

新規層状ケイ酸塩 Hiroshima University Silicate (HUS) を用いた二酸化炭素吸収材料の開発

Fabrication of CO₂ adsorbent utilizing novel layered silicate Hiroshima University Silicate (HUS)

研究代表者 広島大学 助教 津野地直
Nao Tsunoji

The attractive properties of zeolites, which make them suitable for numerous applications for the energy and chemical industries and for life sciences, are derived from their crystalline framework structures. Herein, we describe the rational synthesis of a microporous material, HUS-10, utilizing a layered silicate precursor, HUS-2, as a structural building unit. For the ordered micropores to be formed, interlayer pillars that supported the original silicate layer of HUS-2 were immobilized through the interlayer silylation of silanol groups with trichloromethylsilane and a subsequent dehydration-condensation reaction of the hydroxyl groups on the preintroduced tetrahedral units. An actual molecular sieving ability, enabling the adsorption of molecules smaller than ethane, was confirmed in the ordered micropores of HUS-10. The hydrophilic adsorption could also be controlled by changing the number of methyl and hydroxyl groups in the immobilized interlayer pillars. In addition, when the adsorption behaviors of CO₂, CH₄, and N₂ on HUS-10 were compared to those on siliceous MFI and CDO zeolites with approximately the same pore diameter, the CO₂ adsorption capacity of HUS-10 was comparable. Conversely, because of the adsorption inhibition of CH₄ and N₂, HUS-10 exhibited larger CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ adsorption ratios relative to those of MFI and CDO zeolites. These results reveal that the unique microporous framework structure presented by the rational structural design using the layered silicate precursor HUS-2 has the potential to separate CO₂ from gas mixtures.

要旨

ゼオライトはエネルギー、化学工業、ライフサイエンス等の分野に対して幅広く応用され、その物性は結晶性の骨格構造に依存している。本研究では、層状ケイ酸塩HUS-2を構造ユニットとして用いた、新規多孔質材料HUS-10の合理的合成法を報告する。規則的ミクロ細孔構造の構築のため、HUS-2層間の水酸基に対して、トリクロロメチルシランによるシリル化を行い、その後その導入された四面体ユニット上で脱水縮合反応を進行させた。HUS-10はエタン以下の大きさを持つ分子に対し分子ふるい作用を示し、細孔内の疎水性を水酸基量の制御によって調節可能であった。HUS-10は既存のゼオライトに匹敵するCO₂吸着容量と高い吸着選択性を持つことが分かり、本細孔設計法がCO₂吸着材の画期的設計法になり得ることが予見された。

1. 緒言

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SiO₄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。

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、層状ケイ酸塩のみから得られる新規のゼオライト(CDO, NSI, RWR, RRO)が報告されたの

