

《 解 説 》

ゼオライト合成へのメカノケミカル反応の利用

山本勝俊

東北大学多元物質科学研究所

メカノケミカル反応を応用した、新しいチタノシリケート型ゼオライト合成手法を紹介する。このメカノケミカル法では、シリカやチタニアのようなバルク物質を出発物質として用い、それらのメカノケミカル反応により得られたシリカ-チタニア複合粉を前駆体とし、水熱合成してチタノシリケートを得る。最終的に得られるチタノシリケートの物理的、化学的性質は、メカノケミカル反応のパラメータに大きく影響されるが、適切な条件下で合成した生成物は、既存の手法により得られたものと同等の物性を示す。この合成手法は、チタノシリケートを安価に、簡単な操作で、再現性良く得ることができ、また他の構造、組成を持つゼオライトの合成にも応用可能である。

1. はじめに

最初のチタノシリケート型ゼオライトであるTS-1の特許以来、すでに20年以上が経過した。この間、数多くの優れた研究により、TS-1の物理化学的、触媒化学的性質が明らかにされ^{2,3)}、他の構造を持つチタノシリケートへと展開され⁴⁻⁷⁾、さらには ϵ -カプロラクタムやプロピレンオキシドの合成触媒として工業化されるにまで至った。このような大きな発展があったためか、今日ではTS-1は比較的簡単に合成できる触媒だという認識があるようだが、少なくともその出現当初、TS-1の合成は決して容易なものではなかった。それは、Ti源として用いられているチタンアルコキサイドが非常に速く加水分解、脱水縮合し、ゼオライト骨格外のチタニアとして析出してしまふからである。

このような骨格外チタン種を析出させないためには、結晶化前の時点で、チタンの単核種をできるだけ均一にシリカ中に分散させた前駆体を合成することが重要であるという考えのもと、様々な策がこれまでにとられてきた。例えばRatnasamyらのグルー

プは、Si源をある程度加水分解、脱水縮合させた後、2-プロパノールで希釈したTi源を加えることにより、Si源とTi源の縮合速度の差を埋めようとしている⁸⁾。また、不安定なチタンアルコキサイドに過酸化水素を加えることによりペロオキサイドとし、安定化させてからTi源として用いている例もある⁹⁾。良質なTS-1を得るための試みはこれら以外にも様々なされているが、それについては他書¹⁰⁾を参照していただきたい。このような工夫によりTS-1の合成方法は改良され、再現性が向上してきているのは確かであるが、未だにアルコキサイドという高価な出発物質が用いられ、煩雑な操作、精密なコントロールにより水性ゲル前駆体を調製しなければいけないのが現状である。

筆者らは、簡単な操作で、再現性良くチタノシリケートを合成することを目指し、メカノケミカル反応という、これまでゼオライト合成には全く無縁であったプロセスをゼオライト合成に導入し、新しい合成手法を開発した¹¹⁻¹³⁾。本稿では、このメカノケミカル法について紹介し、この手法により得られる生成物の物性や特徴などについて述べる。

