

## 《 解 説 》

優れたカチオン交換特性を示す  
ナノサイズA型ゼオライトの合成

細川浩司, 隠岐一雄

花王株式会社 素材開発研究所

一次粒径がナノサイズ (100 nm 未満) のゼオライトは、ミクロンサイズやサブミクロンサイズゼオライトに比べ、大きな外部比表面積とそれに起因する小さな物質移動抵抗により、優れた特性発現が期待できる。ゼオライトの中でも最もAlリッチ (Al/Si = 1) なゼオライトであるA型ゼオライトは、最大のカチオン交換容量を持つことから、カチオン交換体 (洗剤用ビルダー) として使用されており、その生産量は種々のゼオライトの中で最大であり、産業上、最も重要なゼオライトの一つと言える。A型ゼオライトの性能 (カチオン交換速度) 向上の観点から、これまで一次粒径の微粒化の試みが活発に行われてきたが、安価汎用原料 (水ガラス, アルミン酸ソーダ) からナノサイズA型ゼオライトが合成された例は無い。今回、我々はノニオン界面活性剤やポリエチレングリコールといった汎用基材を結晶成長抑制剤として用いることにより、初めて安価汎用原料 (水ガラス, アルミン酸ソーダ) から高濃度、高収率でナノサイズA型ゼオライトを合成することに成功し、更にこのナノサイズA型ゼオライトが非常に優れた性能 (カチオン交換速度) を発現することを明らかにした。

## 1. はじめに

## 1.1 A型ゼオライト

Na-A型ゼオライト (以下、A型ゼオライト) は  $\text{SiO}_4$  正四面体と  $\text{AlO}_4$  正四面体がO原子を共有して3次元的に連結したゼオライト骨格を持ち、単位格子組成は  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  である<sup>1,2)</sup>。ゼオライト骨格中のSiは+4価であるのに対し、Alは+3価であり、不足の正電荷を補うためAl原子と同数のNa<sup>+</sup>を保持してチャージバランスを保っている。このNa<sup>+</sup>は、他のカチオン (例えば、Ca<sup>2+</sup>) とカチオン交換することができ、そのカチオン交換できる最大容量 (Cationic Exchange Capacity, 以下、CEC) は、ゼオライトの組成に依存し、ゼオライト中のNa<sup>+</sup> (=Al) の量の増大に従い、CECは大きくなる。Loewenstein則によりゼオライト中のAl量はSi/Al = 1が限界である<sup>3)</sup>。従って、Si/Al = 1の組成

を持つA型ゼオライトはゼオライトの中でも最もAlリッチなゼオライトであり、最も大きなCECを持つ。このようなことから、A型ゼオライトはカチオン交換体、特に洗剤ビルダー (Ca捕捉剤) として使用されており、その生産量は種々のゼオライトの中で最大であり、産業上、最も重要なゼオライトの一つと言える<sup>4)</sup>。

## 1.2 洗剤ビルダー

衣料用粉末洗剤は、基本的に界面活性剤、アルカリ剤 (炭酸ナトリウムなど)、Ca捕捉剤、洗浄補助剤 (酵素、漂白剤など)、粉末化剤 (硫酸ナトリウムなど) から構成されている<sup>5)</sup>。この中で、A型ゼオライトはCa捕捉剤として、界面活性剤の配合量 (20~40%) に匹敵する20~30%も配合されており、衣料用粉末洗剤の中でも最も重要な基材の一つである。

現在、スルホン酸基、硫酸基、カルボン酸基などのアニオン性官能基を持つアニオン界面活性剤が衣料用粉末洗剤の主たる界面活性剤である。また、衣料の皮脂汚れ中には20~30%もの遊離脂肪酸が含まれており、この遊離脂肪酸も洗剤の界面活性剤と同様に洗浄に寄与する。これらアニオン界面活性剤

