

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350107

研究課題名(和文) 気-液界面を起点として合成されるゼオライトAFIの配向自立膜

研究課題名(英文) An oriented self-standing film of zeolitic AFI crystal synthesized from an air-solution interface

研究代表者

小平 哲也 (KODAIRA, Tetsuya)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号：40356994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円、(間接経費) 4,620,000円

研究成果の概要(和文)： 支持基板の存在しない環境下にて、合成可能なアルミノリン酸塩型AFI多孔質結晶の自立膜の特異な合成メカニズムの解明、および更に最適な合成条件を探索する目的で、合成反応をマクロに可視観察する水熱合成システムを開発した。

175℃の加熱下では乳白色溶液は高粘性となる。時間経過と共に溶液上部には透明層が出現し、乳白色溶液は次第に下降する。自立膜は高粘性乳白色溶液(ゲル)上面に支持される形で、透明層と乳白色溶液の界面にて形成され、最終的に反応容器底部に沈降する。

研究成果の概要(英文)： Under an environment of no solid substrate, we found a translucent free-standing film of aluminophosphate type microporous crystal AFI could be synthesized. To elucidate this unique synthetic process and to utilize the discovery for optimizing synthetic conditions of the film, we developed a static hydrothermal synthesizing system that enables direct observation of the state of the synthetic solution.

The milky colored synthetic solution has high viscosity under heating at 175 degrees C. A layer of transparent solution appears at the upper part of the synthetic solution and the milky lower part of the solution gradually comes down. During the falling of the milky part, a precursor of the film is formed at the interface of the transparent and milky layers. Finally, the film falls to the bottom of the reaction container by gravity.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：自立膜 多孔質結晶 界面現象 自己組織化 その場観察 配向膜 吸着特性

1. 研究開始当初の背景

本研究に先立ち、後述する直径 80 mm にも達するアルミノリン酸塩型多孔質結晶 AFI の半透明な自立膜を偶然にも合成した。この自立膜は支持基板が不要な環境にて合成される特長を有している。このような固体支持基板を要しない多孔質無機結晶膜の合成反応は過去に知られておらず、自立膜の特性の解明、および合成の特異性の理解は学術的に大変意義深い。

2. 研究の目的

AFI 自立膜の結晶学的特徴の詳細な理解、更にはその特異な合成過程を理解することを通じ、膜厚、光透過性、結晶の配向性等に関する、より優れた性能を引き出す上で必要となる合成条件・手法等を明らかにする。また、光学機能を自立膜に付与させることを狙い、光機能性分子や半導体などをゲスト物質として導入できるか否か、その吸着特性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

まず、図 1 に示す自立膜の結晶学的評価は薄膜用 X 線回折光学系 (平行ビーム法) を基に行った。選択配向による強度増大が生じた回折ピークに対しては、配向度の定量的評価のために、Schulz の極点図測定を行った。極点図測定とは、特定の回折線に的を絞って、膜試料のあおりと回転をパラメータとする当該回折線強度の 2 次元分布を求める手法である。

次に、合成過程を理解する為に高温高压下での水熱反応を可視光にて直接観られる、「その場観察型合成反応装置」を新規開発・利用し、なぜ支持基板が存在しない環境にて自立膜が形成されるのかを明らかにした。

本手法で得られた自立膜は結晶 c 軸 (一次元細孔) が膜に対して垂直方向に配向した構造であることが本研究を通じて明らかとなったが、その特徴の用途開発を目的に、光学機能という点で細孔に導入できるゲスト物質の吸着能評価を行い、ゲストとなりうる物質候補の探索を行った。

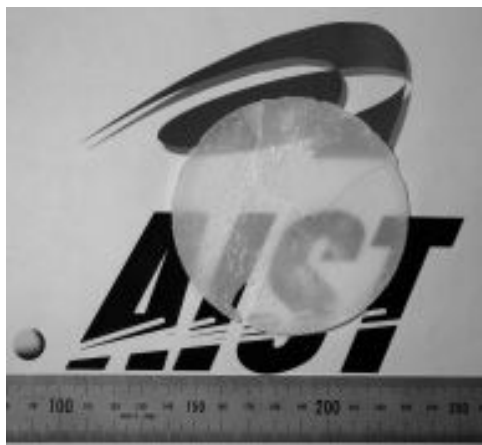


図 1 AFI 結晶の自立膜

4. 研究成果

(1) 自立膜の配向特性

結果の説明に先立ち、AFI 型多孔質結晶について簡単に触れる。AFI は一般に化学式 $Al_{12}P_{12}O_{48}$ と表され、図 2 に示すように内径 0.73 nm の一次元細孔が結晶 c 軸と平行に並んだ構造を有している。通称 $AlPO_4-5$ と呼ばれることもある。また骨格原子が一部 Si に置換されたものは SAPO-5 と呼ばれ、 $AlPO_4-5$ が有しない固体酸性質を有し、触媒能の起源となっている。

