

1. はじめに

ゼオライトは、今もっとも注目されている機能材料の一つである。ゼオライトは、アルミノケイ酸塩質の結晶材料であり、結晶中に微細な細孔を持つことを特徴としている。この細孔が、ゼオライトの様々な機能の源となっている。例えば、空気中の窒素と酸素を分離するいわゆる分子ふるい (molecular sieve) 機能¹⁾は、分子と同程度の大きさ (0.3 ~ 1.3nm) のゼオライトの細孔に基づくものである。また、メタノールあるいは原油から高オクタン価ガソリンを生成 (それぞれMTG, FCCプロセスとよばれる) させる触媒機能は、ゼオライト細孔の固体酸性および形状選択性にに基づいている。これら以外にも、洗剤用ビルダーではイオン交換性、肥料では徐放性などの機能が利用されている。このようにゼオライトの多様な機能が利用されている¹⁾。

更に、最近では環境問題への関心の高まりの中で、環境改善材料としてゼオライトが注目されている²⁾。工場や自動車の排ガス中のNO_xや炭化水素を浄化する触媒³⁾およびプラスチックを油化する触媒⁴⁾として、ゼオライト触媒の優れた特性が報告されている。またフロン回収・分解⁵⁾、溶剤回収⁶⁾、あるいは悪臭除去⁷⁾など、その優れた吸着性を利用した用途も展開されつつある。

また最近では、ゼオライトのミクロ細孔内を材料合成の反応容器として利用しようとする試み⁸⁾もなされ、磁気⁹⁾、光¹⁰⁾あるいは電気¹¹⁾的機能材料としての研究も行われ始めている。

ゼオライトが今注目されている理由は、以上の

様な社会のニーズによるものだけでない。合成ゼオライトは、1945年にBarrer¹²⁾によって初めて合成された。それ以来次々に新しいタイプのゼオライトが合成されてきた。しかしここで注目されるのは、近年見いだされたものの多くが、従来のゼオライトの枠組みに収まらず、構造、組成ともに新しく、しかも非常に多様性に富んでいることである。更に、細孔径が2nm以上という超大口径のモレキュラーシーブも見いだされている。ゼオライトを中心とした多孔性結晶材料の分野は、まさに今新しい局面に入ろうとしており、材料科学としての今後の展開も注目されているのである。

ここでは、最近報告されたゼオライト型化合物の中でも代表的なものを紹介する。

2. ゼオライトの合成と最近の進歩

2.1 ゼオライトの定義と特徴

ゼオライトは、TO₄四面体 (T = Si, Al) が頂点のO原子を共有した三次元ネットワークの構造を持ち、(1)構造を壊さずに脱着が可能なゼオライト水を含む、(2)交換可能な陽イオンが存在する、という特徴を有するアルミノケイ酸塩 (M_{x/m}Al_xSi_{1-x}O₂ · nH₂O; Mは価数mの陽イオン) と狭義に定義¹³⁾されている。しかし、最近T原子として、後で紹介するようにSiやAl以外のP, Ga等のIIb, IVb, Vb族元素を含むものや、AlPO₄のように陽イオンを含まないものも合成されている。これらはゼオライト類縁化合物 (Zeolite-like materials) と呼ばれている。

ゼオライトおよびゼオライト類縁化合物 (合わせてゼオライト型化合物と呼ぶことにする) の種

キーワード

ゼオライト, アルミノリン酸塩, マイクロポーラス, メソポーラス, 多孔体, 結晶, 合成

類は、1991年末の時点で85種類に及び、これらの構造、細孔径、骨格密度 (framework density, FD) などのデータが国際ゼオライト会議の発行する “ ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES ” ¹⁴⁾ という冊子に収められている。現時点では、ゼオライト型化合物の種類は100を超えているものと思われる。

これらのゼオライト型化合物は、その骨格構造の型で分類され、大文字のアルファベット3文字で表される。例えばNO_x触媒で有名なZSM-5は、MFIに分類される。これら分類を行う上で、ゼオライトの構造を基本単位の組み合わせで説明しようとする試みがなされた。Fig. 1にはその基本骨格となる第二次構造単位 (secondary building units, SBU) ¹⁵⁾を示した。また、いくつかのゼオライトに共通に見られる空隙構造が存在することが知られている。 α -ケージ、 β -ケージそしてスーパーケージなどがそれである¹⁶⁾ (Fig. 2)。 β -ケージ (ソーダライトケージとも呼ばれる) は、その結合様式の違いだけで、Fig. 3に示したSOD, LTA, FAUそしてEMTの4種類のゼオライト構造を表現することができる。

ゼオライト型化合物の特徴は次の点にまとめることができる¹⁷⁾。

(1)結晶構造により規定された均一な細孔構造を持つ。

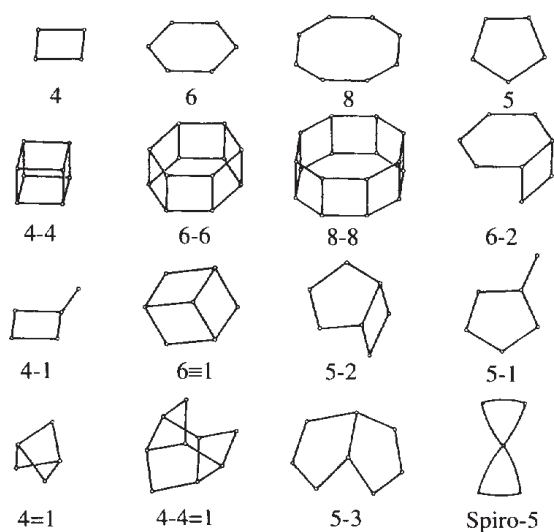


Fig. 1 Secondary building units.

- (2)高い内部比表面積 (約600m²/g以上) を持つ。
- (3)高耐熱、高耐久性である。
- (4)細孔内へ炭化水素を吸着、濃縮する。
- (5)カチオン交換による化学修飾が容易である。
- (6)強い固体酸性を持つ。

2.2 ゼオライトの新しい合成法

ゼオライトは、通常、シリカ・アルミナゲルを出発物質として、高いpH領域で100 ~ 200 の水熱条件下で結晶を析出させる¹⁸⁾。ZSM-5に代表される新しいゼオライトの合成では、Na⁺やK⁺の無機塩基に代わって、天然に存在しないテトラプロピルアンモニウム [(C₃H₇)₄N⁺, TPA] のような嵩高い有機塩基が用いられる¹⁹⁾。有機塩基をテンプレート (鋳型) にしてこれを取り巻くようにアルミノケイ酸塩骨格が組み立てられると考えられている。テンプレートといっても、テンプレート

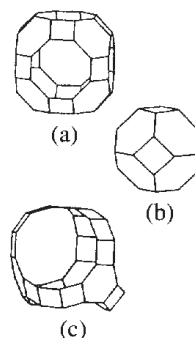


Fig. 2 The three kinds of cages found in zeolites, (a) α -cage, (b) β -cage and (c) super cage.

