

《 解 説 》

新規層状ケイ酸塩 HUSs を活用した
吸着剤、多孔体および触媒の設計

津野地 直・佐野庸治

広島大学大学院工学研究院応用化学専攻

層状ケイ酸塩はゼオライトと高い構造類似性を持つ結晶性シリケートと層間の交換性カチオンから構成され、層間のナノ空間の精密な設計を行うことのできる優れた機能材料母体である。我々は、層状ケイ酸塩の設計手法の多様性から、新規な構造を持つ層状ケイ酸塩が、多様な材料設計の出発点を与え機能設計の可能性を拡大させていく最も有効なファクターであると考え、新規層状ケイ酸塩の合成、その構造解析および応用を精力的に行ってきた。その結果、多彩な構造を持った層状ケイ酸塩 Hiroshima University Silicate (HUSs) の合成に成功した。本解説では層状ケイ酸塩 HUSs の合成、その吸着剤や多孔体、触媒の前駆体としての特性を解説する。

キーワード：層状ケイ酸塩, Hiroshima University Silicate, ゼオライト前駆体, 吸着剤, 触媒

1. はじめに

層状ケイ酸塩は架橋水酸基構造を持つアニオン性シリケートシートと層間の交換性カチオンから成る結晶性の層状化合物の一種である。ケイ素を基礎構成元素とする他のナノ空間材料（例えば、ゼオライト、メソポーラスシリカ）が剛直な3次元の骨格構造を有しているのに対して、2次元構造を有する層状ケイ酸塩は、様々な構造変換を可能とする柔軟な修飾性と機械的、熱的に安定な結晶性骨格の寄与によって、多彩かつ合理的な機能設計が可能となる。

層状ケイ酸塩層表面に存在する架橋水酸基 (SiOH と SiO^- 基のペア) はアルコールや有機シランに代表されるゲスト分子と共有結合を形成することが可能であり、空間的に固定されたゲスト種の寄与によって特異的な機能（例えば分子認識的な吸着作用）の発現が可能となる^{1,2)}。一方で、層状ケイ酸塩のシリケート骨格構造がゼオライトと高い構造類

似性を持つ事実から、架橋水酸基の脱水縮合（幾何学的固相転換：Topotactic conversion）を経由した層状ケイ酸塩からのゼオライト合成に関する研究も精力的に行われてきた。MWWやFERが層状前駆体を経由して得られるゼオライトであることはそれぞれ1994および1996年に報告されたが^{3,4)}、層状ケイ酸塩のみから得られる新規のゼオライト ($\text{CDO}^{5)}$ 、 $\text{NSI}^{6)}$ 、 $\text{RWR}^{7)}$ 、 $\text{RRO}^{8)}$ が報告されたのを皮切りに、層状ケイ酸塩からのゼオライト構築およびその転換過程は詳細に検討され、現在では10種以上のゼオライト骨格が層状構造から合成可能である。

また、層状ケイ酸塩の層間水酸基に対してシリル化剤を作用させることで（層間シリル化）層間に規則的に四面体ピラーを配置した新規細孔構造も構築可能であり、稲垣^{9a)} や池田^{9b)} らの研究が先駆けとなり、これらゼオライト様新規化合物の設計も盛んに行われている。最近では、Čejkaらの研究グループがUTLゼオライト骨格中のゲルマニウムのみを選択的に取り除くことで、2次元構造を持った構造体 (IPC-1P) への転換を報告し、そこからさまざまな新規構造群の設計に成功している^{9c)}。一方で、Ryooらが合成に成功した層状構造を持ったMFIゼオライトは、ゼオライトの機能設計における2次元構造の重要性を再確認させた¹⁰⁾。このような層状

受理日：2015年9月28日

〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1
広島大学大学院工学研究院応用化学専攻
E-mail: tnao7373@hiroshima-u.ac.jp
tsano@hiroshima-u.ac.jp

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

Table 1. Synthesis conditions of layered silicates HUSs

Layered silicate	SDA cation	OSDA/SiO ₂ ratio	NaOH/SiO ₂ ratio	H ₂ O/SiO ₂ ratio	Related zeolite type
HUS-1	Tetramethylammonium	0.6	0.2	5.5	AST, SOD
HUS-5	Tetramethylammonium	0.6	0.2	5.5	AST, SOD
HUS-2	Choline	0.4	0.2	5.5	HEU
HUS-3	Choline	0.2	0.2	5.5	CDO
HUS-4	Choline	0.6	0.2	5.5	CDO
HUS-7	Benzyltrimethylammonium	0.2	0.2	5.5	HEU

ケイ酸塩および層状ゼオライト前駆体を用いた材料設計の可能性や多様性を鑑みると、新規な構造を持つ層状ケイ酸塩の合成は、それらを活用した材料設計の出発地であり、機能設計を拡大させていくために最も有効なファクターであるといえる。

この観点から、我々は新規層状ケイ酸塩の合成を精力的に行い、その結果、様々な構造を持つ層状ケイ酸塩群 Hiroshima University Silicates (HUSs) の合成に成功した¹¹⁾。本解説ではこれら HUSs の合成、基礎物性 (吸着特性) 評価および機能材料前駆体としての応用例を紹介する。

2. 新規層状ケイ酸塩 Hiroshima University Silicate (HUSs) の合成とその構造

層状ケイ酸塩合成はゼオライト合成と類似しており、様々なカチオン源を構造規定剤 (structure-directing agent, SDA) として用いた水熱合成によって成される。カチオン源としては無機のアルカリ金属やゼオライト合成で用いられる構造規定剤 (4級アンモニウム塩や環状アミン) が用いられる。しかしながら、カチオンの構造と得られるケイ酸塩骨格の因果関係はゼオライト合成にもまして明確でなく、例えば、FERゼオライト前駆体は異なるカチオン源 (カリウム、テトラメチルアンモニウム、コリン等) からの合成が報告されている。

我々は層状ケイ酸塩骨格形成の必要条件が構造規定剤の構造でなく水熱合成の別のパラメータにあると考え、水性ゲル中の水量 (H₂O/SiO₂比) に着目した。通常ゼオライトを含む無機化合物の水熱合成はゲルの均一性を保つため、多量の水存在下で行われる (H₂O/SiO₂比30-50)。一方で、一部の層状ケイ酸塩は極めて少ない水量での合成が報告されており、このパラメータが層状ケイ酸塩を合成するうえで重要なファクターであることが予見された。そこ