2. メカノケミカル反応

まず、多くのゼオライト研究者にとって耳慣れない言葉だと思われる「メカノケミカル反応」について簡単に説明しよう。そもそもメカノケミカル反応

受理日：2007年4月25日

〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1

東北大学多元物質科学研究所

e-mail: katz@tagen.tohoku.ac.jp

とは、力学的エネルギーを化学エネルギーへと変換する反応一般を意味する言葉である。しかし現在では、機械的な力を加えることにより進行する固相反応を指す場合が多く、またそのほとんどの場合で遊星ボールミルのような大きなエネルギーを与える粉碎装置が用いられている。このようにメカノケミカル反応は、ある種限定された概念で用いられることが多い言葉なのだが、有害物質の分解から複合物質の合成まで、様々な分野で広く用いられている反応である。また、熱反応に比べ低温で進行すること、通常の熱反応では進行しない反応も進行する場合があることなど、興味深い点も多い。なお、筋収縮のような生理現象や、それに倣ったアクチュエータ用高分子材料の分野でも「メカノケミカル」、あるいは「メカノケミカル反応」という言葉が古くから用いられている¹⁴⁾。しかしこの場合は、水素イオン濃度の変化により体積膨張、収縮が引き起こされるといような、化学エネルギーが力学的エネルギーへと変換される反応を指しており（その意味ではケモメカニカル反応と呼ぶべきなのかもしれないが）、本稿で言うメカノケミカル反応とは全く異なる概念である。

さて、そのメカノケミカル反応についての近年の興味深い研究例をいくつか紹介しよう。McCormickらはこのメカノケミカル反応をセリア、ジルコニアなど様々な酸化物ナノ粒子の合成に用いている¹⁵⁻¹⁷⁾。この合成法は巧妙にデザインされており、例えばセリア粒子の合成の場合、塩化セリウムと水酸化ナトリウムをボールミルを用いてメカノケミカル反応させ、水酸化セリウムと塩化ナトリウムの混合物として生成物を得る。このとき水酸化セリウムはナノ粒子として塩化ナトリウムマトリックス中に分散、混合されている。そのため、この生成物を焼成した後、塩化ナトリウムを水により溶解、除去すると、セリア粒子は焼結せず、直径数ナノメートルのナノ粒子として得られる。

また、佐藤らはメカノケミカル反応を可視光応答性光触媒の合成に適用している¹⁸⁾。ここでは、チタニアをヘキサメチレンテトラミンとメカノケミカル反応させることにより、チタニア骨格中の酸素原子を一部窒素原子と置き換え、部分窒化チタニアを合成することに成功している。得られた部分窒化チタニアは可視光領域に吸収を持ち、可視光照射下で高

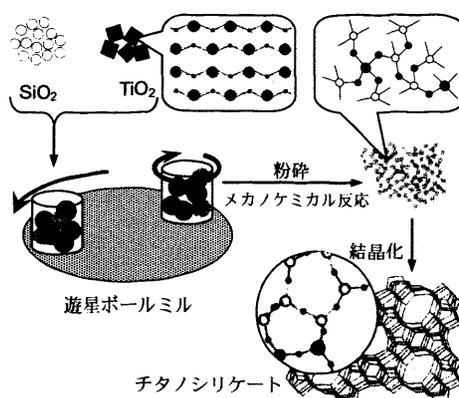


図1 メカノケミカル法によるチタノシリケート合成スキーム

い光触媒活性を示すことが明らかにされている。

このようにメカノケミカル反応は、これまで不得意分野だと思われていたナノ粒子の合成に利用されたり、高機能性材料の合成に応用されたりと、その適用分野を拡げつつある。次節からはこのメカノケミカル反応の新しい利用法として、チタノシリケート合成へと応用した例について述べる。

3. メカノケミカル法によるTS-1合成

メカノケミカル反応を利用したTS-1合成法では、原料としてシリカ、及びチタニア粉末を用い、それらを遊星ボールミルにより粉碎、混合することにより前駆体を調製する。なお、メカノケミカル反応はあくまでも前駆体を得るための手段であり、TS-1はこの前駆体に構造指向剤を加え、水熱処理することにより得られる（図1）。

図2は、アナターゼ型チタニアとヒュームドシリカ Aerosil200V からメカノケミカル法により合成した物質のXRDパターンである。これらの出発物質を窒化ケイ素製容器中、700 rpm で36時間粉碎したところ、チタニアの回折ピークは見られなくなった。一方で新たに27.1°、33.7°、36.1°に小さなピークが現れているが、これは粉碎容器の素材である窒化ケイ素 (β - Si_3N_4) に帰属され、粉碎中に容器やボールが破壊され、不純物として混入したものだと考えられる。