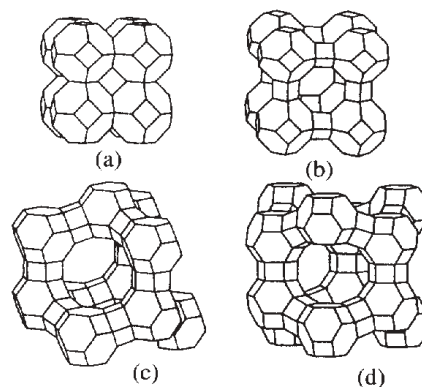


Fig. 3 Structures of (a) SOD, (b) LTA, (c) FAU and (d) EMT type zeolites.

の形状と細孔の形状が正確に一致する訳ではなく、異なるテンプレートから同一の構造の結晶が生成する場合もある²⁰⁾。逆に、同一テンプレートを用いても、異なる結晶が生成する場合もある¹⁹⁾。最近、クラウンエーテルをテンプレートとしてゼオライトが合成され、クラウンエーテルの種類を変えると異なる結晶のゼオライトが合成されたという興味ある報告がなされた²¹⁾。このようなテンプレートを用いる新しいゼオライト合成法は、次々に新しいゼオライトをつくりだしている。

最近、ゼオライト型化合物の合成に、 F^- イオンを用いる方法が注目されている。水熱合成において、 F^- イオンを共存させることにより、通常より結晶粒径が大きくて形態の揃ったものが得られる結果が報告されている²²⁾。 F^- イオンの利用を最初に意識的に行ったのは、FlanigenとPatton²³⁾である。その後、Guthらが F^- イオンの役割を系統的に調べ、発展させた。その結果、 F^- イオンの次の3つの効果を明らかにした²⁴⁾。

(1) 結晶化促進効果 (mineralizing effect) : 原料ゲルの溶解、結晶化を促進する。特に、 $pH=10-11$ 以下で調製されるシリカ系の化合物の合成に効果がある。

(2) 構造決定効果 (structure directing effect) : F^- の共存により、ある決まった構造、組成の化合物が合成される。

(3) 鑄型効果 (templating effect) : 化合物の骨格中に取り込まれ、有機テンプレートと同様に、構造を安定化させる役割を果たす。

この F^- イオンの利用は、後で紹介するクローバライト²⁵⁾等の新型ゼオライトの合成ならびに5nmに及ぶゼオライト単結晶の合成²⁶⁾など大きな成果を産みだしており、 F^- イオンを用いたゼオライト合成技術が今後一層発展することが期待される。

また、ゼオライト合成を非水溶媒系で行う試みが最近盛んに行われている²⁷⁾。上述の単結晶合成にも採用されており、新しい合成手法として興味が持たれる。

2.3 メタロシリケート

ゼオライトの結晶格子中の Al^{3+} あるいは Si^{4+} を遷移金属を含む他の金属イオンで置換したメタロシリケート (metallo-silicate) の合成及びその触媒

評価も盛んに行われている²⁸⁾。

TiあるいはVを水熱合成で骨格に組み込んだメタロシリケートは、種々の選択的酸化反応に優れた触媒特性を示し注目されている²⁹⁾。TS-1³⁰⁾とTS-2³¹⁾はそれぞれMFIとMEL型の構造を持つタノシリケートである。VS-1³²⁾とVS-2³³⁾は、やはり同じMFIとMEL型の構造を持つバナジウムシリケートである。これらは、オレフィンのエポキシ化、アルコールのアルデヒドあるいはケトンへの転化、ケトンのアンモ酸化等に高い選択性を持つことが明らかにされている³⁴⁾。ちなみにVS-2の吸着能力は、*n*-ヘキサンで8wt%，水で5～6wt% (25℃, $P/P_0=0.5$) である。また、500℃で焼成した後も、 V^{5+} が骨格の中に安定に保持され³⁵⁾耐熱性がある。

金属塩化物の蒸気をゼオライトに接触させ、メタロシリケートを合成する新しい手法 (アトム・ブランディング法) が提案された³⁶⁾。この手法では、水熱合成法では困難な、 In^{3+} 、 Sb^{3+} 及び As^{3+} などイオン半径の大きな金属の導入もできる。これらのメタロシリケートの合成手法は、ゼオライトに新しい機能を付与する上で、有用な手法である³⁷⁾。

2.4 電子顕微鏡で骨格構造を見る

ゼオライトの構造の高分解能電子顕微鏡 (HREM) による解析が注目されている。Fig. 4には、ZSM-5

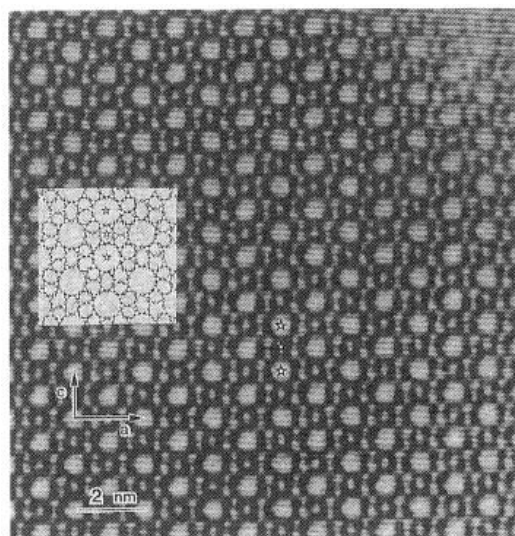


Fig. 4 HREM image (200kV) and illustrated framework structure of ZSM-5 [010].

のHREM像と骨格構造の模式図を示した¹⁶⁾。電子顕微鏡の性能と測定技術の向上は、ゼオライトの骨格構造を直接観察することを可能にした。最近では、ゼオライトの表面ステップの観察にも成功しており、結晶成長過程の議論もHREM像からできることが期待されている³⁸⁾。

3. 新しいゼオライト型化合物

IUPAC (国際純正および応用化学連合) では、直径2nm以下の細孔をマイクロ孔 (micropore), 2 ~ 50nmの細孔をメソ孔 (mesopore), そして50nm以上のものをマクロ孔 (macropore) と定義している³⁹⁾。最近、ゼオライトを中心としたマイクロ孔を持つ物質を総称して“マイクロポーラスマテリアル (microporous materials)”と呼んでいる⁴⁰⁾。ここでは、ゼオライト以外のマイクロポーラスマテリアルについて、最近報告された代表的な新規結晶を中心に紹介する。

3. 1 リン酸塩型モレキュラーシーブ

1982年、Wilsonら⁴¹⁾により初めてアルミノリン酸塩モレキュラーシーブ ($\text{AlPO}_4\text{-n}$; nは結晶構造を表す番号) が合成されてから、種々の結晶型の異なる新規なリン酸塩型モレキュラーシーブが報告された。現在では、構造が決定されているものだけで31種類に達し⁴²⁾、ゼオライトに匹敵する一群を形成している。

