

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：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550224

研究課題名(和文)有機配位子によるゼオライト結晶の形態制御

研究課題名(英文)Morphology control of zeolite crystals by organic ligands

研究代表者

伴 隆幸 (Ban, Takayuki)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：70273125

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライトは結晶性の多孔質材料である。その細孔を利用した様々な応用がなされており、その応用に適した結晶形態とすることが重要である。ここでは、柱状形態をとりやすいL型ゼオライトに対して、有機配位子と反応物との反応を利用して板状結晶が合成できることを明らかにした。この結晶は、表面のほとんどが細孔の入口となっており、触媒や分離膜への応用において非常に有用である。また、シリカライト-1に対して、同様の有機配位子の働きにより大きな単結晶が合成できた。このような単結晶は、細孔中の分子の状態や、結晶表面構造から結晶化学動を調べるなど基礎的な研究に活かすことができる。

研究成果の概要(英文)：Zeolites are crystalline porous materials. The porous structures have been utilized for their various applications. Morphology control of zeolite crystals is important for such utilization of the porous structures. In this study, the influence of complex formations between organic ligands and reactants on crystal morphology was examined for L-type zeolite and silicalite-1. Despite the fact that L-type zeolite is prone to have a rod-like shape, the addition of organic ligands provided the formation of disc-like crystals. Since the disc-like crystals have many channel entrances on the surface, they are useful for catalysts and as the seed crystals for the formation of oriented films and membranes. Similarly, large silicalite-1 crystals were also synthesized. The large crystals are useful for fundamental studies, such as analyses of the state of adsorbed molecules in the pores and of the surface structure on the molecular level.

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：多孔体 材料合成 溶液化学 ゼオライト 結晶形態

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは、分子サイズの細孔をもった結晶性アルミノケイ酸塩である。その細孔を利用した触媒や触媒担体、ゲスト分子を細孔に取り込んだゲスト・ホスト材料などへの応用が広く研究されている。これらの応用において細孔構造を有効に利用するには、それに適した形態とすることが重要である。例えば、結晶表面にできるだけ多くの細孔入口が存在する方が良い場合や、細孔方向に伸びた結晶形態が望まれる場合など様々である。このようなゼオライト結晶の形態制御のためには、その結晶化機構を明らかにすることが重要となる。鑄型となるテンプレート剤を用いたゼオライト合成におけるテンプレート剤の役割など、ゼオライトの結晶化機構について多くのことが明らかになってきたものの、いまだ不明な点が多い。本研究においては、ゼオライトの結晶化や結晶成長に対する反応成分の影響を調べることを通して、ゼオライトの結晶化機構を調べることを目的とする。特に、ある反応成分と錯体形成する有機配位子を反応ゲル中に添加することにより、その反応成分の濃度を制御するという手法を用いることがひとつの特徴である。

ゼオライト合成における有機配位子添加効果の先駆的な研究として、Charnell (*J. Cryst. Growth*, **8**, 291 (1971).) によるものが知られている。そこでは、A型ゼオライト ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の反応ゲルに有機配位子であるトリエタノールアミン ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$) を添加すると、大きな結晶が得られることが明らかにされている。我々もこの効果を利用して、緻密なA型ゼオライト配向薄膜の作製を報告している (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3324 (1999).)。この効果は、反応物のひとつであるアルミン酸イオン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) にトリエタノールアミンが配位する錯体形成反応により、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の濃度が低下することに起因する。有機配位子が配位した Al 成分は、ゼオライトの結晶化には寄与しないため、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の過飽和度が低下して、結晶核生成が抑制され、結晶成長が優先的に起こる。結晶化により $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が消費されても、錯体形成反応が平衡反応であるため、ルシャトリエの原理により、ゆっくりと $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が供給され続ける。つまり、結晶核生成が抑制されたまま結晶成長が進むので、大きな単結晶が得られる。A型ゼオライトは立方晶系の結晶であり、等方的な結晶形態をもつため、反応成分の濃度を制御しても、結晶サイズが変化するだけである。しかし、結晶形態に異方性のあるゼオライトに対して同様の検討を行えば、その反応成分がどの方向の結晶成長に大きく寄与しているのかを明らかにできるであろう。また、何故その成分がその方向の結晶成長に大きく寄与するのかを明らかにできれば、そのゼオライトの結晶化機構に対する重要な知見を得ることにつながる。

