、高シリカ AEI ゼオライトの合成には構造規定剤(SDA)として高価なアンモニウムカチオンが用いられている²⁾。

最近、我々は安価なテトラエチルホスホニウムヒドロキシド(TEPOH)を用いた FAU ゼオライト転換により、結晶性の高い AEI ゼオライトが得られることを見出した³⁾。しかし、得られた AEI ゼオライトの Si/Al 比の範囲は狭く (Si/Al=13-14)、また通常の焼成では TEP カチオンの分解/酸化により生成した種々のリン酸化物による細孔の一部閉塞が観察された。

そこで本研究では、FAU ゼオライト転換による高シリカ AEI ゼオライトの合成条件を詳細に検討した。また、真空および窒素雰囲気下での熱処理によるリン除去について検討するとともに触媒の耐熱性に及ぼすリン量の影響についても調査した。さらに、Cu 担持触媒を調製し、NH₃-SCR 活性についても評価した。

2. 実験

Si 及び Al 源に FAU ゼオライト(Si/Al=30-67)、SDA に TEPOH を用い、所定のモル組成(TEPOH/SiO₂=0.3-0.4, H₂O/SiO₂=5-10, F/SiO₂=0.05-0.1, Seed=10 wt%)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 のオートクレーブに仕込み、静置条件下で 150 °C、7 日間で水熱処理した。また比較として N,N-ジエチル 2,6-ジメチルピペリジニウムヒドロキシド(DEDMP)を用いてゼオライト合成を行った。得られた生成物は蒸留水で中性になるまで洗浄し、70 °C で一晩乾燥した後、XRD, ICP, SEM, TG-DTA、固体高分解 NMR(¹³C, ²⁹Si, ²⁷Al, ³¹P)及び N₂ 吸着により特性評価を行った。また、SDA を含む合成直後のゼオライトを真空または窒素流通下、600-800 °C で 1 h 熱処理することにより P/Al 比の異なる AEI ゼオライトを調製するとともに耐熱性を評価した。NH₃-SCR 反応は、固定床流通式反応装置を用いて 1.5 wt% Cu 担持 AEI 触媒 0.8 g、混合ガス組成(200 ppm NO, 200 ppm NH₃, 10% O₂, 3 % H₂O, バランス N₂)、GHSV=60,000 h⁻¹、反応温度 500-150 °C の条件で行った。

3. 結果と考察

TEPOH 存在下での FAU ゼオライト転換条件および結果を Table 1 に示す。種結晶および F 源の添加により、Si/Al = 30 および 67 といった高シリカな FAU ゼオライトを出発原料として用いた場合においても、AEI ゼオライトを単一相で合成できることが分かった。生成した AEI ゼオライトの Si/Al 比は出発水性ゲルの H₂O/SiO₂比、TEPOH/SiO₂比および F/SiO₂比に依存し、H₂O/SiO₂ 比 5、TEPOH/SiO₂ 比 0.3 および NH₄F/SiO₂ 比 0.1 のときに最も高シリカな Si/Al 比 20.6 の AEI ゼオライトが得られた(Sample 3)。

Fig. 1 に P/Al 比の異なる AEI ゼオライトを各温度で 1 h 熱処理することにより、耐熱性を比較した結果を示す。P/Al 比の増加とともに、AEI ゼオライトの耐熱性が著しく向上することが明らかとなった。DEDMP で合成したリンフリーの AEI ゼオライトを (NH₄)₂HPO₄ 含浸により P 修飾したサンプルでは耐熱性の向上は見られなかった。次にこれらの P/Al 比の異なる AEI ゼオライトに Cu イオンを担持し、NH₃-SCR 活性を調査した。なお、10 % 水蒸気を含む空気流通下 900 °C で 1 h 及び 4 h 処理し、耐水熱性についても調べた。Fig. 2 から明らかなように、水熱処理前の fresh 触媒では、P/Al 比の減少とともに、NO_x 転化率が増加した。900 °C・1 h 水熱処理により NO_x 転化率の向上が観察された。また、900 °C・4 h 水熱処理においても、活性の低下は全く起こらなかった。なお、リンフリーの触媒では、水熱処理による活性の著しい低下が観察された。

以上のことから、リン含有 SDA を用いたゼオライト合成は、小細孔径ゼオライトの耐熱性および耐水熱性を向上できる有効な手段であることが分かった。

Table 1 Synthesis of high-silica AEI zeolite from FAU zeolite.

No.	Synthesis condition ^{a)}				Products		
	Si/Al	TEPOH /SiO ₂	H ₂ O /SiO ₂	F/SiO ₂ (F source)	Phase	Yield /%	Bulk Si/Al
1	30	0.3	5	0	AEI	75	14.2
2	30	0.3	5	0.1(NaF)	AEI	80	15.6
3	30	0.3	5	0.1(NH ₄ F)	AEI	80	20.6
4	30	0.3	10	0.1(NH ₄ F)	AEI	65	16.2
5	67	0.4	10	0.1(NH ₄ F)	MFI+AEI		
6	67	0.4	10	0.1(NaF)	AEI	40	15.2

^{a)}NaOH/SiO₂ = 0.1, seed = 10 wt%, Temp. = 150 °C, Time = 7 d.

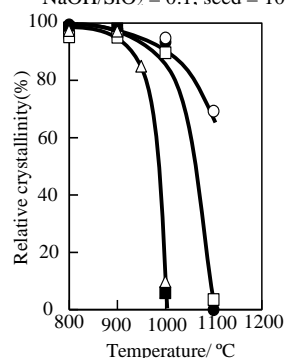


Fig. 1 Thermal stability of various AEI zeolites ○: P/Al=0.65, □: P/Al=0.33, ●: P/Al=0.25, ■: P/Al=0 and △: P/Al=0.19 (impregnation.).

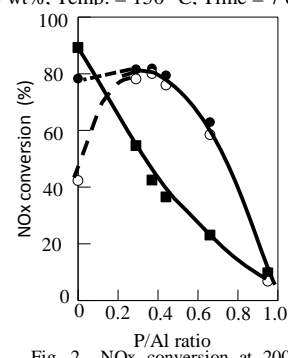


Fig. 2 NO_x conversion at 200 °C over Cu-loaded AEI zeolites with various P/Al ratios. (■) fresh, (●) after hydrothermal treatment at 900 °C for 1 h and (○) after hydrothermal treatment at 900 °C for 4 h.

1) J.H. Kwak et al., J. Catal. **275**, 187 (2010).

2) P. Wagner et al., J. Am. Chem. Soc. **122**, 263 (2000).

3) T. Maruo et al., Chem. Lett. **43**, 302 (2014).

*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

そのだたくし・つのじなお・まるおとしひろ・

たかみつやすゆき・さだかねまさひろ・さのつねじ

水溶液中における非イオン性界面活性剤を用いた ZIF-8 の合成と粒子径制御

(北大院工^A・Delft Univ. Technol.^B)○長谷川実穂^A・Yaqi Zhang^A・
中坂佑太^{A*}・Canan Gucuyener^B・多湖輝興^A・Jorge Gascon^B・Freek
Kapteijn^B・増田隆夫^A

1. 緒言

ZIF-8 (ZIFs: Zeolitic Imidazolate Frameworks) は規則性の細孔を有するゼオライト構造に類似した MOFs の一種であり、有機配位子に由来したゼオライトにはない特性が期待されその利用が検討されている。その合成方法として、MOFs 合成の主流である有機溶媒を用いた合成法に代わり、近年では環境にやさしくコストが低い水溶液系での合成が検討されている¹⁾。当研究室では、非イオン性界面活性剤を合成溶液に添加することでゼオライト前駆体や核が安定化され、ナノサイズのゼオライトが合成できることを報告している²⁾。そこで本研究では、水溶液中での ZIF-8 合成における非イオン性界面活性剤の添加効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2-メチルイミダゾール(Hmim)と非イオン性界面活性剤を含む水溶液に硝酸亜鉛六水和物水溶液を加え、室温で 24 時間攪拌した (モル比 $\text{Hmim}/\text{Zn}^{2+} = 40$)。得られた白色固体は吸引濾過により分離し、エタノールで 3 回洗浄した後、100℃で一晩乾燥させた。非イオン性界面活性剤には、親水基鎖長の異なるポリオキシエチレン(n)オレイルエーテル(n= 2, 7, 10, 15, 20, 50; n はオキシエチレン鎖数)(O-n)を用いた。生成物は、X 線回析装置 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)、熱重量測定装置 (TGA)、窒素吸着量測定装置により特性評価を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 および Fig.2 は得られた白色固形物の XRD パターン、FE-SEM 像をそれぞれ示す。Fig.1 より、非イオン性界面活性剤の有無に依らず ZIF-8 の結晶が得られた。また、窒素気流中室温から 650℃まで昇温させた TGA 測定から、非イオン性界面活性剤添加の有無による重量変化に違いはなく、純粋な ZIF-8 が合成できたことがわかった。窒素吸着量測定においても共に同等の値を示した。また Fig.2 より、合成溶液に非イオン性界面活性剤を添加することで、平均粒子径は 1.6 μm から 83 nm と大きく減少した。これは、非イオン性界面活性剤が ZIF-8 の核発生、核成長に影響を及ぼしていることを示唆している。

Fig.3 に非イオン性界面活性剤の HLB 値 (親水基と疎水基のバランスの指標、川上式を使用) と得られた ZIF-8 の粒子径の関係を示す。非イオン性界面活性剤の HLB 値の増加とともに粒子径は減少する傾向があることが分かった。ZIF-8 の粒子径は $\text{Hmim}/\text{Zn}^{2+}$ 比に依存し、高

$\text{Hmim}/\text{Zn}^{2+}$ 比のとき ZIF-8 の粒子径が微小化すると報告されている¹⁾。一方、親水基鎖長の長い非イオン性界面活性剤は水溶液中でミセルを形成し、バルク水相と比較しミセル内に Hmim が多く分配されると考えられる。 Zn^{2+} イオンのミセル内への分配量は小さいと考えられるため、ミセル内に高 $\text{Hmim}/\text{Zn}^{2+}$ となる反応場が形成され、粒子径が減少したと考えられる。

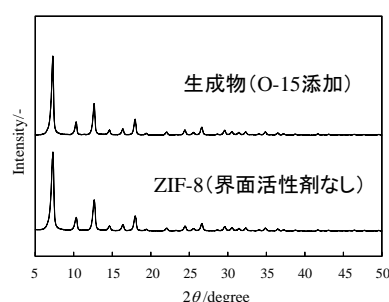


Fig.1 XRD パターン

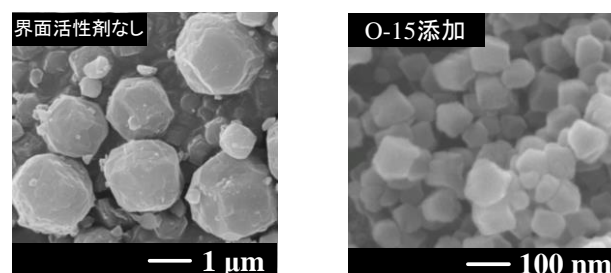


Fig.2 FE-SEM 像

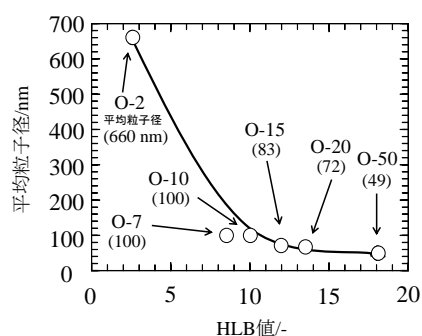


Fig.3 界面活性剤の HLB 値と ZIF-8 の粒子径の関係
(括弧内の数字は平均粒子径(nm)を示す)

1) K.Kida, et al., *Cryst. Eng. Com.*, **15**(2013)1794

2) T.Tago, et al., *Catal. Surv. Asia*, **16** (2012) 148

*中坂佑太 Fax: 011-706-6552, E-mail: nakasaka@eng.hokudai.ac.jp
はせがわみほ・やちじゃん・なかさかゆうた・じゃーなんぐくいなー・
たごてるおき・ほーへがすこん・ふれーくきやぶていん・ますだたかお

水蒸気処理による多孔質シリカ上でのゼオライト合成

(山形大院理工)○波紫豊, 佐久間俊樹, 樋口健志*

[緒言]

