

《 解 説 》

水／界面活性剤／有機溶媒溶液を反応場とした
ゼオライトナノクリスタルの合成

多湖輝興, 増田隆夫

北海道大学大学院工学研究科有機プロセス工学専攻

水／界面活性剤／有機溶媒溶液中で水熱合成を行う方法により, 単分散な結晶サイズを有する MFI 型ゼオライトナノクリスタルの合成を検討した。用いる界面活性剤の親水基イオン性が, 調製された試料の結晶性と構造に大きな影響を及ぼし, 特に非イオン性界面活性剤を用いたとき, 結晶サイズが約 60 nm のシリカライトナノクリスタルの調製に成功した。水熱合成初期に生成した核の表面に形成される水相を介して界面活性剤の親水基が吸着することによって結晶の凝集が抑制され, 単分散なナノクリスタルが得られたと考えられる。ラマン分光法によりナノクリスタルの表面の結晶性を評価したところ, シリカの 5 員環, 6 員環と 4 員環に起因するピークが観察されたことから, 粒子径が約 60 nm と微小であるにもかかわらず粒子表面の結晶性についても優れていることが明らかとなった。さらに, 合成溶液にアルミニウム源を加えることにより, 結晶サイズが 100 nm で固体酸性を有する ZSM-5 ゼオライトナノクリスタルの合成に成功した。

1. はじめに

結晶性のシリカーアルミナ化合物であるゼオライトは, 化学的安定性, 高表面積と固体酸性を有する。さらに, その結晶細孔径は, 反応原料分子とほぼ同程度 (数 Å) であるため分子篩能を発現する。これらの特異的な特徴を有するため, ゼオライトは工業用触媒, 吸着剤, ガス分離膜としての利用が検討されている。一方, これらゼオライトの結晶サイズは, 数百 nm ~ 数 μm 程度であり, その結晶細孔径 (数 Å) に比べ, はるかに大きい。そのため, 固体触媒としてゼオライトを用いた場合, 固体酸特性よりゼオライト結晶内における原料 (吸着) 分子の拡散が反応を支配する拡散律速状態になりやすい。拡散律速条件下では, 吸着・反応はゼオライト結晶外表面, 及び表面近傍の酸点に関与するのみであり, 分子篩能が有効に機能しない。この問題を解決するためには, 結晶内マイクロ孔における原料分子の拡散の影響を低減すること, すなわち,

結晶サイズがナノメータースケールのゼオライトナノクリスタルを触媒として反応に用いることが有効であると考えられる。上記理由から, 近年, ゼオライトナノクリスタルの調製が非常に注目されている (MFI^{1,2}), LTA^{3,4}), FAU⁵⁻⁸)。

触媒調製における界面活性剤や両親媒性共重合体の利用は, ゼオライト合成やメソポーラス材料^{9,10}の調製時におけるテンプレートとしての役割以外に, 単分散超微粒子の合成と凝集抑制の観点から非常に重要である。界面活性剤と水と有機溶媒から構成されるマイクロエマルジョンを触媒調製に適用した例としては, 岸田ら¹¹)の一連の報告がある。その過程で, 岸田と筆者らは, 貴金属超微粒子やフェライト超微粒子をシリカで被覆した, 球状で均一なナノスケールのシリカ包接型微粒子の合成に成功している¹²⁻¹⁵)。この包接構造を有する微粒子の調製では, 芯物質となる貴金属超微粒子を核としてシリカを成長させる点, および界面活性剤とそれから成るミセル構造によってシリカの凝集を抑制する点に特徴がある。本研究では, 界面活性剤による凝集抑制効果の観点から, 界面活性剤-有機溶媒共存下におけるゼオライトナノクリスタルの調製法について検討を進めており^{16,17}), 粒子径が 100 nm 以下の単分散ゼオライトナノクリスタルの調