この複合粉のUV-visスペクトル（図3）を見ると、吸収位置が低波長側にシフトしており、Ti原子の配

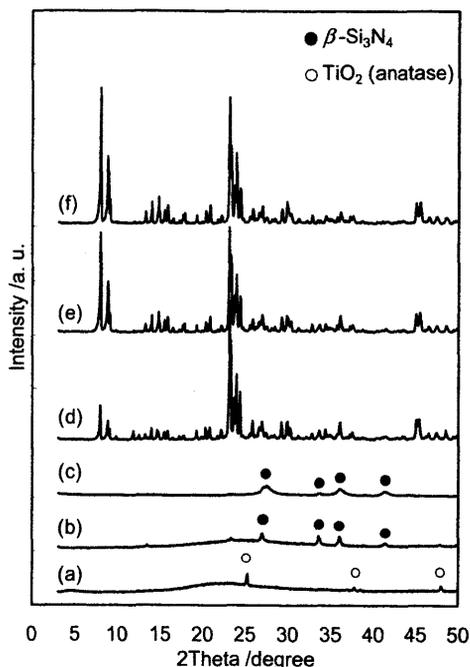


図2 メカノケミカル法により得られた生成物のXRDパターン。(a) ヒュームドシリカとチタニア粉末の混合物, (b) (a)を遊星ボールミルで700 rpm, 36 h処理したもの, (c) チタニア粉末のみを遊星ボールミルで処理したもの, (d) (b)に構造指向剤を加え, 水熱処理したもの, (e) (d)を焼成したもの, (f) 既存法で合成したTS-1

位構造が6配位から4配位へと変化したことがわかる。このような吸収位置のシフトは、チタニアを単独で粉砕した場合には見られないことから、粉砕過程でチタニアとシリカの間でメカノケミカル反応が起こり、Ti原子の配位構造が変化したのだと考えられる。なお、チタニアのみを粉砕した場合に見られる長波長側の吸収は、不純物として混入した窒化ケイ素とのメカノケミカル反応によりチタニアの一部が窒化され、可視光領域の吸収が発現¹⁹⁾したのだと思われる。

このようにして得られたシリカ-チタニア複合粉に、水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液を構造指向剤として加え、170℃で3日間、攪拌条件下で水熱処理したところ、生成物はMFI型ゼオライトに特有の回折パターンを示した。水熱合成後もTiの配位状態が4配位のままであることがそのUV-visスペクトルからわかる。また、この生成物を焼成した

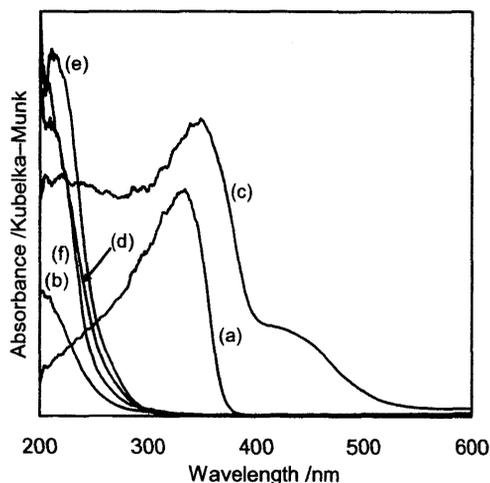


図3 メカノケミカル法により得られた生成物のUV-visスペクトル。(a) ヒュームドシリカとチタニア粉末の混合物, (b) (a)を遊星ボールミルで700 rpm, 36 h処理したもの, (c) チタニア粉末のみを遊星ボールミルで処理したもの, (d) (b)に構造指向剤を加え, 水熱処理したもの, (e) (d)を焼成したもの, (f) 既存法で合成したTS-1