従来のエタノール脱水用ゼオライト膜は多孔質支持体外表面上に製膜しているが、Fig. 1 に示すように支持体に階層多孔性を有するマクロポーラスシリカ（以下 MPS）を用いそのマクロポアの内壁全体をゼオライト化した膜エレメントを提案する。この膜エレメントは従来のものより膜比表面積が大幅に拡大されるため、透過流束の向上が期待できる。本研究では膜支持体の MPS を Si 源とし Al 源、Na 源、構造規定剤を MPS 内部に供給して水蒸気処理を行うことにより MPS のマクロポア表面上でゼオライトの結晶生成を試みた。

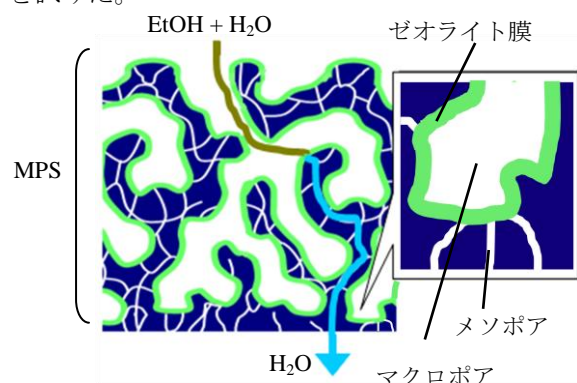


Fig. 1 新規膜支持体構造

[実験方法]

MPS 内部への Al 源の供給

支持体には当研究室で作製した MPS を用い Al 源の硝酸アルミニウム九水和物を EtOH に溶かした溶液に MPS を浸し、超音波照射および減圧により MPS 内部に Al^{3+} を含浸させた（以下 Al-MPS と表記）。

MPS 内部への Na 源、構造規定剤の供給

Na 源に NaOH、構造規定剤に 15% 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH) を用いた。重量比を NaOH : 15%TMAOH : H_2O = 0.02 : 1.2 : 1.2 に調製した混合溶液に Al-MPS を浸し、実験方法 2 と同様に含浸した（以下 Na-Al-MPS と表記）。

MPS のゼオライト化

Na-Al-MPS をテフロン製耐圧容器中で 100 °C, 7 日間で水蒸気処理を行ないゼオライト化した（以下 Z-MPS と表記）。この際 Na-Al-MPS に液体の水が直接触れず、水蒸気のみが作用するようにした。

[結果と考察]

Fig. 2 に Na-Al-MPS 表面の EDS による元素分析結果を示す。MPS の成分である Si と O の他に Al と Na が検出され、MPS 表面全体へのそれぞれ含浸が成功している。

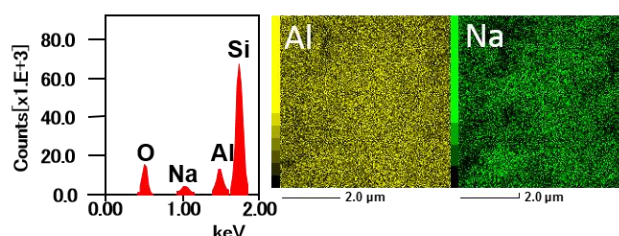


Fig. 2 Na-Al-MPS 表面の元素分析

Fig. 3 に一連のゼオライト化前後の支持体表面の SEM 画像を示す。ゼオライト化前 (Fig. 3(a)) の MPS 内部にはマクロポア (50 nm ~ 1 μm 程度) が形成されていた。ゼオライト化後 (Fig. 3(b)) では、膜支持体上に粒子径が 100 nm 程度のゼオライトの結晶粒子が形成された。

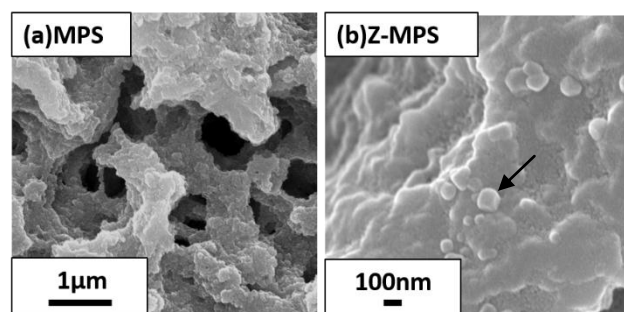


Fig. 3 ゼオライト化による支持体表面の変化

*樋口健志

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

はしゆたか、さくまとしき、ひぐちたけし

CHA 型ゼオライトの結晶成長に対する種結晶添加の影響

(横国大院工) ○福岡拓也・朴成植・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒 言

近年、低級オレフィン需要の増加を背景にmethanol-to-olefin(MTO)反応およびdimethyl ether-to-olefin(DTO)反応が注目されている。この反応の工業触媒であるSAPO-34と同じCHA骨格(3次元、酸素8員環ミクロ孔)を有するSSZ-13は、MTO/DTO反応の触媒として期待されている¹⁾。しかし、水熱安定性の向上や炭素析出による触媒失活の抑制を達成するためには、SSZ-13のハイシリカ化が必要である。

辰巳・窪田らのグループでは、*N,N,N*-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide (TMAda⁺OH⁻)を構造規定剤に用いたSSZ-13の合成検討から、合成ゲル中のAl量を低減していくにつれて、結晶化する主生成物がCHA相からSTT相(SSZ-23)に移行する挙動を見出している²⁾。

本研究ではハイシリカなSSZ-13の合成を目的として、Al量の少ない合成ゲルに種結晶としてSSZ-13を加えてCHA相の結晶化を促進することで、STT相を含まないハイシリカなSSZ-13の合成を試みた。また、種結晶法で合成したSSZ-13を再び種結晶とすることで、SSZ-13のさらなるハイシリカ化を試みた。

2. 実 験

TMAda⁺OH⁻水溶液とNaOH水溶液の混合溶液にAl源としてAl(OH)₃、Si源としてヒュームドシリカを順に加えて室温で2時間攪拌した。SiO₂に対して2wt%の未焼成SSZ-13(複合体1; Si/Al = 10)を種結晶として加え、室温で3時間攪拌して合成ゲルを調製した。種結晶を除くゲルのモル比は、1.0SiO₂-0.005Al(OH)₃-0.20TMAda⁺OH⁻-0.20NaOH-44H₂Oとした。調製した合成ゲルをオートクレーブ中170°Cで96時間静置した後、濾過・洗浄・乾燥を経て複合体2を得た。複合体2を種結晶として同様の手順で合成ゲルを調製し、水熱合成することで複合体3を得た。種結晶を除くゲルのモル比は、1.0SiO₂-0.0025Al(OH)₃-0.20TMAda⁺OH⁻-0.20NaOH-44H₂Oとした。複合体1~3を600°Cで10時間、空気雰囲気下で焼成して構造規定剤を除去した。焼成体に対して、粉末XRD、ICP-AES、FE-SEM、N₂吸脱着測定などによりキャラクタリゼーションを実施した。

3. 結果と考察

Table 1に合成条件と各生成物の組成および結晶相を示す。また、Fig. 1に各焼成体と種結晶を添加せずに同じ条件で合成した場合の生成物のXRDパターンを示す。さらに、Fig. 2に各焼成体のFE-SEM像を示す。

Fig. 1に示すXRDにおいて、種結晶と種結晶法による生成物はすべてCHA骨格構造に由来するパターンを示し、STT骨格構造に由来するパターンは確認できなかった。一段階目の種結晶法合成において、Si/Al = 10

で粒子径1 μmのSSZ-13(10)を種結晶とするとSi/Al = 85で粒子径200~300 nmのSSZ-13(85)が生成した。種結晶よりも生成物の粒子径が小さいことから、結晶化は種結晶が合成液中に溶解してから進行したと考えられる。

二段階目の種結晶法合成では、Si/Al = 85で粒子径200~300 nmのSSZ-13(85)を種結晶に用いるとSi/Al = 146で粒子径1~2 μmのSSZ-13(146)が生成した。同じ合成条件で種結晶を添加しない場合にはアモルファス相が得られたことから、種結晶の添加によってSSZ-13の結晶化が促進されたと考えられる。

Table 1 Synthesis conditions and the product phases

run	Si/Al molar ratio		seed	phase
	gel	product ^a		
1	20	10	-	CHA
2	200	85	SSZ-13(10)	CHA
3	400	146	SSZ-13(85)	CHA
4	400	-	-	Amorphous

a. Determined by ICP-AES.

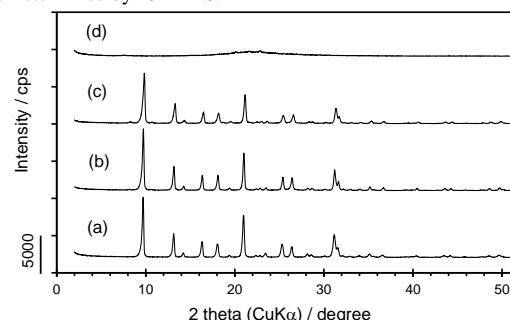


Fig. 1 XRD patterns of calcined product from (a) run 1, (b) run 2, (c) run 3, and (d) as-synthesized sample of run 4.

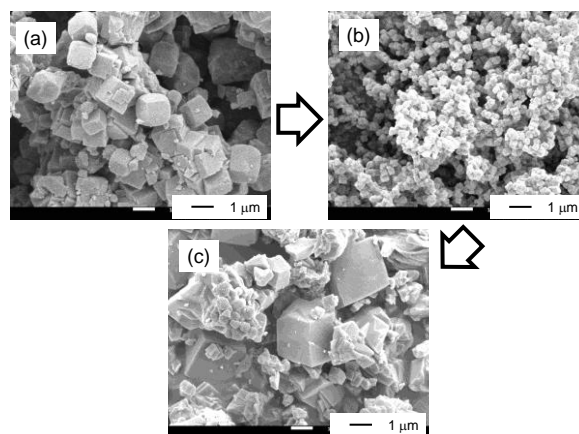


Fig. 2 FE-SEM images of (a) SSZ-13(10), (b) SSZ-13(85), and (c) SSZ-13(146).

1) Q. Zhu et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **112**, 153–161 (2008).

2) 日出ら, 第22回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A18 (2006).

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

ふくおか たくや, ばく そんしく, いながき さとし, くばた よしひろ

FAU 型ゼオライト相転移による SDA フリーゼオライト合成

(日揮触媒化成) ○山口陽子・鶴田俊二・中島昭*

1. 諸言

今後の利用拡大が期待されるゼオライトの一つとして、8員環細孔を有する CHA 型ゼオライトがあげられる。これは低級オレフィン製造用触媒、または SCR 触媒として検討されているためである。しかしながら、これらの用途に利用するためには高い耐水熱性が必要であり、そのため高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比ゼオライトであることが望まれている。一般的に、高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 CHA 型ゼオライトは有機構造規定剤 (Organic structure-directing agent, OSDA) 存在下で合成される。OSDA を用いた合成法では有機物含有廃液の処理やゼオライト中の有機物除去工程などが必要であり、高コスト化の要因となっている。このため、安価で環境負荷の少ない CHA 型ゼオライト合成法が求められている。

これまでに FAU 転換法^{1,2)} による CHA 型ゼオライト合成において、原料として用いる FAU 型ゼオライトの組成および構造の最適化、ビーズミルによる粉砕効果により FAU 型ゼオライトの転換反応が促進され、得られる CHA 型ゼオライトの高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比化に有効であることを見出し報告している。他方、種結晶添加法による高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比化が報告されている³⁾。本発表では、更なる高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比化への取り組みとして、FAU 転換法における種結晶の添加効果について検討を行った。

2. 実験方法

公知の方法により種々の FAU 型ゼオライトを調製し、出発原料として用いた。FAU 型ゼオライトは純水を用いて懸濁し、ビーズミルにより所定条件で粉砕処理を行った。粉砕 FAU 型ゼオライトスラリー、水酸化カリウム、種結晶として FAU 転換法により調製した CHA 型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=4.8) を所定の組成で混合し、調合スラリーとした。なお一部の調合スラリーは種結晶添加後、均一混合を行うため、再度ビーズミル粉砕を行った。調合スラリーはオートクレーブに移し、所定の結晶化条件で静置結晶化した。ろ過洗浄、乾燥工程の後、目的物とした。目的物は組成分析、結晶性の評価を行った。

3. 結果と考察

原料ゼオライトに $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=10.2 の FAU 型ゼオライトを用い、 OH/Si 比=0.4、 $150^\circ\text{C}\times 48\text{h}$ の条件で結晶化した。調製条件および目的物の性状を表 1 に、目的物の XRD、SEM を図 1、図 2 に示す。種結晶を用いずに結晶化した Run.1、種結晶添加後の調合スラリーをビーズミル粉砕せずに結晶化した Run.2 は結晶性が低く、アモル