〒640-8580 和歌山市湊1334

花王株式会社 素材開発研究所

e-mail: hosokawa.hiroji@kao.co.jp

は、洗濯水中のCaイオンとアニオン性官能基を介して結合し、水不溶性塩となることにより界面活性剤の機能は大きく低下する。その結果、衣料用粉末洗剤の洗浄力を大きく低下させることとなる。アニオン界面活性剤と洗濯水中のCaイオンが結合する前に、すばやくCaイオンを捕捉し、洗濯が終了するまでCaイオンを捕捉し続けることができれば、アニオン界面活性剤の水不溶性塩は生成せず、アニオン界面活性剤本来の機能が十分発揮され、衣料用粉末洗剤の洗浄力が向上できる。この洗濯水中のCaイオンを捕捉するといった重要な役割を担っているのがA型ゼオライトである。A型ゼオライトが捕捉できるCaイオンの最大量、即ち、カチオン交換容量(CEC)は必然的に決まっていることから、洗剤ビルダー(Ca捕捉剤)としてA型ゼオライトに要求される性能は、いかにすばやくCaイオンを捕捉するか、即ちカチオン交換速度(Cationic Exchange Rate, 以下, CER)である。

一般にゼオライトのカチオン交換反応自身は比較的速い反応であり、カチオン交換全体の速度(CER)を支配しているのは、カチオンのゼオライト中での拡散速度と言われている<sup>6)</sup>。従って、低温になるほどカチオンの拡散速度が低下し、CERも低下する。欧米では40℃~70℃の温水中で洗濯するのに対し、日本では5℃~25℃の水道水を用いて洗濯することから、欧米に比べ日本の衣料用粉末洗剤にはよりCERの優れたA型ゼオライトが要求される。ゼオライト中のカチオンの拡散速度が律速の時、CERは理論上、ゼオライトの外部比表面積に比例、ゼオライトの粒子径(一次粒径)に反比例する<sup>6)</sup>。すなわち、ゼオライトの一次粒径を小さくし外部比表面積を大きくすることにより、CERの向上が予想される。実際、A型ゼオライトについても、一次粒径をミクロンサイズからサブミクロンサイズへ小さくすることにより、CERが向上することが報告されている<sup>7)</sup>。しかしながら、サブミクロンサイズ(0.4~1 μm)の一次粒径を持つA型ゼオライトのカチオン交換特性については報告例があるものの、更に小さい一次粒径(100 nm未満)を持つA型ゼオライト(ナノサイズA型ゼオライト)については未知である。

### 1.3 A型ゼオライトの一次粒径制御

1950年代のBreck<sup>1,2)</sup>らによるA型ゼオライト合成の成功以降、A型ゼオライトの合成研究が活発に行

われた。珪酸ナトリウム(水ガラス)<sup>8)</sup>や活性白土<sup>9)</sup>といった安価汎用原料を用いた工業レベルのA型ゼオライト製造技術はほぼ確立されており、現在、洗剤ビルダーとして最も普及しているのは一次粒径が数μmといったミクロンサイズA型ゼオライトである。一次粒径がサブミクロンサイズ(0.2~1 μm)のA型ゼオライトについても製造技術はほぼ確立しており一部市場に出ているものもある。これら一次粒径がサブミクロンサイズからミクロンサイズの領域においては、基本的に反応液組成や反応温度を制御することによりA型ゼオライトの一次粒径を制御している。例えば、反応系内のアルカリ濃度(Na濃度)の増大に従い、A型ゼオライトの一次粒径を微細化できる。しかし、Na濃度をあまりにも高くしてしまうと、準安定相であるA型ゼオライトから安定相であるソーダライトへ相転移してしまうため、これまでの一次粒径制御法ではA型ゼオライトの一次粒径は0.2 μmが下限であった<sup>10)</sup>。すなわち、一次粒径がナノサイズ(100 nm未満)のA型ゼオライトについては、安価汎用原料から合成された例は無い。

### 1.4 ナノサイズゼオライト

一次粒径がナノサイズ(100 nm未満)のゼオライトは、ミクロンサイズやサブミクロンサイズゼオライトに比べ、大きな外部比表面積とそれに起因する小さな物質移動抵抗により、カチオン交換反応だけでなく触媒反応<sup>11)</sup>、光電気化学的反応<sup>12)</sup>、光化学的反応<sup>13)</sup>などにおいても優れた特性発現が期待できる。また、ゼオライトの結晶成長機構解明のモデル物質<sup>14)</sup>やゼオライト膜、ゼオライトファイバーの原料<sup>15)</sup>としての利用もあり、これまで、シリカライト<sup>16)</sup>、ZSM-2<sup>17)</sup>、ZSM-5<sup>11)</sup>、ヒドロキシソーダライト<sup>18)</sup>、X<sup>12,15)</sup>、Y<sup>19)</sup>、L<sup>20)</sup>、ベータ<sup>21)</sup>など様々な種類のナノサイズゼオライトの合成例が報告されている。