2. 研究の目的

L型ゼオライト ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) とシリカライト-1 ($[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}]_4\text{Si}_9\text{O}_{192} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の2種類のゼオライトの結晶化機構を調べることを本研究の目的とした。

L型ゼオライトは、六方晶系の結晶系をもち、*c* 軸方向に伸びた一次元細孔をもつ。結晶形態としては、*c* 軸方向に伸びた柱状結晶となりやすい。まず、*c* 軸方向とそれに垂直な方向のそれぞれの方向の結晶成長に対する反応成分の寄与を明らかにすることと、その寄与が何に由来するものかを明らかにすることにより、その結晶化機構に対する知見を得ることを目的とした。また、Al成分の濃度に関しては、有機配位子を利用して制御したが、上で述べたように、有機配位子による $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオンの濃度制御がA型ゼオライトの結晶形態に影響を与えることはすでに知られている。しかし、A型ゼオライトとL型ゼオライトで有機配位子の添加効果に違いが見られた。そこで、この違いの原因を調べ、まだ明らかとなっていない有機配位子の添加効果を調べることも目的とした。さらに、ここで得られたL型ゼオライトの結晶形態制御や結晶化機構に関する知見を応用に活かすために、基板に垂直に細孔が存在するように配向したL型ゼオライト薄膜を作製することも目的の一つとした。

シリカライト-1は斜方晶系の結晶であり、*a* 軸方向にジグザグ細孔を、*b* 軸方向にストレート細孔をもつ。ここではまず、ケイ酸イオンや、テンプレート剤である $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ イオン (TPA⁺イオン) の結晶成長方位に対する影響を調べ、その結晶成長機構に対する知見を得ることを目的とした。また、ここで得られたシリカライト-1の結晶化機構に関する知見を応用に活かすために、シリカライト-1の大きな単結晶を合成することも目的の一つとした。

3. 研究の方法

(1) L型ゼオライト結晶の形態制御

L型ゼオライトは、KOH水溶液に金属Alを溶解して調製したアルミン酸カリウム水溶液と、コロイダルシリカの混合ゾルを水熱処理することにより合成した。

まず、反応ゾル中の K^+ イオン、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオン、ケイ酸イオンがL型ゼオライトの結晶成長方向にどのように影響するかを、反応ゾルへの種々のカリウム塩や有機配位子の添加、反応ゾルのpH制御、水熱処理温度変化がゼオライト結晶形態に与える影響を調べることにより検討した。

また、有機配位子添加効果を、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオンに配位する種々の有機配位子を反応ゾルに添加して調べた。A型ゼオライトとW型ゼオライトに対しても同様の検討を行い、有機配位子の添加効果のゼオライトの種類依存性を調べ、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオンへの配位以外による効果についても調べた。

さらに、細孔が基板に垂直に配向した薄膜の作製を2つの方法により検討した。ひとつは、基板上に塗布したL型ゼオライト微結晶を、柱状結晶が得られる反応ゾル中で成長させる、長さ方向への優先的な結晶成長を利用する方法である。もう一つは、板状結晶を基板上に配向塗布して、その結晶を成長させて膜化する二次成長法である。

(2) シリカライト-1 結晶の形態制御

シリカライト-1は、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ とTPABrを用いて調製した、 TPA^+ 分散シリカゲルを、塩基性の異なる種々のアミンと水と混合して、この混合物を水熱処理することにより合成した。