$\text{AlPO}_4\text{-n}$ は、ゼオライトの SiO_4 四面体を3価のAlと5価のPで置き換えた構造をとっている。したがって、この組成では電気的には中性であり、触媒機能等に必要な固体酸性やイオン交換能を持たない。そこで、Pの一部をSiに置換させたシリコアルミノリン酸塩 ($\text{SAPO}_4\text{-n}$), Alを異なる価数の金属カチオンで置換させた $\text{MeAlPO}_4\text{-n}$, そして $\text{SAPO}_4\text{-n}$ と $\text{MeAlPO}_4\text{-n}$ の中間組成の $\text{MeAPSO}_4\text{-n}$ が合成された。これらは、ZSM-5と比べ弱い酸性度を示し、ZSM-5では酸強度が強すぎて反応が進み過ぎるような反応、例えばメタノールからエチレンを高選択的に合成する触媒として優れた特性を示している⁴³⁾。

Table 1には、一連の $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 型化合物の構造等をまとめて示した⁴²⁾。ここで注目されるのが、その多くはアルミノケイ酸塩型ゼオライトにない

新規な結晶構造をとっていることである。また、 $\text{SAPO}_4\text{-n}$ あるいは $\text{MeAlPO}_4\text{-n}$ についても、その組成固有の構造の結晶が見いだされている⁴⁴⁾。単なる元素の入れ替えではなく、新しい組成が新しい構造を生みだし多様なマイクロポーラスマテリアルを形成している点は興味深い。

VPI-5は、初の18員環モレキュラーシーブとして話題を呼んだ AlPO_4 型の結晶である⁴⁵⁾。その細孔径は、1.2 ~ 1.3nmと大きく、トリイソプロピルベンゼンを容易に吸着する。また、その一次元細孔は、Fig. 5⁴⁶⁾のコンピュータグラフィックで示したようにフラーレン C_{60} が収まる大きさであった。実際にVPI-5の一次元細孔への C_{60} の閉じ込めが最近報告された⁴⁷⁾。ベンゼン中の C_{60} をVPI-5に吸着させ、 ^{13}C MAS NMR, IRそしてSEM等で細孔内への吸着が確認された。VPI-5は、400 °Cで $\text{AlPO}_4\text{-8}$ に相転移することが知られている⁴⁸⁾が、 C_{60} の包接によりこの相転移が起こらず、VPI-5の構造が安定化されていることが確認された。この材料は興味ある光学的特性が期待され、続報が待たれる。

Table 1 Structure of aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-n}$).

n	Pore diameter (nm)	Saturated adsorption amount of water (ml/g)	Structure
Ultra large pore			
VPI-5	1.26	0.35	New type
Large pore			
5	0.8	0.31	New type
36	0.8	0.31	New type
37	0.8	0.39	Faujasite
40	0.7	0.33	New type
46	0.7	0.28	New type
Medium pore			
11	0.6	0.16	New type
31	0.65	0.17	New type
41	0.6	0.22	New type
Small pore			
14	0.4	0.19	New type
17	0.43	0.28	Erionite
18	0.43	0.23	New type
34	0.43	0.23	Chabazite
39	0.4	0.23	New type
42	0.43	0.3	A
Ultra small pore			
20	0.3	0.24	Sodalite

New type : New structure that is not in zeolite.

このVPI-5より更に大きな20員環の骨格構造を持つ、 AlPO_4 型結晶 (JDF-20) が最近報告された^{4,9)} (Fig. 6)。20員環の内側には、4つのP=Oと2つの-O-H-O-が突き出た構造をしている。このJDF-20は、トリエチレングリコールを溶媒とする非水溶液系で、トリエチルアミンを鋳型として合成された。このアルミノリン酸塩はVPI-5と同様熱的にそれほど安定ではなく、300℃で AlPO_4 -5に相転移する。

また、異なる径の2種類の細孔が平行に配列した興味ある MgAlPO_4 型の結晶 (DAF-1) が最近合

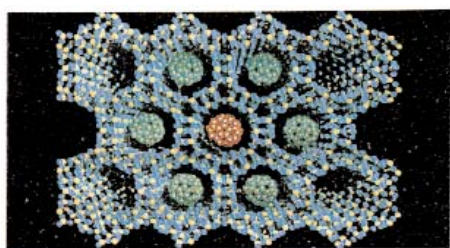


Fig. 5 Computer graphics of VPI-5 including C_{60} in one-dimensional channels.

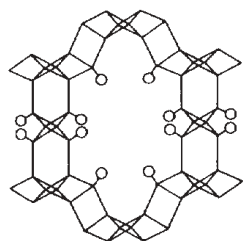


Fig. 6 View of the 20-ring channel of JDF-20.

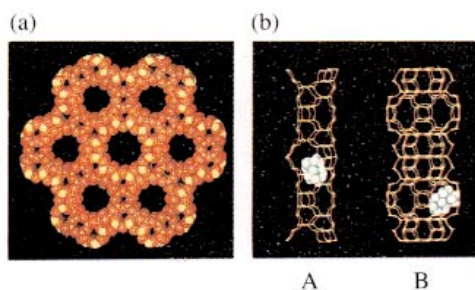


Fig. 7 Crystal structure of DAF-1, showing (a) a space-filling model viewed down the channels and (b) side views of the A (left) and B (right) channels.

成された^{5,10)} (Fig. 7^{5,11)}). 細孔の直径は、それぞれ0.61nm, 0.75nmであり、後者の細孔内には、1.63nmのスーパーケージが存在する。また、それぞれの細孔を垂直につなぐ、0.39nmと0.54nmの2種類の連結口がある。

一方、メッシュ状の穴 (約0.7nm) を持つ層状アルミノホスフェートのシートを有機アミン (ジアミノブタン) が架橋した新規結晶 ($\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-} \cdot 1.5 [\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]^{2+}$) が水熱合成された^{5,2)}。穴は、 AlO_4 と PO_4 の12員環で構成されている (Fig. 8)。この物質は、特異な水の吸着挙動を示し、水と混合するとモンモリロナイトの水懸濁液の様なコロイド特性を示す。

その他、エチレンジアミンを鋳型として合成された耐熱性の高いCHNUP-3,4^{5,3)}など新しい結晶が次々と発見されており、リン酸塩モレキュラーシーブは更に大きな広がりを見せるものと思われる。

3.2 クローバライト

最近合成されたゼオライト型化合物の中で最も注目を集めたものの一つが、このクローバライト^{2,5)}である。クローバライトは、その大きな窓構造 (20員環, 1.32nm) に加え、結晶内に3nmに及

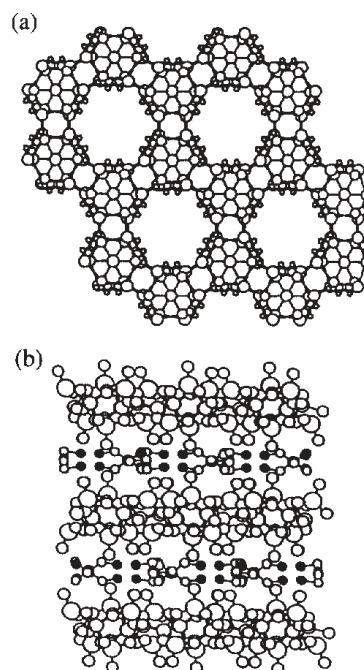


Fig. 8 Plan (a) and elevation (b) view of new porous sheet aluminophosphate.