ファス相と CHA 型ゼオライトが混在していた。しかし、種結晶添加後にビーズミル粉砕し結晶化した Run.3 は CHA 型ゼオライトが単一相で得られ、結晶性も高く、得られた CHA 型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は 8.3 であった。FAU 転換法において、CHA 型ゼオライトの高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比化のために原料 FAU の高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比化、低 OH/Si 比条件で結晶化すると、結晶性が低下し、アモルファス相が混在するが、種結晶の添加および粉砕効果により、結晶化度の高い CHA ゼオライトが得られることが分かった。FAU 型ゼオライト、種結晶 CHA 型ゼオライト混合スラリーをビーズミルにて粉砕することは高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 CHA 型ゼオライト合成に有効であると考えられる。

Table.1 調製条件および目的物の性状

	種結晶 添加量	種結晶添加後 ビーズミル	結晶	CHA 強度 (%)	合成後 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比
Run.1	-	-	Am.+CHA	73%	8.2
Run.2	15%	無	Am.+CHA	71%	7.6
Run.3	15%	有	CHA	113%	8.3

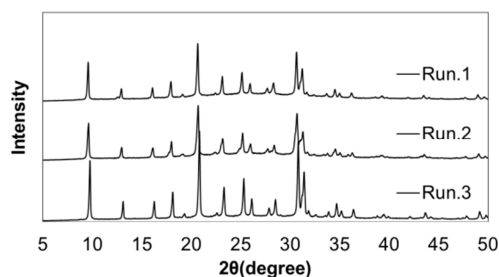


Fig.1 目的物の XRD パターン

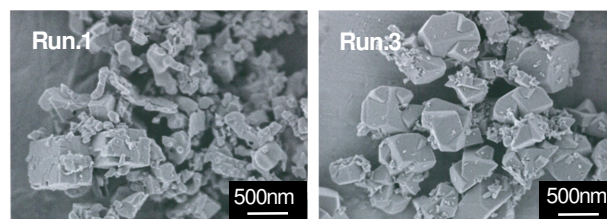


Fig.2 目的物の SEM 画像

4. 参考文献

- 1) T.Sano et al., J.Jpn.Petrol.Inst., 56, 4 (2013)
- 2) M. Bourgonne et al., US Patent 4,503,024 (1985)
- 3) H.Imai et al., Micropor.Mesopor.Mater. 196 (2014) 341-348

*中島 昭 Email:nakashima.akira@jgccc.com, Tel:093-751-9821

やまぐちようこ・つるたしゅんじ・なかしまあきら

球状鈴型メソ多孔性シリカの合成と マイクロ反応容器としての利用

(東工大院理工) ○岡本昌樹*・塚田洋行

1. 緒言

中空多孔性シリカは、中空部に様々な物質を内包できるため、薬物容器や反応容器としての利用が期待されている。我々は、コアがメソ多孔性シリカでシェルがプロピル基を有するメソ多孔性シリカからなるコア-シェル構造の単分散球状シリカを合成し、親水性のコアのみをアンモニア水により選択的に溶解、除去することにより、球状中空シリカを合成する方法を報告した¹⁾。また中空多孔性シリカの利用例として、二相系反応において反応物を中空部に内包したマイクロ反応容器として利用できることも報告した²⁾。

本研究では、鈴型のメソ多孔性シリカの合成を行った。まずプロピル基修飾シリカ-シリカ-プロピル基修飾シリカの三層構造からなる球状メソ多孔性粒子を合成した。その後アンモニア水を用いて二層目のみを選択的に溶解、除去した。また、鈴型粒子の内部のコアのみにスルホン酸を固定化し、内部にスルホン酸を有するマイクロ反応容器としての利用を検討した。

2. 実験

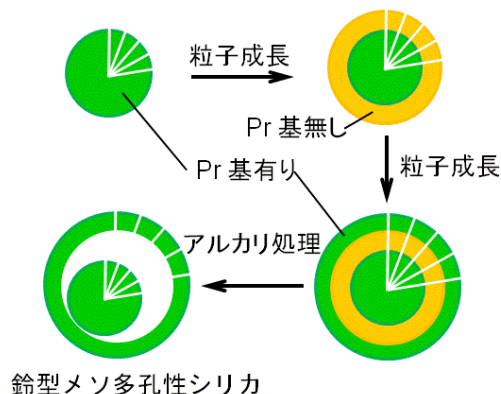
鈴型多孔性シリカは、中空シリカの合成方法¹⁾を元にして合成した。合成手順を Fig. 1 に示す。まず界面活性剤の塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムをメソ孔の鑄型として用い、プロピルトリメトキシシラン (PTMS) とテトラメトキシシラン (TMS) からプロピル基を有する球状メソ多孔性シリカを合成した。そこに TMS を加えて粒子成長させ、さらに PTMS と TMS の混合物を加えて三層目を粒子成長させた。得られた三層構造の単分散球状メソ多孔性シリカから界面活性剤を抽出した。最後に、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム存在下、アンモニア水とアセトンの混合溶液により二層目のみを溶解、除去した (アルカリ処理)。

3. 結果および考察

Fig. 2 に三層構造のメソ多孔性粒子をアルカリ処理した粒子の SEM 像を示す。アルカリ処理後の粒子は単分散で粒子径の揃った球状粒子である。この粒子をハンマーで破壊すると、粒子の中に球状の粒子がみられた。三層構造の粒子をアルカリ処理することにより、親水性の第二層のみが溶解し、鈴型粒子を合成することができた。また窒素吸着測定から均一な大きさ (1.7 nm) のメソ細孔を有していることがわかった。

スルホン酸を有するマイクロ反応容器として用いるため、内部粒子のメソ孔壁にスルホン酸を固定化した鈴型粒子を合成した。一層目の粒子の形成時に PTMS の代わりに 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用い、その後は同様にして鈴型粒子を合成した。最後にメルカプト基を過酸化水素で酸化し、内部の粒子にのみスルホン酸を有する鈴型粒子を合成した。

この粒子をマイクロ反応容器として利用し、シクロヘキサン溶媒中における 1-プロパノールによる酢酸のエステル化を行った。スルホン酸を有する鈴型粒子を加えると、5 h でエステル収率が 15% になった。鈴型粒子の空隙に水を内包させ、粒子の内部のみ水溶液中での反応になるように鈴型粒子をマイクロ反応容器として用いると、収率は向上し 30% に達した。これは、反応物が水に溶解しやすく中空部の水中に反応物の濃縮されるため、および、生成物のエステルが有機溶媒中に溶出し逆反応のエステルの加水分解が抑えられるためであると考えた。



鈴型メソ多孔性シリカ

Fig. 1 球状鈴型メソ多孔性シリカ粒子の合成手順

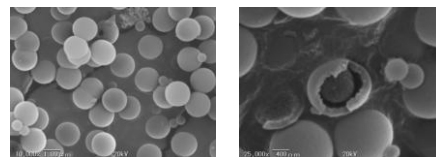


Fig. 2 鈴型メソ多孔性シリカ粒子 (左) とハンマーで破壊した粒子 (右) の走査電子顕微鏡 (SEM) 像

- 1) 塚田洋行, 岡本昌樹, 第 28 回ゼオライト研究発表会, (2012) A18.
- 2) 坂尻文, 岡本昌樹, 第 29 回ゼオライト研究発表会, (2013) B6.

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

界面活性剤を鋳型とした多孔性ペロブスカイト薄膜の合成 —細孔を活用したチタン酸バリウムの強誘電性/圧電性向上—

(物材機構) ○鈴木孝宗・長田実・山内悠輔*

1. 緒言

チタン酸バリウム(BT)は古くから知られている強誘電体であるが、強誘電性(自発分極率)・圧電特性・比誘電率のバランスがよく、鉛フリーの環境に優しい材料であるため広く使用されている。しかし Curie 温度(強誘電性を失う温度)が約 130 °Cと低いため、高温での使用には適していない。近年、高温における強誘電体の用途が拡大していることから、BT の Curie 温度を向上させることが急務となっている。

BTは化学式が ABO_3 と表せるペロブスカイト型強誘電体であり、室温では正方晶をとる。その異方的な格子歪みにより自発分極がもたらされ、強誘電性を発現する。温度を上昇させ Curie 温度に達すると立方晶に相転移する。その際、格子歪みが解消され自発分極を失う。したがって、Curie 温度の向上には、より高温まで BT の結晶格子を安定に歪ませ続けることが重要な鍵となる。

先行研究ではヘテロ界面を作成し、格子定数の違いに起因する歪みを利用することで Curie 温度の向上を達成している¹。しかしながら、メソ細孔導入により BT に直接歪みを導入することで、ヘテロ界面を用いずとも Curie 温度向上が達成できると考えられる。そこで我々は、界面活性剤ミセルの自己集合体を有機鋳型に用いるソフトテンプレート法を用いてメソ多孔体 BT 薄膜を化学的に作製し、BT の Curie 温度向上を試みた。

2. メソ多孔体 BT 薄膜の作製

メソ多孔体 BT 薄膜は、両親媒性ブロックコポリマーである PS-*b*-PEO と BT の原料である酢酸バリウム、チタンブトキシドからなる前駆溶液を準備し、スピコート法により基板上に成膜した。エージング処理を施すことで無機種の重縮合反応を進行させた後、焼成により有機鋳型を除去する事でメソ多孔体 BT 薄膜を作製した。

3. 結果および考察

作製したメソ多孔体 BT 薄膜の SEM 像を図 1 に示す。低温焼成(400 °C)薄膜では、界面活性剤ミセルの除去に伴い均一なサイズのメソ細孔が得られた(図 1(a))。しかし、細孔骨格はアモルファスであり、強誘電性を示さなかった。そこで、高温(800 °C)での焼成を施し、強誘電相である正方晶に骨格を結晶化させた。結晶化に伴う

メソ細孔同士の結合により、細孔の形状・サイズ・配列の規則性は失われたものの、細孔構造自体はよく保持された(図 1(b))。

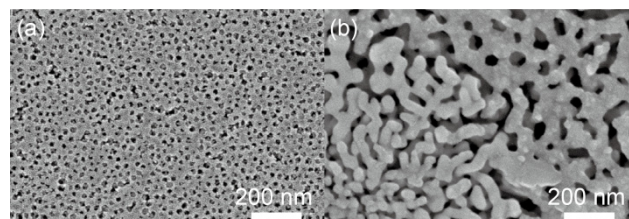


図 1 (a)低温(400 °C)および(b)高温(800 °C)焼成を施したメソ多孔体 BT 薄膜の SEM 像

この薄膜の Curie 温度を測定したところ 470 °Cに達し、強誘電体材料として広く使用されているチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)の Curie 温度(組成によって異なるが 320 °C程度)をはるかに上回った(図 2(a))。また、圧電ヒステリシス測定より圧電性の向上も確認できた(図 2(b))。さらに、Raman スペクトルにおいて BT のフォノンピークが高波数側へシフトしたことから、BT に圧縮歪みがもたらされたことが確認できた。

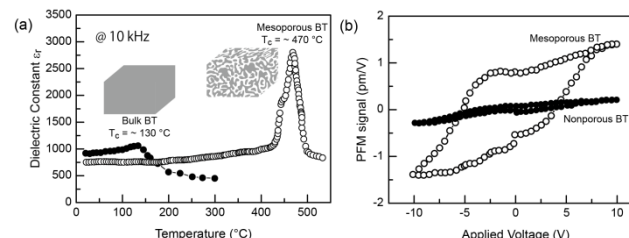


図 2 メソ多孔体 BT 薄膜の(a)比誘電率の温度依存性および(b)圧電ヒステリシス曲線

これらの結果から、BT のメソ多孔体化は BT に直接歪みを導入することができ、BT の Curie 温度向上(強誘電性向上)および圧電性向上に有効であることが示された²。当日は、最近の進展および今後の展望についても簡単に紹介する。

文献

1. N. Suzuki *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **19**, 4446 (2013).
2. N. Suzuki *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **20**, 11283 (2014).