で、極めて水が少ない系 (H₂O/SiO₂比5.5の条件) で様々な構造を持つ4級アンモニウムカチオンを構造規定剤として用いて層状ケイ酸塩の合成を試みた。

Table 1に得られた層状ケイ酸塩 HUSs の合成条件および構造的に関連する (構造類似性があるまたは幾何学的固相転換が可能な) ゼオライトの構造を示す。Figure 1に HUSs の結晶構造を示す。出発水性ゲルの H₂O/SiO₂比のみを変化させて合成を行った場合、いずれの構造規定剤を用いた条件でも多量の水存在下では (H₂O/SiO₂比30-50)、ゲル中のシリカの溶解性が高まり生成物は得られなかった。このことは低い H₂O/SiO₂比という水熱合成条件が層状ケイ酸塩 HUSs を得るために極めて重要なファクターであることを示している。

テトラメチルアンモニウム (TMA) カチオンを用いて得られた層状ケイ酸塩 HUS-1^{11a)} と HUS-5^{11c)} は SOD ゼオライト骨格を分割したような同様のシリケート骨格構造を有するが、HUS-5は水分子とナトリウムカチオンが層間に存在することでより広い層間距離を持つ。HUS-5は既存の層状ケイ酸塩 β -HLS¹²⁾ と同様の結晶相であったが、HUS-1は層間のカチオンおよびシリケートシートの積層規則が異なる新規な結晶構造を有する。この2種の層状ケイ酸塩は可逆的に結晶相の構造変換が可能であり、例えば、HUS-1を水酸化ナトリウム水溶液で処理すると層間にナトリウムカチオンが挿入され HUS-5 が得られ、一方で、HUS-5を pH 7以下の水溶液で洗浄することで層間からナトリウムカチオンが放出され HUS-1へと転換する。

コリンカチオンを用いた水熱合成によって、層状ケイ酸塩 HUS-2, HUS-3, および HUS-4 が得られた。HUS-3 および HUS-4 はその結晶構造を明らかにすることはできなかったが、空気下で 350°C の焼成処

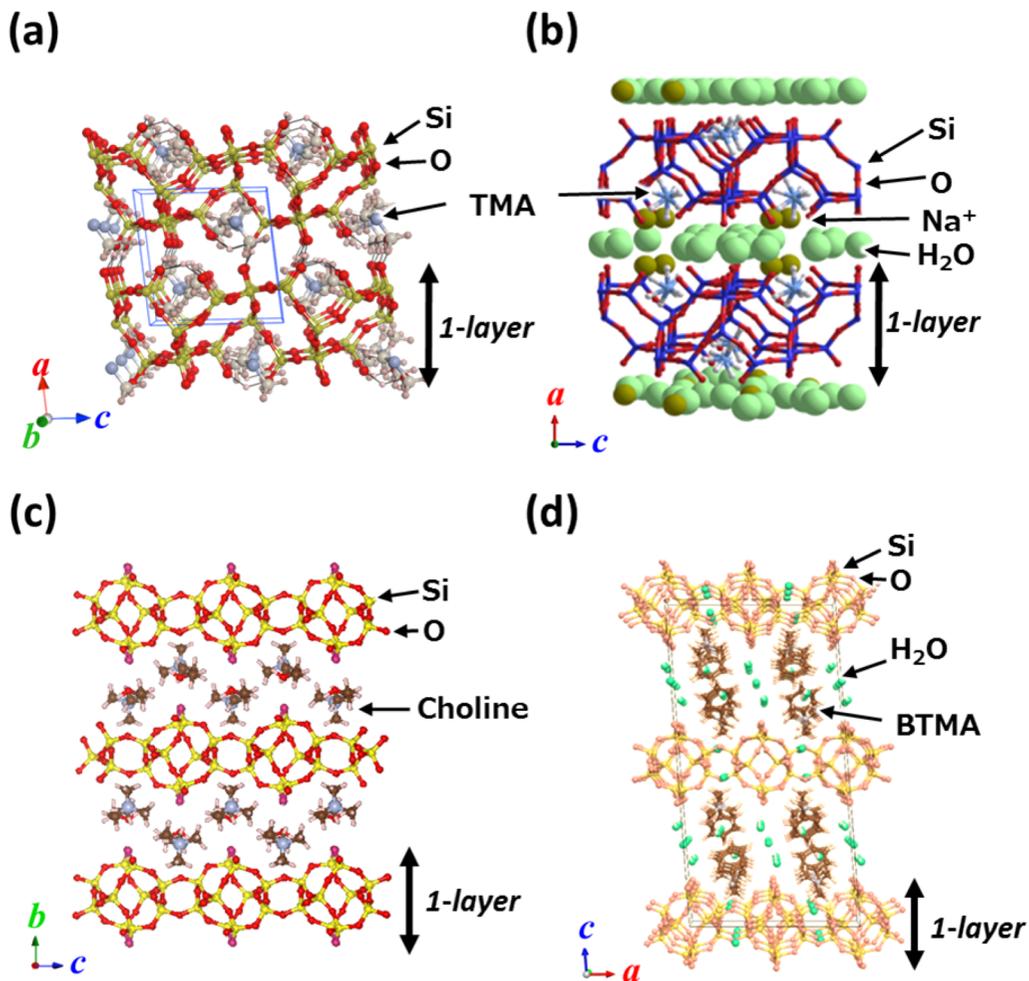


Fig. 1. Crystal structures of layered silicates HUSs; (a) HUS-1, (b) HUS-5, (c) HUS-2, and (d) HUS-7.