ばスーパーケージを持っており，ナノ機能材料のホスト物質としての用途も期待される。Fig. 9にその単位構造を示した。 α と rpa ケージのユニットが立方構造状に配列しスーパーケージを形成している。窓構造は，ちょうど四つ葉のクローバ状になっており，これがクローバライトの名前の由来になっている。20員環の内側には，OH基が突き出ており複雑な入り口形状を示し，特異な形状選択性が期待される。

このクローバライトの化学組成は， $[\text{Ga}_{768}\text{P}_{768}\text{O}_{2,976}(\text{OH})_{192}] \cdot (\text{QF})_{192}$ ；[QFはフッ化キヌクリジン]である。合成は通常の水熱下で行われ，結晶性に及ぼすGa原料の種類，フッ酸の量，pH，温度の影響が詳細に調べられている⁵⁴⁾。

比較的熱安定性も高く，800 °Cまでは構造は保持される。850 °Cでトリジマイト，1090 °Cでクリストバライト型の GaPO_4 に相転移をする。

3.3 その他のゼオライト類縁化合物

ゼオライトは， TO_4 四面体だけが三次元的に連結して骨格を形成していることを一つの特徴としていた。ところが最近，それ以外の基本単位を含むゼオライト類縁化合物の合成が幾つか報告された。

アルミノホウ酸塩⁵⁵⁾ (1.0CaO , $1.0\text{Al}_2\text{O}_3$, $9.6\text{B}_2\text{O}_3$, $4.3\text{H}_2\text{O}$) は， BO_4 以外に BO_3 を基本単位として含

む新規結晶である。窒素吸着から求めた細孔直径及び比表面積は，それぞれ0.5 – 0.6nm， $340\text{m}^2/\text{g}$ であり，水の吸着量は20wt% ($P/P_0 = 0.5$, 20 °C)である。733 °Cまで構造は保持されており，耐熱性は比較的高いと考えられる。

リン酸モリブデン⁵⁶⁾ は $(\text{Me}_4\text{N})_{1.3}(\text{H}_3\text{O})_{0.7}[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の組成を持ち， $\text{Mo}_4\text{O}_8^{4+}$ 立方体と PO_4^{3-} 四面体を基本単位として持つ。結晶内の空洞が結晶全体の25%を占め非常に多孔質であるが，細孔径は0.28nmと小さく，水分子は細孔内に入るが窒素分子は入らない。耐熱温度は，425 °Cである。

アルミノヒ酸塩⁵⁷⁾ ($\text{Al}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{ethanolamine}$) は， AlO_4 と AsO_4 ユニット以外に AlO_6 ユニットを骨格構造に含む。a軸に沿った細孔の窓構造は，8員環より成る。

ゲルマニウム酸塩⁵⁸⁾ ($\text{Ge}_6\text{O}_{12} \cdot \text{NMe}_4\text{OH}$) は， GeO_4 と GeO_5 の基本単位を骨格に含む。細孔の窓構造はやはり8員環から成り，耐熱温度は648 °Cである。

その他，最も小さい環構造である酸素3員環を骨格に含むケイ酸亜鉛⁵⁹⁾ (VPI-7) や低温及び幅広いpH条件で合成可能なリン酸 (あるいはヒ酸) 亜鉛 (あるいはベリリウム)⁶⁰⁾ など種々の構造，組成のものが報告されている。

4. メソポーラスモレキュラーシーブ

メソ孔領域の細孔を持つ多孔体として，シリカゲルや活性炭がよく知られている。しかし，これらは非晶質化合物であり，メソ孔を持つ結晶性の物質は今までなかった。ところが最近，1.5 ~ 10nmという超大口径の均一な細孔を持つ，まったく新しいタイプの多孔性結晶が合成され話題を呼んでいる。ここでは，このような均一なメソ孔を持つ多孔物質をメソポーラスモレキュラーシーブ (mesoporous molecular sieves) と呼ぶことにする。

4.1 液晶の鋳型法により合成したメソポーラスモレキュラーシーブ

Kresgeら⁶¹⁾ は，界面活性剤 (アルキルトリメチルアンモニウム) の濃厚水溶液中で，シリカあるいはシリカモノマー (例えば，テトラメチルアンモニウムシリケート) を水熱処理し，最後に焼成

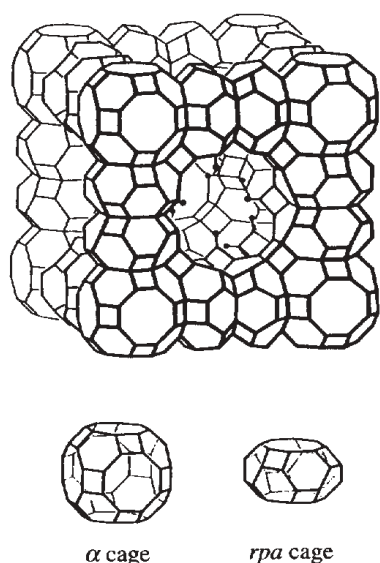


Fig. 9 Structure of cloverite, α and rpa cages.

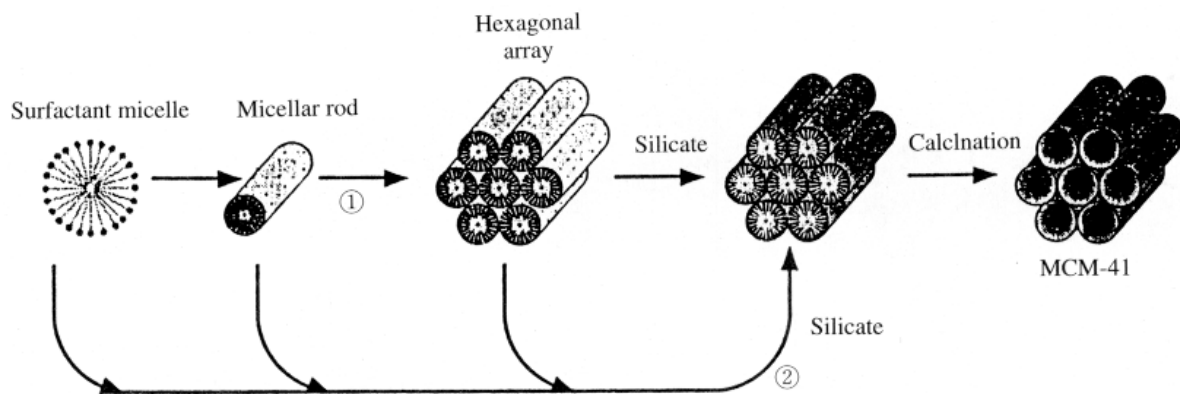


Fig. 10 Possible mechanistic pathways for the formation of MCM-41:
(1) liquid crystal phase initiated and (2) silicate anion initiated.