*山内悠輔, YAMAUCHI.Yusuke@nims.go.jp

すずきのりひろ・おさだみのる・やまうちゆうすけ

高分子ミセルを用いたメソ多孔体の新しい合成法の提案

(物材機構^A・早大先進理工^B・Univ. of Wollongong^C)Yunqi Li^{A,B}・Bishnu P. Bastakoti^A・山内悠輔^{A,B,C*}

1. 緒言

ゼオライト・シリカゲルに代表されるような、ナノ空間を有するポーラス物質は、環境・エネルギー、光学、医療、エレクトロニクス、バイオなど、様々な分野での応用が期待されており、ナノテクノロジーのキーマテリアルの一つとして位置づけられている。ポーラス物質は、高い表面積・大きな細孔容積などの特徴を有しており、今までにない新たな化学反応場を持つ材料として、触媒材料や吸着材料等への応用が活発に行われてきた。

しかしながら、従来の手法では、低分子のミセルを構造規定剤として用いられる場合がほとんどであり、ミセル自体の機械的・熱的安定性が乏しく、無機種の反応の際にミセルが崩壊するなど問題が見受けられた。シリカ系の組成では、無機種の反応が遅く、ミセルの周りを取り囲むように反応が進むことができるが、他の組成（特に、結晶性の高い無機組成）を扱った場合には、ミセルの形状を活かした物質への転換は非常に難しいものであった。

我々は、安定的に溶液中で存在する高分子ミセルを新しい構造規定剤として用いることで、新しい物質系への開拓を試みる[1]。分子量の比較的大きい両親媒性高分子が自己組織化して形成する高分子ミセルは、水溶液中で安定に存在することが可能である。また、目的とする無機物の前駆物質がミセル表面上で反応を開始できるように高分子のブロックを予め細工することができるのも、利点であると言える。本研究では、高分子ミセルを構造規定剤として用いたメソ多孔体合成の研究成果を報告する。

2. 結果と考察

合成の基本コンセプトは、目的とする無機前駆物質を高分子ミセル上にまず吸着させ、これらミセル複合体を自己集積化させる。最後に高分子鋳型を焼成、または溶媒抽出して、メソ多孔体を合成するプロセスである[2] (図1)。例えば、シリカ源としてテトラエトキシシラン (TEOS) を用いる場合、このシリカ源は pH=2 で等電点となり、pH>2 で負電荷を有している。この場合、シリカ種と強い相互作用を形成させるには、表面が正に帯電している高分子ミセルを用意する必要がある。ポリビニルピリジン (PVP) 部位を有するブロックコポリマーは、pH>2 以上でも表面は正に帯電可能である。実際、PS-*b*-PVP-*b*-PEO トリブロックコポリマーからなる高分子ミセル表面は、ゼータポテンシャルでは正の値を示していた。TEOS の添加量の増加とともに、ミセルの表面電荷はゼロに向かう。これは、シリカ種が強い相互作用により、ミセル表面に選択的に吸着、反応していることが予想できる。このよ

うな、無機前駆物質とミセル表面との相互作用をコロイド化学的なセンスで評価した例は今までになく、合成条件の最適化に関する各種パラメータを予め設計可能な predictable な合成手法であると言える。

また、共焦点レーザー顕微鏡から、高分子ミセルは、溶液中でブラウン運動し、極めて安定に存在することがわかっており、ミセル構造が崩壊することなく、様々な金属種[3]、炭素源[4]となる有機分子を表面に吸着することが可能である。今までの低分子ミセルでは不可能であった組成への拡張も可能になってきた。また、高分子ミセルの中心部 (コア) は疎水的であり、有機金属を選択的に取り込むことができる。焼成後には、各種金属ナノ粒子を直接メソ細孔内に析出させることもできる (図2)。従来のような Post-treatment は必要なく、細孔壁中へ金属ナノ粒子が埋め込まれる (不活性ナノ粒子の形成) などの問題も確認されなかった。当日は、最近の進展、および今後の展望についても簡単に紹介したい。

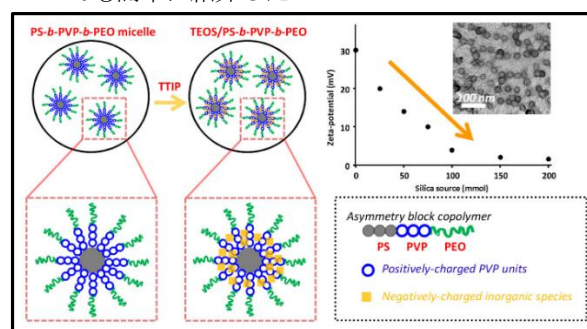


図1. 高分子ミセルの集積化による無機多孔体の合成。

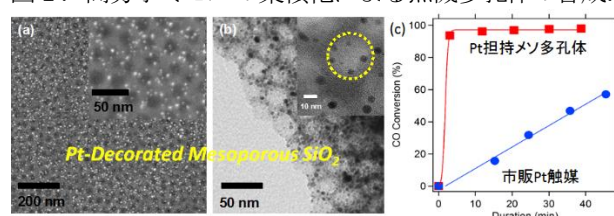


図2. (a-b) メソ細孔内に担持された Pt ナノ粒子の電子顕微鏡像。 (c) CO 酸化反応の評価。

References

- [1] B. P. Bastakoti, Y. Li, T. Kimura, and Y. Yamauchi, *Small* (invited review), accept.
- [2] B. P. Bastakoti, Kevin. C.-W. Wu, Y. Yamauchi *et al.*, *Langmuir*, **30**, 651 (2014).
- [3] Y. Li, B. P. Bastakoti, *Chem. Euro. J.*, **20**, 6027 (2014); *Angew. Chemie Int. Ed.*, **53**, 4998 (2014).
- [4] Y. Yamauchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (DOI: DOI: 10.1002/anie.201407629).

*山内悠輔: YAMAUCHI.Yusuke@nims.go.jp

ユンキーリー, ビシュヌバスタコティ, やまうちゆうすけ

超分子鋳型法と酸化物骨格の収縮を組み合わせたナノ構造デザイン

(産総研) ○木村辰雄*

1. 緒言

ゼオライトやその類縁化合物は結晶構造を有しているため、理想的には、骨格を構成する組成や元素の位置が特定されれば各構成元素の電子状態が確定し化学的性質が決まる。孔内部の物理的性質も結晶構造によって概ね確定する孔径、表面積及び細孔容積に大きく依存することになる。一方、両親媒性有機化合物を利用して合成されるメソポーラス物質やポリスチレン球等の球状コロイドの規則的な積層構造を転写させたマクロポーラス物質はある種の周期構造は有しているが、主にゾルゲル法で形成させた酸化物骨格は非晶質となる。有機鋳型を焼成（加熱）して除去する過程で酸化物骨格を結晶化することも可能であるが、多くの場合は多孔性が低下或いは規則構造が消失してしまいナノメートルレベルで実現した高度な構造制御の価値は損なわれる。

加熱処理によってメソポーラス物質やマクロポーラス物質の酸化物骨格を結晶化させる場合、酸化物骨格が厚い程結晶性を高くできるが、規則構造を保持したまま酸化物骨格を完全に結晶化させるのは容易ではない。従って、結晶性と多孔性のバランスを十分に考慮して機能を最適化させることになる。結晶化の前段階では酸化物骨格の脱水縮合反応が必ず進行しているので、このような現象も含めた高度な構造制御技術を確立していくことが今後益々重要になるだろう。一例としては、本講演者が第 28 回ゼオライト研究発表会で報告した、前駆溶液中に予めポリスチレン系ジブロック共重合体の凝集体を存在させて合成した網目構造の多孔質酸化チタン薄膜がある。¹⁾

本講演では、超分子鋳型法と酸化物骨格の縮合反応を組み合わせたナノ構造デザインに関する新たな取り組みとして、ポリスチレン-ポリオキシエチレンジブロック共重合体 (PS-*b*-PEO) の凝集体存在下での酸化チタン薄膜の合成に関して、これまでに可能となっている幾つかの構造制御技術を紹介する。¹⁻³⁾

2. 高分子量 PS-*b*-PEO ブロック共重合体の凝集体存在下での多孔質酸化チタン薄膜の合成

PS-*b*-PEO (分子量: 100,000-*b*-150,000) の高濃度溶液 (5 重量%, THF/エタノール混合溶媒) に水を適量加えることで凝集体を形成させ、その溶液に加水分解したチタン源を添加、混合して前駆溶液を調製した。スピコート後直ぐに 50 °C で乾燥させた薄膜を焼成 (400 °C) することで網目構造のマクロ孔が薄膜全体に生成することを見出した。¹⁾ PS-*b*-PEO の球状凝集体が構造規定剤として機能すると同時に酸化チタン骨格が大きく収縮することで薄膜内に網目状の多

孔質構造が生成したと解釈している。図 1 に模式的に生成機構を示したが、この生成機構に従うと、前駆溶液中のチタン源の量を増加させれば、酸化チタン骨格の密度が増加した結果として収縮の程度が減少するため球状マクロ孔が生成することになる。実際の合成でも球状マクロ孔の生成が確認できており、提案した生成機構の妥当性を裏付けている。¹⁾

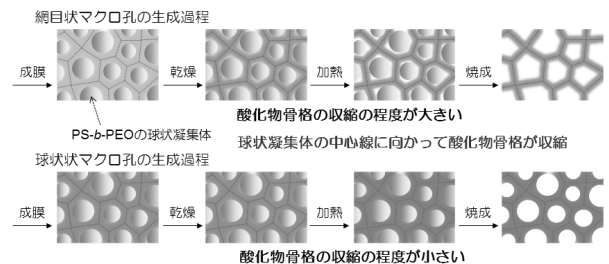


図 1. 典型的な網目状および球状のマクロ孔を有する酸化チタン薄膜の生成機構

その他にも、前駆溶液中の塩酸量を増加させる、スピコート後の薄膜を室温で放置する、水を添加するタイミングを変えることでも球状マクロ孔が生成することを確認している。²⁾ これらの結果は、網目構造が極めて限定的な合成手順によって得られていることを意味しているが、再現性良く網目構造のマクロポーラス酸化チタン薄膜を得るための合成条件の最適化も完了している。

3. 分子構造 (分子量) の異なる PS-*b*-PEO ブロック共重合体を用いた合成

網目構造のマクロポーラス酸化チタン薄膜の合成条件の最適化後、分子構造の異なる PS-*b*-PEO ブロック共重合体を用いた合成も行った。²⁾ 網目構造以外のマクロ構造を有する酸化チタン薄膜も得られているが、PS-*b*-PEO の分子量が 100,000-*b*-150,000 の場合に加え、12,200-*b*-23,900 及び 16,000-*b*-7,500 でも網目構造の生成を確認することができた。図 2 に SEM 観察の結果を示したが、100,000-*b*-150,000 の場合と同様に、12,200-*b*-23,900 を用いた合成でも明瞭に網目構造の生成が確認された。16,000-*b*-7,500 の場合には、SEM ではほとんど平滑な表面が観察されるだけで、高倍率での観察でも網目構造の生成を特定するには至らなかったが、TEM 観察を併用することで網目構造の生成を確認した。ガス吸着測定から、空間サイズを減少させることで薄膜の表面積が増加することも確認できているので、孔径と表面積との関係が応用面での構造設計指針になると考えている。

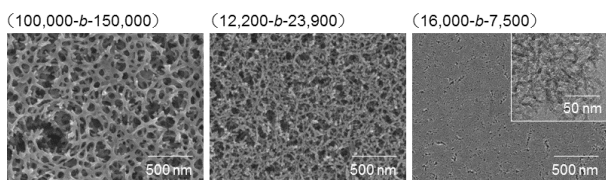


図2. 網目構造の多孔質酸化チタン薄膜の孔径制御の可能性

現状では、PS-*b*-PEO の分子構造と網目構造の生成に関する相関を明らかにするために更なる調査が必要であるが、マクロ孔領域だけでなくメソ孔領域でも網目構造の酸化チタン薄膜の合成が可能であることを示すことができた。²⁾ 網目構造が得られる場合の合成過程で共通して観察されたことは、水を添加した後に PS-*b*-PEO 溶液が白濁すること（凝集体の生成を示唆）、スピコート後直ぐに 50 °C 乾燥させた薄膜の XRD 測定で低角度領域にブロードな回折ピークが観察されたこと（規則的に凝集体が配列していないことを示唆）を挙げることができる。網目構造の生成には、球状凝集体が柔軟であることも重要であると考えており、今後は他の両親媒性有機化合物の利用した合成にも挑戦し、更なる可能性を模索していきたい。

4. マクロポーラス酸化チタン薄膜の機能評価

網目構造のマクロポーラス酸化チタン薄膜は、図3に示す SEM 観察結果から理解できるように、550 °C 焼成後も網目構造を完全に保持していた。高倍率での TEM 観察から、400 °C 焼成後は酸化チタン骨格内にはアナターゼの微結晶しか存在しないが、550 °C 焼成後は酸化チタン骨格が極めて高い結晶性を示すことを確認した。XRD 測定でも結晶化（アナターゼ化）の様子が確認された。700 °C 焼成後には網目構造の存在は確認できないが、多孔性のある程度保持するように酸化チタン骨格が結晶化／粒成長していた。結晶化／粒成長による構造変化に関する傾向は孔径が小さい（酸化チタン骨格が細い）場合により顕著に観察されるように思われた。