後もXRDパターン、UV-visスペクトルは実質的に変化せず、構造の破壊や配位状態の変化は見られなかった。

4. Tiの骨格への導入

ここで問題になるのは、「Ti原子は本当にゼオライト骨格中に導入されているのか?」という点である。そもそも初めてTS-1の合成が報告された際にも、ゼオライト骨格中にTi原子が存在することについては、なかなか全体的なコンセンサスが得られなかったと聞く。あまつさえメカノケミカル法の場合、もともとTiは安定なチタニアとして存在していた訳であり、それが孤立したTi種としてシリケート骨格内に導入されたということは、容易には受け入れ難いことであろう。ここでは、メカノケミカル法で合成したTS-1が、既存の手法で合成されたTS-1と同様の物理的、化学的性質を持つことを示し、それを通じてメカノケミカル法によりTi原子がゼオライト骨格中に導入されることを立証したい。

図4は、メカノケミカル法、及び既存法で合成したTS-1のXRDパターンを、Tiを含まないsilicalite-1のそれと比較したものである。TS-1の回折ピーク

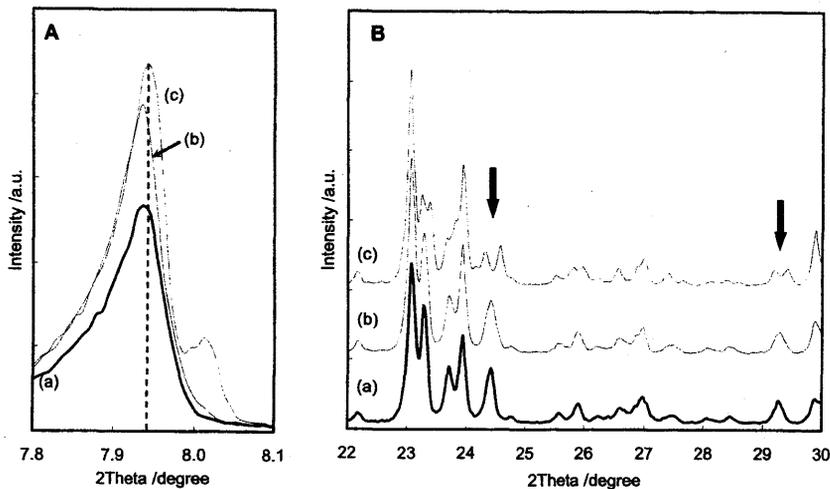


図4 メカノケミカル法と既存法により得られたTS-1とsilicalite-1のXRDパターンとの比較。(a) メカノケミカル法で合成したTS-1, (b) 既存法で合成したTS-1, (c) silicalite-1

の位置は、silicalite-1のそれより低角度側にシフトすることが知られている。これは、Si原子の位置に原子半径のより大きなTi原子が同型置換したために、ユニットセルが大きくなることに起因している。低角度領域のパターンを見ると、メカノケミカル法で合成したTS-1は、既存法で合成したものと同様、silicalite-1より低角度側にピークを持ち(図4A)、Tiの骨格への導入が示唆された。また高角度領域では、TS-1とsilicalite-1のピーク形状の違いが見える(図4B 矢印部分)。この変化は、Tiの骨格内への導入により結晶系がmonoclinicからorthorhombicへと変化するためであると説明されている。ここでもメカノケミカル法、及び既存法で合成したTS-1の両方でピーク形状の変化が見られ、やはりTiが骨格内に導入されていることを支持している。なお、シリカとチタニア粉末を混合し、粉碎せずそのまま水熱合成したところ、生成物にはこのようなピーク位置のずれやピーク形状の変化は見られない。

IRスペクトルの 960 cm^{-1} 付近に見られるピークも、ゼオライト骨格内へのTiの導入を示す証拠としてよく用いられる。メカノケミカル法、既存法で合成したTS-1のIRスペクトル(図5)を見ると、両者とも 960 cm^{-1} にピークがみられ、ここからも骨格内Tiの存在が示された。