することにより、一群のメソポーラスモレキュラーシーブ (M41S) を合成した。そのうち、六方構造のものがMCM-41と命名された。トンネル状細孔が規則的に配列し、蜂の巣構造をしている。X線回折では、10度 (2θ , $\text{CuK}\alpha$) 以下にのみ、二次元の六方構造に帰属される回折ピークが観察された。細孔径は界面活性剤の種類により1.8 ~ 3.7nmの範囲で制御され、更に有機添加助剤 (メシチレン) を加えることにより、最大10nmまで拡大することに成功している。

MCM-41の生成機構に関し、KresgeらはFig. 10に示した液晶の鋳型 (liquid crystal templating, LCT) メカニズムを提唱した。界面活性剤は、水中である条件にすると自己組織的な分子集合体 (液晶) を形成する。この分子集合体を“鋳型”として、シリカ (シリカアルミナ) を析出させ、最後に界面活性剤を取り除くことにより、多孔体が生成される。ただし、界面活性剤の液晶構造が最初から出来上がっているのではなく、シリカ (シリカアルミナ) 原料の添加が、界面活性剤の液晶構造を誘起する可能性が高いと考えられている。Fig. 11にMCM-41のSEM写真を示した。形態は構造を反映した六角形を示し、この形態は後述するFSMでは見られなかった。

界面活性剤の液晶構造については古くから詳細に研究され、六方構造以外に、立方や層状構造等が知られている⁶²⁾。これら他の構造の液晶を“鋳型”として、立方や層状構造のメソポーラスモレキュラーシーブや界面活性剤 / 無機複合体が

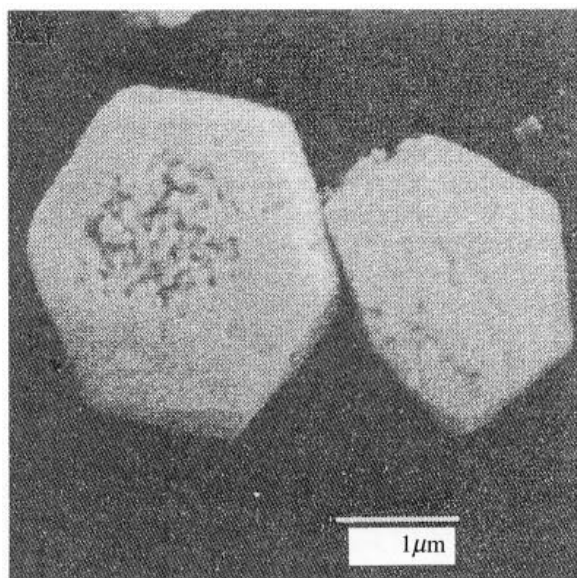


Fig. 11 Scanning electron micrograph of MCM-41.

合成されている (Fig. 12⁶⁰⁾。

ゼオライトにおけるテンプレートと細孔形の関係が比較的ルーズであったのに対し、この場合、界面活性剤の液晶の形状が、正確に多孔体の細孔形に映し取られている点が特徴であろう。

Brantonら⁶⁴⁾は、MCM-41の窒素と酸素の吸着等温線を厳密に測定し、この物質が非常に均一なメソ孔を持ち、吸着研究の格好なモデル物質となることを指摘した。

またMonnierら⁶⁵⁾は、MCM-41の生成機構に関し、一旦層状構造の界面活性剤 / 無機複合体が生

成し、それが六方構造に転化する新しい機構を提唱した。更に同グループは、種々の界面活性剤と無機物の組み合わせでも合成可能な一般的無機合成手法とにこの方法を発展しつつある^{7,9)}。MCM-41を用いた触媒反応の結果も既に報告^{6,6)}され始め、この化合物に対する関心が急激に高まっている。

4.2 フォールデッドシート多孔体

同じような六方構造のメソポーラスモレキュラーシーブが、異なる方法で合成された^{6,7)}。層状ポリケイ酸塩鉱物の一種であるカネマイト^{6,8)} ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) に界面活性剤を作用させることにより、均一な細孔が六方構造状に配列したメソ多孔体が合成された。この多孔体は、その生成機構に因んでフォールデッドシート多孔体

(Folded Sheets Mesoporous Material: FSM) と命名された。

Fig. 13に、FSMの生成機構を模式的に示した。カネマイトは、単層の SiO_4 四面体シートから成る層状構造をしている。カネマイトを界面活性剤 (アルキルトリメチルアンモニウム) の水溶液中で加熱すると、層間の Na^+ が界面活性剤でイオン交換されカネマイト層間が開くと共に、界面活性剤の分子集合体が層間に形成される。その規則的に配列した分子集合体に沿って SiO_4 四面体シートが折れ曲がり、三次元の SiO_4 四面体骨格が形成されたと考えられる^{6,9)}。

このFSMの透過電子顕微鏡像 (Fig. 14) は、MCM-41と類似の蜂の巣構造を示していた。しかし、連続的に延びた一次元細孔の長さは $0.5\mu\text{m}$ 以

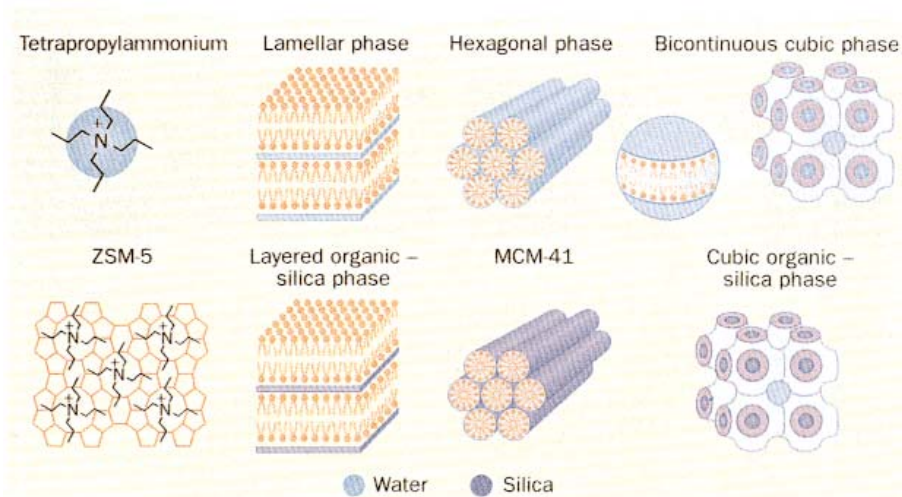


Fig. 12 Top, the molecule or molecular aggregates; bottom, the zeolite or microporous oxide produced.