理を行うことによってCDOゼオライトへと構造転換が進行したことから、PREFERやPLS-1などと類似したシリケート骨格構造を持つと予想された。一方で、MAS NMRおよび粉末X線回折を用いたリートベルト解析によって、層状ケイ酸塩HUS-2の結晶構造解析には成功し、HUS-2は既存にはない新規なシリケート骨格構造を持つことを明らかにした。HUS-2の骨格構造は bre (10T) 型のコンポジットビルディングユニットを持つHEUゼオライトと酷似しており、4-, 5-, 6-員環構造をシリケートシート内部に有する。また、層間のコリンカチオンを電荷補償している架橋水酸基は結晶格子の a 軸方向に向かって平行に結合方向を向けて配列しており、シリケートシート間で水酸基が架橋する層状ケイ酸塩

PLS-1⁵⁾、水酸基の向きが層表面で交差しているHUS-1など他の層状ケイ酸塩と比べても特異なことがわかる^{11b)}。

ベンジルトリメチルアンモニウム (BTMA) カチオンを構造規定剤として用いた場合は層状ケイ酸塩HUS-7が得られる。構造規定剤の構造や大きさが異なるにもかかわらずHUS-7はHUS-2と同様のシリケート骨格を持っており、このことからゼオライト合成に比べて、層状ケイ酸塩の骨格構造形成に構造規定剤の構造の寄与が少ないことが伺える。ただしHUS-2とHUS-7の結晶構造は大きく異なり、HUS-2のシリケートシートが比較的狭い距離で積層しているのに対し、HUS-7の基本面間隔は約1.7 nmと非常に広く、さらに層間の有機カチオンは層状ケ

イ酸塩RUB-51¹³⁾に見られるようなベンゼン環同士のパッキングによって配列しているのではなく、層間の水和水とともに結晶格子の*b*軸方向に向かって複数のBTMAカチオンが集合した状態で配列している。

3. HUSの吸着剤としての応用

3.1 HUS-1を用いた海水からのNi²⁺の濃集^{11f)}

井出らは天然にも存在する層状ケイ酸塩（層状アルカリシリケート）であるマガディアイトが海水からZn²⁺イオンを濃集することを報告した¹⁴⁾。マガディアイトは選択的かつ効率的にZn²⁺イオン吸着したが、異なるシリケート骨格構造を持つアルカリシリケート（オクトシリケート）はほとんどZn²⁺を吸着せず、層状ケイ酸塩の骨格構造の違いが特定のイオンの選択的吸着を進行させていることが予想された。そこで、HUS-1を用いて海水からのNi²⁺イオンの濃集を試みた。また、層状ケイ酸塩（マガディアイト）、粘土鉱物（Na型モンモリロナイト）、MORゼオライトも比較吸着剤として用い、吸着実験にはNi²⁺イオンを含有（10–300 ppm）した海水の組成を模した電解質溶液を用いた。Figure 2に電解質溶液からのNi²⁺の吸着等温線を示す。Na⁺、K⁺、Mg²⁺、およびCa²⁺などの他のカチオン濃度がNi²⁺

の濃度と比べて非常に高いにもかかわらず（例えばNa⁺は約4000 ppm）、HUS-1のNi吸着等温線は低濃度で急激な吸着量の増加が観察されるH型¹⁵⁾であり、これはNi²⁺とHUS-1の間の強い相互作用を示している。また、吸着したカチオン組成を調査したところ、HUS-1からはNi²⁺以外の元素はほとんど検出されず（吸着したカチオンの約90%がNi²⁺）、選択的かつ効率的なNi²⁺の吸着が進行していることが確認できた。一方で、他の吸着剤には一定量のNi²⁺の吸着は観察されたものの多量の海水含有成分の存在が観察され、HUS-1のNi²⁺濃縮材料としての有用性が示された。

TG-DTAによって見積もった吸着前後で脱離した層間カチオン量、吸着前後のXRD、²⁹Si MASNMR、SEM/EDXマッピングの結果から、HUS-1へのNi²⁺の吸着は層間のTMAとのイオン交換によって進行し、さらにイオン交換中HUS-1の結晶構造にほとんど変化がないことが分かった（シリケートシートがイオン交換によって拡張していない）。海水に含まれているイオンの大きさと、水和エネルギーから（イオン直径：Na⁺=0.19 nm, K⁺=0.26 nm, Mg²⁺=0.13 nm, Ca²⁺=0.20 nm, Ni²⁺=0.14 nm, 水和エネルギー：Na⁺=114 kcal g⁻¹ ion⁻¹, K⁺=94 kcal g⁻¹ ion⁻¹, Mg²⁺=490 kcal g⁻¹ ion⁻¹, Ca²⁺=410 kcal g⁻¹ ion⁻¹, Ni²⁺=516 kcal g⁻¹ ion⁻¹）、Ni²⁺は比較的小さいイオンであり、なおかつ非常に高い水和エネルギーを持っていることが分かる。また、HUS-1にはNi²⁺と同程度のイオン直径、水和エネルギーを持つMg²⁺も比較的选择的に吸着したことから、HUS-1の非常に狭い層間距離（0.15 nm）が、小さなイオンであるNi²⁺の選択的な吸着を促したと考察した。

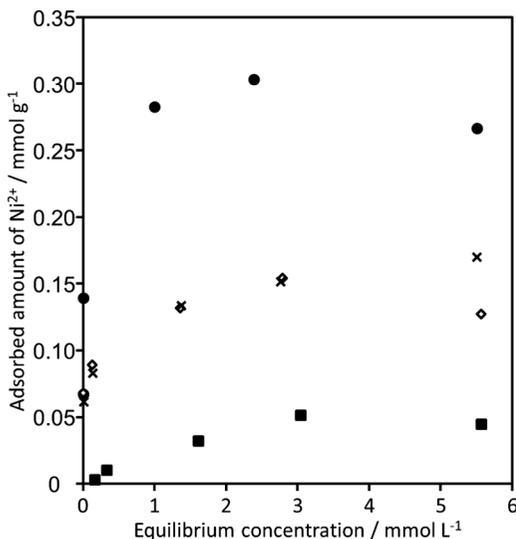


Fig. 2. Adsorption isotherms of Ni²⁺ from seawater on (●) HUS-1, (◇) magadiite, (×) montmorillonite, and (■) mordenite.

3.2 HUS-7の可逆的かつ選択的なフェノール吸着挙動^{11g)}

層状ケイ酸塩HUS-7の層間にはBTMAカチオンの集合体からなるピラーと層表面の架橋水酸基が交互に配列している（Figure 1d）。小川らは層状ケイ酸塩層間に2種類の親和性の異なるゲスト種が存在した際の選択的吸着挙動を報告した。彼らは、層状ケイ酸塩層間に空間的に固定された機能ユニットと吸着分子の間に相互的な吸着作用が生じることで選択的吸着特性が生じると結論づけている。このような観点から、HUS-7層間の特異的な分子配列が有機