これらの物質の、過酸化水素による1-ヘキセンのエポキシ化反応における触媒活性を表1に示す。同

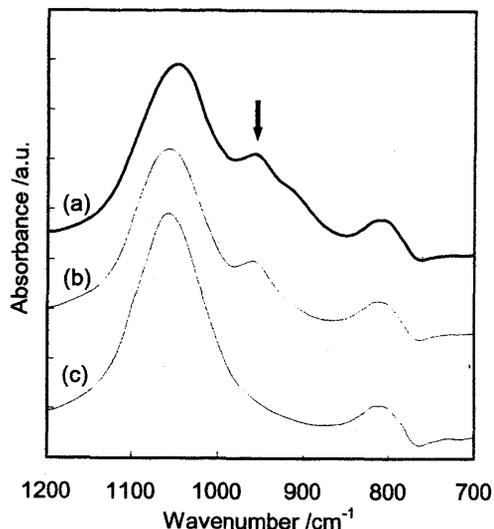


図5 メカノケミカル法と既存法により得られたTS-1とsilicalite-1のIRスペクトルの比較。(a) メカノケミカル法で合成したTS-1, (b) 既存法で合成したTS-1, (c) silicalite-1

程度のTi含有量を持つもので比較すると、メカノケミカル法で合成したTS-1が示す転化率、選択率は、既存法で合成したものとほとんど同じであり、同程度の触媒活性を持つことがわかる。骨格外の6配位Ti種はこの反応に対し触媒活性を示さないことから、メカノケミカル法によりTi原子は骨格内に導入され、

表1 メカノケミカル法で得られた生成物の触媒活性

| | Si/Ti | 転化率 ^a /mol% | TON ^b | 選択率/mol% | | |
|-------------------|-------|---------------------------|------------------|----------|------|---------------------|
| | | | | epoxide | diol | others ^c |
| シリカとチタニアの混合物 | 24 | 0 | 0 | — | — | — |
| シリカ-チタニア複合粉 | 65 | 0 | 0 | — | — | — |
| シリル化したシリカ-チタニア複合粉 | 50 | 0.06 | 0.4 | 100 | 0 | 0 |
| TS-1 (メカノケミカル法) | 84 | 9.8 | 31 | 94.0 | 2.3 | 3.7 |
| TS-1 (既存法) | 85 | 9.8 | 31 | 97.2 | 2.8 | 0.0 |

1-ヘキセン 10 mmol, 過酸化水素 3 mmol, 触媒 50 mg, アセトニトリル 5 ml, 60℃, 3 h.

^a 生成物ベース, ^b mol-(epoxide + diol)/mol-Ti, ^c 分解生成物

触媒活性点として働いていることが示唆される。なお、水熱合成前の複合粉においてもTiは4配位で存在しているが、これは全く触媒活性を示さない。これは表面積の小ささと表面疎水性の低さによるものであると考えられる。実際、この複合粉の表面シラノール基をトリメチルシリル化し、疎水性を向上させると、若干の触媒活性を示すことがわかっている。

以上のように、メカノケミカル法により合成したTS-1は既存の手法により得たTS-1と同様の物理的、化学的性質を持つことがわかり、この手法によりTS-1が合成できることが確かめられた。しかし、このTS-1の物性はメカノケミカル反応の条件により大きく影響をうける。次節では、このようなパラメータが物性に与える影響について解説する。

5. メカノケミカル反応のパラメータとチタノシリケートの物性

5.1 粉砕メディアの素材

遊星ボールミルが質量 W の粉体に与えるエネルギー E_w は、以下のように表される²⁰⁾。

$$E_w = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2W} \mu v_{r,j}^2$$

ここで、 μ は衝突する粉砕メディア（容器、及びボール）の換算質量、 v_r は衝突するメディアの相対速度、 n は衝突回数である。この式から、あるいは直感的にもわかるように、単位量の粉体に対して単位時間に与えられるエネルギーは、メディアの質量が大きいほど増加する。つまり、同じ大きさの容器、ボールであれば、密度の大きな素材を用いる方がより大きなエネルギーを与えることができ、高い粉砕効率を得られることになる。