ナノサイズA型ゼオライトについても、ナトリウムなどの金属カチオンではなくテトラメチルアンモニウムなどの4級アンモニウムカチオンを用いた合成例<sup>14,22)</sup>が報告されているが、この合成法では水ガラスなどの安価汎用原料を使用できない。また最近、カーボンブラックの細孔(メソ孔)を鑄型とすることにより、金属カチオン存在下でもナノサイズA型ゼオライトが合成されている<sup>23)</sup>。しかしながら、この方法ではカーボンブラックの細孔内だけで結晶化させなければならず合成濃度が非常に低い( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$

モル比0.0062) こと, 更に鑄型として用いたカーボンブラックを焼成除去する必要があり, 洗剤ビルダー用途としての工業化は非常に困難である。

我々は, 今回, 洗剤ビルダー用途を考慮し, 以下の条件①~④の全てを満たすナノサイズA型ゼオライトの新規合成法の検討を行った。

- ① 原料; 安価汎用 (Si源; 水ガラス, Al源; アルミン酸ソーダ, アルカリ源; 水酸化ナトリウム)
- ② 合成濃度; A型ゼオライト四水和物 (Na<sub>2</sub>O:2 SiO<sub>2</sub>:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4 H<sub>2</sub>O) 重量換算濃度10%以上
- ③ Si源, Al源の反応収率; 100%
- ④ 添加剤; 洗剤に配合可能な汎用基材

ナノサイズA型ゼオライト生成要因として, (1)ゼオライト前駆体である非晶質アルミノシリケートからA型ゼオライトへの結晶化過程における結晶成長抑制, (2)生成したナノサイズA型ゼオライトの安定化 (ソーダライトへの相転移抑制), が挙げられる。これを達成するためには, Si, Al, OHの反応組成や反応温度, 反応時間の制御だけでなく, ゼオライト前駆体やナノサイズA型ゼオライトの表面と相互作用し, 結晶成長を抑制する添加剤 (結晶成長抑制剤) の選定がポイントと考え, 種々合成検討を行った。その結果, 洗剤に配合可能な汎用基材であるノニオン界面活性剤やポリエチレングリコールを反応溶液中に添加することにより, 上記条件を満たすナノサイズA型ゼオライトの新規合成法を見出した<sup>24,25)</sup>。本報では, ナノサイズA型ゼオライトの新規合成法と得られたナノサイズA型ゼオライトのキャラクタリゼーション, 並びにそのビルダー性能 (カチオン交換特性) について報告する。

2. 合成

結晶成長抑制剤としては, ノニオン界面活性剤 (ポリオキシエチレンラウリルエーテル, 平均エチレンオキシド鎖6モル, 花王製商品名エマルゲン108, 以下C12E6と略す), Si源は3号水ガラス (Na<sub>2</sub>O: 10%, SiO<sub>2</sub>: 30%, 大阪珪曹製), Al源は水酸化アルミと水酸化ナトリウムとの混合加熱により得たアルミン酸ソーダ水溶液 (Na<sub>2</sub>O: 21%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 28%) を用いた。ナノサイズA型ゼオライトの合成は, 仕込組成1.9 Na<sub>2</sub>O:2.0 SiO<sub>2</sub>:1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:24 H<sub>2</sub>O:0.40 C12E6, A型ゼオライト四水和物 (Na<sub>2</sub>O:2

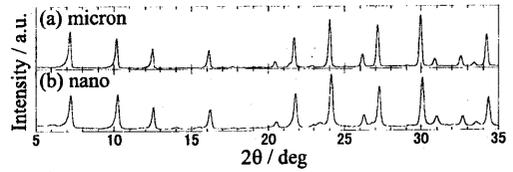


図1 XRD patterns (Rigaku RINT 2500 VPC, light source: CuKα) of (a) micron-sized A-type zeolite commercially available from Tosoh and (b) nanosized A-type zeolite (NZ).