シリカライト-1結晶では、2つ以上の結晶がくっつき合って成長するインターグロースと呼ばれる現象が起こりやすい。結晶成長の観察や単結晶の合成には、このインターグロースを抑制することが望まれる。そこでまず、反応ゾル中のシリカ成分の状態がインターグロースに与える影響を調べ、その抑制方法について検討した。

また、シリカライト-1結晶の結晶成長方位に対するシリカ成分やプレートである TPA^+ の影響を調べるために、反応ゾルのpH制御、ケイ酸イオンに配位する有機配位子であるカテコールの添加、 TPA^+ の添加量と添加方法が結晶形態に与える影響を調べた。

さらに、シリカライト-1の大きな単結晶の合成を検討した。結晶を大きくするにはケイ酸イオンに配位するカテコールの添加が有効だったので、カテコールとケイ酸イオンの錯体形成反応が最も効率よくおこる条件を詳細に検討した。

4. 研究成果

(1) L型ゼオライトの形態制御

反応成分の結晶成長に対する影響

L型ゼオライトは、図1に示すような結晶構造をもち、細孔径0.71 nmのc軸方向に伸びた一次元細孔をもつ。この結晶成長に対する K^+ 、Al成分、Si成分の影響を調べた結果、

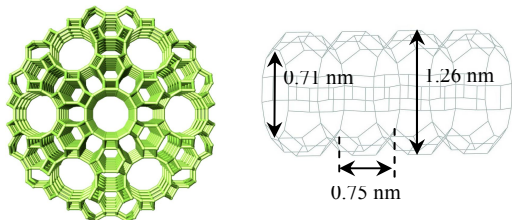


図1 L型ゼオライトの結晶構造と細孔構造

K^+ 成分が結晶形態の異方性に非常に大きく影響することが分かった。 K^+ 量が少ないときは、図2aに示すような、長さ方向に伸びた柱状結晶になるものの、その量が増えるに従い、長さ方向より側面方向に成長してアスペクト比が小さくなった。Al成分とSi成分も、 K^+ ほどではないものの結晶成長の方位に影響を与えた。Si成分は K^+ と同様に、増加する

に従い、長さ方向よりも側面方向への成長が大きくなった。一方、Al成分は増加するに従い、長さ方向への成長が大きくなった。特に、有機配位子を用いてAl成分の濃度を低下させると、図2bに示すような、平滑な表面をもつ板状結晶が得られた。つまり、図2に示すように、柱状結晶から板状結晶まで様々なアスペクト比の結晶が作製できた。

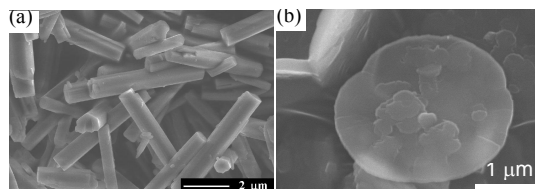


図2 L型ゼオライトの(a)柱状結晶と(b)板状結晶

特に、これまでにあまり合成されていない板状結晶は、表面のほとんどが細孔の入口であることより、触媒をはじめ様々な応用に用いることが期待される興味深い形態である。

次に、なぜ K^+ が結晶成長方位に大きく影響するのかについて考察した。先行研究として、AFM (R. Brent et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13858 (2010).) や HR-TEM (T. Ohsuna et al., *Chem. Eur. J.*, **10**, 5031 (2004).) によるL型ゼオライトの表面構造の解析がある。これらはいずれも、L型ゼオライトの成長ユニットが、図3aに示すような、cancrinite ケージであると報告している。図3bと3cに示すように、L型ゼオライトの結晶構造中では、長さ方向に連結したcancrinite ケージ間には K^+ は存在しないが、側面方向に連結したものの間には K^+ が存在する。つまり、 K^+ が多い環境では、cancrinite ケージの側面方向への連なりを促進し、結晶を側面方向へ大きく成長させるものと考えられる。よって、本研究で得られた K^+ 成分の結晶成長方位に対する影響も、L型ゼオライトの成長ユニットがcancrinite ケージであることを支持する結果となった。