表2 ボールミル素材の物性

| | 密度 / g cm ⁻³ | モース硬度 |
|-----------|-------------------------|-------|
| メノウ | ~2.6 | 7 |
| 窒化珪素 | 3.1~3.2 ^a | 9 |
| アルミナ | 3.6~3.9 ^a | 9 |
| ジルコニア | 5.5~6.0 ^a | 8.5 |
| ステンレススチール | 7.7~7.8 | — |

^a 典型的な成型密度

ボールミル用の粉砕メディアとしてよく用いられる素材の密度を表2に示す。粉砕効率だけを考えれば、ステンレスのような密度の大きな素材を用いる方がよいはずである。実際、有害物質の無害化のような反応に対してはステンレスメディアがよく用いられる。しかし、メカノケミカル反応を物質合成に用いる場合には他に考慮すべき問題がある。それが生成物への粉砕メディアの混入である。

上記3.でもふれたが、メカノケミカル反応後は生成物にメディアの素材が不純物として混入する。硬度の高いメディアを使えばこの混入をある程度減少させることができるが、完全に防ぐことは不可能である。ステンレスやアルミナは大きな密度を持つため、高い粉砕効率を得られるであろう。しかし、チタノシリケートに酸点が存在するとその触媒活性は大きく低下することが知られており、FeやAlが混入する可能性のあるこれらの粉砕容器をこの系で用いるわけにはいかない。一方、メノウの主成分は出発物質のひとつと同じSiO₂であり、チタノシリケートの触媒活性に与える影響は他のメディアに比べ小さいであろう。しかしメノウはモース硬度が低く、密度も比較的小さいため粉砕効率の面で多くを期待

できない。実際、いくつかの粉碎メディアを用い、同じ粉碎条件で調製したシリカーチタニア複合粉のUV-vis スペクトル (図6) を見ると、密度の小さいメディアを用いた場合には6配位Ti種が残存しており、粉碎が十分でないことが容易に見て取れるであろう。上記3.で窒化ケイ素製メディアを使用しているのは、混入しても生成物の触媒活性に悪影響を与えず、できるだけ密度の大きな素材としての選択で