図 3 に自立膜及び無配向粉末 AFI の XRD パターンを示す。粉末 AFI のパターンと比較し、明らかな 002 配向 (002 回折線の強度増大) が観測された。002 方向は c 軸方向と同じであるため、一次元細孔は自立膜のマクロな面に対して垂直方向に配向しており、細孔の閉塞が生じる恐れもない。故に例えば機能性分子等の垂直配向を期待できる。002 回折線の極点図測定でも、配向 (結晶 c 軸) の乱れは膜面垂直方向から 10° 以内に収まっていた

(2) 自立膜合成反応の可視化

自立膜合成は高温高压下の静置反応溶液にて実現される。ところが、内部観察が可能な市販水熱反応装置では溶液攪拌を前提と

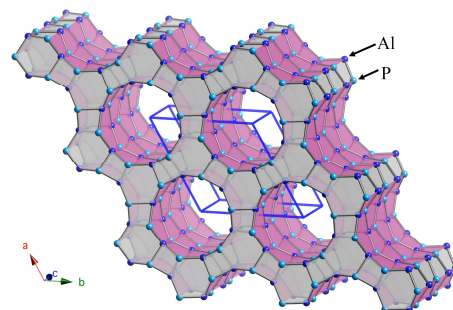


図 2 AFI 結晶構造模式図。Al-P 原子間に存在する O 原子は省略してある。青線で囲まれた菱面体は単位胞 ($a = b = 1.37$ nm, $c = 0.84$ nm) を表す。

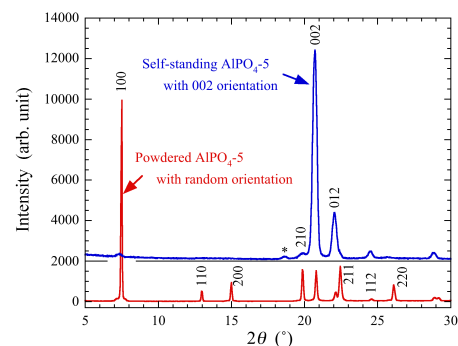


図 3 自立膜及び無配向粉末 AFI の Cu-K α 線による XRD パターン。"*"は Cu-K β によるもの。粉末試料は集中法光学系での測定。

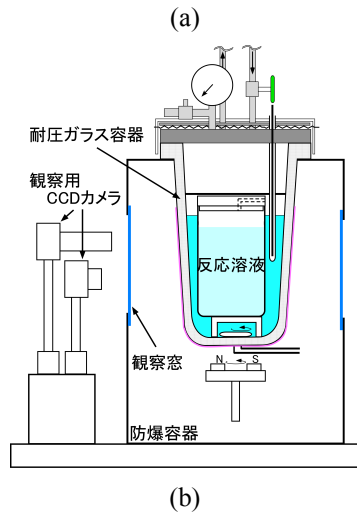
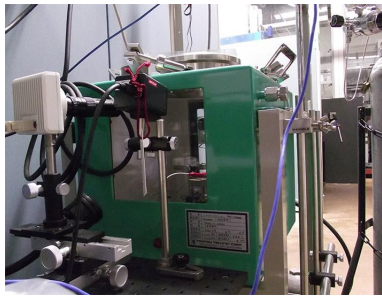


図4 (a):開発装置の実際。(b):装置概要図。

している。このため、これを単に流用するのでは、溶液静置型反応においては、加熱むらの発生があるなど克服すべき問題が多数生じた。合成反応を行うごとに装置改造や反応制御条件を変えるなど、多くの創意工夫が必要であった。最終型の装置概観および模式図を図4(a),(b)にそれぞれ示す。溶液の全体像、および膜の成長・形成過程を高倍率で局所的に観察するために2種類のCCDカメラを設置した。しかし、被写界(焦点)深度の深さと高空間分解能を両立させた高倍率観察は原理的に難しく、かつ、溶液の不透明性もあり、局所観察は現時点で実現できていない。故に、何故一軸性配向が生じるのか、という設問には解答できなかった。