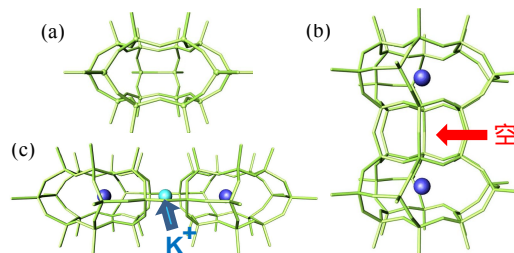


図3 (a) cancrinite ケージと(b, c) L型ゼオライト結晶中でのそれらの連なり方

有機配位子添加効果

有機配位子の反応ゲルへの添加が結晶形態へ与える影響をL型、A型、W型のゼオライトで比較した。配位子としては、トリエタノールアミン、アセチルアセトン(acac)、ビス-トリス((HOC_2H_4)₂NC(CH₂OH)₃)、カテコールを用いた。その結果、L型結晶を側面方向に大きくする効果や、A型やW型の結晶を大きくする効果がいずれの配位子でも認められた。その大きさの変化は、L型ゼオライ

トでは、配位子と $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオンとで出来る錯体の安定度定数に対応するものであった。しかし、A 型や W 型ゼオライトでは、*acac* を添加試料で、予想したほど大きな結晶は得られなかった。その試料を調べた結果、ゼオライト結晶表面に *acac* が化学吸着しており、結晶成長を抑制していることが分かった。つまり、有機配位子添加効果は、反応成分との錯体形成だけでなく、結晶表面への化学吸着も考慮する必要がある、その吸着はゼオライトの種類により起こる場合と起こらない場合があることが分かった。

配向薄膜の作製

L 型ゼオライト配向薄膜の作製を 2 つの方法で検討した。まず、基板の上に塗布した L 型ゼオライト微結晶を長さ方向に優先的に成長させる方法では、基板に垂直な方向以外の方向に成長する結晶はぶつかり合って成長できない。その結果、基板に垂直に成長した結晶のみからなる配向薄膜が、図 4a に示すように作製できた。

次に、L 型ゼオライトの板状結晶を基板に単層で配向塗布して、それをさらに成長させることで膜化する二次成長法では、図 4b に示すように、基板の上に板状結晶を単層で配向塗布できた。しかし、それをさらに成長させようとすると、多くの結晶が基板から脱離してしまっ。今後、その吸着力を改善する方法を検討する必要がある。

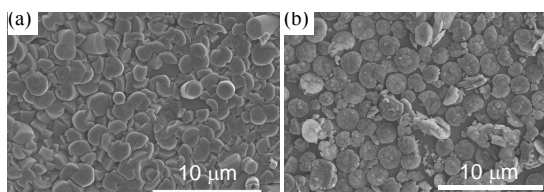


図 4 (a)長さ方向への優先的な結晶成長を利用して作製した配向薄膜と(b)板状結晶の単層配向塗布

(2) シリカライト-1 結晶の形態制御

インターグロースの抑制

シリカライト-1 は、図 5 に示すような結晶構造をもつ。*b* 軸方向に細孔径 0.56 nm のストレート細孔をもつ。*a* 軸方向にもほぼ同じ細孔径のジグザグ細孔をもつため、シリカライト-1 結晶を合成する場合、図 6a に示すような、2 つ以上の結晶がくっつき合って成長するインターグロースがよく起こる。単結晶を合成する場合、それを抑制する必要がある。