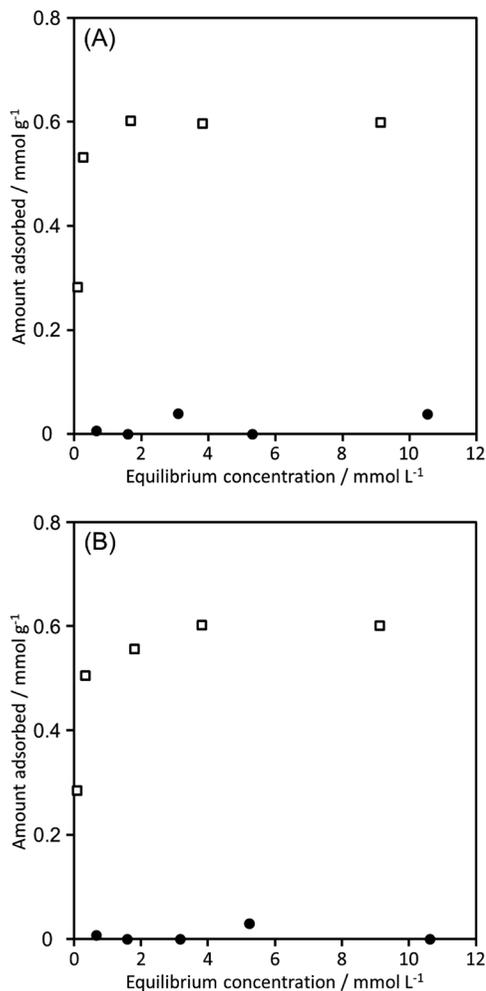


Fig. 3. Adsorption isotherms of (●) benzene and (□) phenol on HUS-7 from (A) single- and (B) binary-component acetonitrile solutions.

分子の吸着に与える影響を調査した。吸着させる有機分子にはベンゼンとフェノールを選択し、アセトニトリル中で混合系および単成分の吸着実験を行った。Figure 3Aにはアセトニトリルからのベンゼンおよびフェノールの単成分の吸着等温線を示す。ベンゼンはHUS-7にいずれの濃度でも吸着しなかったのに対して、フェノールの吸着等温線は低濃度でも多量の吸着を示し、HUS-7は 0.60 mmol g^{-1} のフェノール吸着容量を示した。Figure 3Bのフェノール/ベンゼン混合系の吸着結果から明らかなように(フェノール:ベンゼン存在比=1:1)、単成分と混合成分での吸着挙動に違いは全くなく、混合系にお

いてベンゼンはフェノールの吸着を全く阻害していないことがわかる。吸着後のHUS-7の評価をXRD, MAS NMR, CHN元素分析から行ったところHUS-7は吸着後も層間距離を維持していること、結晶中にフェノールとBTMAカチオンの存在が確認されたことから、フェノールの吸着はBTMA以外の分子、つまり水分子との交換で進行していることが示唆された。

そこで、吸着したフェノールをHUS-7から除去するために様々な溶媒での洗浄を試みた。アセトンやエタノールで洗浄を行った際にはフェノールはHUS-7中に残存したままだったが、水での洗浄によってフェノールの完全な除去が可能であった。水洗前後においても層間距離の変化はないことは確認されたが、高角度領域のXRDパターンは、「フェノールの吸着によってわずかに変化」→「水洗後は吸着前と同様の回折パターン」という挙動を示し、フェノールと水分子の交換によってHUS-7の結晶構造がわずかに変化していることが示唆された。水洗したHUS-7を再度フェノールの吸着に用いたところ、一回目の吸着実験と遜色ないフェノール吸着容量 (0.61 mmol g^{-1}) を示した。層間にBTMAカチオンを有するがその配列がHUS-7と異なる層状ケイ酸塩RUB-51にはベンゼンおよびフェノールとも吸着しなかったことを考慮すると(フェノールおよびベンゼンの吸着量はそれぞれ 0.08 mmol g^{-1} および 0.06 mmol g^{-1})、この特異的なフェノール吸着挙動はBTMAと表面水酸基が空間的に配置されたHUS-7の特徴的な結晶構造に由来していると考えられる。

上述した以外にも、現在までに、HUS-1のシリル化誘導体によるTMAの選択的吸着^{11c)}、およびHUS-2のプロピオン酸に対する分子認識の吸着作用^{11d)}など、新規層状ケイ酸塩の選択的吸着剤としての可能性を明らかにしている。

4. HUSの多孔体前駆体としての活用

4.1 層状ケイ酸塩HUS-5イオン交換体を前駆体とした新規ナノポーラスシリカHUS-6の合成^{11e)}

層状ケイ酸塩を用いたメソポーラスシリカの合成は黒田らの研究グループによって精力的に行われてきた¹⁶⁾。FSM-16型のメソポーラスシリカは、高pH条件下でアルキルトリメチルアンモニウムカチオン

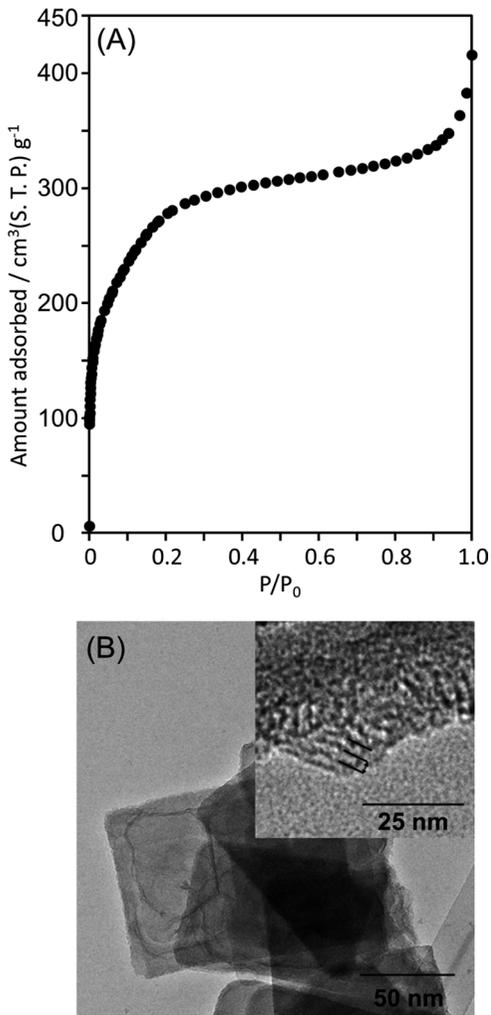


Fig. 4. (A) N_2 adsorption isotherm and (B) TEM image of novel nanoporous silica HUS-6.