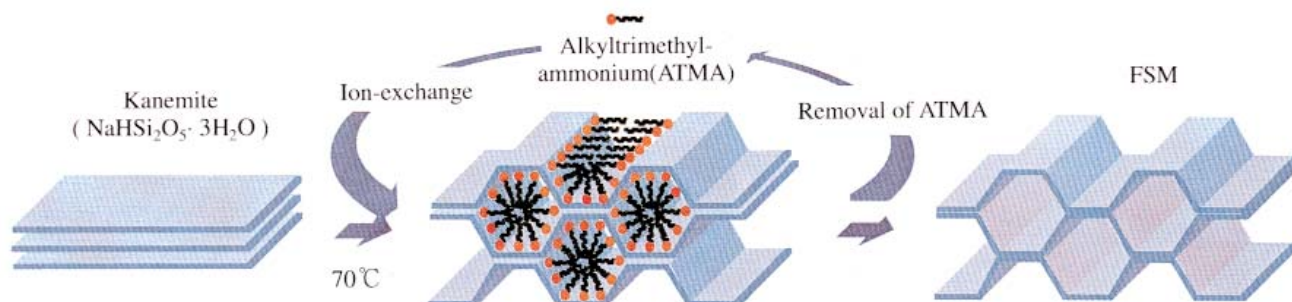


Fig. 13 Folding sheets formation mechanism of FSM.

上もあり，MCM-41より長いと考えられる。X線回折では，やはり二次元の六方構造 ($a = 4.4\text{nm}$) を示す回折ピークが観察された。細孔の径は，用いる界面活性剤のアルキル鎖の長さにより制御できることは，前述のMCM-41より早く報告された⁷⁰⁾。

Fig. 15には，生成機構から予測されるFSMの構造モデルを示した。細孔壁は， SiO_4 四面体シートが一層あるいは二層から成り，非常に薄く単位重量あたりの比表面積あるいは細孔容積が非常に大きくなることが予測された。実際，窒素吸着から求めた値は，それぞれ $1200\text{m}^2/\text{g}$ ， 1.2cc/g であり，これらは構造モデルから計算した値とほぼ一致している。この細孔構造は，空气中1000 まで保持され，高い耐熱性を示している。

MCM-41の合成が，テンプレートの回りにアルミノシリケートを析出させる従来のゼオライト合成の延長上にあったのに対し，FSMの合成は，シリケートシートを折曲げて細孔構造を構築する全く新しい無機合成手法を提案したものとして新たな展開が期待できる。

その他FSMの吸着特性の解析⁷¹⁾，細孔内表面のシリカ単層膜のコートによる，原子サイズでの細孔径制御も行われている⁷²⁾。また， SiO_4 骨格中にAlを添加することにより，固体酸性の付与も行われて⁷³⁾おり，固体酸触媒としての用途が期待される。

MCM-41，FSMを中心としたこれらメソポーラスモレキュラーシーブは，触媒，吸着あるいは機能材料の分野で革新的な材料になることが予想される。

5．単結晶，薄膜化

5．1 単結晶

天然のゼオライトでは，数cm以上の単結晶として得られるものは珍しくない。しかし，合成ゼオライトでは，数 μm ～数百 μm の微結晶の集まりとしてしか得られていなかった。その中でも500 μm の単結晶を得るには，3ヶ月以上もの時間を要していた⁷⁴⁾。最近，ゼオライト型化合物のミクロ空間内にクラスターや機能性分子を包接させ，光学，電気あるいは磁性機能を付与する試みが活発に行われている。しかし，ランダム

に配列した微結晶の集まりではこれらの機能は相殺しあい，機能を十分引き出すことが出来ない。デバイスとして用いることのできる大きさの単結晶を得ることができれば，ゼオライト型化合物の高機能材料としての用途が大きく開かれるものと思われる。

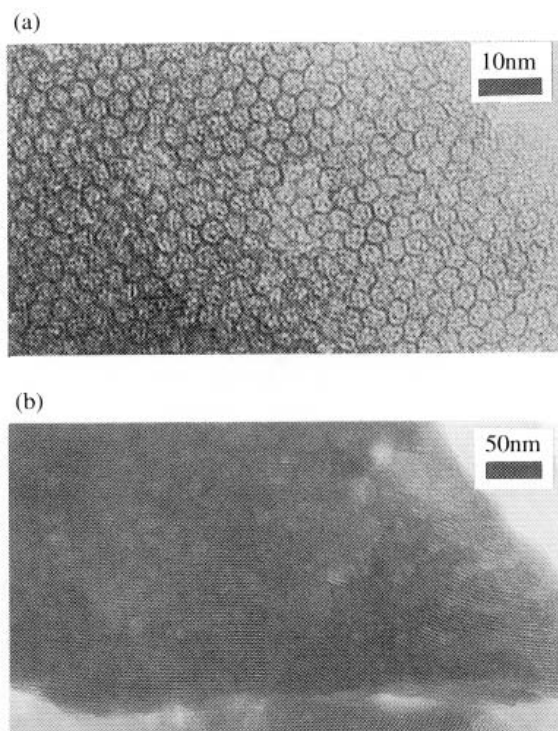


Fig. 14 Transmission electron micrographs of FSM-16, (a) perpendicular and (b) parallel to the channels.

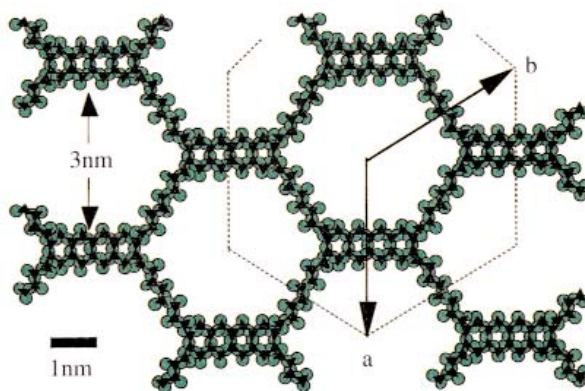


Fig. 15 Structure model of FSM-16.

最近，ゼオライト型化合物としては画期的な0.4～5.0mmの単結晶をわずか7～10日間で合成したという報告がなされ注目される²⁶⁾。Table 2に合成したゼオライトの種類と合成条件を示した。

Table 2 Synthesis of large zeolite crystals.

Zeolite	Reagents* (molar ratios)	Temp. ()	Time (days)
Dodecasil-3C	1.5SiO ₂ : 2HF/py : 6H ₂ O : 16py	200	7
Ferrierite	1.5SiO ₂ : 2HF/py : 8H ₂ O : 4PrNH ₂ : 16py	180	7
Aluminosilicate ferrierite	0.125Al ₂ O ₃ : 2SiO ₂ : 2HF/Et ₃ N : 0.5TPA-Br : 12Et ₃ N	180	12
Silicalite	2SiO ₂ : 2HF/Et ₃ N : 6H ₂ O : 2PrNH ₂ : 0.5TPA-Br : 12Et ₃ H	180	12
3(C ₂ H ₅) ₃ NH(Al ₃ P ₄ O ₁₆)	1Al ₂ O ₃ : 1.6P ₂ O ₅ : 5.9Et ₃ N : 14 polyethylene glycol	195	10

*Abbreviations for reagents: py, pyridine; PrNH₂, propylamine; Et₃N, triethylamine; TPA-Br, tetrapropylammonium bromide.