受理日: 2005年7月6日

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

北海道大学大学院工学研究科有機プロセス工学専攻

e-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

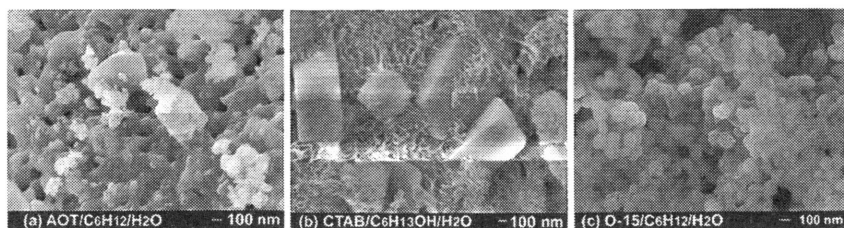


図1 種々の界面活性剤を用いて調製した試料のSEM写真

製に成功した。本稿では、筆者らが検討を進めているMFI型ゼオライトナノクリスタルの調製法について、界面活性剤の親水基イオン性、Si源の濃度が調製した試料の形態、結晶性、粒子径に与える影響について解説する。

2. 実験

シリカ (SiO_2) 源とアルミナ (Al_2O_3) 源には、ケイ酸エチル (以下、TEOSと略す) とアルミニウムイソプロポキシドを用いた。ケイ酸エチルとテンプレート (tetrapropylammonium hydroxide, 以下、TPAOHと略す) の水溶液 (溶液A), 及びアルミニウムイソプロポキシド, 塩化ナトリウムとテンプレートの水溶液 (溶液B) をそれぞれ室温で24時間攪拌した。その後、溶液AとBを混合して、 SiO_2 - Al_2O_3 -テンプレート複合体を含む水溶液 (母液) を準備した。界面活性剤には、親水基のイオン性が異なるものを用いた。アニオン性界面活性剤にはジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム (AOT) を、カチオン性界面活性剤にはセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) を、非イオン性界面活性剤にはポリオキシエチレン (15) オレイルエーテル (O-15) を用いた。有機溶媒にはシクロヘキサン (C_6H_{12}) を用い、界面活性剤にCTABを使用するときのみヘキサノール ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$) を用いた。界面活性剤/有機溶媒中に母液を滴下し、50℃で1時間攪拌した後、この溶液をオートクレーブに移し、水熱条件下 (100℃~140℃) でゼオライトの合成を行った。比較のために、母液のみをオートクレーブに投入し、通常の水熱合成法による調製も行った。水熱合成後、得られた沈殿を洗浄・乾燥し、焼成処理を施すことにより、テンプレート、界面活性剤と有機溶媒の除去を行った。

試料の形状は走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; JEOL JSM-6500F) を用いて観察した。結晶性は、X線回折

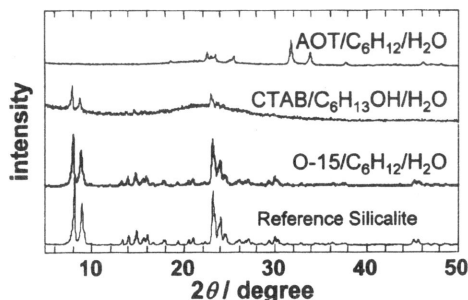


図2 種々の界面活性剤を用いて調製した試料のXRDパターン

装置 (XRD; JEOL JDX-8020) とレーザーラマン分光光度計 (JASCO NRS-1000) にて評価した。細孔特性と固体酸特性は窒素吸着法 (BEL Japan Belsorp mini) とアンモニア昇温脱離法¹⁸⁾によって評価した。

3. 結果と考察

3.1 界面活性剤親水基のイオン性が構造と結晶性に与える影響

界面活性剤のイオン性が調製した試料の形状と結晶性に及ぼす影響を検討した。図1に試料のSEM写真を、図2にXRDパターンを示す。水溶液 (母液) 中のSi濃度 (TEOS濃度) は $[\text{Si}] = 0.63 \text{ mol/L}$ とし、水熱合成温度は100℃もしくは140℃とした。

AOT/ C_6H_{12} 溶液中で調製した場合、ゼオライト結晶粒子は観察されず、生成物はアモルファスであると考えられる。XRDパターンでは、 $2\theta = 32^\circ$ 付近に使用した界面活性剤の硫酸由来の硫酸ナトリウムのピークのみが観察され、MFI型ゼオライトに起因するピークは観察されなかった。これは、界面活性剤のイオン性に原因がある。AOTはアニオン性の界面活性剤であるため、カチオンであるテンプレートと結合した結果、TPAOHがゼオライト合成のテンプレートと