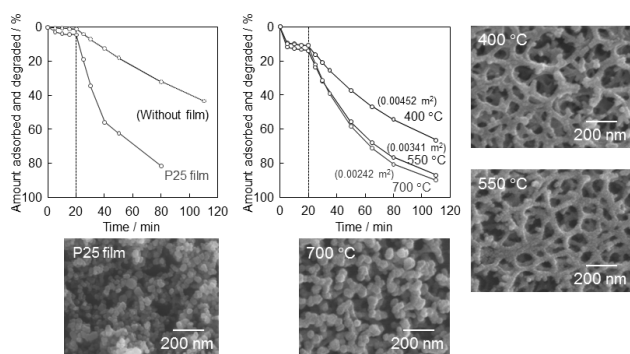


図3. 網目構造のマクロポーラス酸化チタン薄膜の焼成過程での構造変化とそれらを用いた MB の光分解特性

石英基板上に製膜した網目構造の酸化チタン薄膜をメチレンブルー（MB）水溶液に浸漬し、MB の光分解反応を行った。^{1, 3)} その結果を図3に示す。比較のため、無触媒（石英基板のみ）及び P25 粒子の堆積膜を用いた光分解反応も行った。400 °C 焼成後の網目構造のマクロポーラス薄膜は、酸化チタン骨格

の結晶性が低く十分な光分解特性は示さなかった。550 °C 焼成後の薄膜では P25 堆積膜と比較して遜色のない光分解特性を示した。網目構造がメチレンブルー分子の薄膜内への拡散性を高めると同時に酸化チタン骨格の結晶性が十分に高くなったためである。700 °C 焼成後には網目構造は消失したが高い光分解特性を示した。結晶性が極めて高いためであるが、ある程度多孔性を保持していることもその要因であると考えられる。その他にも球状マクロ孔を有する酸化チタン薄膜等を用いて同様の光分解反応を行った結果、結晶性が同程度であれば、酸化チタン薄膜の表面積が大きいほど光分解特性が高くなる傾向が観察されたが、その傾向は同一のマクロ構造内で特に良い一致が見られた。³⁾ この結果は、MB 分子の薄膜内部への拡散性が光分解特性に大きく影響することを意味している。

その他にも、光感应性の生体分子（シトクロム c、ミオグロビン等）の吸着実験も行っており、既存のマクロポーラス酸化チタン薄膜よりも多くの生体分子が網目構造のマクロポーラス酸化チタン薄膜表面に吸着することを確認している。¹⁾ 色素増感型の動作原理を利用したデバイス部材等として利用するために更なる検討を重ねる予定である。

5. 結言

両親媒性有機化合物の凝集体存在下で合成した酸化チタン薄膜に関して、酸化チタン骨格の縮合反応に導かれる大きな収縮過程を利用することで網目構造の多孔質酸化チタン薄膜の合成が可能であることを見出した。¹⁻³⁾ 網目構造は、特にマクロ孔領域で、表面積を増大させるために好ましい構造であると考えており、その結果として、有機分子の光分解実験や生体分子の吸着実験で、既存の材料と比較しても遜色のない性能を示している。^{1, 3)}

網目構造は球状凝集体を規則的に積層させないようにし酸化チタン骨格を大きく収縮させることで生成できたと考えているが、¹⁾ ケージ状メソ孔を有するメソポーラス物質の単なる不規則構造が得られた（合成に失敗した）ケースと類似していると考えてしまうかもしれない。メソポーラス物質は協奏的組織化によって生成するためケージ状メソ孔が不規則配列しても球状のメソ孔が生成する。本合成系では、予め両親媒性有機化合物の凝集体（ソフトな球状コロイド）を存在させるという特徴があり、酸化チタン骨格の収縮も考慮した新たなナノ構造デザインとして、組成の多様化等を足掛かりに、応用面でも網目構造の特異性或いは優位性等を実証していきたい。

- 1) T. Kimura, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34, 423.
- 2) T. Kimura, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 10688.
- 3) T. Kimura, *APL Mater.*, **2014**, 2, Article No. 113301.

* 木村辰雄 Fax: 052-736-7397

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

きむらたつお

ゼオライト質ポリマーにおける微細構造の発現機構とその制御

(早大創造理工) ○黒田隆央、小峯慎介、長尾全寛、山崎淳司*

1. 緒言

ゼオライト質ポリマー(以下 ZP)とは、例えばメタカオリンと、シリカを溶解したアルカリ活性剤を反応させることにより合成されるアルミノシリケートの非晶質ポリマー硬化体である[1]。基本的に、酸素によって架橋された $\text{SiO}_4 \cdot \text{AlO}_4$ 四面体の重合体が三次元にポリマーネットワークを構成した構造であり、バルクでは非晶質であるが、局所的にはゼオライトと同様の骨格構造を有する[2]。ゼオライトとの最大の違いはナノとメソ両領域に細孔を持つことであるが、その細孔の発現機構は不明瞭な点が多い。そこで本研究では、ポリマー形成に影響を与える「Si/Al 比とアルカリ種(K or Na)」、ゲルの縮合の際に細孔形成の要因となる「離漿挙動」を調整することにより、ZP の細孔構造の生成機構を調べ、その制御を試みた。

2. 実験方法

KOH または NaOH 溶液を用いたアルカリ活性剤中のシリカ濃度を調整してメタカオリンと反応させることにより、Si/Al=1.17, 1.40, 1.60, 2.00, 2.40 の ZP を作製した。また、アルカリ活性剤中の水量を調整することでサンプルの固液(S/L) 比=0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 1.8, 2.0 の ZP を作製し、養生条件を $80^\circ\text{C} \cdot 1$ 日間と $30^\circ\text{C} \cdot 25$ 日間に分けることでシネレシス(離漿挙動)を調整した。シネレシス調整のサンプルはアルカリ種を K、Si/Al=2.0 に固定した。

3. 結果と考察

作製したサンプルの微細構造を FE-SEM 観察と窒素吸着により調べた。ZP は板状もしくは球状の微細粒子が不規則に層状に重なる組織となっており、連続的な細孔を有していた。K 型 ZP は Si/Al=1.17~1.40 の間で細孔サイズが数 μm から数十 nm まで減少した。Si/Al 比が 1.40 から 2.00 の間では細孔サイズが 50nm 程度から 30nm 程度まで小さくなり、細孔分布の広がりも小さくなった(Fig.1)。また、それに伴い細孔容積・比表面積の増加も見られた。しかし、Si/Al 比が 2.40 まで上がると、粒子同士が密着して均質なゲル状となり、細孔容積・比表面積が急激に減少した。この緻密化は、Si/Al 比を上げるためにアルカリ活性剤中のシリカ濃度を上げた結果、S/L 比が上がったことに起因する。Na 型 ZP は K 型に比べ、粒子・細孔のサイズが数倍大きく、細孔分布の広がりも大きかった。アルカリ種が K で反応中のシリカ濃度が高い場合は、ポリマー形成過程のオリゴマーが安定することでゲル構造の再編が妨げられ、完全に凝集されず、小さなクラスターが架橋された構造を形成すると報告されている[3]。これにより、構成粒子が小さく密な構造を

取り、細孔径も数十 nm の範囲をとったと考えられる。

一方、シネレシスの調整では S/L 比を 2.0 から 1.0 に下げると、K 型 ZP が示す 50nm 付近の細孔の他に 100nm 程度の細孔が生じ(Fig.2)、それに伴う細孔容積・比表面積の増加が見られた。しかし、S/L 比を 0.5 以下まで下げるとポリマー化が阻害され、本来の微細構造が形成されなかった。また、 $30^\circ\text{C} \cdot 25$ 日間で合成したサンプルは $80^\circ\text{C} \cdot 1$ 日間合成のサンプルに比べ細孔が小さくなった。これにより、シネレシスの調整によりゲル化の際に固相と共有する水量を調整することで、メソ領域内で微小構造を制御できることが示唆された。

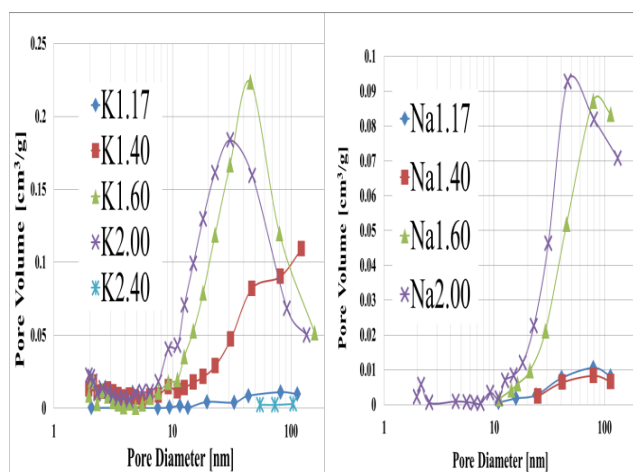


Fig.1 BJH adsorption dV/dlogD pore volume distribution

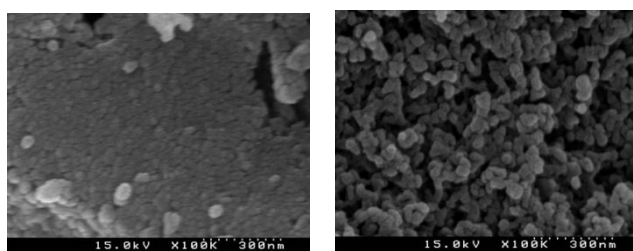


Fig.2 FE-SEM images of S/L2.0-80-1d sample (left) and S/L2.0-80-1d sample (right)

参考文献

- [1] Journal of Thermal Analysis, Vol. 37 (1991) 1633-1656
- [2] Chem. Mater. 2005, 17, 3075-3085
- [3] G.W. Scherer, Cem. Conc. Res. 29 (8) (1999) 1149

* 山崎淳司 FAX:03-3200-1245 E-mail:ya81349@waseda.jp
くろだたかひさ、こみねしんすけ、ながおまさひろ、
やまざきあつし

有機鋳型法を用いた高表面積マイクロポーラスカーボンの合成

(阪大院基工^A・JST さきがけ^B)○三留敬人^A・内田幸明^{A,B}・西山憲和^{A*}

1. 緒言

近年, 多孔性カーボン材料は, 高い表面積や細孔容積, 耐薬品性といった特徴から新規な触媒材料や分離膜としての応用が期待されている。様々な応用分野に展開するためには, 緻密な細孔径, 細孔構造の制御が必須である。様々な鋳型剤を用いて合成することで, 3nm から数100nm の細孔を持つメソポーラスカーボンが合成されている^[1]。また, ゼオライトを無機鋳型剤として用いると, 直径1nm程度のケージ状細孔を有するマイクロポーラスカーボンが合成できる^[2]。しかし, 我々が知る限りでは, 吸着剤や電極材料として有効であると予想される2nm程度の細孔を持つカーボンの合成は未だ困難である。

本研究では, KOH の存在下でレゾルシノール-ホルムアルデヒド-Pluronic F127 有機複合体を炭化することで, 2nm 程度の細孔径を有する高表面積マイクロポーラスカーボンを合成することに成功したので報告する。

2. 実験

脱イオン水に Pluronic F127 とレゾルシノールを溶解させた。完全に溶解させた後, ホルムアルデヒド溶液と 8N KOH 溶液を添加し, 90 度で 6 時間攪拌した。得られた黒色溶液をオーブンで加熱乾燥させた後, 窒素雰囲気下 800 度で炭化を行った。炭化後, 得られたカーボンを脱イオン水, 塩酸で洗浄し乾燥した。サンプル名は DS-RF-F127 とした。比較のため, F127 を用いないサンプル(DS-RF)および規則性メソポーラスカーボンである COU-2, このカーボンに KOH 賦活処理を行った K-COU-2^[3]を合成した。

3. 結果・考察

窒素吸着の吸脱着等温線を Fig. 1 に示す。F127 を用いたサンプルは, メソ細孔構造を持つ多孔体に特徴的なヒステリシスループが観察され, メソ細孔構造を有していることが分かる。BJH 法による細孔径分布の計算結果から, 直径約 2nm の細孔を有していることが確認できた。一方, K-COU-2 は COU-2 でも観察されたヒステリシスループを有しており, メソ細孔構造を持っていることが分かる。また, 賦活処理により低圧領域での吸着量は増加しており, ミクロ孔が増加していることが分かる。K-COU-2 はメソ孔も持ったため, ミクロ-メソ二元細孔構造を有していることが分かった。本研究で合成したカーボンは, この K-COU-2 とは異なる構造であった。本合成手法では, 合成過程において, 黒色の溶液になることからある程度重合が進行していると考えられる。この溶液から溶媒を揮発することで複合体が得られるが, この際 F127 のミクロ相分離が起こったため, 直径約 2nm の細孔が得ら

れたと考えられる。

今回合成したカーボンに対して電気二重層キャパシタ性能の評価を行った。測定は定電流法を用いて行った。Fig. 2 に単位質量当たりの静電容量を示す。高い比表面積を持つため, 電流密度が 0.1 A g⁻¹ と小さい条件では, 541 F g⁻¹ と非常に高い性能を示した。COU-2 と K-COU-2 の静電容量はそれぞれ 180 F g⁻¹ と 250 F g⁻¹ であり, 今回合成したカーボンはこれらのカーボンを上回る高い性能であった。電流密度を増加させた場合, 静電容量は低下した。この傾向はマイクロポーラスカーボンによく見られる傾向であるが, 電流密度を 3.0 A g⁻¹ まで増加させた場合でも, 静電容量は 146 F g⁻¹, 180 F g⁻¹ と高い値を保持していた。

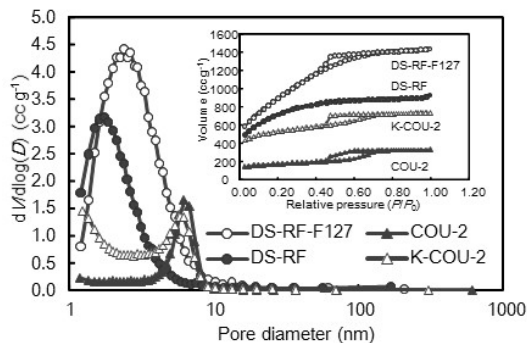


Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distributions of the carbons.