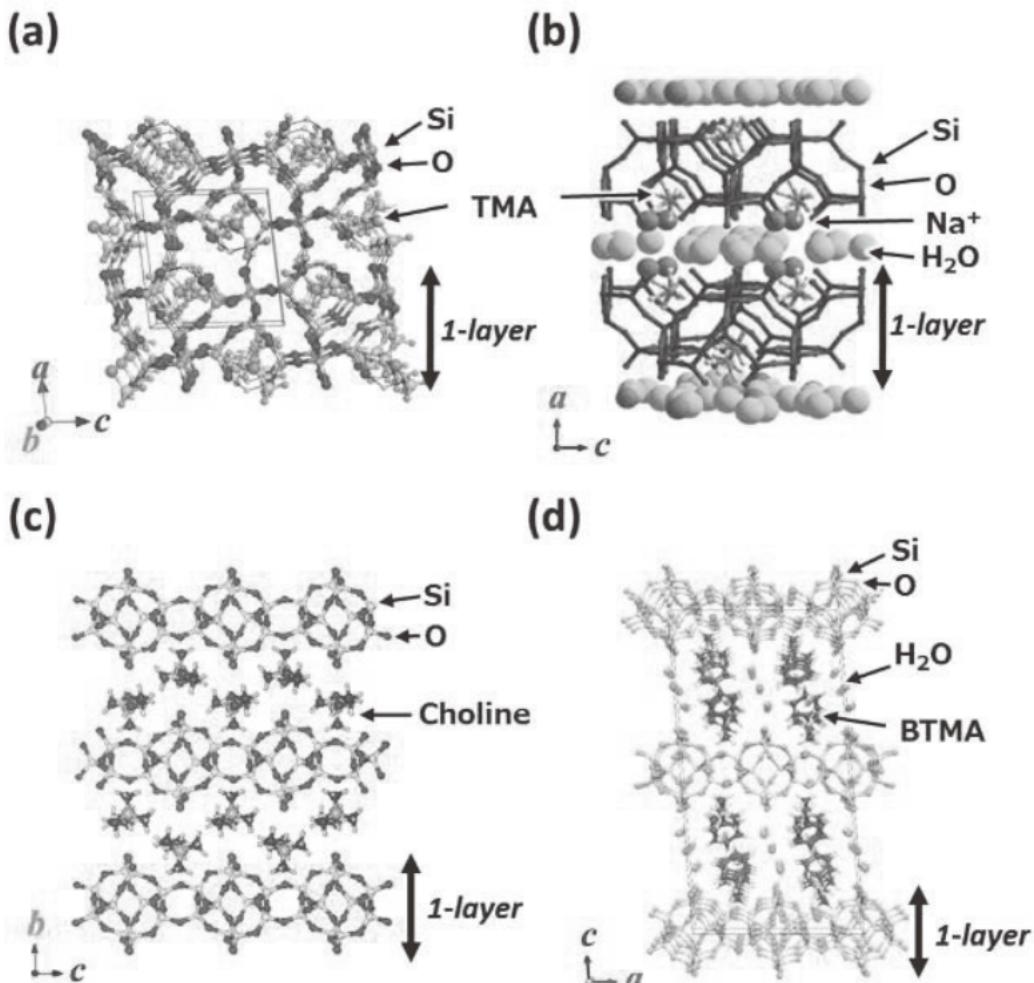


図1 Crystal structures of layered silicates HUSs; (a) HUS-1, (b) HUS-5, (c) HUS-2, and (d) HUS-7.

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、Inagaki や Ikeda 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か新規構造群の設計に成功している。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。このような層状ケイ酸塩およ

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。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