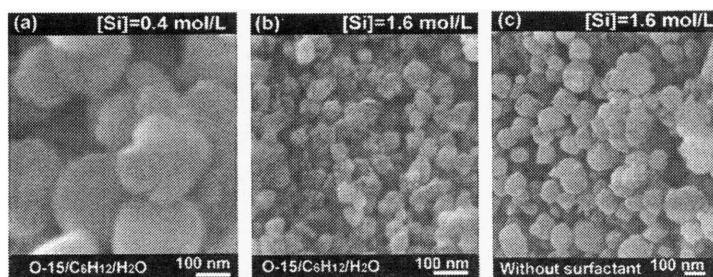


図3 結晶サイズの異なるゼオライトナノクリスタルのSEM写真。(a),(b) O-15/C₆H₁₂/H₂O系, [Si]=0.4, 1.6 mol/L。(c) 母液のみで調製, [Si]=1.6 mol/L

して機能しなかったと考えられる。カチオン性界面活性剤であるCTABを使用し、CTAB/C₆H₁₃OH溶液中で調製した場合には、結晶サイズ約1 μmのシリカライト結晶とアモルファスシリカ(SiO₂)の混在した状態が観察された。XRDパターンにおいても、MFI型ゼオライトに起因するピークと2θ = 20°付近のアモルファス状態のSiO₂に起因するブロードなパターンが観察された。この原因も、先ほどと同様に界面活性剤のイオン性に起因すると考えられる。母液のpHはアルカリ性であるため、この時SiO₂表面は負に帯電している。一方、界面活性剤であるCTABとテンプレートであるTPAOHはカチオンであり、それぞれがSiO₂表面に静電的に吸着すると考えられる。従って、TPA⁺が吸着したSiO₂種は結晶性のシリカライトへと変化し、CTA⁺が吸着したSiO₂種はアモルファスSiO₂となったため、結晶とアモルファスが混在した構造になったと考えられる。

一方、非イオン性界面活性剤を用いたO-15/C₆H₁₂系では、粒子サイズ約120 nmの結晶が観察された。XRDパターンからも、MFI型ゼオライトに起因するピークが観察されたことから、SEMで観察された結晶は、MFI型ゼオライトの構造を有するシリカライトナノクリスタルであることが確認できた。シリカライト結晶表面に形成される水相に界面活性剤の親水基が吸着することによって結晶の凝集が抑制され、ナノクリスタルが得られたと考えられる。以上の結果から、界面活性剤親水基のイオン性がゼオライトナノクリスタル合成における重要な役割を果たしていることが示唆された。

3.2 シリカライトナノクリスタルの粒子径分布と結晶性

母液中のSi源濃度 [Si] がシリカライトナノクリス

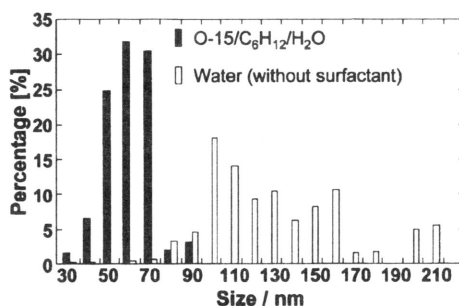


図4 ゼオライトナノクリスタルの粒子径分布

タル結晶形態に及ぼす影響を検討した。界面活性剤/有機溶媒にはO-15/C₆H₁₂系を、Si源とテンプレートのモル比はSi/TPAOH = 3、水熱合成温度は100℃とした。得られた試料のSEM写真を図3に示す。図3には、比較のため界面活性剤が存在しない条件下(母液のみ)で調製した試料のSEM写真も示した。Si源濃度が増加するに従い、結晶サイズが小さくなっていることが分かる。[Si] = 0.4 mol/L (図3(a)) のときは、結晶サイズ200~300 nm, [Si] = 1.6 mol/L (図3(b)) のときは約60 nmのシリカライトナノクリスタルが得られた。一般に溶液中のSi源濃度が増加すると、核発生数は増加する。界面活性剤共存下では、発生したゼオライト核表面に界面活性剤の親水基が吸着し、核の凝集が抑制されたため単分散なゼオライトナノクリスタルが得られたと考えられる。

