テンプレートフリーゼオライトナノクリスタル合成法

Template-free Synthesis for Nano-crystalline Zeolite

08108

研究代表者 北海道大学大学院工学研究院 有機プロセス工学部門 化学工学分野

准教授 多 湖 輝 興 Tago Teruoki

In hydrothermal synthesis of zeolites, organic-structure-directing agents (OSDA) are employed to form zeolite structure, in addition to alkali metals, and Si and Al sources. Recently, there has been growing interest in OSDA-free synthesis of zeolites, such as MFI and MOR. Since formation of zeolite nuclei and crystals proceeds in a strong alkaline solution, however, nucleation/crystallization and resolution of zeolites simultaneously occurs, leading to low yield of zeolite and poor crystallinity due to deposition of amorphous silica. In contrast, we successfully prepared MFI and MOR zeolite nanocrystals via hydrothermal synthesis in a water/surfactant/organic solvent, where the non-ionic surfactants adsorbed on the surface of the zeolite precursors likely induced the formation of zeolite nuclei. Moreover, it is considered that the adsorbed surfactant inhibit the zeolite nuclei and crystal from their resolution. Main objective of this study is development of OSDA-free synthesis of MFI zeolite at high zeolite yield.

In order to investigate the effect of surfactant properties on the crystallinity, OSDA-free MFI zeolite synthesis is carried out using the surfactants with different oxyethylene-chain length. Addition of surfactant into the synthetic solution is effective in improving the crystallinity of obtained MFI zeolite. Moreover, the HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) values of surfactant affect the amount of N₂ adsorbed on micropore. Since zeolites possess hydrophilic-hydrophobic properties on their surface, there exists the affinity between the zeolite surface and surfactant, depending on HLB values. As compared with the sample without surfactant, the yield of MFI zeolite at Si/Al ratio of 12.5 increased from approximately 60% to 90% in OSDA-free synthesis using surfactant O-15. The high yield of zeolite in OSDA-free synthesis is ascribed to the adsorption of surfactant on the zeolite surface, where the resolution of Si and Al atoms in zeolite framework are inhibited.

研究目的

ゼオライト (zeolite) とは、多孔質の結晶性アルミノケイ酸塩である。その基本構造は、Si原子を中心として4つのO原子が頂点に配置しているSiO₄四面体と、Si原子の代わりにAl原子の置換したAlO₄四面体から

成り、これらが酸素を共有して三次元網目状に結合することで結晶構造を形成している。このSiO₄四面体とAlO₄四面体の結合の組み合わせによって、様々な結晶構造を有するゼオライトが存在し、代表的なものとしてFAU, MFI, MOR, BEAがある。ゼオライトの特徴として、大きな表面積 (400m²/g)、強い固体酸

特性、低級炭化水素分子サイズと同程度の細孔（約4 Å～約7 Å）を有することが挙げられる（図1参照）。さらに、結晶性の酸化物であることから高い熱的安定性を有する。これらの優れた特性のため、石油化学分野における重要な触媒や吸着剤として使用されている。一方、ゼオライトを工業的に使用する際の問題点としては

- 1) 結晶細孔径が低級炭化水素と同程度であるため、拡散律速になりやすい
 - 2) ゼオライトを水熱法で調製する際に4級アルキルアンモニウム（有機構造規定剤、テンプレートとも呼ぶ）を使用する必要がある
- の2点が挙げられる。そこで、本研究では、1) ゼオライト結晶サイズのナノサイズ化、および2) テンプレートを使用しない条件での結晶性の良いゼオライトの合成法の開発、を目的としている。ゼオライト合成で必要となるテンプレート分子（構造規定剤である4

級アンモニウム）を使用しない、『テンプレートフリー合成』を実施するとともに、『非イオン性界面活性剤のゼオライト前駆体安定化効果』を利用したゼオライトの結晶性の向上とナノサイズ化を試みる。

研究成果の概要

1. 実験

1.1 ゼオライト合成

水に水酸化ナトリウム（硬化剤、カウンターカチオン、およびアルカリ源の役割がある）と界面活性剤を溶解させ、均一な溶液を得た。同溶液にシリカ源とアルミナ源を加えた後、室温で24時間攪拌した。この混合溶液をオートクレーブに移し、150℃の水熱条件下でゼオライトの合成を行った（図2参照）。所定時間の水熱合成終了後、蒸留水とアルコールにより試料を