さて、実際の合成反応過程を経時的に追いかけた結果であるが、出発溶液の化学組成

$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 3 : 225$
で行った場合を図5に示す。合成温度は175℃である。同一組成の出発溶液を金属性オートクレーブに充填し、電気オープンに入れて水熱反応を同一温度にて行った場合には図1、図3とほぼ同等の形態、結晶性の自立膜が形成されることを対照実験として確認した。

この合成反応では、図5Aのように室温では溶液は均一な白色である。もし室温にて長時間放置しても、均一性は不変である。ところが加熱開始から早い段階で、液面上部に透明な水溶液層(透明層)が形成されるのが確認(図5B)され、約5時間後(図5C)まで

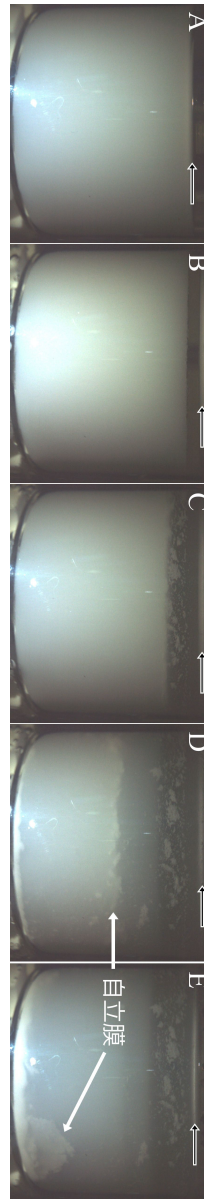


図5 合成反応溶液の経時変化。(便宜上、図は反時計回りに90°回転して表示してある。) A: 加熱開始時(RT), B: 3時間後, C: 5時間後, D: 7時間後, E: 8時間後。黒矢印(↑)は気-液界面の位置を示す。

その領域が拡大する。言い換えれば、AFI結晶骨格を形成するAl源、P源は下層の乳白色溶液(乳白色層)に含まれ、それらは時間経過と共に降下し、その密度が高まっていることになる。

また、図5B,Cの間でも透明層拡大以外にも有為な変化が認められる。Bでは反応容器上部の透明層部分の内壁面には乳白色原料成分の付着は生じない。一方、Cでは透明層部分の内壁面に乳白色層成分の一部が付着し始めている。仮説として、Bでは容器内壁に乳白色層溶液の一部が付着するほどの粘性はそれ自身にはない。一方、Cでは乳白色層の粘度が上昇し、乳白色層の降下の際に容器内壁の透明層領域にそれが一部付着したと言える。

完全閉鎖型の金属オートクレーブを用いる場合、反応溶液の水蒸気圧上昇に伴う沸点上昇が生じたため100℃以上に昇温できる。本合成反応では、反応容器内は設定温度での水蒸気圧よりも僅かに高めにしている。これは、水溶液の沸騰を抑制するためである。ちなみ

に、自己水蒸気圧のみで合成を行うと、当然ながら沸騰が生じるのが観察できた。しかし、生じた水蒸気泡は乳白色層内にて上昇が抑制され、容易に気-液界面まで達することができなかった。このことから乳白色層は合成反応過程では高粘性状態であることを確認した。

さて、図5Dでは自立膜前駆体が形成されているのが確認できる。この前駆体は透明層と乳白色層の界面である液-液界面から生じたものである。この膜と同時に乳白色層内でも結晶化が生じ、この層の透明度がCのおよそ5時間後以降、次第に高くなって行った。この事実は、結晶化は乳白色層内のどこにおいても生じうるが、液-液界面で最も結晶化（結晶核発生）が起き、結晶が互いに2次元的に接合（多数の双晶形成）する程であることにより、マクロに自立膜となったと言える。ちなみに、出発溶液中の水のモル比を上げると、溶液は希釈化されるが、その溶液を用いて反応を行った場合には自立膜を合成できないことと矛盾しない。

まとめると、乳白色層が自立膜形成の為に原料供給を行っているだけでなく、自立膜が形成されるまでの間、その高粘性により支持基板として機能していることが明らかになった。乳白色層の原料消費が進み、粘度が下がり始めると自立膜を支えることができず、図5Eのように、自立膜は急激に反応容器底部に落下する。ちなみに、図5Eでは反応容器側面との接触・摩擦を伴って自立膜は落下したため、最終生成物としては複数の大きな破片として自立膜は回収された。