[Si] = 1.6 mol/Lの条件で水/界面活性剤/有機溶媒溶液中で調製した試料(図3(b))と母液のみで調製した試料(図3(c))の粒子径分布を図4に示す。水/界面活性剤/有機溶媒溶液中で調製したゼオライトナノクリスタルでは、結晶サイズ50 nm~70 nmの範囲に約90%の粒子が存在し、非常に単分散であることが

分かる。一方、界面活性剤が存在しない条件下（母液のみ）で調製した試料では、150 nm以上の大きさの結晶に約30 nm～50 nmの結晶が付着した不均一な構造となり、粒子径分布がブロードである。これは、核発生と核の成長、およびその凝集が同時に進行したためと考えられる。

これら上記試料のXRDパターンでは、MFI型ゼオライトに起因するピークが観察された。しかし、図3(b)に示したゼオライトナノクリスタルは球状に近い形状をしているため、表面の結晶性の評価が重要である。そこで、ゼオライトナノクリスタルのラマンスペクトルを測定し、外表面の結晶状態を評価した。ゼオライトのラマンスペクトルでは、 $300 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ にSi-O環に起因するピークが現れ、特にMFI型ゼオライトの基本構造は、連続したSiO₂の5員環鎖が6員環と4員環によって連結された構造を有していることから、 $300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 、 $400 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ 、 $450 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 付近にそれぞれ5員環、6員環、4員環に起因するピークが観察されることが知られている^{19,20}。図5にラマンスペクトルの測定結果を示す。母液のみで調製した試料では、明確なピークは観察されなかったが、

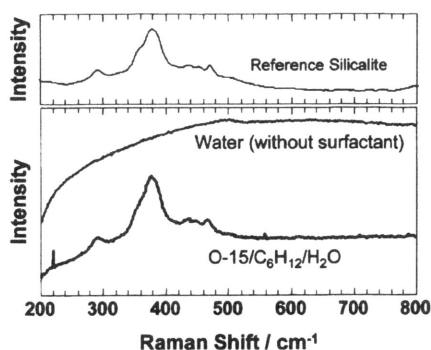


図5 ゼオライトナノクリスタルのラマンスペクトル

水/界面活性剤/有機溶媒中で調製したゼオライトナノクリスタルでは、粒子径が約60 nmと微小であるにもかかわらず、 380 cm^{-1} 、 430 cm^{-1} 、 470 cm^{-1} にピークが観察され、これらのピークは、比較試料のピークとほぼ一致した。水/界面活性剤/有機溶媒中で調製したゼオライトナノクリスタルは、母液のみで調製した試料と比べ、粒子表面の結晶性についても優れていることが明らかとなった。

3.3 形成機構

これまでの検討から、ゼオライトナノクリスタルの微小な結晶サイズと単分散性は、水熱合成初期に発生したゼオライト核の界面活性剤による凝集抑制に起因すると考えられる。そこで、ゼオライトナノクリスタルの核発生場について検討した。界面活性剤/有機溶媒にはO-15/C₆H₁₂溶液を用い、母液中のSi種濃度は $[\text{Si}] = 1.6 \text{ mol/L}$ 、テンプレートとのモル比は $\text{Si/TPAOH} = 3$ とし、O-15/C₆H₁₂溶液に加える母液量2.5 ml, 5 ml, 15 mlと変化させた。調製した試料のSEM写真を図6に示す。

水相の組成は全く同じであるにもかかわらず、母液添加量によって結晶サイズが大きく異なっていることが分かる。添加量を減らすと、粒子径は大きくなり、さらに減らすとアモルファス状態の試料が得られた。仮に、水相、即ち一つのミセル内で核が発生しているのであれば、水相の組成は同じであるため、核発生数も同じになり、粒子径は同じになるはずである。しかし、母液添加量によって結晶サイズが大きく変化していることから、一つの水相内で核が発生するのではなく、ミセル同士の衝突によって核が発生していると考えられる。つまり、滴下量を減らすと、Si種の入ったミセル同士の衝突頻度が減少するため、核発生数も減少する。従って、図6(b)に示すように粒子径が大きくなると考えられる。さらに滴下量を減らすと、核発生