図1 ゼオライト細孔径と炭化水素分子サイズの関係

図2 構造規定剤フリー合成法概略

洗浄した。最後に550℃で空気焼成を行い、吸着した界面活性剤を除去した。シリカ源とアルミナ源にはそれぞれの金属アルコキシドを、界面活性剤には、親水基鎖長（オキシエチレンユニット数）と疎水基分子構造の異なる、下記の非イオン性界面活性剤を使用した。

- ・ポリオキシエチレン (n) オレイルエーテル「O-n」(親水基鎖長 $n=2, 10, 15, 20, 50$)
- ・ポリオキシエチレン (15) セチルエーテル「C-15」
- ・ポリオキシエチレン (n) ノニルフェニルエーテル「N-5」(親水基鎖長 $n=5, 10, 15$)

本研究で使用した上記の界面活性剤は、 $R-(OC_2H_4)_n-OH$ の構造を有するアルコールエトキシレートと言われる非イオン性の界面活性剤である。アルコールエトキシレートは炭素鎖長とエチレンオキサイドの付加モル数の組み合わせで性質が変化し、炭素鎖長が大きくなれば親油性（疎水性）が高まり、エチレンオキサイドのモル数が増えれば親水性が高まる。この親水性と疎水性のバランスを示す尺度としてHLB値（HLB=Hydrophile-Lipophile Balance）がある。本研究では川上式に則り、以下の(1)式よりHLB値を算出し、界面活性剤の評価指標として用いた。

$$\text{川上式HLB値} = 7 + 11.7 \log \frac{\text{親水部の分子量}}{\text{疎水部の分子量}} \quad (1)$$

1.2 分析

得られた試料の結晶性は粉末X線回折法（XRD; JEOL JDX-8030）、細孔特性は窒素吸着法（BEL Japan BELSORP-mini）、形状は走査型電子顕微鏡（FE-SEM; JEOL JSM-6500F）により評価した。また、試料にふくまれるSiとAlのモル比は蛍光X線分析法

（XRF; Rigaku Supermini）とNMR測定から求めた。触媒の酸特性は、脱着平衡下でのアンモニアTPD法（熱天秤; Shimadzu TGA-50）により求めた。

2. 結果と考察

通常、構造規定剤を使用しないゼオライト合成では、結晶性が低下する、ゼオライト収率が低下する、および仕込みSi/Al比と生成ゼオライトのSi/Al比が異なる、という3点の問題点がある。これらの問題点の解決を主眼に、界面活性剤を添加する本研究の合成法の研究を進めた。

2.1 MFI型ゼオライトのテンプレートフリー合成における界面活性剤添加効果

ゼオライト結晶生成過程における界面活性剤の添加効果を明らかにするために、構造規定剤（テンプレート）を使用しない条件でMFIゼオライトの合成を行った。界面活性剤には親水基鎖長が15のポリオキシエチレン（15）オレイルエーテル（O-15と略記）を使用した。Si, Al, Naと界面活性剤濃度とモル比は $[Si]=1.0\text{mol/l}$, $Si/Al=50$, $Na/Al=32$ ($Si/Na=3.1$), $[O-15]=0.05\text{mol/l}$ であり、水熱合成温度150℃で48時間合成を行った。比較のため、テンプレート（構造規定剤）を使用した通常の合成、およびテンプレートと界面活性剤を添加しない条件でのゼオライト合成を行った。XRDパターンと窒素吸着等温線を図3（それぞれ図3(a), 3(b)）に示す。

図3(a)より、界面活性剤の添加の有無に関わらずテンプレートフリー合成において、得られた試料は

図3 構造規定剤フリー合成法で得られた試料の (a) XRDパターンと (b) 窒素吸着等温線

MFI型ゼオライトに起因する回折ピークが得られた。これらのゼオライトの結晶性を詳細に検討するために、窒素吸着等温線を測定した（図3(b)）。テンプレートを使用して得られる、結晶性に優れたMFI型ゼオライトでは、ミクロ孔への窒素吸着に起因する窒素量は（ $P/P_0 \approx 0$ 付近の吸着量）、約90～100ml/gに達する。図3(b)の窒素吸着等温線から、界面活性剤であるO-15を添加せずに合成した試料では、O-15を添加した試料に比べてミクロ孔の形成（ $P/P_0 \approx 0$ 付近の吸着量）が不十分であった。一般的に非イオン界面活性剤分子が固体表面に吸着し、固液界面近傍で自己組織化することで微粒子分散系の安定性を高めることが知られている。強アルカリ条件であるゼオライトの合成系において高い結晶性を維持できる要因として、界面活性剤がゼオライトの前駆体や核に吸着し、結晶表面を安定化させているためと考えられる（図4参照）。