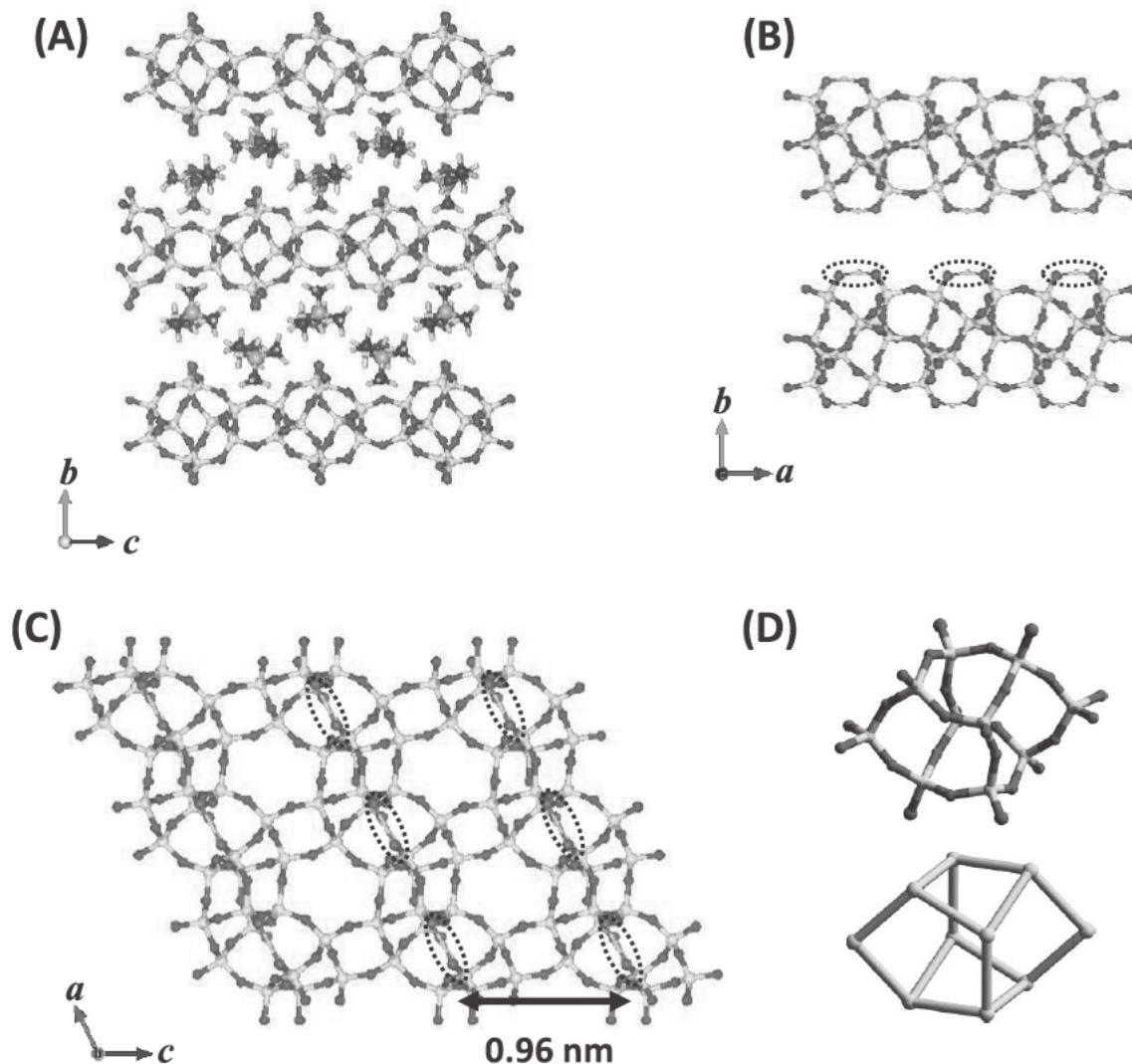


図2 Framework structure of HUS-2

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 (H_2O/SiO_2 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 (H_2O/SiO_2 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上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 (H_2O/SiO_2 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。

図1に得られた層状ケイ酸塩HUSsの結晶構造を示す。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とHUS-5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。

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が得られた（図2）。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

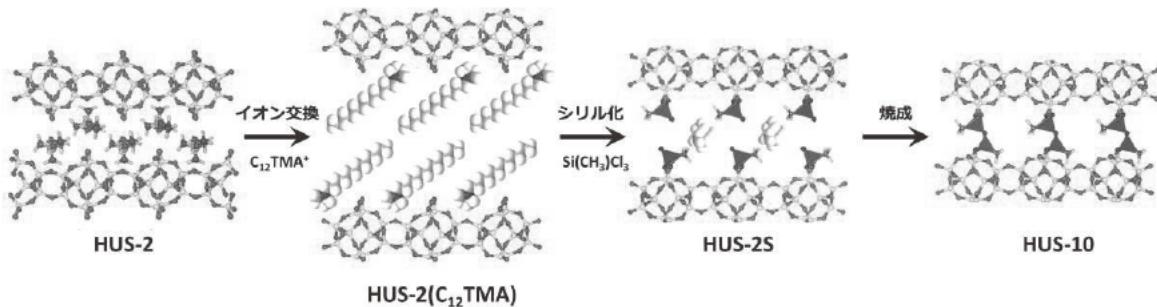


図3 formation scheme of microporous material HUS-10 from HUS-2.

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-1、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。

本研究では、この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 HUS-2 を用い、新規多孔質材料設計を行った。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ミクロ細孔を有する新規ミクロ多孔質シリカ HUS-10 の合成に成功した。

図3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、新規ミクロ多孔質シリカ HUS-10 を得る。また、この新規材料の二酸化炭素吸着材として応用を検討し、その吸着特性評価も行った。

2. 実験項

2. 1 HUS-10 の合成

イオン交換水に *n*-dodecyltrimethylammonium bromide ($C_{12}TMABr$)、HUS-2 を混合し、混合液を 30 分間超音波処理した。その後、オイルバスを用いて 60