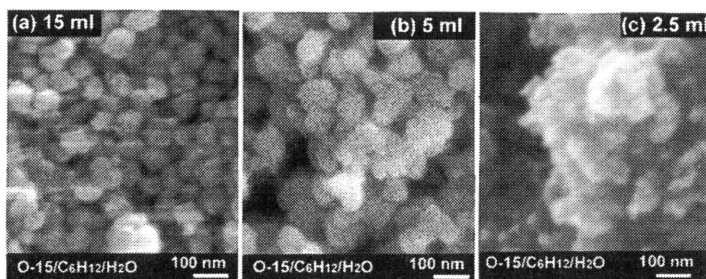


図6 母液添加量を変えて調製したゼオライトナノクリスタルのSEM写真

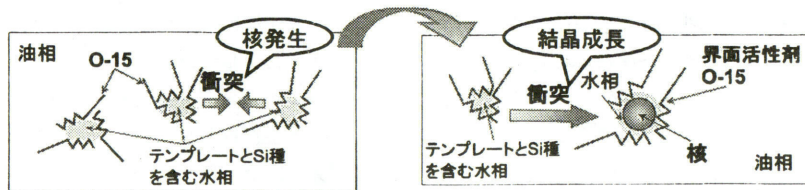


図7 水/界面活性剤/有機溶媒溶液中におけるゼオライトナノクリスタル生成の概略図

すら起こらず、図6(c)のように非晶質になると考えられる。以上の結果より、水/界面活性剤/有機溶媒溶液中でのゼオライトナノクリスタル形成機構をまとめると、図7のようになると考えられる。まず、 SiO_2 -テンプレート前駆体を含む水相同士が衝突して核が発生する。発生した核の周りには薄い水の相が存在し、さらにその水相の周りを界面活性剤が吸着し、核の凝集が抑制される。そして、核発生していない水相が SiO_2 の供給場所となり、これが核に衝突することで核が成長すると考えられる。

3.4 ZSM-5 ナノクリスタルの合成

O-15/ C_6H_{12} 系の反応場を用い、上記ゼオライトナノクリスタルへの固体酸性の賦与 (ZSM-5 ナノクリスタルの調製) を試みた。母液調製時にAl源としてアルミニウムトリイソプロポキシドと塩化ナトリウムを所定量添加 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$) してゼオライトナノクリスタルの調製を行った。母液のみで合成した試料と、水/界面活性剤/有機溶媒溶液中で合成した試料のXRDパターンを図8に示す。Si種とテンプレートのモル比は、 $\text{Si}/\text{TPAOH}=3$ とし、合成温度は 100°C とした。

母液のみをオートクレーブに投入し水熱合成を行った場合、50時間後にMFI型ゼオライトに起因するピークが観察されたが、ピーク強度は弱くアモルファスシリカと混在した状態であった。一方、水/界面活性剤/有機溶媒溶液を利用して水熱合成を行った場合、12時間後にMFI型ゼオライトに起因するピークが現れている。そして、合成時間が12時間から24時間と進むに従い、ピーク強度が強くなっていることが分かる。水相のみで合成するよりも短時間でMFI型ゼオライトナノクリスタルが得られることから、水/界面活性剤/有機溶媒の溶液中では、ゼオライトの核発生が促進されていることが示唆された。

次に、SiとAlのモル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100, 160, 300$) を変化させ、酸量の異なるZSM-5ゼオライト