SiO<sub>2</sub>:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4 H<sub>2</sub>O) の重量換算濃度37%といった高濃度で合成を行った。

常圧, 攪拌下, アルミン酸ソーダ水溶液400gにC12E6 200gを添加し, 50℃に加熱した。この溶液に3号水ガラス445gを5分かけて滴下, 更に10分反応させゼオライト前駆体である非晶質アルミノシリケートを生成させた後, 80℃で1時間熟成, 結晶化を行った。得られたゼオライトスラリーをろ過, 水洗, 乾燥 (100℃), 解砕することにより白色ゼオライト粉末 (以下, NZと略す) を得た。

ゼオライトスラリーのろ液のICP分析により, 溶出 (未反応) のSi (0.0042%) およびAl (0.022%) の濃度は非常に低かったことから, 本合成法におけるSi源およびAl源の反応率は100%であることが確認された。すなわち, 本合成法は高濃度, 高収率なA型ゼオライト合成法と言える。

3. キャラクタリゼーション

NZのFT-IRスペクトルには, 結晶成長抑制剤として用いたC12E6のシグナル (1400~1500 cm<sup>-1</sup>, 2800~3000 cm<sup>-1</sup>) が見られなかったことから, NZ中にはC12E6はほとんど含まれていないと考えられる。また, 蛍光X線分析によりNZの組成は1.1 Na<sub>2</sub>O:2.0 SiO<sub>2</sub>:1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.7 H<sub>2</sub>Oであり, Si/Al=1.0のA型ゼオライト組成であることが確認された。

図1にミクロンサイズの一次粒径 (1.8 μm) を持つ市販のA型ゼオライト (組成; 1.1 Na<sub>2</sub>O:2.0 SiO<sub>2</sub>:1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4.0 H<sub>2</sub>O) およびNZのXRDパターンを示す。NZは市販A型ゼオライトと同様のXRDパターンを示し, NZがA型ゼオライトであることが確認された。更にXRDピークのブロードニングが観測され, NZの一次粒径が小さいことが示唆された。NZのXRDピーク (2θ = 30°) からシェラー式を用いて求めた結晶子径は40 ± 10 nmと算出された。

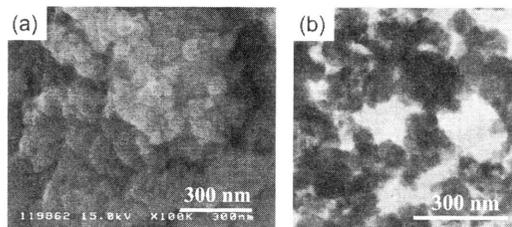


図2 (a) FE-SEM (Hitachi S-4000) and (b) TEM (JEOL JEM2000FX, operating voltage: 120 kV) images of nanosized A-type zeolite (NZ).

図2にNZのSEM及びTEM写真を示す。大きな凝集体を形成しているものの、NZが球状のナノ粒子から構成されていることが分かる。SEM写真から求めたNZの平均一次粒径は32 nm (変動係数16%)であり、XRDピークブロードニングの結果と矛盾しない。すなわち、NZは一次粒径が30~40 nmのA型ゼオライトであることが明らかとなった。

窒素ガス吸着測定により求めたNZの外部比表面積 ( $28 \text{ m}^2/\text{g}$ ) は、ミクロンサイズの一次粒径を持つ市販A型ゼオライトの値 ( $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) より大きいことが明らかとなった。NZの大きな外部比表面積は一次粒径が30~40 nmと小さいことに起因していると考えられる。なお、A型ゼオライトの密度<sup>2)</sup>  $12.9 \text{ (Si, Al)}/\text{nm}^3$  を用いると、30 nmの球状粒子 (組成;  $1.1 \text{ Na}_2\text{O}:2.0 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:3.7 \text{ H}_2\text{O}$ ) の外部比表面積は  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.8 \text{ }\mu\text{m}$ の立方体粒子 (組成;  $1.1 \text{ Na}_2\text{O}:2.0 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:4.0 \text{ H}_2\text{O}$ ) の外部比表面積は  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  と算出される。外部比表面積の測定値が計算値よりも大きくなったのは、実際のゼオライト粒子は表面平坦性や形状に不均一性があるためと考えられる。