°C で一晩攪拌した。遠心分離(4800 rpm, 10 min)により固液分離し、得られた固体を同様の溶液を用いで 3 回イオン交換した。イオン交換の後、Ethanol / H_2O 溶液 (v/v = 1) で洗浄し、乾燥させることで層間を拡張した HUS-2 を得た。

水を完全に取り除くため、イオン交換した HUS-2 を加熱しつつ脱気処理した。その後、脱水トルエン、トリクロロメチルシランを添加し窒素雰囲気下で反応させた。反応後、過剰に加えたシリル化剤の縮合を防ぐため、遠心分用の内筒にアルゴンを封入し固液分離を行い、その後脱水トルエン、トルエンで洗浄を行い、得られた固体を何度も一晩乾燥させ、HUS-2 のシリル化誘導体を得た。

得られたシリル化誘導体を異なる温度条件で焼成することにより、層間の脱水縮合を進行させ、ミクロ多孔体 HUS-10 を合成した。

2. 2 物性評価

XRD 測定： 固体の粉末 X 線パターンは、粉末 X 線回折装置 (XRD、理学電機工業製 Rigaku Mini Flex) を用い、グラフェンにより单光化した $Cu K\alpha$ 線によって、管電圧 40 kV、管電流 30 mA の条件で測定を行った。

1H - ^{13}C CP MAS NMR 測定： サンプルのカーボンの化学状態は固体高分解能 NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 装置 (Varian 製 600PS Solid) を用い室温で測定した。測定条件は共鳴周波数 104.3 MHz、スピノン速度 20 kHz、待ち時間 100 s、パレス幅 2.2 ms、積算回数 1000 回である。また、外部標準物質としてヘキサメチルベンゼンを用いた。

^{29}Si MAS NMR 測定： サンプルのシリコンの化学状態は固体高分解能 NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 装置 (Varian 製 600PS Solid) を用い室温で測定した。