以上の結果より、テンプレートフリー合成条件においても、界面活性剤を添加することで結晶性に優れたMFI型ゼオライトが合成されることが明らかとなった。また、この結晶性の違いは、XRDパターンの差異からは評価が困難である。そこで、以降の検討では、結晶性の評価に、窒素吸着等温線から得られるミクロ孔への窒素吸着に起因する窒素量（ $P/P_0 \approx 0$ 付近の吸着量）を用いた。

2.2 界面活性剤の油水バランスが結晶性に及ぼす影響

さらに界面活性剤の疎水基分子構造、および親水基鎖長の影響について検討するため、各種非イオン性界面活性剤を添加し、MFI型ゼオライトのテンプレート

図4 ゼオライト表面と界面活性剤親水基の親和性

フリー合成を実施した。界面活性剤の評価指標として式(1)に示したHLB値を導入した。用いた界面活性剤の種類とそのHLB値を以下の表1に示す。

Si, Al, Naの濃度は上記検討と同じとし、溶液中のSiモル数と各々の界面活性剤のエチレンオキシドのユニット数を統一（ $\text{Si}/(\text{OC}_2\text{H}_4)=1.6$ ）して合成を行った。なお、この場合のO-15の濃度は0.05mol/lに相当する。合成した試料はXRDにより結晶構造を評価（表1に示した）すると共に、窒素吸着法によりミクロ孔への吸着量を測定し、ミクロ孔への吸着量を結晶性の評価として用いた。HLB値とミクロ孔容積の関係を図5に示す。

ノニフエニルエーテル系の界面活性剤（N-n）以外の場合、ほぼ全ての場合において、界面活性剤を添加することでゼオライトのミクロ孔容積（結晶性）が向上している。さらに、界面活性剤のHLB値と窒素吸着量の関係から、使用する界面活性剤のHLB値には最適値が存在することが明らかとなった。ゼオライト結晶の表面は、アルミニウムに隣接するシラノール

表1 HLB値と合成した試料の結晶性

添加した界面活性剤	HLB 値	結晶構造 (XRD)	ミクロ孔への窒素吸着量[ml/g]
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{-OH}$	(O-2)	MFI	70
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_5\text{-OH}$	(N-5)	MFI+amorph.	13
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{-OH}$	(O-10)	MFI	75
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{-OH}$	(N-10)	MFI+amorph.	30
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{15}\text{-OH}$	(O-15)	MFI	85
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{15}\text{-OH}$	(C-15)	MFI	78
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{15}\text{-OH}$	(N-15)	MFI+amorph.	15
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{20}\text{-OH}$	(O-20)	MFI	78
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{50}\text{-OH}$	(O-50)	MFI	55

図5 界面活性剤HLB値とゼオライトミクロ孔への窒素吸着量の関係

基や孤立シラノール基に由来する親水性の部位と、シリケート ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$) に由来する疎水性の表面が存在する。従って、界面活性剤の表面安定化効果には、ゼオライト結晶表面の親水性と疎水性のバランスに適した界面活性剤の親水性と疎水性（今回の場合はHLB値=10.0~12.5程度）が必要であることが示唆された。一方、N-5, N-10, N-15については界面活性剤を添加したことにより結晶性が低下した。これら（N-系）は疎水基と親水基がベンゼンのパラ位に結合した構造を有しており、他の界面活性剤（O-系、C-系）に比べ構造が剛直、もしくは直線性を有していることが一つの要因であると考えられる。

2.3 界面活性剤がMFIゼオライト特性に及ぼす影響

2.3.1 結晶性

上記検討内容より、O-15を結晶性の向上に最適な界面活性剤として選定し、Al源の添加量による結晶性の変化について検討した。合成条件は、Si濃度 $[\text{Si}] = 1.0 \text{ mol/l}$, $\text{Si}/\text{Na} = 3.1$, 水熱合成温度 150°C , 水熱合成時間 72 h である。予備実験として、界面活性剤濃度が結晶性に及ぼす影響を検討したところ、界面活性剤の添加によりミクロ孔容積の向上が観察され、O-15濃度が $[\text{O-15}] = 0.05 \sim 0.10 \text{ mol/l}$ のとき最適値を示した。そこで、以降の検討では、界面活性剤濃度 $[\text{O-15}] = 0.05 \text{ mol/l}$ とした。図6にSi/Al比を変えて調製した