NZの固体MAS-NMR測定 (図3) を行ったところ、 $^{27}\text{Al}$  NMRスペクトルにおいて、NZは市販のミクロンサイズA型ゼオライトと同様、60 ppm vs.  $\text{AlCl}_3$ に4配位Alに帰属されるピークのみが観測された。これに対し、 $^{29}\text{Si}$  NMRスペクトルにおいては、ミクロンサイズA型ゼオライトは-90 ppmにQ4(4Al)のピークのみが観測されるのに対し、NZはQ4(4Al)のピーク (-90 ppm vs. TMS) とともにQ3(3Al)のピーク (-85 ppm vs. TMS) も観測された (積分比89:11)<sup>26)</sup>。すなわち、NZは末端シラノラート基 (Si-O-) が多いことが明らかとなった。なお、一次粒径のナノサイズ化に伴う末端シラノラ

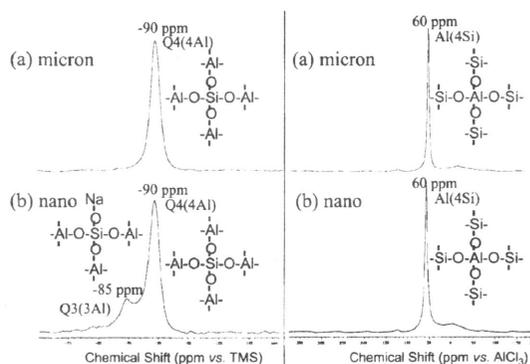


図3  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  magic-angle spinning solid-state NMR spectra (Varian INOVA UNITY 300 spectrometer (spinning rate: 5 kHz)) of (a) micron-sized A-type zeolite and (b) nanosized A-type zeolite (NZ). Tetramethylsilane and 1 M  $\text{AlCl}_3$  aqueous solution were used as the external standard for  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR, respectively.

ート基の存在は、今回のA型に限らずシリカライト-1の系でも既に報告されている<sup>27)</sup>。

#### 4. ナノサイズ化の推定因子

一般に、前駆体 (非晶質アルミノシリケート) からゼオライトへの結晶化機構として、(1) 前駆体が溶解した後、溶解種から核生成、ゼオライト結晶成長する機構、(2) 前駆体の固体状態でのゼオライトへの相転移 (固相相転移機構)、の二つの機構が提案されている<sup>28)</sup>。どちらの結晶化機構が支配的であるかは、合成条件 (原料、濃度、組成、温度など) により大きく異なってくる。本合成法においては、いずれの結晶化機構が支配的であるかは定かではないが、本合成法が非常に高濃度反応系であり反応溶液が常に白濁スラリー状態であること、また、生成するナノサイズA型ゼオライトの二次凝集体の粒子形態 (形状、サイズ) が前駆体の粒子形態と相関があること、などから本合成法においては(2) 固相相転移機構が支配的であると考えている。

NZの前駆体、すなわち結晶化前の非晶質アルミノシリケートのSEM観察の結果、前駆体の一次粒子の形状 (球状) やサイズ (平均径; 30 nm, 変動係数; 20%) がNZの一次粒子 (形状; 球状, 平均径; 32 nm, 変動係数; 16%) とほとんど同じであった。すなわち、本合成法において、前駆体である

表1 Results for the nanosized A-type zeolites.

Run	Inhibitor	Conc / % <sup>a</sup>	Time /min <sup>b</sup>	Composition <sup>c</sup>			Primary particle size		
				x	y	z	d <sub>s</sub> /nm <sup>d</sup>	V/ % <sup>e</sup>	d <sub>x</sub> /nm <sup>f</sup>
1	C12E6	19	60	1.1	2.0	3.7	32	16	40 ± 10
2	PEG	14	60	1.1	2.0	3.7	33	23	40 ± 10
3	C12	31	5	1.0	2.0	3.8	270	25	

<sup>a</sup> Concentration of the crystallization inhibitor in the synthesis solution. <sup>b</sup> Aging time at 80 °C. <sup>c</sup> Zeolite composition;  $x\text{Na}_2\text{O} : y\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : z\text{H}_2\text{O}$ . <sup>d</sup> Mean diameter of the primary particles determined by SEM. <sup>e</sup> Variation coefficient of the primary particle size determined by SEM. <sup>f</sup> Mean diameter of the primary particles determined by XRD.