(3) AFI 結晶の吸着能

AFI 配向自立膜の用途開発を視野に、AFI 結晶の吸着能を芳香族分子とナローギャップ半導体(バンドギャップ $E_g = 0.33$ eV)であるテルル(Te)により評価した。前者は予想通りの吸着を確認できたが、後者は予想外の結果となった。以下にそれを説明する。

図6はAFI($AlPO_4-5$)と、同じく一次元型ナ

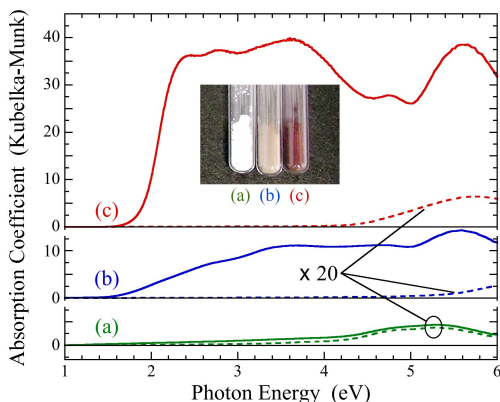


図6 (a): $AlPO_4-5$, (b):H型モルデナイト、及びNa型モルデナイトの試料写真と光吸収スペクトル。破線及び実線はそれぞれTe導入前後のスペクトルである。

ノ細孔を有するモルデナイト(mordenite)と呼ばれる無機多孔質結晶にTeを吸着させた試料の写真(挿入図)とその光吸収スペクトルである。なお、mordeniteは骨格が負に帯電しており、電気的中性を保つ為に、 Na^+ などの交換可能なイオンがナノ細孔内に存在している。H型(H^+)は固体酸性質を持ち、触媒能を有する。 $AlPO_4-5$, mordenite共に結晶粉末固有の色は白色である。このスペクトル及び挿入図から、mordeniteはイオン種に依存して吸着量は異なるもののTeを吸着することには変わりがない。ところが、 $AlPO_4-5$ 型AFIはTeを全く吸着しないことが分かった。

この予想外の結果を逆手に利用し、 $AlPO_4-5$ の骨格原子が一部Siに置換されたSAPO-5において、酸点分布を可視化する方法を見出した。SAPO-5ではSi置換により固体酸性質(触媒能)が付与されるが、その酸点が結晶内にどのようにマクロに分布しているか、知られていなかった。

H型モルデナイトと同様にSAPO-5の酸点にTeは吸着され、本来白色(透明)であった決勝粉末が暗赤色に着色する。($AlPO_4$ 成分の領域にはTeは吸着しないのは上述の通り。) SAPO-5では長さ100 μm 程度の六角柱状の単結晶合成が容易である。この単結晶を利用してその細孔にTeを吸着させたことによる着色の分布を光学顕微鏡で空間分解能500 nmにて観察したところ、一様であった。即ち、酸点は結晶全体に渡ってほぼ均一分布していることを初めて明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5件)

阪本康弘, 電子顕微鏡法を用いた規則性多孔質材料の評価, 触媒, 査読無, 56巻, 2014, 120-126.

<http://www.shokubai.org/jnl/cgi-bin/ccotw.cgi>

Y. Sakamoto and T. Kodaira, Effects of electron beam irradiation on aluminophosphate microporous material $AlPO_4-5$, Nuclear Instruments and Method in Physics Research B, 査読有, 315巻, 2013, 197-200.

DOI: 10.1016/j.nimb.2013.03.044

小平哲也, ゼオライトを容器とした高集積ナノ粒子の配列・相互作用制御, マテリアルインテグレーション, 査読無, 25巻, 2012, 23-27.

http://www.tic-mi.com/publ/book.cgi?pg_1205

T. Kodaira, A. Nabata, and T. Ikeda, A new aluminophosphate phase, $AlPO-NS$, with a bellows-like morphology obtained from prolonged hydrothermal process or increased pH value of initial solution for

synthesizing AlPO₄-5, Microporous and Mesoporous Materials, 査読有, 162 巻, 2012, 31□35.

DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.06.003

小平哲也, 池田拓史, LTA 合成における有機構造指向剤の役割とその Si/Al 依存性, ゼオライト, 査読有, 28 巻, 2011, 81□88.