図6 仕込みSi/Al比の異なる条件で調製した試料のXRDパターン

試料の結晶性（XRDパターン）を示す。Si/Al比が50より小さい領域（Alが多い領域）では純粋なMFI型ゼオライトが得られている。一方、Si/Al比が80より大きい領域（Siが多い領域）ではMFI型のXRDパターンは僅かながら確認されるが、そのピーク強度は非常に弱い。従って、Si/Al比 <50 の条件において、MFI型ゼオライトが得られることが明らかとなった。これは、Al原子がMFI型ゼオライトの骨格構造の形成に重要な役割を果たしているためと考えられる。

次に同試料の窒素吸着等温線を測定し、ミクロ孔への吸着に起因する窒素量から結晶性を評価した。図7にSi/Al比とミクロ孔への窒素吸着量の関係を示す。Si/Al比が50より小さい領域ではミクロ孔が十分に形成されており、高い結晶性を有していることが示された。また、Si/Al <50 の領域では、全ての試料において、界面活性剤を添加することにより結晶性が向上していることが明らかとなった。

高い結晶性を示していたSi/Al=12.5, 25, 50の試料（●）について、FE-SEMによる形状観察を行った結果を図7に併せて示した。Si/Al比が小さく（Al源の添加量が多く）なるに従い、粒子径が小さくなることがわかる。このことから、Al濃度がゼオライトの核発生数に影響を及ぼし、Al添加量の多い条件（Si/Al=12.5）では結晶性に優れたナノサイズのゼオライトが合成されることが明らかとなった。

図7 Si/Al比とミクロ孔への窒素吸着量、および試料のFE-SEM写真

以上の検討内容より、界面活性剤を添加した場合は、テンプレートフリー合成においても結晶性の高いゼオライト結晶が得られ、さらにアルミリッチ領域においてはナノクリスタルが合成できることが示された。

2.3.2 ゼオライト収率とSi/Al比の関係

Al濃度がMFI型ゼオライト結晶の核発生と結晶形成に影響を与えていることが示唆された。そこで、界面活性剤（O-15）の添加の有無がゼオライトの収率に及ぼす影響を検討した。図8にSi/Al比とゼオライト収率の関係を示す。界面活性剤O-15を添加することで、収率が飛躍的に向上した。これは合成系が強アルカリ性条件下であるにも関わらず、界面活性剤が結晶表面を安定化することで、結晶が水相へ再溶解するのを抑制しているためと考えられる。

同図中には、Si/Al比=50における ^{29}Si MAS-NMRと ^{27}Al MAS-NMRの結果を合わせて示した。添加したAl原子に関しては、骨格外のAl原子（6配位）はほぼ含まれておらず、骨格内（4配位、Si（1Al））に取り込まれていることがわかる。 ^{29}Si MAS-NMRの結果からSi/Al比をもとめ、原料仕込み段階のSi/Al比と比較した。結果を表2に示す。同表には、蛍光X線分析によりSi/Al比を求めた結果も示した。仕込み値、

表2 仕込みSi/Al比と得られた試料のSi/Al比

仕込み組成	XRF	^{29}Si MAS-NMR
12.5	12.9	12.0
50.0	57.2	57.7

図8 Si/Al比と得られたゼオライトの収率の関係、およびNMRスペクトル

NMRの分析結果、蛍光X線の分析結果はほぼ全て一致している。この結果から、仕込み原料のSi種とAl種がゼオライト結晶へと添加したことが明らかとなった。

2.3.3 ゼオライトの酸特性

取り込まれたAl原子サイトが強酸点として出現していることを確認するため、アンモニアTPD法により酸特性の評価を行った。ゼオライト合成直後のカチオンサイトはアルカリ金属カチオン（ Na^+ ）が占有している。そこで、硝酸アンモニウムによってカチオンをアンモニウム（ NH_4^+ ）へとイオン交換した後、焼成処理によってプロトン型へと変換させた。プロトン型MFIゼオライトの吸着平衡条件下での NH_3 -TPDプロファイルを図9に示す。

600K以上において、アンモニアの脱離が観察されたことから、本研究で調製した試料は強酸点を有していることが明らかとなった。さらに、テンプレートを使用して合成した参照試料とほぼ同じTPDプロファイルを示した。Si/Al比=12.5と50の試料を比較すると、固体酸性の発現要因であるAl導入量が多い試料の方が、アンモニア脱離量が多くなることが示されている。