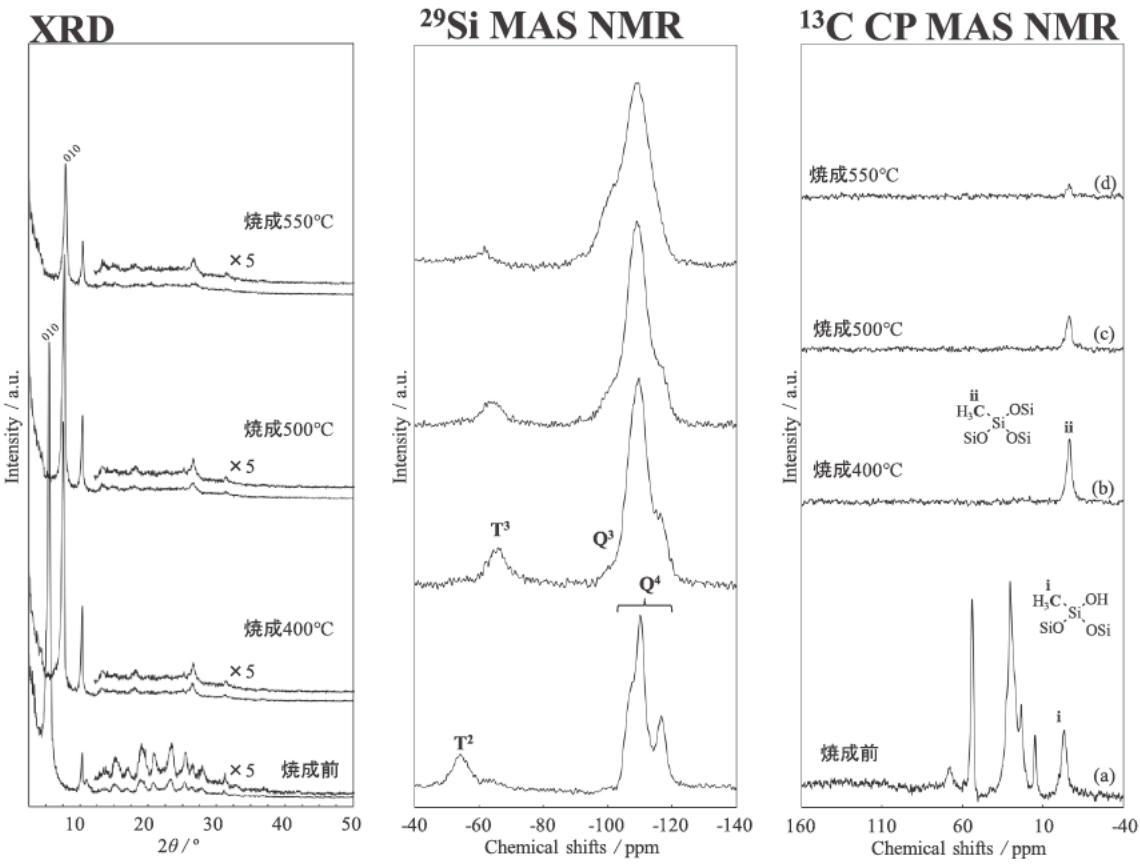


図4 Characteristics data of HUS-2 silylated derivatives and its calcined samples.

測定条件は共鳴周波数 119.17 MHz, スピン速度 10 kHz, 待ち時間 200 s, パルス幅 6.7ms, 積算回数 1000 回で, 室温にて測定した. また, 外部標準物質として 3-(トリエチルシリル) d_4 プロピオン酸ナトリウム 3-(Trimethylsilyl) propionic d_4 acid sodium salt を用いた.
 BET 比表面積測定: サンプルの細孔特性評価を日本ベル製Belsorp-mini を用いたN₂吸着測定によって行った, 試料約 0.1 g を窒素流通下 200 °C, 3 時間前処理した後, 77 K における窒素吸着量を測定した.
 TG-DTA 測定: サンプルの熱安定性を, 示差熱熱重量同時測定装置 (TG/DTA, SSC/5200 Seiko Instruments を用いて評価した. サンプル約 3mg を, 純空気流通下, 5 °C/min の条件で 800 °C まで昇温した後, 20 分保持することで, 測定を行った.

ガス吸着測定: サンプルの吸着材としての能力を日本ベル製Belsorp-Max を用い, CO₂を含む各種ガス吸着測定によって行った, 試料約 0.1 g をアルゴン流通下 200 °C, 3 時間前処理した後, 各ガスの吸着量を測定した.

3. 結果と考察

3.1 HUS-10 の合成

図4にHUS-10 の構造転換過程における各解析結果を示す (XRD, ²⁹Si MAS NMR, ¹³C CP MAS NMR). 烧成前のXRDパターンからは, 層状ケイ酸塩HUS-2 の積層方向に由来する回折ピークが低角度側に1本のみ観察された. これは, シリル化によって導入された四面体ユニットが, 層表面に均一に分散しているためである. このシリル化誘導体を異なる温度で焼成し, HUS-10への構造変換を行った. 異なる温度で焼成を行うと, 低角度領域に観察されていた, 回折ピークは高角度側にシフトし, 層間距離の縮小が確認された. しかしながら, いずれの焼成温度でも, 低角度側の回折ピークのピーク位置は一定であり, 烧成温度の変化によって積層構造は変化していないことが強く示唆された. また高角度領域の回折パターンはいずれの焼成体でも同様であり, 短周期構造も同様に一致していることが分かる. 層間の脱水結合の状態を観察するために, ²⁹Si NMR測定を行つ