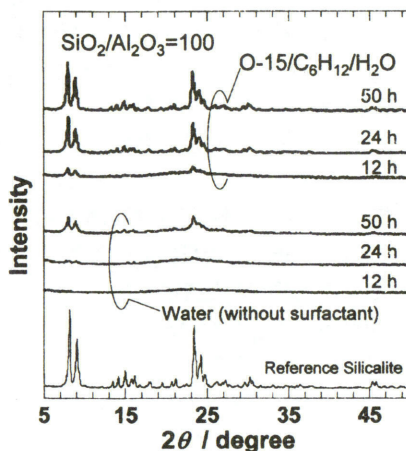


図8 合成時間を変えて調製したZSM-5ゼオライトナノクリスタルのXRDパターン

ナノクリスタルの調製を行った。O-15/ C_6H_{12} 系を水/界面活性剤/有機溶媒溶液として使用し、 100°C 、24時間の水熱合成を行った。合成したゼオライトナノクリスタルのSEM写真を図9に、窒素吸着等温線を図10に示す。SEM写真より、いずれの試料もナノオーダーの粒子が得られていることがわかる。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ の場合は粒子サイズが約 $150\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=160$ の場合は約 $100\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=300$ の場合は約 100 nm となり、加えるAlの量が少なくなるに従って、粒子径が小さくなった。窒素吸着等温線では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が大きくなるに従って、 $P/P_0=0$ 近傍のミクロ孔への吸着量は多くなり、参照物質であるシリカライトの吸着量に近づいていくことが分かる。 $P/P_0=0.2 \sim 0.8$ 付近では、ほぼ平坦な曲線が得られており、メソ孔への吸着がほとんど無いことが示された。

図11にアンモニア昇温脱離スペクトルを示す。脱離温度 600 K 以上の強酸点からのアンモニア脱離が確認された。よって、ゼオライト骨格中にAlが導入

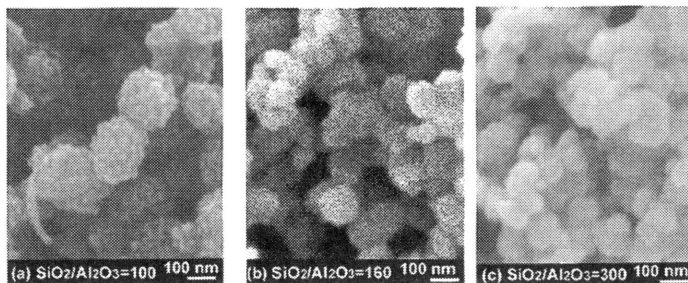


図9 SiO₂/Al₂O₃比が異なるZSM-5ゼオライトナノクリスタルのSEM写真

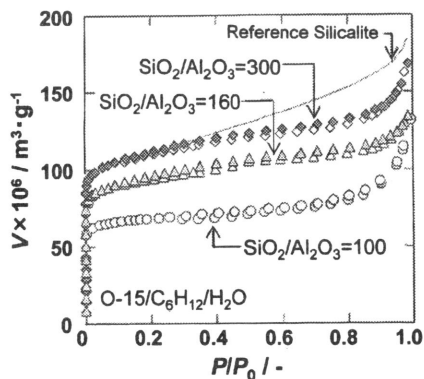


図10 ZSM-5ゼオライトナノクリスタルの窒素吸着等温線

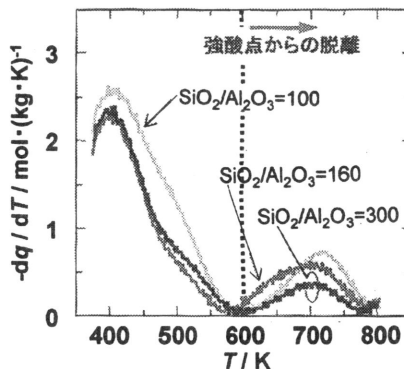


図11 ZSM-5ゼオライトナノクリスタルのアンモニアTPDスペクトル

され、固体酸性を有していることが分かる。SiO₂/Al₂O₃=100で調製した試料では、脱離温度400 K~550 Kの低温領域での脱離量が他の試料に比べ多い。これは、骨格外のAl₂O₃に吸着したアンモニアの脱離に起因すると考えられる。窒素吸着等温線の結果からも、SiO₂/Al₂O₃=100で調製した試料ではP/P₀=0近傍のマイクロ孔への吸着量が他の試料と比較して少なく、骨格外Al₂O₃の存在が示唆された。しかし、SiO₂/Al₂O₃=160, 300の条件で調製した試料では、脱離温度400 K~550 Kの低温領域での脱離量はほぼ同じであり、また、加えるAlの量が減少するに従って、強酸点からのNH₃の脱離量が減少し、明確な酸量の違いが確認できた。

4. まとめ

界面活性剤/有機溶媒共存下において、結晶サイズが60~150 nmのゼオライトナノクリスタルの調製に成功した。界面活性剤によって水熱合成初期に生成した核の凝集が抑制され、単分散な粒子が得られたと考えられる。本研究で調製したゼオライトナノクリスタ