でイオン交換を行った層状ケイ酸塩カネマイトを前駆体として得られる¹⁷⁻¹⁹⁾。一方、同様の層状ケイ酸塩前駆体でも、酸条件で処理を行うことで「シリケートシートの変曲」→「層表面の水酸基の縮合」という構造転換を介して異なる細孔構造を持つKSW-2が得られる²⁰⁾。しかし、メソポーラスシリカの前駆体としてカネマイト以外の層状ケイ酸塩が用いられた例は少なく、異なる骨格構造を持つ層状ケイ酸塩からどのような多孔質シリカが得られるかは大変興味深い。

そこで、ポーラスシリカ合成の前駆体としてHUS-1の合成過程で得られた結晶構造の異なる層状

ケイ酸塩HUS-5を用いた。HUS-5の結晶構造がHUS-1と異なることは前述したが、HUS-1がその狭い層間距離と層同士の強い相互作用から層間に高いアルキルアンモニウムカチオンを挿入できないのに対して、HUS-5はヘキサデシルトリメチルアンモニウム (C_{16} TMA) カチオンなどの高いアンモニウムカチオンによるイオン交換によって容易な層間拡張が可能である。この層状ケイ酸塩HUS-5の C_{16} TMAイオン交換体に対して様々な後処理を加えることで新規メソポーラスシリカの合成を試みた。その結果、約1.5 nmの均一な細孔径と約 $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の高い比表面積を持つメソポーラスシリカHUS-6の合成に成功した。Figure 4にHUS-6の窒素吸着等温線およびTEM写真を示す。HUS-6はHUS-5イオン交換体の「酸処理」→「焼成」によって得られる。細孔構造構築過程におけるXRD, ^{13}C CP MAS NMR, CHN 元素分析結果から、層間の有機物が酸処理後も一部残存していること、さらに ^{29}Si MAS NMRから酸および焼成処理によって Q^3 ピーク強度の著しい低下が観察されたことから、この構造転換は「層状ケイ酸塩のシリケートシートの変曲」→「層表面間での水酸基の縮合」→「層間のアンモニウムカチオンの燃焼による空孔形成」という過程を経ていると予想された。またHUS-6はX線回折による短周期の規則構造を示さず細孔壁は非晶質だと考えられるが、 ^{29}Si MAS NMRにはシリケート骨格が極度に開裂したことを示す Q^2 ピークはほとんど観察されなかった。そのため、構造転換過程でHUS-5のシリケート骨格は局所的には保持されている。また、HUS-6の構造は類似した手法で得られるメソポーラスシリカKSW-2とは細孔径および構造とも大きく異なっているため、カネマイトとHUS-5のシリケートシート構造の差によって異なる細孔構造が得られたと考えられる。

4.2 層状ケイ酸塩HUS-2の層間シリル化によるミクロ多孔質シリカHUS-10の設計¹¹⁾

層状ケイ酸塩HUS-2は今までにないシリケート骨格構造を持つ新規の層状ケイ酸塩である。そのため、HUS-2を用いた幾何学的固相転換によるゼオライト化の可能性や層間シリル化によるゼオライト類縁体の設計は興味深い。今のところシリケートの積層規則の最適化や酸処理および焼成条件の詳細な検

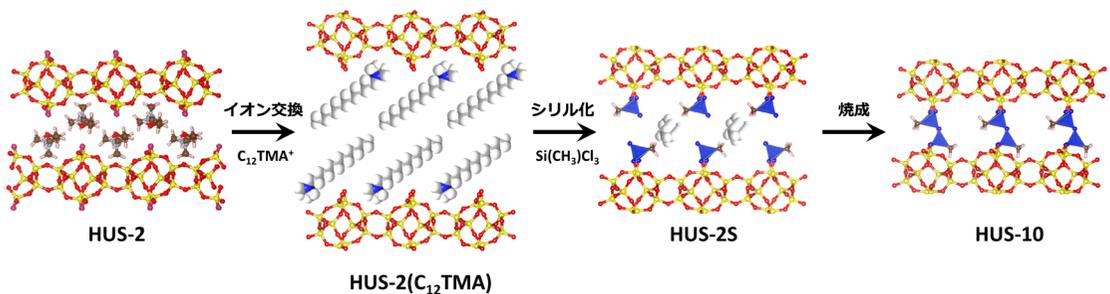


Fig. 5. formation scheme of microporous material HUS-10 from HUS-2.

討を行ったが、HUS-2からゼオライトへの直接的な構造転換は行っていない。しかし、HUS-2へ「イオン交換」→「トリクロロメチルシランによる層間シリル化」→「焼成」という多段階の処理を行うことで規則的マイクロ細孔を有する新規マイクロ多孔質シリカHUS-10の合成に成功した。

Figure 5には層状ケイ酸塩HUS-2からHUS-10への構造転換過程を示す。まず、HUS-2をドデシルトリメチルアンモニウムカチオンでイオン交換した前駆体をトリクロロメチルシランでシリル化する。導入されたシリル化剤由来の四面体ユニットは層表面の水酸基二つと共有結合（Si-O-Si結合）を形成し、層表面の四面体ユニット上にメチル基と、クロロ基の水和の結果生じたシラノール基が残存する。この残存シラノール基を焼成によって脱水縮合させることで、層間で四面体ユニット同士を共有結合（ピラー形成）させ、新規マイクロ多孔質シリカHUS-10を得る。XRD, ^{29}Si MAS NMR, CHN 元素分析結果より、上述した転換がHUS-2のシリケート骨格構造の崩壊無しに進行していること、ほぼすべての表面水酸基が四面体ユニットで被覆されていることが確認できた。さらに、得られた基礎物性値を元にDFT計算によってHUS-10の構造を予測した。想定されたマイクロ多孔質シリカHUS-10の骨格構造は12員環と8員環が交錯した2次元細孔構造を持ち、細孔の交差部分の12員環には四面体ユニット由来のメチル基または焼成時にその加水分解によって生じた水酸基が存在する。

HUS-10の分子ふるい能は分子径の異なるガス成分の吸着等温線を解析することにより確認した。Figure 6にはDA法により各ガスの吸着等温線から得られたマイクロ細孔容積と吸着分子の分子径の関係を示す。比較的高い分子（イソブタンやn-ブタン）

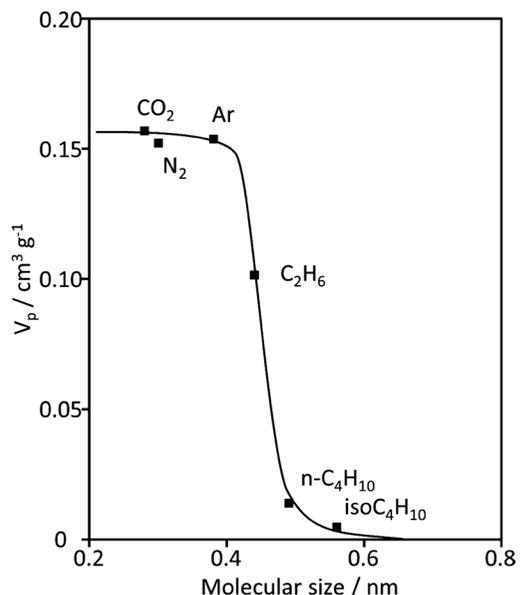


Fig. 6. Relationship between micropore volume of HUS-10 and molecular size of prove molecule.