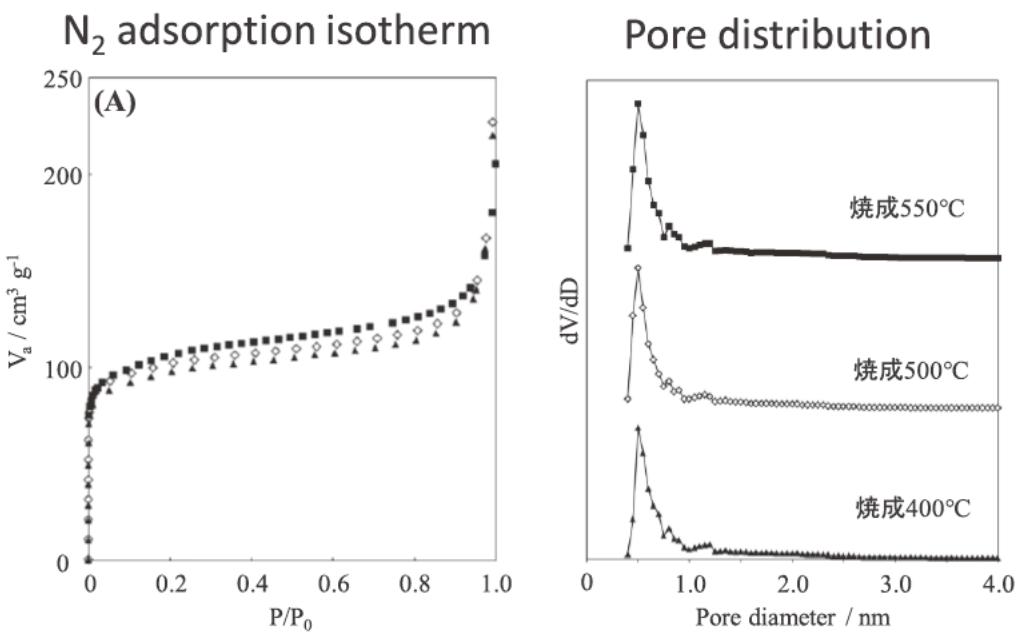


図5 N_2 adsorption isotherms and pore distributions of HUS-10 with various calcination temperatures.

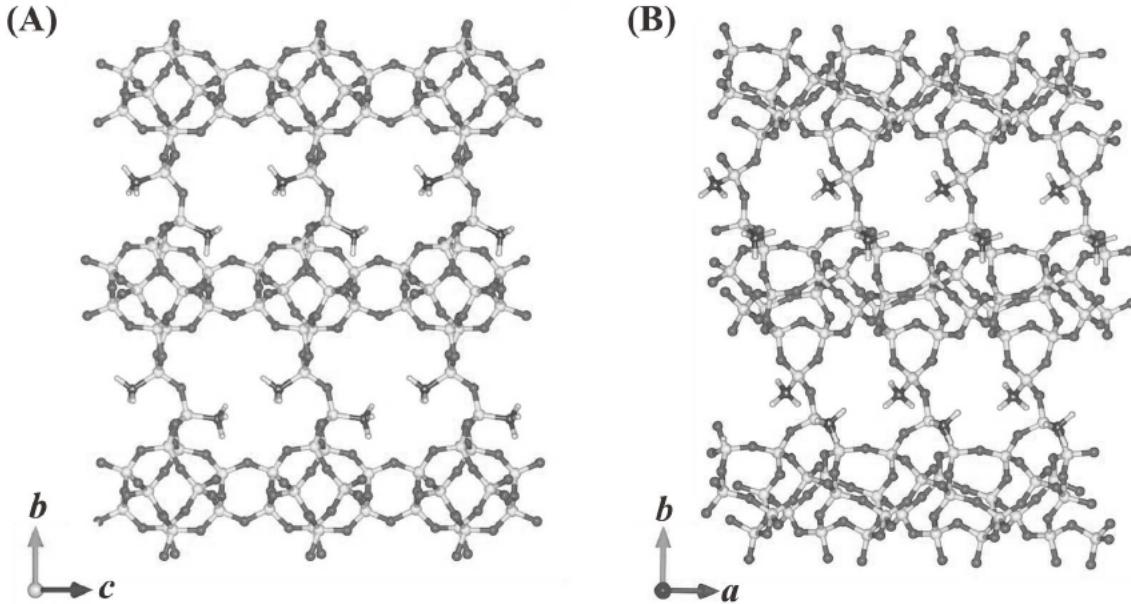


図6 Proposal structure of HUS-10.

た。シリル化誘導体にはHUS-2シリケートシート中のQ4構造($\text{Si}(\text{OSi})_4$)および水酸基を持つ四面体ユニットに由来するT2構造($\text{MeSi}(\text{OH})(\text{OSi})_2$)が明瞭に観察された。シリル化前のHUS-2に観察されたシート状の水酸基に由来するピークは完全に消失しており、層表面へのシリル化によって四面体ユニットと架橋水酸基が共有結合を形成していることが確認できた。焼成を行うと、四面体ユニットに由来するT構造のピークがシフトし、新たにT3構造が出現し