非晶質アルミノシリケートからA型ゼオライトへの結晶化過程ではA型ゼオライトの結晶成長がほぼ完全に抑制されていると考えられる。

先述の固体NMR解析により、市販のマイクロサイズA型ゼオライトには末端シラノラート基の存在が見られないことから、前駆体からA型ゼオライトへの結晶化（結晶成長）過程において、前駆体の末端シラノラート基が完全に反応したと推察される。一方、NZにおいては、先述の固体NMR解析により末端シラノラート基が多かったことから、結晶化過程において末端シラノラート基の反応が阻害されていたと考えられる。すなわち、NZの結晶化過程における末端シラノラート基の反応性の低下が結晶成長を抑制した要因であると考えられる。

NZの前駆体の末端シラノラートの反応性低下因子としては、反応溶液中に共存するC12E6が考えられる。C12E6分子は疎水基（ドデシル基）と親水基（エチレンオキシド基）から構成されているが、C12E6分子のどの部位がナノサイズ化の作用部位であるかを明らかにするために、疎水基に対応するドデカン（以下、C12と略す）および親水基に対応するポリエチレングリコール（平均分子量400、以下、PEGと略す）を結晶成長抑制剤として用いて同様にNZの合成を試みた。その結果（表1）、C12を結晶成長抑制剤として用いた場合、サブマイクロサイズの一次粒径を持つA型ゼオライトが得られただけであるのに対し、PEGを結晶成長抑制剤に用いた場合は、C12E6を結晶成長抑制剤に用いた場合と同様、一次粒径が30～40 nmのA型ゼオライトが得られることが明らかとなった。すなわち、C12E6の疎水基（ドデシル基）ではなく、C12E6およびPEGの親水基（エチレンオキシド基）がナノサイズ化の作用部位であると推察される。Pinnavaiaらは、ノニオン

界面活性剤（ポリオキシエチレンセチルエーテル、平均エチレンオキシド鎖10モル）のエチレンオキシド基と末端シラノラートがNa<sup>+</sup>を介して相互作用することにより、ノニオン界面活性剤をテンプレートとしたメソポーラスシリカを合成している<sup>29,30</sup>。すなわち、本合成法においても、結晶成長抑制剤として添加したC12E6やPEGのエチレンオキシド基がNZ前駆体の末端シラノラートとNa<sup>+</sup>を介して相互作用し、NZ前駆体の末端シラノラートの反応性を低下させたため、一次粒子間の反応、結晶成長が抑制されるとともに、結晶化したゼオライトの構造を安定化した結果、一次粒径が30～40 nmのナノサイズA型ゼオライトが生成したと推察される。また、C12E6やPEGの添加により、反応系内のアルカリ濃度が局所的に増大し、一次粒径の減少を招いた可能性<sup>31</sup>も考えられ、今後更なる機構解析が必要である。

## 5. カチオン交換特性

カチオン交換容量（CEC）はゼオライトの粒径に依存しないが、カチオン交換速度（CER）はゼオライトの粒径に大きく依存する<sup>6</sup>。CERは、一次粒子のサイズだけでなく、二次凝集体のサイズ（凝集粒径）にも影響されるため、CERの一次粒径依存性を検討するためには、凝集粒径の寄与を除去する必要がある。そこで、市販のマイクロサイズA型ゼオライトの1次粒径（1.8 μm）を考慮し、ボールミルを用いた湿式粉碎により凝集粒径を2 μmに揃えたゼオライト水スラリー溶液（ゼオライト濃度20%）を用いて、CERおよびCECの測定を行った。凝集粒径を2 μmに揃えた20%ゼオライトスラリー0.2 gを100 ppm（CaCO<sub>3</sub>換算）の塩化カルシウム水溶液100 mLに添加、5 °Cで所定時間攪拌後、すばやくろ過し、ろ液中の残留Ca濃度を測定することにより、