<http://www.jaz-online.org/fulltext.html>

〔学会発表〕(計 18 件)

阪本康弘, Electron microscopy for characterization of porous materials, Asian International Symposium –Inorganic chemistry–, 2014/03/29, 名古屋大学 名古屋市

阪本康弘, Electron microscopy for characterization of porous materials, Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, 2014/03/12, 福岡工業大学 福岡市

平出紘也, 関川知宏, 関谷隆夫, 小平哲也, 広帯域・高空間分解能な顕微分光装置の開発, 横浜国立大学-横浜市立大学 第9回ナノテク交流シンポジウム, 2013/03/07, 横浜国立大学 横浜市

小平哲也, 池田拓史, AFI, MORへのS, Se, Teの吸着特性, 第29回ゼオライト研究発表会, 2013/11/28, 東北大学 仙台市

小平哲也, 関口ちか子, 池田拓史, AlPO₄-5結晶の合成過程の可視化, 第29回ゼオライト研究発表会, 2013/11/28, 東北大学 仙台市

小平哲也, 関口ちか子, Charnell法によるゼオライトA単結晶合成時のアルカリ添加量の効果, 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013/09/04, 信州大学 長野市

小平哲也, 永井直文, 水上富士夫, Preparation of multi-functional porous films from alumina nano-fibers, CST International symposium 2013 on inorganic functional materials for constructing a sustainable development, 2013/08/22, 日本大学理工学部 東京都

小平哲也, 関口ちか子, 池田拓史, 支持基板のない水熱合成反応場における AlPO₄-5 配向自立膜形成のその場観察, 日本セラミックス協会2013年年会, 2013/03/17, 東京工業大学 東京都

小平哲也, 自己組織化ナノ空間材料としてのゼオライト –その合成・分析・新規用途開発–, 自己組織化ナノ材料の過去、現在、未来を考えるシンポジウム, 2013/03/01, 産業技術総合研究所(つくば市)

池田拓史, 新規な無機ミクロ多孔体材料の開発を目指して ~合成戦略と構造解析~, 東北大学多元物質科学研究所 第2回新機能無機物質探索研究センターシ

ンポジウム, 2013年02月26日, 東北大学 仙台市

小平哲也, 関口ちか子, 池田拓史, AlPO₄-5配向自立膜の形成過程・合成条件 28 回 ゼオライト研究発表会, 2012/11/29, タワーホール船堀 東京都

小平哲也, 阪本康弘, 池田拓史, 新規化合物 AlPO-NS の熱物性と構造の相関, 第 28 回 ゼオライト研究発表会, 2012/11/29, タワーホール船堀 東京都

Y. Sakamoto, Effects of Electron Beam Irradiation on Micro-porous Materials, 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-25), 2012/10/23, 京都大学, 京都市

T. Kodaira, Adsorption properties of chalcogenide (S, Se, and Te) atoms into AlPO₄-5 microporous crystal and micro-optical spectroscopy for investigating their electronic states, Seminar of Exotic Carbon Research Center of Shinshu University, 2012/09/05, 信州大学 長野市

T. Kodaira, T. Sekikawa, T. Sekiya, and T. Ikeda, Adsorption properties of chalcogen (S, Se, and Te) atoms and anthracene molecules in AlPO₄-5 and SAPO-5, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2012), 2012/07/29, アステルプラザ 広島市

池田拓史, ゼオライトの構造解析における問題点と今後の展開, ゼオライト合成勉強会(協賛:ゼオライト学会), 2012/3/9, 福岡県 北九州市立大学

小平哲也, AlPO₄-5 の隠れた多様性の発見と現在抱える問題点・課題, ゼオライト合成勉強会(協賛:ゼオライト学会), 2012/3/9, 福岡県 北九州市立大学

小平哲也, 眞子祥子, 池田拓史, AFI 配向自立膜の合成とその形成過程, 第 27 回ゼオライト研究発表会, 2011/12/1, 大阪府 関西大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 水熱反応装置

発明者: 小平哲也, 池田拓史

権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2013-242163

出願年月日: 2013/11/22

国内外の別: 国内

名称: 水熱反応装置

発明者: 小平哲也, 池田拓史

権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2012-257699

出願年月日：2012/11/26

国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

6．研究組織

(1) 研究代表者

小平 哲也（KODAIRA, Tetsuya）

産業技術総合研究所・ナノシステム研究部
門・主任研究員

研究者番号：40356994

(2) 研究分担者

池田 拓史（IKEDA, Takuji）

産業技術総合研究所・コンパクト化学シ
ステム研究センター・主任研究員

研究者番号：60371019

(3) 研究分担者

阪本 康弘（SAKAMOTO, Yasuhiro）

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：10548580