た。この構造はもともと四面体ユニットに存在下水酸基が脱水縮合したことにより生じたものであり、層間での脱水縮合を強く示唆している。一方で、Q構造に関しても、高温での焼成によって多少変化が生じており、高温の焼成を行うほどQ3構造($\text{HOsi}(\text{OSi})_3$)に由来するピークが出現・強度が増加した。これは、四面体ユニットに結合しているメチル基が酸化分解することで水酸基に変化しているためである。 ^{13}C NMRからもこの水酸基への構造変換

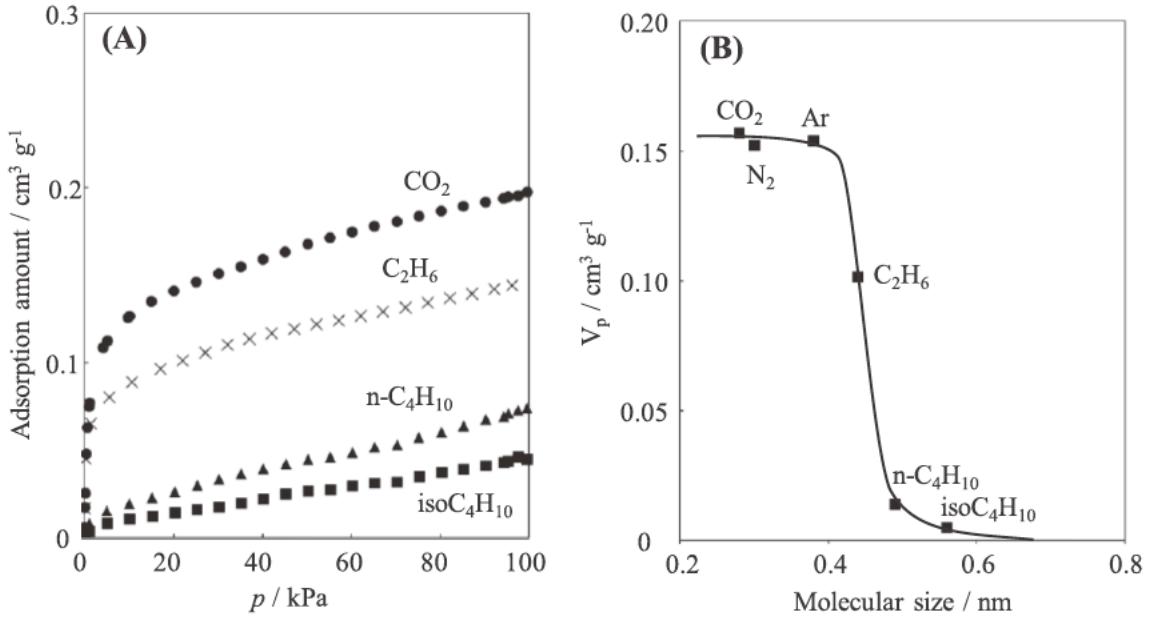


図7 Adsorption isotherms and DA plot of HUS-10 obtained using various adsorbed molecules.

は観察でき、5 ppm付近に観察されている四面体ユニット上のメチル基に由来するピークが、焼成温度の上昇とともに減少していることが分かる。HUS-10細孔内に導入された四面体ユニットはすべて先ほどのメチル基構造を持つため、上述の結果は焼成温度の調節によって水酸基の量を変化させることで、細孔内の親和性を制御できる可能性を示唆している。このような親和性の任意制御は既存のミクロ多孔質材料であるゼオライトでは困難であるため、より精密な材料設計の指針になると考えられる。

図5には各温度で焼成したHUS-10の細孔特性評価結果をしめす。細孔特性の評価は窒素吸着測定とアルゴン測定を用いた細孔分布解析により行った。窒素吸着等温線より、いずれの焼成温度より得られたHUS-10も低相対圧領域での急激な吸着量の増加が観察され、材料内のミクロ細孔の存在が示された。また、低相対圧領域の吸着量は焼成温度が異なるサンプル間でほぼ同等であり、高温の焼成を行っても細孔構造を保持していることが分かる。Arを用いた吸着を行うことによって、より詳細な細孔構造の同定を行い、各サンプルの細孔径分布を調査した。いずれのサンプルも約5.5 Åを頂点とした非常に狭い分布波形を示し、すべてのサンプルが規則正しい細孔径を持っていることが明らかとなった。