はほとんど吸着せず、極めて低いマイクロ細孔容積しか得られなかった。しかし、エタンから求めたマイクロ細孔容積は著しく増加し、さらに、それ以下のサイズの分子の細孔容積は一定の値を示した。このことはHUS-10がエタンより小さな分子を吸着できる分子ふるい能をもつことを示している。すなわち、層状ケイ酸塩HUS-2の層間シリル化を介した精密な構造設計によってゼオライトのような分子ふるい機能を創出できた。

5. HUSを用いた触媒設計

5.1 HUS-2層間へのヘテロポリ酸の挿入による固体触媒の調製^{11h)}

ヘテロポリ酸は強酸性および高い酸化活性を持つ

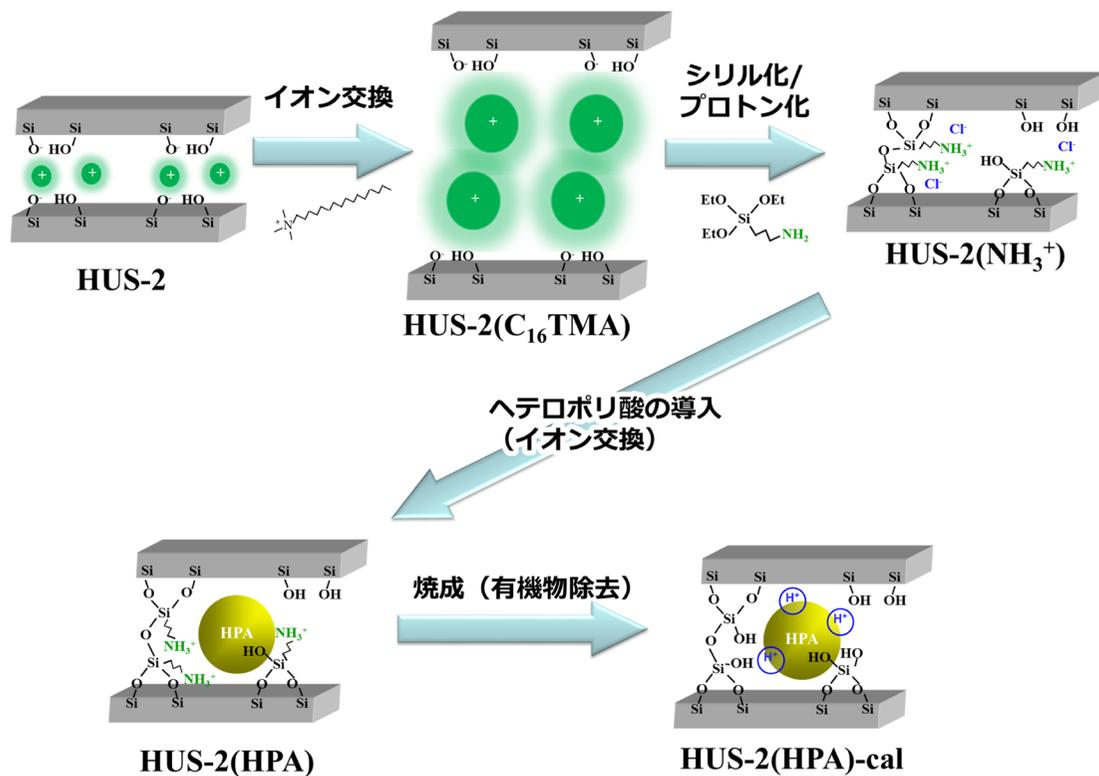


Fig. 7. Immobilization of heteropolyacid onto the interlayer surface of HUS-2.

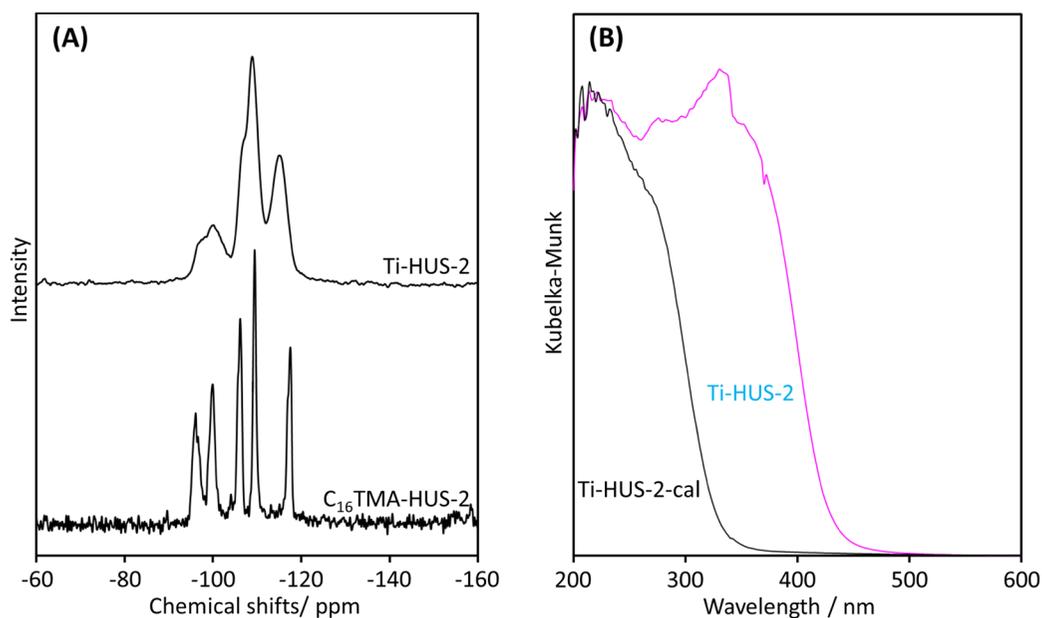


Fig. 8. (A) ²⁹Si MAS NMR and (B) UV-vis spectra of HUS-2 ion-exchanged with hexadecyltrimethylammonium (C₁₆TMA-HUS-2), Ti-incorporated HUS-2 (Ti-HUS-2), and calcined Ti-incorporated HUS-2 (Ti-HUS-2-cal).