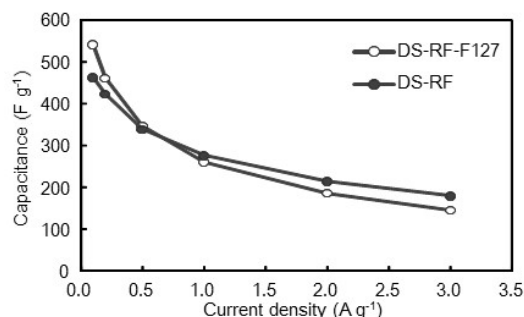


Fig. 2 Specific capacitance of the DS-RF-F127 carbon and DS-RF carbon in a 1M sulfuric acid aqueous solution.

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 B(No.25289228)の援助を受けて行われました。

参考文献

- [1] T. Ma et al., *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3977-4009 (2013).
- [2] Z. Ma et al., *Chem. Mater.*, **13**, 4413-4415 (2001).
- [3] J. Jin et al., *Carbon*, **48**, 1985-1989 (2010).

*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・にしやまのりかず

デオキシコール酸ナトリウムを用いたマイクロポーラス材料の合成

(阪大院基工^A, JST さきがけ^B) ○杉浦佑亮^A・内田幸明^{A,B}・西山憲和^{A*}

1. 緒言

ナノポーラス材料はナノメートルオーダーの細孔を有し、非常に高い比表面積を持つため、触媒や吸着剤などとしての利用が注目されている材料である。ナノポーラス材料は、界面活性剤が形成する様々なミセル構造をシリカやカーボン、金属酸化物などに転写することによって合成されており、用いられる界面活性剤も様々である。

近年、キラリティーを有する界面活性剤を用いて合成されたナノポーラス材料が注目を集めている^[1]。キラルな界面活性剤を用いて合成されたナノポーラス材料は、鏡像異性体選択性を有している可能性があり、鏡像異性体の分離などへの応用が期待されているためである^[2]。

そこで、本研究ではキラルな界面活性剤として、水溶液中でヘキサゴナル相を形成するリオトロピック液晶として知られているデオキシコール酸ナトリウム (NaDC) ^[3] を用いて、鏡像異性体選択性を有するナノポーラスシリカの合成を行った (Fig. 1)。また、合成したナノポーラスシリカを用いて、吸着試験を行い、鏡像異性体選択性の評価を行った。

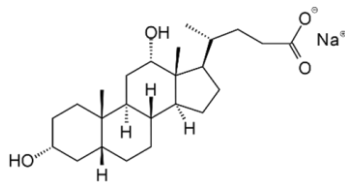


Fig. 1 Sodium deoxycholate (NaDC).

2. 実験

2.1 ナノポーラスシリカの合成

界面活性剤である NaDC を脱イオン水に溶解させ、しばらく攪拌した後、3-(トリメトキシシリル)プロピルトリメチルアンモニウムクロリド (TMAPS)、及びオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を加え、前駆溶液を作成した。最終的な前駆溶液の組成比は、0.04 NaDC : 0.04 TMAPS : 233 H₂O : 0.94 TEOS とした。調製した前駆溶液を 24 h、室温で攪拌を行った。攪拌後、生成した沈殿物を回収し、脱イオン水により数回洗浄を行った。90°C で一晚乾燥させた後、界面活性剤を除去するため、空気雰囲気下、550°C で 5 h 焼成を行った。

2.2 吸着試験

D または L-アラニン を所定の濃度で溶解させた水溶液 4 ml に、合成したナノポーラスシリカを 0.02 g 加え、室温で 24 h 攪拌を行った。攪拌後、遠心分離により固体を回収し、90°C で 1 晩乾燥させた。その後、熱重量測定 (TG) により、重量変化を測定することにより、吸着量を求めた。

3. 結果・考察

合成したナノポーラスシリカを XRD により測定を行ったところ、 $2\theta = 2.5^\circ$ 付近にピークが観測され、規則性構造を有していることが確認された。これは NaDC が形成したヘキサゴナル構造に由来するものだと考えられ、NaDC のミセル構造をシリカに転写することが出来たと

考えられる。

次に Fig. 2 に合成したナノポーラスシリカの TEM 画像を示す。TEM 画像から、合成されたナノポーラスシリカはファイバー状に生成されていることが確認された。また、さらに高倍率で観察を行ったところ、1.7 nm 程度のチャネル状細孔が、ファイバーの軸方向に形成されていることが確認された。

また、窒素吸脱着測定により、比表面積の測定及び細孔

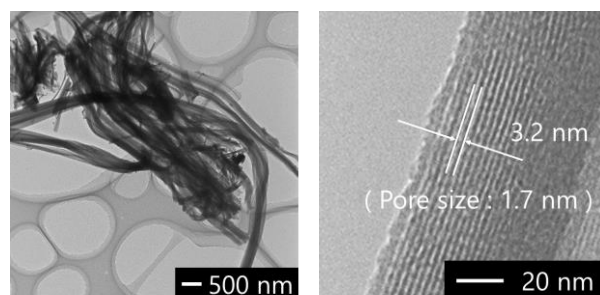


Fig. 2 TEM images of nanoporous silica.

構造の評価を行った。測定結果より、合成したナノポーラスシリカは非常に高い比表面積 (949 m²/g) を有していることが確認された。また、その細孔径分布は 1.5~1.7 nm にピークを有しており、TEM 観察の結果とほぼ一致している。以上のことから、NaDC を鋳型として、規則性構造を有するナノポーラスシリカを合成することができたと考えられる。

また、合成したナノポーラスシリカを用いて、アラニンの吸着試験を行った結果、D-アラニンに比べ、L-アラニンが多く吸着していることが確認された。これは NaDC の分子構造がシリカに転写され、アラニンの吸着する細孔表面と、アラニンの L 体または D 体との立体障害が異なるために、吸着量に差が生じたと考えられる。この結果から、今回合成したナノポーラスシリカが鏡像異性体選択性を有している可能性が示唆された。

4. 結言

NaDC を用いて、マイクロポーラスシリカの合成を行った。細孔径が 1.7 nm 程度の規則性細孔を有するマイクロポーラスシリカを合成することが出来た。また、NaDC の分子構造に由来する鏡像異性体選択性を有することが示唆された。

5. 参考文献

- 1) T. Yokoi et al, Microporous and Mesoporous Materials, **103**, 20-28(2007)
- 2) T. Yokoi et al, Adsorption, **16**, 577-586(2010)
- 3) E. F. marques et al, Langmuir, **16**, 5178-5186(2000)

*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

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

すぎうらゆうすけ・うちだよしあき・にしやまのりかず

(岐大院工^A・岐大工^B・産総研^C・岐阜大生命セ^D) ○高橋翔太^A
 酒向祐斗^B・池田卓司^C・宮本学^B・上宮成之^B・近江靖則^{D*}

1. 緒言

ゼオライトと構造類似性を有する層状ケイ酸塩を前駆体とし、層間に存在する末端シラノール基同士を脱水重縮合することによりゼオライトを合成する方法が注目されている。CDS-1^[1]など層状ケイ酸塩を前駆体とし、通常の水熱合成法では得られないゼオライトが合成できることが報告されている。さらに層状ケイ酸塩は、層間にピラーを建てることによる多孔体化、触媒担体として利用されている。そこで本研究では、新規ゼオライトの合成を目的に新規層状ケイ酸塩の合成およびその多孔体化を検討した。

2. 実験

層状ケイ酸塩の合成はシリカ(SiO_2)源としてヒュームドシリカ、構造規定剤(SDA)として水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)を用い、 SiO_2 :SDA: H_2O = 1:0.5:7.5-15 となるよう水性ゲル混合物を調製し、静置条件下、所定の温度、日数で水熱処理した。得られたサンプルは中性になるまで蒸留水で濾過・洗浄し、乾燥させた。得られた生成物は、空气中または真空条件下、350-600°Cで焼成することにより多孔体化を検討した。キャラクタリゼーションは XRD、SEM、TG/DTA、 ^{13}C CP/MAS NMR、 ^{29}Si MAS NMR、FT-IR、 N_2 吸着により行った。

3. 結果と考察

各合成条件および得られた生成物を Table 1 に示す。SDA の濃度 40 wt.%、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ の場合、8 日間合成で結晶性物質に基づく XRD ピーク(Fig. 1(A-a))が確認され、合成日数の延長に伴いそのピーク強度は増大した。しかし、合成日数 16 日としたところ MFI 型ゼオライトの副生が確認された。SDA の濃度を 40 wt.% から 35 wt.% へと変化させた場合、16 日間の合成では結晶性物質は得られなかった。そこで水性ゲル混合物に種結晶の添加し合成を試みたところ結晶性物質が得られた。さらに $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ を 8.5 としたところ、そのピーク強度は増大した。得られた結晶性物質の SEM 像を Fig. 1(B-a)に示す。SSA-1 の形態は層状物質に特有の板状であり、その平均層厚は 38.5 nm であった。さらに得られた結晶性物質を構造解析した結果、その構造は新規層状ケイ酸塩 SSA-1 であり(Fig. 2)、その層内構造は佐野らが合成した HUS-2^[2]と類似していることがわかった。また解析された SSA-1 の構造を検討した結果ゼオライト化が可能であることが予想された。

そこで、焼成による多孔体化を試みた結果、Fig. 1(A-b)のような結晶性に基づく XRD パターンが得られ、その形態は保持された(Fig. 1(B-b))。また、 N_2 吸着測

定により細孔構造を評価したところ、吸着等温線は I 型を示し(Fig. 3)、BET 比表面積は $108 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。このことから、SSA-1 の多孔体化に成功したことがわかった。

Table 1 Synthesis condition and obtained products. (150°C)

Sample No.	SDA [wt.%]	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ [-]	Seed	Syn. time [days]	Products
1	40	7.5	×	8	SSA-1
2	40	7.5	×	12	SSA-1
3	40	7.5	×	16	SSA-1
4	40	7.5	×	16	SSA-1 MFI
5	35	7.5	×	16	Amor.
6	35	7.5	○	16	SSA-1
7	35	8.5	○	16	SSA-1

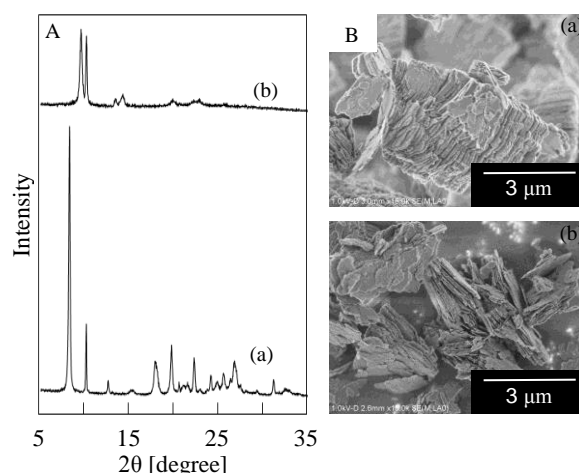


Fig. 1 XRD patterns (A) and SEM images (B) of (a)SSA-1 and (b)calcined SSA-1.