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(図6)。想定されたミクロ多

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。図7には異なる分子サイズを持った吸着分子を用いて作成した吸着等温線とその吸着量から得られたミクロ細孔容積と吸着分子の分子径の関係を示す。比較的嵩高い分子(イソブタンやn-ブタン)はほとんど吸着せず、極めて低いミクロ細孔容積しか得られなかった。しかし、エタンから求めたミ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。

本研究で得られた焼成温度の異なるHUS-10をCO₂吸着材として応用した。図8には異なる温度で焼成したHUS-10の室温におけるCO₂, CH₄, N₂の吸着等温線を示す。また、比較吸着材として、同程度の細孔径を持ったシリカ骨格を持つゼオライト(CDOおよびMFI)の測定も行った。

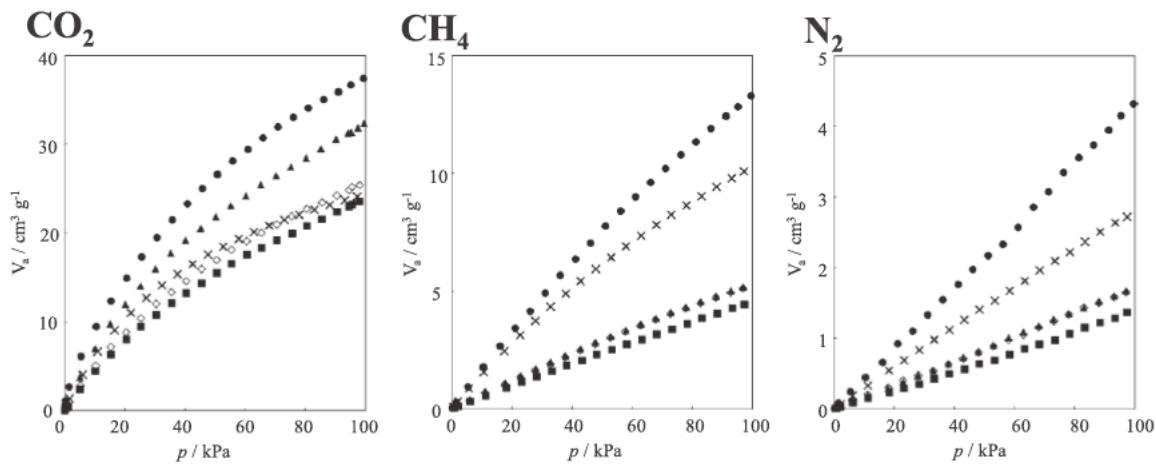


図7 CO_2 , CH_4 , and N_2 adsorption isotherms of (■) HUS-2S(400), (◊) HUS-2S(500), (▲) HUS-2S(550), (●) MFI zeolite, and (×) CDO zeolite at 25°C .

HUS-10 の CO_2 吸着量は、材料合成時の焼成温度が増加するほど増加した。これは、細孔内に存在する疎水性官能基（メチル基）が親水性官能基（水酸基）へと置換していく、その結果細孔内の親水性が増加したためである。つまり、HUS-10 はその調製過程において細孔内の親和性を官能基分布によって精密制御できる材料であると言える。 CH_4 および N_2 の吸着量はいずれの HUS-10 サンプルでもほとんど変化せず、比較的低い値を示した。一方で、比較サンプルであるゼオライトは CO_2 と同様に比較的高い吸着量で CH_4 や N_2 も吸着した。このため、この既存吸着材は比較的低い CO_2 吸着選択制を示すと考えられる一方で、本研究で考案された HUS-10 の優れた CO_2 吸着性能が確認された。

発表論文

1. Nao Tsunogi*, Sota Yuki, Yasunori Oumi, Miyuki Sekikawa, Yukichi Sasaki, Masahiro Sadakane and Tsuneji Sano*, “Design of Microporous Material HUS-10 with Tunable Hydrophilicity, Molecular Sieving, and CO_2 Adsorption Ability Derived from Interlayer Silylation of Layered Silicate HUS-2”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 24360–24369, 2015. 2015年10月