ルを用いれば、結晶内における拡散抵抗を低減できるため、反応律速下での操作が容易になると期待される。さらに、結晶外面も十分に結晶化しているため、ゼオライト粒子界面を主な機能場とする分離膜等に対しても有効である。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、河野陽介氏、西美詠子氏、岩貝和幸氏にご協力と御尽力を賜りましたことを感謝します。本研究は、平成15年度徳山科学技術振興財団研究助成、及び科学研究費(15760564)の支援を受けて行われました。

文 献

- 1) B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *Zeolite*, **14**, 568 (1994).
- 2) A. Smieskova, J. Bocan, P. Hudec, and Z. Zidek, *Zeolite*, **14**, 553 (1994).
- 3) B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *Zeolite*, **14**, 208 (1994).

- 4) B. J. Schoeman, J. Sterte, and J. E. Otterstedt, *Zeolite*, **14**, 110 (1994).
- 5) S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev, and T. Bein, *Science*, **283**, 958 (1999).
- 6) R. Singh and P. K. Dutta, *Langmuir*, **16**, 4148 (2000).
- 7) H. Hosokawa and K. Oki, *Chem. Lett.*, **32**, 586 (2003).
- 8) B. A. Holmberg, H. Wang, J. M. Norbeck, and Y. Yan, *Microporous and Mesoporous Materials*, **59**, 13 (2003).
- 9) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 10) D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
- 11) M. Kishida, T. Fujita, K. Umakoshi, J. Ishiyama, H. Nagata, and K. Wakabayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 763 (1995).
- 12) M. Kishida, T. Tago, T. Hatsuta, and K. Wakabayashi, *Chem. Lett.*, 1108 (2000).
- 13) T. Tago, Y. Shibata, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro, and K. Wakabayashi, *J. Mater. Sci.*, **37**, 977 (2002).
- 14) T. Tago, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro, and K. Wakabayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2188 (2002).
- 15) T. Tago, S. Tashiro, Y. Hashimoto, K. Wakabayashi, and M. Kishida, *Journal of Nanoparticle Research*, **5**, 55 (2003).
- 16) T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, and T. Masuda, *Chem. Lett.*, **33**, 1040 (2004).
- 17) T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, and T. Masuda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, in press
- 18) T. Masuda, Y. Fujikata, S. R. Mukai, and K. Hashimoto, *Appl. Catal. A. General*, **165**, 57 (1997).
- 19) Q. Li, B. Mihailova, D. Creaser, and J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.*, **43**, 51 (2001).
- 20) P. K. Dutta, K. M. Rao, and J. Y. Park, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6554 (1991).

Synthesis of Zeolite Nanocrystals in Water/Surfactant/Oil Solution

Teruoki Tago and Takao Masuda

Division of Chemical Process Engineering,
Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Mono-dispersed MFI-type zeolite nanocrystals with a diameter of 80~150 nm were successfully prepared in water-surfactant-oil solution. It was found that the ionicity of the surfactants used in preparation affected the crystallinity and structure of the silicalite crystals. When using ionic surfactants, amorphous SiO₂ or the coexistence of silicalite crystals and amorphous SiO₂ was revealed from SEM observation, which was confirmed by X-ray diffraction analysis. On the contrary, when using a nonionic surfactant, the X-ray diffraction patterns of the sample showed peaks corresponding to pentasil-type zeolite, and silicalite nanocrystals with a diameter of approximately 60 nm could be obtained. Since the aggregation of the silicalite nuclei was inhibited by the adsorbed surfactants on the surface during hydrothermal treatment, mono-dispersed nanocrystals could be prepared. In order to evaluate the surface crystallinity of the nanocrystal, the Raman spectrum of the nanocrystal was measured. The spectrum of the nanocrystal showed peaks around 380 cm⁻¹, 430 cm⁻¹ and 470 cm⁻¹, which corresponded to the five-, six- and four-membered rings, respectively, indicating that the surfaces of the nanocrystals with a diameter of approximately 60 nm was well-crystallized without amorphous SiO₂. By adding an Al source into the synthetic solution, ZSM-5 type zeolite nanocrystals with strong acid sites could be obtained.

Keywords: zeolite nanocrystal, MFI-type zeolite, surfactant, water/surfactant/oil solution