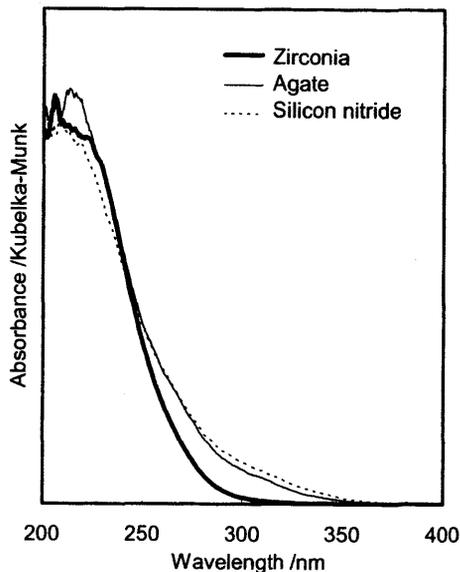


図6 異なる粉碎メディアを用いて調製したシリカーチタニア複合粉のUV-vis スペクトル

ある。

5.2 回転速度

上式でエネルギーの大きさを左右するもうひとつの変数は、メディアの相対速度であった。メディアの相対速度は、用いるボールの直径、個数や容器の内径など多くのパラメータの影響を受け、簡単に決まるものではないが、同じ粉碎メディアを用いる限りミルの回転速度が増加するほど粉体に与えられるエネルギーは大きくなるというよいであろう。図7はミルの回転速度を変化させて得られたシリカーチタニア複合粉のXRDパターンとUV-vis スペクトルである。粉碎メディアとしてはジルコニアを用いている。XRDパターンからわかるように、回転速度が800 rpmではジルコニアに帰属されるピークが大きく見られ、衝突のエネルギーが大きすぎてメディアが生成物に著しく混入していることが示唆される。一方、回転速度が200 rpmの場合は、UV-vis スペクトルには主に6配位Ti種が見られ、チタニアとシリカが十分に混合されていないと考えられる。このように、粉碎が不十分である場合はもちろん、過剰である場合にもチタノシリケート前駆体として望ましい物質は得られず、適切な回転条件の選択が重要であることがわかる。

5.3 その他のパラメータ

上記の他にも、出発物質の粒子径や混合比、粉碎

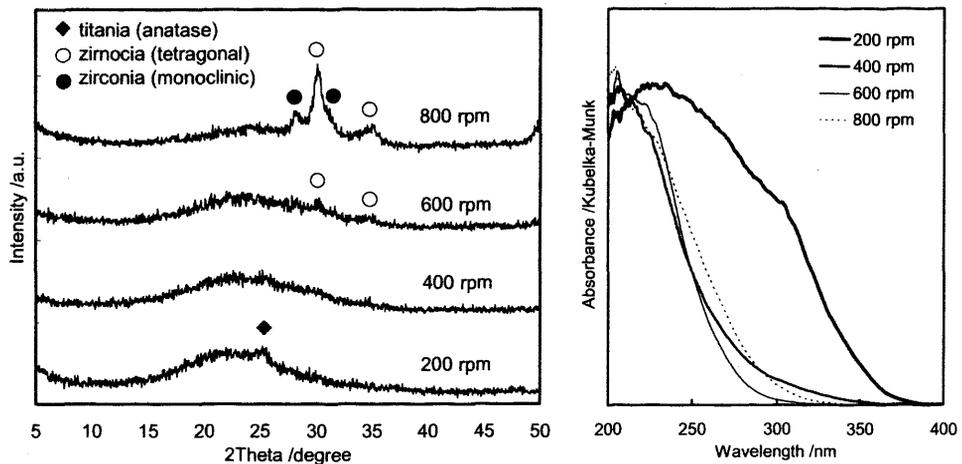


図7 遊星ボールミルの回転速度を変化させて得られた生成物のXRDパターンとUV-vis スペクトル

環境なども重要な要素である。3.ではサブミクロンオーダーの粒子径を持つチタニア粉末を用いているが、より径の小さなチタニアを代わりに用いると、より短い時間で一様に混合された複合粉が得られることがわかっている。また、原材料の $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比が小さい場合、つまりチタニアが多く含まれている原料から一様に混合された混合粉を得るには長い粉碎時間が必要であり、10程度の $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比を持つ原材料からは原子レベルで混合した生成物は結局得られなかった。

一般に、少量の分散媒を加えて粉碎するウェットミリングでは、より小さな径を持つ粒子が得られるとされている。しかし、メカノケミカル反応を進行させるためには、分散媒を用いないドライミリングの方が良い結果が得られた。ウェットミリングの場合は、粉碎により露出したシリカやチタニアの表面が分散媒により安定化されてしまい、その反応の進行が阻害されるためだと考えられる。

6. 今後の展望

最後に、このメカノケミカル法の今後の展開に少しふれておきたい。今回紹介したメカノケミカル法の最大の特徴のひとつは、簡単な操作で、再現性良く複合前駆体物質が得られるということである。これは、この手法を用いることにより、様々な構造のチタノシリケート、様々な遷移金属元素を含んだメタロシリケートを再現性良く合成することが期待できるということを意味している。これまで様々なメタロシリケートが合成されてきたが、その物性に関する研究はTS-1に対するほどは行われていない。その原因のひとつは、恐らくそれらの物質が必ずしも再現性よく得られていないためであろう。このメカノケミカル法により、そのような物質を安定して得ることができれば、あるいはこれまでの手法では合成できなかったメタロシリケートが得られれば、触媒などの応用研究も盛んに行われ、大きなブレイクスルーへとつながると期待される。