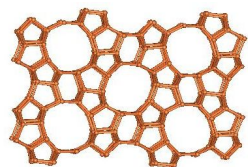


図 5 シリカライト-1 の結晶構造

本研究では、原料であるシリカゲルを種々の条件で調製し、シリカ源がインターグロースに与える影響を調べた。その結果、縮重合が進んだシリカゲルを用いるとインターグロ

ースしたシリカライト-1 結晶が得られやすいことが分かった。縮重合があまり進んでいないシリカゲルを用いた場合、図 6b に示すような単結晶が合成された。

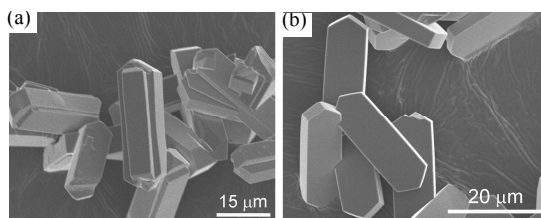


図 6 (a)縮重合が進んだシリカゲルと(b)あまり進んでいないゲルから合成したシリカライト-1 結晶

インターグロースはシリカライト-1 合成においてよく起こってしまう現象であるが、ここでは、その原因に対する重要な知見が得られた。

反応成分の結晶成長に対する影響

単結晶が合成できる条件が見出されたので、反応成分である、シリカゲルが溶解して生成するケイ酸イオンと、テンプレート剤である TPA^+ イオンがそれぞれ結晶成長に対してどのように影響するのかを調べた。まず、ケイ酸イオン濃度を変化させて結晶形態の変化を観察した。図 7 の で示すように、反応ゾルの pH が低く、その結果、ケイ酸イオン濃度が低い場合、*c* 軸方向に優先的に成長することが分かった。つまり、ケイ酸イオン濃度が小さいときは、ケイ酸イオンはシリカライト-1 結晶の(101)面に選択的に吸着して *c* 軸方向への優先的な結晶成長を引き起こす。

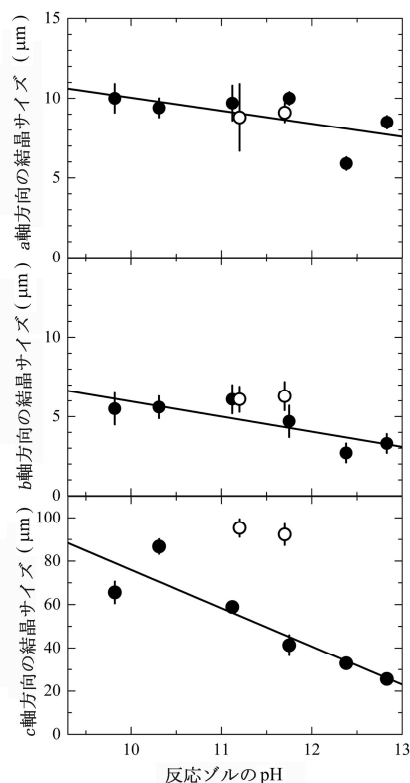


図 7 反応ゾルの pH に対するシリカライト-1 結晶サイズの変化 (○) と反応ゾルにカテコールを添加したときの結晶サイズ (●)

しかし、ケイ酸イオン濃度が増加するにつれ、その吸着面の選択性は徐々に弱くなり、結晶成長が徐々に等方的に近づいていくことが分かった。

ケイ酸イオン濃度を反応ゾルの pH で制御すると、結晶成長の変化が、ケイ酸イオンの影響ではなく OH⁻イオンによる影響である可能性もある。そこで、ケイ酸イオンに配位する有機配位子であるカテコールを反応ゾルに添加して、pH をほとんど変化させずにケイ酸イオン濃度のみを変化させて、その影響を観察した。その結果、図 7 に示したように、カテコールを添加すると c 軸方向の結晶サイズのみが大きくなった。つまり、ケイ酸イオン濃度が低いときは c 軸方向に優先的にシリカライト-1 結晶が成長することが確かめられた。