金属酸化物クラスターであり、工業的に有用な触媒である²¹⁾。しかし、その極性溶媒への高い溶解性のために触媒反応系からの回収が難しく、高比表面積を有する様々な無機担体へのヘテロポリ酸の担持／導入による不均一系のヘテロポリ酸触媒開発は注目されている。層状ケイ酸塩はその高い耐熱性、耐薬品性および修飾性から触媒担体としても有望であるが、層状ケイ酸塩を用いたヘテロポリ酸含有不均一系触媒の調製ははまだ成されていない。そこで、HUSのうち特に熱安定性の高く、イオン交換による層間の拡張も容易なHUS-2を用い、ヘテロポリ酸を固定した固体酸触媒の設計を試みた。導入するヘテロポリ酸にはKeggin型 ($H_3[PW_{12}O_{40}]$) およびPreyssler型 ($H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$) のリンタンングステン酸を選択した。

Figure 7にはHUS-2層間へのヘテロポリ酸固定化手法を示す。層状ケイ酸塩の骨格はアニオン性である。そのため、ヘテロポリアニオンをイオン交換により導入するために、3-アミノプロピルトリエトキシシランによるシリル化、およびその後のプロトン化処理によって層表面にカチオン性のプロピルアンモニウム基を固定化し、ヘテロポリ酸をイオン交換により導入する。最後に、層間の有機物を焼成によって取り除き、固体酸触媒を調製した。

XRD, MAS NMR, SEM/EDXの結果から、Keggin型ヘテロポリ酸がHUS-2層間に挿入されていることが確認でき、焼成後のBET比表面積およびマイクロ細孔容積はそれぞれ $206 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ および $0.08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と、層間のヘテロポリ酸がシリケートシートを支えている多孔質構造を持つことが分かった。一方、Preyssler型ヘテロポリ酸はその熱安定性の低さから、焼成後その構造を安定な状態で保持できなかった。

得られたKeggin型ヘテロポリ酸含有HUS-2の酸触媒特性を流通式の反応装置を用いたエタノールの脱水反応により評価したところ、反応温度 300°C で、約86%のエチレン収率を示し、選択的な脱水触媒として有用であることがわかった。

5.2 層状ケイ酸塩 HUS-2 への金属アセチルアセチルアセトナートのグラフティングによるチタノシリケート触媒の設計¹¹⁾

ゼオライトやメソポーラスシリカの骨格中に4配

位状態の遷移金属 (チタンやバナジウム) が存在するメタロシリケートはその特異的な触媒活性から有益な選択的酸化触媒として用いられてきた²²⁾。触媒活性点となる4配位遷移金属種の量を増加させることはメタロシリケートの触媒活性を向上させる最も単純な手法である。しかしながら、触媒中の遷移金属種量を顕著に増加させると、選択的な触媒活性を示さない酸化物種 (6配位遷移金属種から成るチタニアやバナジア) が必ず生成する。

我々はこのような触媒調製の限界を突破するために、層状ケイ酸塩を活用した触媒設計を試みた。我々は層状ケイ酸塩のポスト処理の一つであるグラフティングに着目した。グラフティングは層状ケイ酸塩ホスト表面へシリル化剤やアルコールなどのゲスト化合物種を共有結合 (例えば Si-O-R 結合) で固定化する反応である。本研究では触媒設計のホストとして層状ケイ酸塩 HUS-2 を、固定するゲスト主としてチタニウムアセチルアセトナートを選択し、それらを利用してチタノシリケート触媒を設計した。

Figure 8にはチタン導入前後の層状ケイ酸塩 HUS-2 のキャラクターゼーション結果を示す。

チタニウムアセチルアセトナートの固定化を容易にするため層状ケイ酸塩 HUS-2 の層間カチオンを嵩高いアルキルアンモニウムカチオン (ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオン) により交換した ($\text{C}_{16}\text{TMA-HUS-2}$)。グラフティング前の²⁹Si MAS NMRには、 -100 ppm 付近に架橋水酸基に由来する Q^3 ピークがはっきりと観察されているが、グラフティング処理後 (Ti-HUS-2) にこのピークの強度が減少していることがわかる。これは層表面の水酸基とアセチルアセトナートリガンドの縮合反応によって層表面で Si-O-Ti 共有結合が形成されたためである (事実グラフティング前後の Q^3/Q^4 ピーク比から表面水酸基の約半分が被覆されていた)。しかし、グラフティング後も UV-Vis スペクトルにチタン上のアセチルアセトナートリガンドの存在を示唆する吸収バンドが $300\text{--}400 \text{ nm}$ に観察されたため、層間のチタン種への拡散を容易にするためにサンプルを焼成処理した (Ti-HUS-2-cal)。焼成後サンプルの UV-Vis および XPS スペクトルおよび TEM 観察からはサンプル中でのチタニアの生成はほとんど観察されず、UV-vis スペクトルには4配位状態のチタン

種に由来する吸収バンドが220 nmにはっきりと観察された。焼成した触媒のチタン含有量は約8 wt%と既存のチタノシリケート触媒 (TS-1, 約2 wt%) と比較して極めて高かった。

本触媒を溶媒中の飽和酸素を酸化剤とする疑似太陽光照射下のシクロヘキサンの酸化反応に応用した。本反応に対して4配位チタン種を含有するTS-1は選択的にシクロヘキサンの部分酸化物 (シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノール) を生成した。一方, HUS-2を活用した触媒は, 完全酸化物である二酸化炭素をまったく生成せずに, その高いチタン含有量が反映され, TS-1の4倍もの部分酸化物収率を示した。このことから, 層状ケイ酸塩を用いた本触媒設計手法が優れたチタノシリケート合成法として極めて有用であることが分かった。また, このチタニウムアセチルアセトナート錯体はメソポーラスシリカチタノシリケート触媒の調製に対しても有用であることも明らかにしている²³⁾。

6. おわりに

テトラメチルアンモニウム, コリンおよびベンジルトリメチルアンモニウムカチオンを構造規定剤として用いることで, 様々な骨格構造を持つ層状ケイ酸塩 HUSs の合成に成功した。