謝 辞

本稿で紹介した研究結果は、東北大学 村松淳司教授、Salomón Eduardo Borjas García博士の協力のもと得られたものである。また、東北大学 齋藤文良教授、加納純也講師には、メカノケミカル反応に

関する多くのことを教えていただいた。この場を借りて感謝の意を表したい。

図2, 3, 4, 5は文献13から、図6, 7は文献12から、それぞれ許可を得た上で転載した。

文 献

- 1) M. Taramasso, G. Perego, and B. Notari, *U.S. Patent*, 4,410,501 (1983).
- 2) B. Notari, in *Advances in Catalysis* ed. D. D. Eley, W. O. Haag, B. C. Gates, Vol. 41, Academic Press, San Diego, p.253 (1996).
- 3) P. Ratnasamy, D. Srinivas, and H. Knözinger, in *Advances in Catalysis* ed. B. C. Gates, H. Knözinger, Vol.48, Elsevier, Amsterdam, p.1 (2004).
- 4) M. A. Cambor, A. Corma, A. Martinez, and J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589 (1992).
- 5) A. Corma, M. T. Navarro, and J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147 (1994).
- 6) K. A. Koyano and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 145 (1996).
- 7) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima, *Chem. Lett.*, 774 (2000).
- 8) A. Thangaraj, R. Kumar, S. P. Mirajkar, and P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **130**[1], 1 (1991).
- 9) A. J. H. P. van der Pol, A. J. Verduyn, and J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal. A*, **92**[2], 113 (1992).
- 10) 辰巳 敬, 触媒, **37**[8], 598 (1995).
- 11) K. Yamamoto, S. E. Borjas Garcia, F. Saito, and A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **35**[6], 570 (2006).
- 12) S. E. Borjas Garcia, K. Yamamoto, F. Saito, and A. Muramatsu, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **50**[1], 53 (2007).
- 13) K. Yamamoto, S. E. Borjas Garcia, and A. Muramatsu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101**, 90 (2007).
- 14) W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky, and H. Eisenberg, *Nature*, **165**, 514 (1950).
- 15) T. Tsuzuki and P. G. McCormick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1453 (2001).
- 16) A. C. Dodd, T. Tsuzuki, and P. G. McCormick, *Mater. Sci. Eng.*, **A301**, 54 (2001).
- 17) P. G. McCormick, T. Tsuzuki, J. S. Robinson, and J. Ding, *Adv. Mater.*, **13**, 1008 (2001).
- 18) Y. Shu, Q. Zhang, F. Saito, and T. Sato, *Chem. Lett.*, **32**[4], 358 (2003).
- 19) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- 20) J. Kano, H. Mio, and F. Saito, *AIChE Journal*, **46**[8], 1694 (2000)

Mechanochemical Process for Zeolite Synthesis

Katsutoshi Yamamoto

Institute of Multidisciplinary Research on Advance Materials, Tohoku University

A newly developed synthesis method for titanosilicate materials is introduced, in which mechanochemical reaction is applied to zeolite synthesis. In this new synthesis method, bulk silica and titania are used as source materials and allowed to react mechanochemically to give an amorphous silica-titania material as a precursor for titanosilicates. The physicochemical and catalytic properties of the TS-1 material obtained by the mechanochemical method are comparable to those of a conventionally synthesized TS-1, although they are dependent on the mechanochemical reaction conditions. By using this method, titanosilicate materials can be obtained inexpensively, easily, and reproducibly. Furthermore, the method can be applied to the synthesis of other structures of titanosilicates and other metallosilicates.

Keywords: Mechanochemical reaction, titania, titanosilicate, TS-1