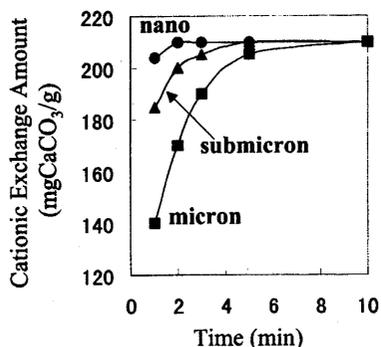


図4 Time-course of cationic exchange amounts of (■) micron-sized (primary particle size of 1.8  $\mu\text{m}$ ), (▲) submicron-sized (primary particle size of 0.2  $\mu\text{m}$ ) A-type zeolites and (●) nanosized (primary particle size of 30 nm) A-type zeolite (NZ).

ゼオライト四水和物 1 g 当たりの交換量を求めた。なお、比較として一次粒径が 0.2  $\mu\text{m}$  の A 型ゼオライト (サブミクロンサイズ A 型ゼオライト) も合成し<sup>24)</sup>、同様にカチオン交換特性を評価した。

図4にミクロンサイズ A 型ゼオライト (一次粒径 1.8  $\mu\text{m}$ )、サブミクロンサイズ A 型ゼオライト (一次粒径 0.2  $\mu\text{m}$ ) 及び NZ (一次粒径 30~40 nm) の 5℃におけるカチオン交換量の攪拌時間依存性を示す。NZのCECは市販のミクロンサイズ A 型ゼオライトやサブミクロンサイズ A 型ゼオライトと同じ (210 mg CaCO<sub>3</sub>/g) であったことから、NZには非晶質アルミノシリケート (CEC = 80 mg CaCO<sub>3</sub>/g) やソーダライト (30 mg CaCO<sub>3</sub>/g) などの副生物は非常に少ないことが示された。ミクロンサイズ A 型ゼオライトは攪拌 10 分、サブミクロンサイズ A 型ゼオライトは 5 分かかってようやく CEC (210 mg CaCO<sub>3</sub>/g) に達するのに対し、NZは攪拌 1~2 分で既に CEC に達しており、従来のミクロンサイズ、サブミクロンサイズ A 型ゼオライトに比べ CER が優れていることが判明した。この結果は、NZの小さな一次粒径 (30~40 nm) と大きな外部比表面積 (28 m<sup>2</sup>/g) によりイオン拡散速度が向上した結果、5℃といった低温においても優れた CER を発現したと考えられる。

## 6. まとめ

ノニオン界面活性剤 (ポリオキシエチレンラウリ

ルエーテル) やポリエチレングリコールの添加により、安価汎用原料である水ガラスとアルミン酸ソーダ水溶液から、一次粒径が 30~40 nm のナノサイズ A 型ゼオライトを高濃度、高収率で合成することに成功した。更に、本合成法で得られたナノサイズ A 型ゼオライトは従来のミクロンサイズ、サブミクロンサイズ A 型ゼオライトに比べ高いカチオン交換速度を発現することを明らかにした。ナノサイズ A 型ゼオライトの生成機構については、不明な点も多く未だ推測の域を出ていない感もあるが、A 型ゼオライトのみならず他の構造を持つゼオライトや更には無機化合物全般に対しても、本合成法の適用の可能性があり、ナノ粒子合成の一つの手法として活用できればと考えている。本合成法により得られたナノサイズ A 型ゼオライトの性能に関しては、今回、洗剤ビルダー用途を想定しカチオン交換特性についてのみ言及したが、ナノサイズの特徴を更に利用すれば、吸着剤、樹脂添加剤、ゼオライト膜など幅広い用途にわたり新規機能性材料の創製が期待される。