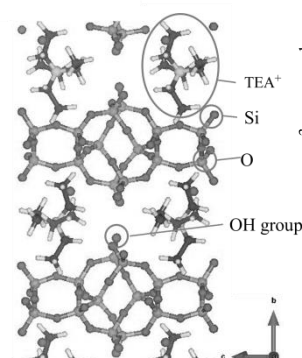


Fig. 2 Structure model of SSA-1.

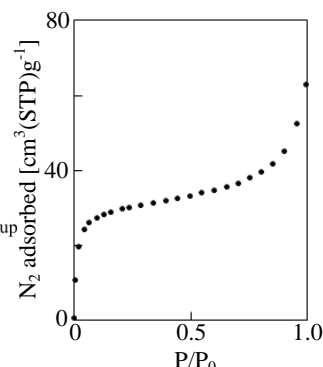


Fig. 3 N_2 adsorption isotherm of calcined SSA-1.

[1] T. Ikeda et al., Angew. Chem. int Edition **43**, 2004, 4892-4896

[2] N. Tsumoji et al., J. Mater. Chem **22**, 2012, 13682-13690

*近江靖則 Fax:058-293-2036, E-mail:oumi@gifu-u.ac.jp
 たかはししょうた・さこうゆうと・いけだたくじ・みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・おうみやすのり

チタニウムアセチルアセトナートのグラフテイングによる 多孔質チタノシリケートの合成とその酸化触媒性能

(広大院工^A, 物材機構^B) ○福田未来^A・津野地直^A・井出裕介^B・
定金正洋^A・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

ゼオライトや多孔質シリカの骨格に Ti や V 等の遷移金属酸化物種を組み込んだメタロシリケート触媒は、種々の液相酸化反応や光を用いた部分的酸化および還元反応に対して高い選択性を示すことが知られており[1]、より優れた触媒活性を持つメタロシリケート触媒を得るため、様々な触媒設計が研究されている。

最近当研究室では、層状ケイ酸塩 HUS-2 の層表面にチタニウムアセチルアセトナート ($\text{Ti}(\text{acac})_4$) を固定化することで、チタノシリケート触媒の合成に成功し、その触媒が疑似太陽光を用いたシクロヘキサンの選択的酸化反応に対して優れた触媒活性を示すことを明らかにした[2]。本研究では同様の手法により種々のポーラスシリカへ $\text{Ti}(\text{acac})_4$ を固定化し、得られたチタノシリケートの触媒性能の評価を行った。

2. 実験

ポーラスシリカとしてメソポーラスシリカ MCM-41、SBA-15 および当研究室で合成に成功したナノポーラスシリカ HUS-6 を用いた[3, 4, 5]。各ポーラスシリカを $\text{Ti}(\text{acac})_4$ を含んだ Ethanol/Hexane 溶液中に分散させ、混合液を室温で攪拌した後、溶媒留去により得られた固体を酸溶液で洗浄、乾燥させることで Ti 種を表面に固定化した MCM-41 (Ti-MCM-41)、SBA-15 (Ti-SBA-15) および HUS-6 (Ti-HUS-6) を調製した。また比較のため、既報のワンポットの熱合成法により骨格に Ti を導入した MCM-41 (Ti-MCM-41(Ref.)) も合成した[6]。得られたチタノシリケートの触媒性能は *tert*-ブチルヒドロペルオキシドを酸化剤に用いたシクロヘキサンの酸化反応により評価した。なお、生成物の定量は GC-FID を用いて行った。

3. 結果と考察

$\text{Ti}(\text{acac})_4$ を固定化した各ポーラスシリカについて N_2 吸着および XRD 測定を行った。 $\text{Ti}(\text{acac})_4$ 固定化前後で吸着等温線の形および XRD の低角度領域の回折強度および位置に変化がないことから、 $\text{Ti}(\text{acac})_4$ 固定後も MCM-41、SBA-15 および HUS-6 は細孔構造を保持していることがわかった。

合成直後の Ti-MCM-41 の UV-vis スペクトルには、220 nm 付近に $\text{Ti}(\text{IV})\text{-O}$ 結合の電子遷移による吸収ピーク、300-400 nm 付近にアセチルアセトナート配位子に由来する吸収ピークがそれぞれ観察された (Fig. 1)。また、Fig. 2 の FT-IR スペクトルには、1540 および 1380 cm^{-1} 付近に、アセチルアセトナート配位子の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動および C-H 変角振動に帰属されるピークが明瞭に観察された。さらに ^{29}Si MAS NMR スペ

クトルにおいて Q^3 種のピーク強度が減少した。以上のことから、 $\text{Ti}(\text{acac})_4$ の固定化によりアセチルアセトナート配位子を有する Ti 種が MCM-41 の表面に固定化されていることがわかった。また、Ti-SBA-15 および Ti-HUS-6 も同様の Ti 種が固定化されていることを確認した。

Ti-MCM-41、Ti-SBA-15 および Ti-HUS-6 の触媒性能を、*tert*-ブチルヒドロペルオキシドを酸化剤として用いたシクロヘキサンの酸化反応により評価した (Table 1)。すべてのサンプルで 95 % 以上の選択性でエポキシ化合物を生成したことから、得られたチタノシリケートが優れた触媒活性を持つことが明らかとなった。なお、Ti-MCM-41 は水熱合成により調製したこれまでの Ti-MCM-41(Ref.) よりも高い触媒性能を示した。

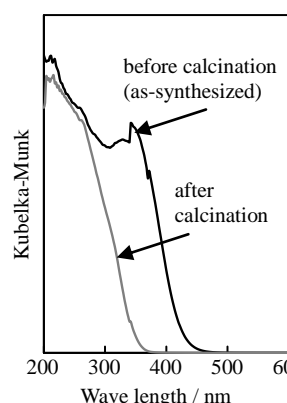


Fig. 1 DRUV-vis spectra of Ti-MCM-41 before and after calcination.

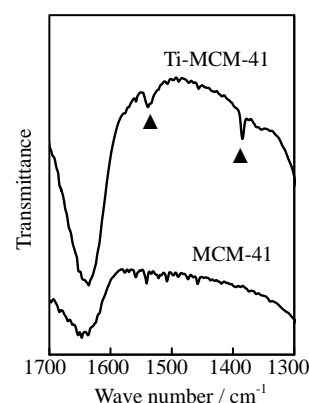


Fig. 2 IR spectra of MCM-41 and Ti-MCM-41.

Table 1 Epoxidation reaction of cyclohexene.^a

Catalyst	Si/Ti ^b	Conv.	Epoxide Sel.	TOF
		/ %	/ %	/ h ⁻¹
Ti-MCM-41	35	36.4	98.3	448
Ti-HUS-6	43	20.3	96.4	270
Ti-SBA-15	48	24.1	97.0	357
Ti-MCM-41(Ref.)	51	6.5	86.1	106

^a Reaction conditions: catalyst, 50 mg; acetonitrile, 50 mL; cyclohexene, 50 mmol; *tert*-butylhydroperoxide, 50 mmol; Temp., 60 °C; Time, 2 h.

^b Determined by EDX

- [1] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 60, 343.
[2] N. Tsunoji, et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 4616.
[3] J. M. Kim, et. al., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 16742.
[4] C. Kreshnan, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 7513.
[5] N. Tsunoji, et. al., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 9680.
[6] T. Blasco, et. al., *J. Catal.*, **1995**, 156, 65.

*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

ふくだみき・つのじな・いでゆうすけ・さだかね
まさひろ・さのつねじ

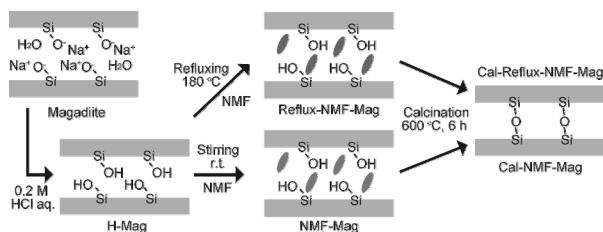
層状ケイ酸(H-Magadiite)の *N*-メチルホルムアミド中での還流を経由した層間縮合

(早大理工^A・早大材研^{A,B}) ○朝倉裕介^A・穂坂奈美^A・
長田師門^{A,B}・下嶋敦^A・黒田一幸^{*A,B}

【緒言】層状ケイ酸塩の層間縮合によるゼオライト化は、水熱合成法ではできないユニークな組成・構造・形態を有するゼオライトが合成できるため、近年注目されている。¹⁾ 最近我々は、溶媒中での還流により層間縮合のみを生じさせ、その後の焼成により有機物を除去する新規の層間縮合によるゼオライト化手法を報告した。²⁾ 具体的には、プロトン型の層状オクトシリケートを *N*-メチルホルムアミド(NMF)中で還流することで、液相中で積層が制御され隣り合う層で Si-OH 基同士が向き合い、層間縮合が進行する。

本研究では、この溶媒中で層間縮合する手法が他の層状ケイ酸塩の層間縮合に適用できるかを調査した。層状ケイ酸塩の一種である Magadiite ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) は、結晶構造は決定されていないものの、層状オクトシリケートと同様に、酢酸を層間へ導入した中間体の焼成により結晶性のシリカへと転換されている。³⁾ そのため、NMF が積層制御に対し適切であると考え Magadiite への適用を考えた。層状オクトシリケートとは異なり NMF 中での還流により層間縮合は生じなかったものの、還流を経て焼成した物質と常温で層間へ NMF を導入し焼成した物質では、異なる結晶が得られたので報告する。

【実験】合成した Magadiite を 0.2 M 塩酸で 2 日処理することでプロトン型の Magadiite (H-Mag; XRD: Fig.1a) を得た。⁴⁾ H-Mag を NMF 中で 180 °C で 1 時間還流した。還流後、遠心分離により粉末を得た(Reflux-NMF-Mag)。その後、600 °C で 6 時間焼成し層間縮合を試みた(Cal-Reflux-NMF-Mag)。また、比較として、室温で NMF を層間へ導入した試料を得(NMF-Mag)、同様の条件で焼成した(Cal-NMF-Mag)。(Scheme)



Scheme H-Mag の NMF 中の還流を経た層間縮合(上段)と室温での NMF 導入後の層間縮合(下段)

【結果と考察】XRD 測定より、Reflux-NMF-Mag と NMF-Mag の底面間隔は、H-Mag のそれより大きく、

層間への有機物の導入が確認された(Fig. 1b,c)。CHN 元素分析・¹³C CP/MAS NMR 分析から、NMF-Mag では NMF として層間に存在している一方で、Reflux-NMF-Mag では、NMF 以外の有機種の存在が確認された。また、Reflux-NMF-Mag の ¹H-¹³C HETCOR NMR スペクトルは、隣に H を持たない C=O 基が存在していることが分かった。これらのことから、Reflux-NMF-Mag では層間で NMF 同士が反応し、別の物質へと転換していることが示唆される。

Cal-Reflux-NMF-Mag と Cal-NMF-Mag の XRD パターンは、共に 1.1 nm の底面間隔を示したが、プロファイルは異なった(Fig. 1d,e)。Cal-Reflux-NMF-Mag の XRD パターンは、既報の Magadiite 層間縮合体³⁾と同様であった。Cal-NMF-Mag では、H-Mag 焼成体と同様な XRD パターンを示している。Cal-Reflux-NMF-Mag の ²⁹Si MAS NMR スペクトルには、3 環境の Q⁴ シグナルが観測された。TG-DTA 分析より、Reflux-NMF-Mag では、層間に存在する有機物が、NMF-Mag 内の NMF よりも高温まで層間に残存することが確認されており、層間縮合温度まで有機物が残存したために積層制御に効果的だったと考えられる。

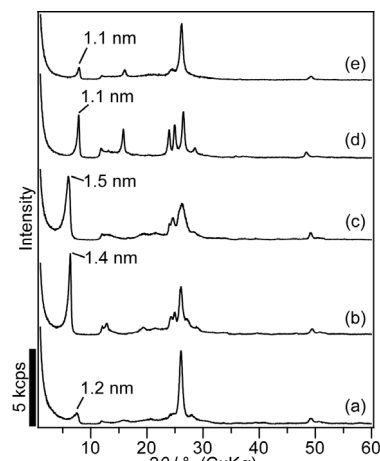


Fig. 1 XRD パターン

(a) H-Mag
(b) Reflux-NMF-Mag
(c) NMF-Mag
(d) Cal-Reflux-NMF-Mag
(e) Cal-NMF-Mag

【参考文献】1) B. Marler, H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, **24**, 405 (2012). 2) Y. Asakura *et al.*, *Dalton Trans.*, **43**, 10392 (2014). 3) Y. Oumi *et al.*, *J. Porous Mater.*, **16**, 641 (2009). 4) Y. Mitamura *et al.*, *Chem. Mater.*, **13**, 3747 (2001).