結言と今後の見通し

テンプレート（構造規定剤）フリー合成条件において、非イオン性界面活性剤の添加はMFI型ゼオライトの結晶性と収率の向上に有効であることが示された。さらに得られるゼオライトのSi/Al比はほぼ仕込み値

図9 NH_3 -TPDプロファイル

と一致していることが明らかとなった。ゼオライトの核発生と結晶構造形成にはアルミニウムが不可欠であり、核発生速度はアルミニウム添加量に依存することが示唆された。

今後の予定としては、“ゼオライトの合成”と“合成したゼオライトの応用”が挙げられる。テンプレート（構造規定剤）を使用せずに合成可能なゼオライトとしてはMFI型以外にMOR型、FAU型が挙げられる。また、テンプレートを使用するゼオライト合成系においても、今回紹介した合成系と同様に強アルカリ条件下で合成される。従って、これらのゼオライト合成系にたいしても、非イオン性界面活性剤の添加効果が発現するものと考えている。また、ナノサイズゼオライトは、拡散抵抗が小さい、および結晶外表面積が大きい、と言う特徴を有する。界面活性剤を添加することによって得られたナノサイズゼオライトが有する、これらの特徴を利用し、低級オレフィン選択合成用の触媒開発とゼオライト反応・分離膜へと展開している。

学会発表

- 1) T. Tago, A. Hyojyo, T. Masuda, “Synthetic Mechanism of Nano-Crystalline BEA Zeolite in Water/Surfactant/Organic Solvent”, EuropaCat IX, Salamanca, Spain (2009).
- 2) 遠子・藤原・多湖・増田, “テンプレートフリーMFI型ゼオライト合成における界面活性剤添加効果”, 粉体工学会秋季研究発表会 (2009).
- 3) 多湖・表上・中坂・増田, “水/界面活性剤/有機溶媒を利用するゼオライトナノクリスタル合成法”, 第25回ゼオライト研究発表会 (2009).
- 4) 藤原・遠子・中坂・多湖・増田, “ナノサイズMORゼオライト合成における界面活性剤の添加効果”, 化学工学会 第75年会 (2010).
- 5) T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Synthetic Mechanism of Nano-Crystalline Zeolite in Water/Surfactant/Organic Solvent-Effect of Surfactant Concentration on Crystal Size-”, 16th International Zeolite Conference, Sorrento, Italy (2010).
- 6) 多湖・藤原・今野・中坂・遠子内・増田, “有機構造規定剤を使用しないナノ結晶MFIゼオライト合成における界面活性剤添加効果” 第106回触媒討論会 (2010)
- 7) 藤原・谷口・中坂・多湖・増田, “ナノサイズMORゼオライトの構造規定剤フリー合成における界面活性剤添加効果”, 第107回触媒討論会 (2011).
- 8) 多湖, “ゼオライトナノ結晶の新規合成法の開発と応用に関する研究”, 第104回触媒討論会 (2009) (平成20年度触媒学会奨励賞受賞講演).
- 9) 多湖, “ナノサイズゼオライトの合成と応用—結晶サイズの影響—”, 第50回オーロラセミナー (2010) (依頼講演).

発表論文, 著書

- 1) T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, “Preparation for Size-Controlled MOR Zeolite Nanocrystal using Water/Surfactant/Organic Solvent”, Top. Catal., 52, 865-871 (2009).
- 2) T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, “Control of Acid-Site Location of MFI Zeolite by Catalytic Cracking of Silane and its Application to Olefin Synthesis from Acetone”, J. Chem. Eng. Jpn, 42, 162-167 (2009).
- 3) T. Tago and T. Masuda, “Zeolite Nanocrystals -Synthesis and Applications-”, Nanocrystals, SCIYO, ISBN 978-953-307-126-8, 191-206 (2010).
- 4) K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Preparation of Nano-Crystalline MFI Zeolite via Hydrothermal Synthesis in Water/Surfactant/Organic Solvent using Fumed Silica as the Si Source”, Micropor. Mesopor. Mater., 141 (1-3), 167-174 (2011).
- 5) T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, W. Ninomiya, S. Yamazaki, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Selective production of isobutylene from acetone over alkali metal ion-exchanged BEA zeolites”, Catal. Today, in press.