合成方法は，通常のオートクレーブを用いる方法であるが，(1)非水溶媒を用いる，(2)結晶化調整剤を添加する，(3)有機テンプレートを添加する，(4)少量の水を添加する，を特徴とした方法としている。結晶化調整剤としてはフッ化水素が用いられている。

Fig. 16に合成されたDodecasil-3C単結晶のSEM写真とアルミノホスフェートモレキュラーシーブ単結晶の光学顕微鏡写真を示した。外観は結晶構造を反映した明確な形態を示し，粒径も揃っている。このような大きな単結晶が生成した理由としては，非水溶媒を用いることにより微結晶生成の原因と思われる反応物の過飽和溶解と結晶核発生速度を，低く抑えることができたためと考えられている。

5.2 フィルム化

ゼオライトのフィルム化は，主に吸着・分離としての用途を目的として行われている。通常ゼオライトを用いた吸着・分離操作は，吸着と脱離を交互に行うバッチ方式で行っているが，分離膜を用いた定常モードのプロセスに比べ操作性，経済性に欠け

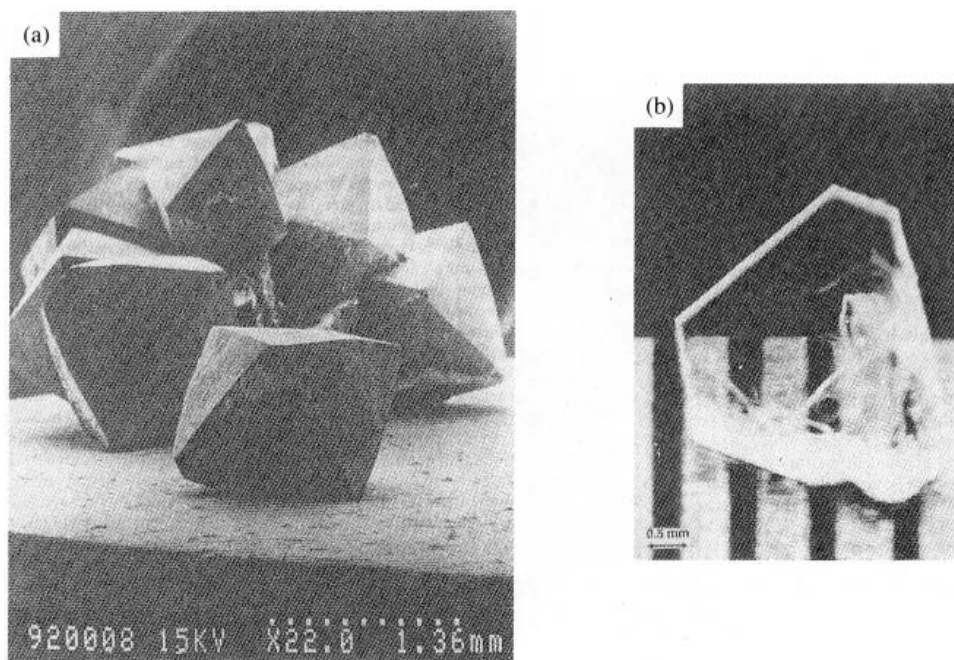


Fig. 16 (a) scanning electron micrograph of crystals of dodecasil-3C and (b) optical photograph of a crystal of a novel microporous aluminophosphate.

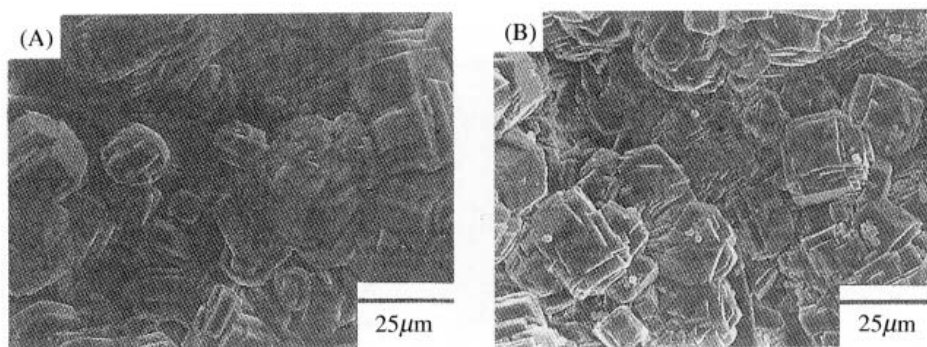


Fig. 17 Scanning electron micrographs of (A) ZSM-5 and (B) ZSM-11-cellulose composites.

る⁷⁵⁾。今まで、ゼオライトのフィルム化の試みは幾つか行われてきたが、多くはポリマーやセラミックス中にゼオライトの微結晶を分散固定化する方法⁷⁶⁾であった。しかし、このようなコンポジット型では充填ゼオライトの比率に限界があり、十分な性能が引き出せなかった。そこで、ゼオライト結晶だけでフィルムを作製する試みがなされた^{77, 78)}。

Sanoら⁷⁷⁾は、通常のオートクレーブによる水熱合成で、テフロンシートあるいはろ紙を反応溶液中に置くことによりゼオライト膜を析出させた。テフロンシートの場合、ゼオライト膜は容易にはく離し、ゼオライトだけから成る膜が生成した。ろ紙の場合は、焼成することによりろ紙分が除去され、ゼオライトの堅い膜が生成した。Fig. 17には、ろ紙上に生成したシリカライト膜のSEM写真を示した。微結晶がち密に配列している様子が観察される。窒素吸着と水銀ポロシメータによる細孔分布の測定の結果、2～100nmのメソ細孔が全く無く、結晶粒子間の隙間がないことを示している。

6. おわりに

以上最近報告された新規ゼオライト型化合物を中心にその代表的なものを紹介した。最近の新規ゼオライト型化合物の発見ラッシュは目を見張るものがある。新物質の発見が多く、その機能評価の研究が十分追い付いていないようにも思える。ここで紹介した材料だけでも、まだ発見されて間もなく、機能の評価はこれからだというものがたくさんある。

そういう意味で、まだ見いだされていない新機能が数多く埋もれている宝の山といえる。

参 考 文 献

- 1) 富永博夫：ゼオライトの科学と応用, (1987), 128, 講談社
- 2) 新山浩雄, 安田弘之, 御園生誠：Petrotech, 16-6(1993), 502
- 3) Iwamoto, M. and Hamada, H. : Catal. Today, 10(1991), 57, および 浜田秀昭：触媒, 33-5(1991), 320
- 4) 斉藤喜代志：マテリアルライフ, 3-4(1991), 199
- 5) Karmakar, S. and Greene, H. L. : J. Catal., 138-1(1992), 364
- 6) 泉順：ゼオライト, 9-2(1992), 60
- 7) Nishino, A. : Catal. Today, 10(1991), 107, および 奥原敏夫, 御園生誠：ゼオライト, 9-3(1992), 117
- 8) (a) Terasaki, O., et al. : Nature, 330-6143(1987), 58
(b) Ozin, G. A., et al. : Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28(1989), 359
(c) Stucky, G. D. and MacDougall, J. E. : Science, 247-4943 (1990), 669
(d) 寺崎治：固体物理, 27-9(1992), 601
(e) 京谷隆, 富田彰：Petrotech, 16-9(1993), 841
- 9) Nozue, Y., et al. : Phys. Rev. Lett., 68-25(1992), 3789, および 野末泰夫：固体物理, 28-4(1993), 239
- 10) Herron, Y., et al. : J. Am. Chem. Soc., 111-2(1989), 530, および Borja, M. and Dutta, P. K. : Nature, 362-6415(1993), 43
- 11) 野末泰夫：固体物理, 26-6(1991), 367
- 12) Barrer, R. M. : J. Chem. Soc., (1948), 2158
- 13) Smith, J. V. : Zeolites, 4(1984), 309
- 14) Meier, W. M. and Olson, O. H. : Atlas of Zeolite Structure Types, (1992), Butterworth-Heinemann
- 15) ref. 14), p6
- 16) 寺崎治：固体物理, 27-9(1992), 601
- 17) 山中昭司：化学, 45-9(1990), 620
- 18) ref. 1), p71