一方、TPA⁺濃度の変化に伴う結晶サイズの変化は等方的であった。つまり、TPA⁺は結晶のどの面にも選択性なく吸着して、結晶成長が起こることが分かった。

大きな単結晶の合成

反応ゾルの pH 制御、有機配位子添加、TPA⁺添加量の減らすことなどにより、大きな単結晶が得られた。ゼオライト合成では一般的に、最も長い方向の長さが 0.05 mm を超えると大きな結晶と呼ばれるが、本研究では、図 8 に示すように、長さが 0.15 mm の単結晶が合成できた。このような大きな単結晶は、単結晶 X 線回折や AFM 測定などで、その結晶構造や細孔中の分子の吸着状態を調べたり、表面の構造から結晶化挙動を調べたりするうえで非常に有用である。

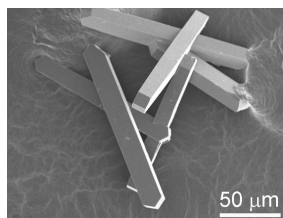


図 8 本研究で合成された最も大きなシリカライト-1 単結晶

TPA⁺添加量を減らすことや反応ゾルの pH 制御でシリカライト-1 単結晶を大きくするには限界があるので、本研究の方法で、さらに大きいものを合成しようとした場合、有機配位子を用いる方法が有用である。そのためには有機配位子がケイ酸イオンへ配位しやすい条件を見出す必要がある。そこで、カテコールとケイ酸イオンの錯体形成反応に対して影響する様々な因子を詳細に検討した。その結果、pH 調整剤としてアミンを用いるとカテコールはケイ酸イオンよりもアミンと優先的に反応してケイ酸イオンとの錯体が分解すること、この錯体は TPA⁺の添加により沈殿すること、この錯体は pH が高い方より多く生成することなどが明らかになった。これらのことを考慮すると、さらに大きなシ

リカライト-1 結晶が合成できる可能性も攪拌条件下での水熱合成で得られた。

図 8 に示す大きな単結晶だけでなく、さらに大きいものも合成できる可能性が示されたので、それらの大きな単結晶を用いて、今後、AFM により単結晶の表面構造を観察すれば、シリカライト-1 の結晶成長機構に関するさらに有用な情報が得られる可能性がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

T. Ban, S. Oishi, Y. Ohya, "Influence of Si species on intergrowth and anisotropic crystal growth of silicalite-1," *J. Porous Mater.*, 査読有, **21** [3], 337-344 (2014). DOI:10.1007/s10934-013-9779-y

T. Ban, M. Takamura, M. Morikawa, Y. Ohya, "Comparison of organic ligand effects on morphology control between disc-like zeolite L crystals and zeolite A and W crystals," *Mater. Chem. Phys.*, 査読有, **137** [3], 1067-1072 (2013). DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.11.035

[学会発表](計 4 件)

大石翔太, 伴 隆幸, 大矢 豊, "シリカライト-1結晶のサイズと異方性の制御" 日本ゾルゲル学会 第11回討論会, 2013年8月1~2日, 広島大学(広島県)

大石翔太, 伴 隆幸, 大矢 豊, "シリカライト-1ゼオライト結晶のシリカ源による形態制御" 日本セラミックス協会東海支部 第46回東海若手セラミスト懇話会 2013年夏期セミナー, 2013年6月20~21日, ホテル犬山館(愛知県)

大石翔太, 伴 隆幸, 大矢 豊, "種々のシリカゲルとアミンを用いたシリカライト-1の大きな結晶の合成" 第28回ゼオライト研究発表会, 2012年11月29~30日, タワーホール船堀(東京)

T. Ban, M. Takamura, J. Morimoto, H. Saito, Y. Ohya, "Morphology control of zeolite L crystals," International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC 2012), July 28 to August 1, 2012, Aster Plaza, Hiroshima, Japan.

6. 研究組織

(1)研究代表者

伴 隆幸 (BAN, Takayuki)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号: 7 0 2 7 3 1 2 5