## 文 献

- 1) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, and T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
- 2) T. B. Reed and D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956).
- 3) W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **39**, 92 (1942).
- 4) C. Crabb, *Chem. Eng.*, 59 (2001).
- 5) 蓮見基充, ゼオライト, **20**, 25 (2003).
- 6) R. M. Barrer and L. Hinds, *J. Chem. Soc.*, 1879 (1953).
- 7) 小川政英, 阿部 潔, "ゼオライトの最新応用技術", シーエムシー, 東京, p.195 (1986).
- 8) 特公昭32-6712, 特公昭32-6713.
- 9) 中澤忠久, 小川政英, 阿部 潔, *化学と工業*, **31**, 109 (1978).
- 10) 奥村 統, 吉田 慕, 佐藤 務, 鶴田康生, 西尾 宏, *粘土科学*, **27**, 21 (1987).
- 11) M. Yamamura, K. Chaki, T. Wakatsuki, H. Okado, and K. Fujimoto, *Zeolites*, **14**, 643 (1994).
- 12) N. B. Castagnola and P. K. Dutta, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1696 (1998).
- 13) 梁 宗範, 和田雄二, ゼオライト, **21**, 2 (2004).
- 14) S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtechev, and T. Bein, *Science*, **283**, 958 (1999).
- 15) L. Juang, Z. Wang, J. Sun, L. Miao, Q. Li, Y. Yan, and D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3530 (2000).

- 16) A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *Zeolites*, **14**, 557 (1994).
- 17) B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *J. Colloid. Interface Sci.*, **170**, 449 (1995).
- 18) B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *Zeolites*, **14**, 208 (1994).
- 19) E. F. S. Aguiar, A. Liebsch, B. C. Chaves, and A. F. Costa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **25**, 185 (1998).
- 20) M. Tsapatsis, M. Lovallo, T. Okubo, M. E. Davis, and M. Sadakata, *Chem. Mater.*, **7**, 1734 (1995).
- 21) M. A. Cambor, A. Corma, A. Mifsud, J. Perez-Pariente, and S. Valencia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 341 (1997).
- 22) B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *Zeolites*, **14**, 110 (1994).
- 23) I. Schmidt, C. Madsen, and C. J. H. Jacobsen, *Inorg. Chem.*, **39**, 2279 (2000).
- 24) H. Hosokawa and K. Oki, WO 02/053498.
- 25) H. Hosokawa and K. Oki, *Chem. Lett.*, **32**, 586 (2003).
- 26) V. G. Engelhardt, D. Hoebbel, M. Tarmak, A. Samoson, and E. Lippmaa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **484**, 22 (1982).
- 27) R. Ravishankar, C. Kirschhock, B. J. Schoeman, P. Vanoppen, P. J. Grobet, S. Storck, W. F. Maier, J. A. Martens, F. C. De Schryver, and P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2633 (1998).
- 28) 小野嘉夫, 八嶋建明, "ゼオライトの科学と工業", 講談社, 東京, p.31 (2000).
- 29) S.-S. Kim, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 835 (2000).
- 30) S.-S. Kim, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 1661 (2000).
- 31) G. J. Myatt, P. M. Budd, C. Price, F. Hollway, and S. W. Carr, *Zeolites*, **14**, 190 (1994).

---

## Novel Synthesis of Nanosized A-type Zeolites Exhibiting Excellent Cationic Exchange Properties

Hiroji Hosokawa, and Kazuo Oki

Materials Development Research Laboratories, Kao Corporation

It is expected that nanosized zeolites with the primary particle size of less than 100 nm exhibit improved properties based on the large external surface area-to-volume ratios and reduced mass transfer resistance, compared with micron-sized and submicron-sized zeolites. Since A-type zeolites having the highest Al/Si molar ratio ( $Al/Si = 1$ ) show the highest cationic exchange capacity among various types of zeolites, they are widely used as cationic exchangers (detergent builders). Thus, their production is the most among various types of zeolites, indicating that A-type zeolites should be the most important zeolites in the viewpoint of the industrial application. Many attempts have been made to reduce the primary particle size of A-type zeolites because of their improved properties (cationic exchange rate). However, to the best of our knowledge, no report has been published on synthesis of nanosized A-type zeolites from common starting materials such as sodium silicates and sodium aluminates. Here, we present high concentration and high yield synthesis method of nanosized A-type zeolites from the common starting materials by using a nonionic surfactant and polyethylene glycol as crystallization inhibitors. In addition, we show that the nanosized A-type zeolites exhibit excellent cationic exchange properties (cationic exchange rate), which should be due to their smaller primary particle size (nano-size) and their larger external surface area-to-volume ratios.

Keywords: nano, A-type zeolite, primary particle size, cationic exchange property, synthesis