得られたHUSsの吸着剤としての応用を試みたところ, 「海水からのNi²⁺濃縮」, 「フェノールの可逆的/選択的吸着」などを含む, 他の層状ケイ酸塩および他の材料には成し得ない特異な吸着挙動を發揮した。

HUS-5およびHUS-2を多孔体前駆体として用い, 珍しい細孔領域を持つ新規ナノポーラスシリカHUS-6およびゼオライトのような分子ふるい能を持つマイクロ多孔質シリカHUS-10の設計/合成に成功した。

HUSsを活用し, 酸触媒およびチタノシリケート触媒の設計を試みた。新たな戦略によるヘテロポリ酸固定化触媒およびチタニウムアセチルアセトナート錯体と層状ケイ酸塩の組み合わせによる高チタン含有量を有するチタノシリケートの設計法を提案した。

層状ケイ酸塩はその修飾性に注目するだけでも優れた材料といえるが, それよりも層骨格構造を構造設計の選択肢に入れることができるのが, 本構造

群の最大の利点だと考えている。層状ケイ酸塩層表面の結合可能ポイント (表面水酸基) のバリエーションは層状ケイ酸塩のシリケート骨格構造に由来して任意に変更可能である。今後, 安定な骨格と柔軟な修飾性を併せ持つ層状ケイ酸塩のうま味を最大限生かした革新的な材料設計を行っていくためには, 材料設計目標に則した最適なシリケートシートを選択が最も重要になるだろう。

謝 辞

本研究を進めるにあたって, 以下の方々にご協力頂いた。井出祐介博士 (物材機構), 佐々木優吉博士 (JFCC), 吉田要博士 (JFCC), 関川みゆき博士 (JFCC), 近江靖則准教授 (岐阜大), 早川慎二郎教授 (広島大), 定金正洋准教授 (広島大)。中でも, HUSsの構造解析に関しては池田卓史博士 (産総研) に多大なご助力を頂いた。ここに記して感謝の意を表す。なお, 本研究はJSPS特別研究員奨励費25・1966の助成を受けて行われた。

文 献

- 1) N. Takahashi and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14336 (2011).
- 2) T. Okada, Y. Ide and M. Ogawa, *Chem.-Asian J.*, **7**, 1980 (2012).
- 3) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton and M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
- 4) L. Schreyeck, P. Cullet, J. C. Mougenel, J. L. Guth and B. Marler, *Microporous Mater.*, **6**, 259 (1996).
- 5) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai and F. Mizukami, *Angew. Chem.*, **116**, 5000 (2004).
- 6) S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani and A. Corma, V. Fornes and M. Brunelli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4933 (2004).
- 7) B. Marler, N. Stroter and H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.*, **83**, 201 (2005).
- 8) Y. X. Wang, H. Gies, B. Marler and U. Muller, *Chem. Mater.*, **17**, 43 (2005).
- 9) (a) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 5188 (2007); (b) T. Ikeda, S. Kayamori, Y. Oumi and F. Mizukami, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3466 (2010); (c) W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Polozij, A. Zukal, O. Shvets and J. Čejka, *J. Nat. Chem.*, **5**, 628 (2013).
- 10) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki and R. Ryoo *Nature*, **461**, 246 (2009).
- 11) (a) T. Ikeda, Y. Oumi, K. Honda, T. Sano, K. Momma and F. Izumi, *Inorg. Chem.*, **50**, 2294 (2011); (b) N. Tsunoji, T. Ikeda, Y. Ide, M. Sadakane and T. Sano, *J. Mater. Chem.*, **22**, 13682 (2012); (c) Y. Ide, M. Torii, N. Tsunoji, M. Sada-

- kane and T. Sano, *Chem. Commun.*, **48**, 7073 (2012); (d) N. Tsunoji, Y. Ide, M. Torii, M. Sadakane and T. Sano, *Chem. Lett.*, **42**, 244 (2013); (e) N. Tsunoji, M. Fukuda, K. Yoshida, Y. Sasaki, T. Ikeda, Y. Ide, M. Sadakane and T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 9680 (2013); (f) K. Honda, Y. Ide, N. Tsunoji, M. Torii, M. Sadakane and T. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 160 (2014); (g) N. Tsunoji, T. Ikeda, M. Sadakane and T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3372 (2014); (h) N. Tsunoji, K. Takahashi, M. Sadakane and T. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 1379 (2014); (i) N. Tsunoji, Y. Ide, Y. Yagenji, M. Sadakane and T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4616 (2014); (j) N. Tsunoji, S. Yuki, Y. Oumi, M. Sekikawa, Y. Sasaki, M. Sadakane and T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1021/acsami.5b07996.
- 12) Y. Akiyama, F. Mizukami, Y. Kiyozumi, K. Maeda, H. Izutsu and K. Sakaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1420, (1999).
 - 13) Z. Li, B. Marler and H. Gies, *Chem. Mater.*, **20**, 1896 (2008).
 - 14) Y. Ide, N. Ochi and M. Ogawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 654 (2011).
 - 15) H. Muraishi and A. Matsuo, *Nendo Kagaku* **46**, 61 (2007).
 - 16) T. Kimura and K. Kuroda, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 511 (2009).
 - 17) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
 - 18) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **25**, 680 (1993).
 - 19) S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
 - 20) T. Kimura, T. Kamata, M. Fuziwaru, Y. Takano, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara and K. Kuroda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3855 (2000).
 - 21) T. Okuhara, N. Mizuno and M. Misono, *Adv. Catal.*, **41**, 113 (1996).
 - 22) B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 343 (1991).
 - 23) M. Fukuda, N. Tsunoji, Y. Yagenji, Y. Ide, S. Hayakawa, M. Sadakane and T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 15280 (2015).

Design of Adsorbent, Porous Material, and Catalyst Utilizing Novel Layered Silicate Hiroshima University Silicates (HUSs)

Nao Tsunoji and Tsuneji Sano

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan

Layered silicates, consist of silicate layer with high structural similarity with zeolite and interlayer exchangeable cation, have attracted interest in many applications such as catalysis and adsorption. From such viewpoints, we have investigated the syntheses and structural analyses of new layered silicates, Hiroshima University Silicates (HUSs), which were synthesized using various types of alkylammonium cations as structure-directing agents. In this paper, we reported their adsorption and ion-exchange properties and the potential as precursors for catalyst and porous material.

Key words: Layered silicate, Hiroshima University Silicate, zeolite precursor, adsorbent, catalyst

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.