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp

TEL/FAX: 03-5286-3199

○あさくら ゆうすけ・ほさか なみ・おさだ しも
ん・しもじま あつし・くろだ かずゆき

新規層状ケイ酸塩 HUSs アルキルアンモニウム交換体の膨潤とそれらを前駆体とした触媒設計

(広大院工^A, 物材機構^B) ○薬研地祐也^A・津野地直^A・井出裕介^B・
定金正洋^A・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

SiO₄四面体から構成される層状ケイ酸塩は、層表面に SiOH/SiO⁻基が結晶学的に決定された位置に配列しており、イオン交換、グラフティング、ピラー化などの手法によってゲスト種を層間に導入、固定化できるため、触媒や吸着材の設計母体として注目されている。

層状化合物の膨潤および剥離により調製された無機ナノシートは、シート表面の反応、吸着サイトへ嵩高い基質のアクセス性を向上させるとともに、基質の拡散距離を短くするため、触媒および吸着材として利用する際に有用である[1]。そのため、層状ケイ酸塩の膨潤、剥離挙動の調査は層状ケイ酸塩を前駆体としたより優れた機能材料設計のために必要である。

当研究室では様々な新規層状ケイ酸塩の合成を精力的に行っている。本研究では、その中でも新規構造を有する層状ケイ酸塩 HUS-2[2]および HUS-7[3]のイオン交換体を用い、ヘキサン溶液中での膨潤、剥離を試みた。さらに、膨潤処理を行った層状ケイ酸塩へのチタニウムアセチルアセトナートのグラフティング[4]によって、チタノシリケート触媒の調製を行い、その触媒特性も調査した。

2. 実験

HUS-2 および HUS-7 は、構造規定剤にそれぞれコリン水酸化物およびベンジルトリメチルアンモニウム(BTMA)水酸化物を用いて合成した。ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(C₁₆TMA)ブロミドを用い、HUS-2 および HUS-7 の層間を拡張したイオン交換体を調製した (C₁₆TMA-HUS-2、C₁₆TMA-HUS-7)。得られたイオン交換体をヘキサン溶液中で、超音波処理、室温で攪拌した後、遠心分離により固体を回収し、分散処理を行ったサンプルを得た(HUS-2(hex)、HUS-7(hex))。チタノシリケート触媒の調製は、イオン交換体が分散したヘキサン溶液にチタニウムアセチルアセトナートを添加することで行った。

3. 結果と考察

C₁₆TMA-HUS-2 および C₁₆TMA-HUS-7 の XRD パターンを Fig.1A に示す。各サンプルともイオン交換後基本面間隔が増大し、層間が拡張していることを確認した。元素分析および ¹³C CP MAS NMR 測定の結果から、HUS-2 および HUS-7 の層間のコリンカチオンおよび BTMA カチオンが定量的に C₁₆TMA カチオンと交換していることも確認した。イオン交換体およびヘキサン分散処理後のサンプルの TEM 像を Fig. 2 に示す。HUS-2(hex)は元の層状結晶特有の板状

結晶の形態を保持していたが、HUS-7(hex)はヘキサン分散前と比較して、その形態が大きく変化し、厚さ数ナノメートルのシートが凝集した様子が観測された。ヘキサン分散後のサンプルの多孔性を調査するため、500 °C、6 時間焼成を行った後、N₂ 吸脱着測定を行った(Fig. 1B)。焼成後の HUS-2(hex)の比表面積は 115 m² g⁻¹であったが、焼成後の HUS-7(hex)では 380 m² g⁻¹であり、また高相対圧領域で吸着量の急激な増加が観察され、シリケートシートの膨潤、剥離に起因するメソ孔の存在が示唆された。

層状ケイ酸塩を分散したヘキサン溶液を用いて調製したチタノシリケート触媒は、疑似太陽光を用いたシクロヘキサンの部分酸化反応において、優れた触媒活性を示した。なお、部分酸化物の選択率はほぼ 100 %であった。

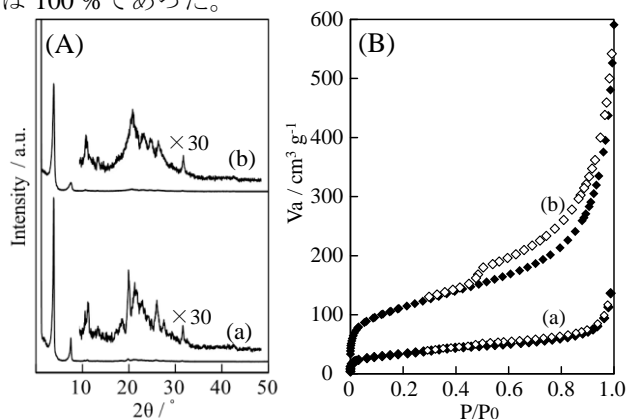


Fig. 1 (A) XRD patterns of (a) C₁₆TMA-HUS-2 and (b) C₁₆TMA-HUS-7. (B) N₂ adsorption-desorption isotherms of (a) calcined HUS-2(hex) and (b) calcined HUS-7(hex).

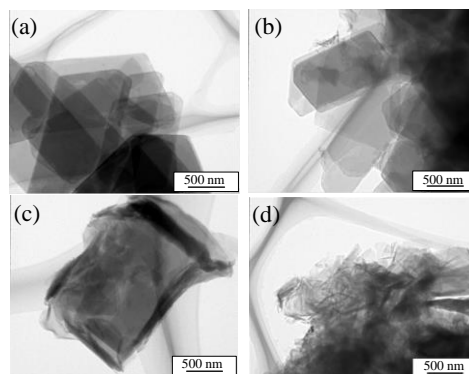


Fig. 2 TEM images of (a) C₁₆TMA-HUS-2, (b) HUS-2(hex), (c) C₁₆TMA-HUS-7 and (d) HUS-7(hex).

- [1] A. Corma et. al., *Nature.*, **1998**, 396, 353.
- [2] N. Tsunooji et. al., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 13682.
- [3] N. Tsunooji et. al., *J. Mater. Chem. A.*, **2014**, 2, 3372.
- [4] N. Tsunooji et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2014**, 6, 4616.

*佐野庸治 Fax:082-424-7606, E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp
やげんじゅうや・つのじな・いでゆうすけ・
さだかねまさひろ・さのつねじ

層状ケイ酸塩 HUS-2 の層間シリル化による新規細孔構造の構築

(広大院工^A, 広大工^B, JFCC^C, 岐阜大^D) ○津野地直^A・結城創太^B・
関川みゆき^C・佐々木優吉^C・近江靖則^D・定金正洋^A・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

結晶性層状ケイ酸塩は、 SiO_4 四面体から構成されるケイ酸塩シートが積層した構造を有し、その層間の SiO/SiOH 基に対して、機能性ユニットを精密に配置することが可能である。また、ケイ酸塩シート一枚一枚を構造ユニットに見立て、熱処理やシリル化によって高次構造へと転換することで、ゼオライトに代表される規則的多孔体の設計が可能となるため、近年、多孔体材料の前駆体としても注目が集まっている[1]。当研究室では、このような観点から、新規層状ケイ酸塩の合成およびそれらの触媒、吸着材への応用を精力的に行っている。本研究では、当研究室で合成に成功した層状ケイ酸塩である HUS-2 の骨格構造に着目し、シリル化および焼成による多段階的な手法により、ゼオライトのような規則的なマイクロ細孔を層間で設計することに成功した。また、得られた多孔体の室温における CO_2 および CH_4 の吸着挙動を調査したところ、特異的な挙動が観察されたので同時に報告する。

2. 実験

層状ケイ酸塩 HUS-2 は既報[2]に従いコリン水酸化物を構造規定剤とした水熱処理によって合成した。得られた HUS-2 をドデシルトリメチルアルキルアンモニウム臭化物を用いてイオン交換することにより、層間を拡張した中間体を合成し、この中間体をトリクロロメチルシランによりシリル化した後、400、500 および 550 °C で 6 h 焼成を行うことでメチル基含有量の異なる 3 種の多孔体 (HUS-2S(400)、HUS-2S(500) および HUS-2S(550)) を調製した。また、 CO_2 および CH_4 の吸着等温線は 25 °C において 0-100 kPa の圧力範囲で測定した。

3. 結果と考察

シリル化および焼成による HUS-2 の多孔化過程を Fig. 1 に示す。サンプルの XRD、 ^{13}C CP MAS NMR、 ^{29}Si MAS NMR および Ar/N_2 吸着測定から、シリル化によって導入された四面体ユニットは層表面へ 2 つの Si-O-Si 共有結合を介して固定され、その後、焼成によって、ユニット上に残存したシラノール基が層間で脱水縮合することで細孔が形成されることが明らかとなった。サンプルの N_2 吸着等温線から、マイクロ孔に由来する低相対圧領域での吸着量の急激な増加が観察された。サンプルの比表面積およびマイクロ細孔容積は $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ および $0.15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 程度、 Ar 吸着等温線から見積もった平均細孔径は 0.50 nm であった。焼成温度を変化させてもサンプルの多孔性にはほとんど変化がなく、 ^{29}Si MAS NMR 測定から、焼成温度の上昇とともにメチル基に由来する T 環境の

ピーク強度は減少し、一方で、シラノール基に由来する Q^3 ピーク強度は増加したため、焼成温度の上昇とともに細孔内の四面体ユニット上のメチル基が徐々に水酸基に置換されていることが分かった。

25 °C における各サンプルの CO_2 および CH_4 の吸着等温線を Fig. 2 に示す。得られたサンプルと同程度の比表面積、マイクロ細孔容積および細孔径を有する silicalite-1 の吸着測定も行った。 CO_2 吸着量は焼成温度の上昇とともに増加し、HUS-2S(550) は silicalite-1 と同程度の CO_2 吸着量を示した。silicalite-1 は CH_4 を一定量吸着したが、調製したサンプルには CH_4 はほとんど吸着しなかった。吸着した CO_2/CH_4 比から多孔体の CO_2 吸着選択性を判断したところ、silicalite-1 は 100 kPa において $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2.8$ であったが、HUS-2S(550) は $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 6.2$ であり、HUS-2 層間で構築された特異的な細孔構造が高い CO_2/CH_4 比を示す要因となっていることが強く示唆された。

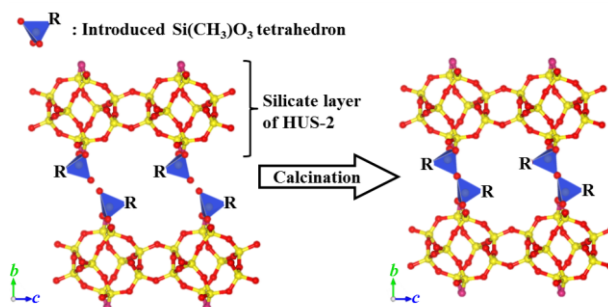


Fig. 1 Schematic scheme for the creation of interlayer pores by silylation and dehydration.

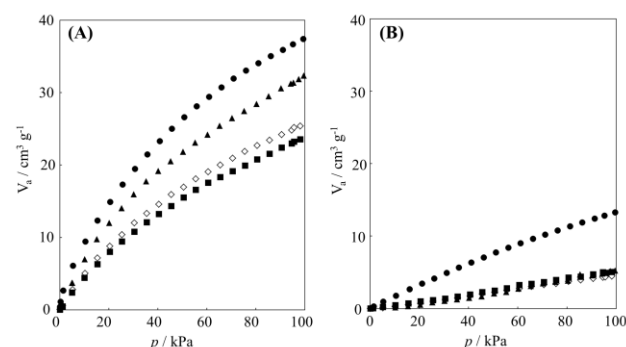


Fig. 2 (A) CO_2 and (B) CH_4 adsorption isotherms of (■) HUS-2S(400), (◇) HUS-2S(500), (▲) HUS-2S(550) and (●) silicalite-1 at 25 °C.

[1] W. J. Roth et. al., *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 4807.

[2] N. Tsunoji et. al., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 13682.

*佐野庸治 Fax:082-424-7606, E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp
 つのじなお・ゆうきそうた・せきかわみゆき・ささきゆう
 きち・おうみやすのり・さだかねまさひろ・さのつねじ