- 19) Lock, B. M., et al. : Zeolites, 3(1983), 282
- 20) デグッサ, 特公昭 56-37166
- 21) Guth, J., et al. : Zeolites, 10(1990), 546
- 22) Mostowicz, R., et al. : Zeolites, 13(1993), 768
- 23) Flanigen, E. M. and Patton, R. L. : US Patent, 4073865(1983)
- 24) Guth, J. L., et al. : Proc. 9th Int. Zeolite Conf., I(1992), 215
- 25) Estermann, M., et al. : Nature, 352-6333(1991), 320
- 26) Kuperman, A., et al. : Nature, 365-6443(1993), 239
- 27) Bibby, D. M. and Dale, M. P. : Nature, 317-6033(1985), 157, および Ruren, X., et al. : Proc. 9th Int. Zeolite Conf., I(1992), 271
- 28) 乾智行 : Petrotech, 16-5(1993), 421
- 29) 辰巳敬 : Petrotech, 16-4(1993), 319
- 30) Teramasso, M., et al. : US Patent, 4410501(1983)
- 31) Reddy, J. S., et al. : J. Mol. Catal., 69-3(1991), 383
- 32) Kornatowski, J. : Stud. Surf. Sci. Catal., 65(1991), 581
- 33) Hari Prasad Rao, P. R., et al. : J. Catal., 137-1(1992), 225
- 34) Notari, B. : Chemistry of Microporous Crystals, (1991), 343, 講談社
- 35) Hari Prasad Rao, P. R., et al. : Zeolites, 13(1993), 663
- 36) Yamagishi, K., Namba, S. and Yashima, T. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 64(1991), 949
- 37) 八嶋建明 : Petrotech, 16-2(1993), 126
- 38) 大砂哲, 寺崎治 : Petrotech, 16-7(1993), 598
- 39) IUPAC Manual of Symbols and Terminology, appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem., 31(1972), 578
- 40) 佐野庸治, 清住嘉道, 新重光 : Petrotech, 16-1(1993), 36
- 41) Wilson, S. T., et al. : J. Am. Chem. Soc., 104-4(1982), 1146
- 42) 小野嘉夫 : Petrotech, 16-3(1993), 225
- 43) 石原達巳, 滝田祐作 : ニューセラミックス, 10(1993), 45
- 44) WenYang, X., et al. : Zeolites, 10(1990), 753
- 45) Davis, M. E., et al. : Zeolites, 8(1988), 362
- 46) Newsam, J. M. : BIOSYM Technologies, Inc., パンフレット, 10065 Barnes Canyon Road, San Diego, CA 92121
- 47) Anderson, M. W., et al. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1993), 533
- 48) Dessau, R. M., et al. : Zeolites, 10(1990), 522
- 49) Huo, Q., et al. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1992), 875, および Huo, Q., et al. : Proc. 9th Int. Zeolite Conf., I(1992), 279
- 50) Wright, P. A., et al. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1993), 633
- 51) Cheetham, A. K. : Nature, 364-6436(1993), 392
- 52) Thomas, J. M., et al. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1992), 929
- 53) Zhao, Z. and Zhao, R. : Zeolites, 13(1993), 634
- 54) Patarin, J., et al. : Proc. 9th Int. Zeolite Conf., I(1992), 263
- 55) Jianhua, W., et al. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1989), 265
- 56) Haushalter, R. C., et al. : Science, 246-4935(1989), 1289
- 57) Yang, G., et al. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1989), 810
- 58) Cheng, J., et al. : J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1991), 1537
- 59) Annen, M. J., et al. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1991), 1175
- 60) Gier, T. E. and Stucky, G. D. : Nature, 349-6309(1991), 508
- 61) Kresge, T., et al. : Nature, 359-6379(1992), 710, および Beck, J. S., et al. : J. Am. Chem. Soc., 114-27(1992), 10834
- 62) Tiddy, G. J. T. : Physics Reports, 57(1980), 1
- 63) Davis, M. E. : Nature, 364-6436(1993), 391
- 64) Branton, P. J., et al. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1993), 1257
- 65) Monnier, A., et al. : Science, 261-5126(1993), 1299
- 66) Bekkum, H. van, et al. : Proc. Int. Zeolite and Microporous Crystals, (1993), in press, および Tanev, P. T., et al. : Nature, 321-323(1994), 368
- 67) Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1993), 680
- 68) Beneke, K. and Lagaly, G. : Am. Mineral., 62(1977), 763
- 69) 稲垣伸二, 山田有理, 福嶋喜章, 黒田一幸 : 第9回ゼオライト研究発表会予稿集, (1993), 107
- 70) Yanagisawa, T., et al. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 63(1990), 988
- 71) Inagaki, S. and Fukushima, Y. : Int. Symp. Zeolite and Microporous Crystals, Extended Abstracts, (1993), 287, および 稲垣伸二, 山田有理, 福嶋喜章 : 第7回日本吸着学会研究発表会講演要旨集, (1993), 113
- 72) Yanagisawa, T., et al. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 63(1990), 1535
- 73) Inagaki, S., et al. : Proc. Int. Zeolite Conf., I(1992), 305
- 74) Bogomolov, V. N. and Petranovsky, V. P. : Zeolites, 6(1986), 418
- 75) Michaels, A. : Chemtech, 19-3(1989), 162
- 76) Bein, T., et al. : Stud. Surf. Sci. Catal., 49(1989), 887
- 77) Sano, T., et al. : Zeolites, 11(1991), 842, および Sano, T., et al. : Proc. 9th Int. Zeolite Conf., I(1992), 239
- 78) Jansen, J. C., et al. : Proc. 9th Int. Zeolite Conf., I(1992), 247
- 79) Huo, Q., et al. : Nature, 317-321(1994), 368

著 者 紹 介



稲垣伸二 Shinji Inagaki

生年 : 1959年。

所属 : 無機高分子研究室。

分野 : 無機合成化学, 触媒化学。

学会等 : 日本化学会, 触媒学会, 日本吸着学会, ゼオライト研究会会員。
1993年触媒調製化学賞受賞。