

外 98-34

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Study on the Synthetic Methods of Layered  
and Microporous Aluminosilicates

層状及び多孔質アルミノケイ酸塩の合成法に関する研究

申請者

里川 重夫

Shigeo Satokawa

1998年11月  
(西暦)

アルミノケイ酸塩は、地球上に豊富に存在する酸素、ケイ素、アルミニウムを主要構成元素とし、それらが層状又はミクロ多孔質構造を形成することにより、吸着、イオン交換、触媒等の物理化学的性質を発現する材料である。天然には粘土鉱物やゼオライトとして存在するが、天然物と同一、あるいは類似構造を有する人工鉱物を合成する試みも種々検討されてきた。

代表的な粘土鉱物であるカオリナイト $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ は、その可塑性から碍子や陶磁器等のセラミックス製品の原料に用いられているが、良質な天然カオリナイトは枯渇の危機に瀕しており、高純度なカオリナイトの合成が望まれていた。しかし、従来の合成研究はどれも地球科学的な観点からカオリナイトの成因を検討したものであり、効率的な合成法や生成物の性質に関する研究はなかった。一方、代表的なゼオライトであるクリノプチロライト $[\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ は吸着・分離材料として広く用いられているが、天然のクリノプチロライトは不純物を含んでおり、触媒に用いるには高純度なクリノプチロライトの合成が望まれていた。しかし、従来の合成研究は極めて限られた条件での報告があるのみで、合成困難なゼオライトと考えられていた。

本研究では、高純度で微細構造が制御されたアルミノケイ酸塩（カオリナイト及びクリノプチロライト）の合成法について検討した。また、生成物の性質を調べることにより、人工鉱物の優位性を示すことを目的とした。

本論文は6章により構成されている。第1章ではアルミノケイ酸塩材料の構造的特徴、合成方法及び性質について概説した。これらの関係をまとめることで、カオリナイト及びクリノプチロライトを合成する意義について明らかにした。

第2章ではカオリナイトの合成法について検討した。カオリナイトの諸性質はその結晶性や形態と相関性があることに基づき、合成条件が合成カオリナイトの結晶性や形態に与える影響を明らかにした。合成は、化学組成が $\text{Si}/\text{Al}=1$ の出発物質に溶媒を加えたスラリーを密閉容器に封入し、 $220^\circ\text{C}$ で水熱処理して行った。具体的には、(1)水ガラス等の水溶液から調製したゲルに蒸留水を加えて水熱処理した場合、(2)非晶質シリカ $[\text{SiO}_2]$ と水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ を粉砕して得た混合物に蒸留水を加えて水熱処理した場合、(3)非晶質シリカと水酸化アルミニウムの混合物に蒸留水又は $0.001\text{ N}\sim 1.0\text{ N}$ の酸を加えて水熱処理した場合、の3通りの方法を検討した。

(1)水ガラス $[\text{Na}_2\text{O}\cdot 3.2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 、 $\text{NaOH}$ 水溶液及び $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液を、アルカリ性領域( $\text{pH } 10$ )又は酸性領域( $\text{pH } 4$ )の条件下で混合することによりシリカアルミナゲル $[2\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ を中和析出させ、洗浄・イオン交換により $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ を除去したゲルを出発物質とした。異なる $\text{pH}$ 領域で調製した両ゲルは、共に非晶質であったが、MAS-NMR分析によるとアルカリ性領域で調製したゲルは主に4配位のAlが存在するのに対し、酸性領域で調製したゲル中のAlは主に6配位であった。両ゲルを水熱処理すると、アルカリ性領域で調製したゲルからは天然

に存在しない球状カオリナイトが生成し、酸性領域で調製したゲルからは結晶性の良い板状カオリナイトが生成した。前者は24時間後から直接球状カオリナイトの結晶化が始まるのに対し、後者はペーサイト $[\text{AlOOH}]$ を経由して72時間後に板状カオリナイトの結晶化が始まった。従って、ゲル中のAlの配位状態の違いが合成カオリナイトの形態に影響することを明らかにした。

(2)非晶質シリカと水酸化アルミニウム（バイヤライト）の混合物を $0\sim 200$ 時間遊星ミルで粉砕して出発物質とした。DTA分析によると、未粉砕の試料には水酸化アルミニウムの脱水による $290^\circ\text{C}$ 付近の吸熱ピークが見られたが、200時間粉砕した試料にはそのピークはなく、 $950^\circ\text{C}$ 付近に新たにシリカアルミナスピネルによる発熱ピークが見られた。また、MAS-NMR分析によると200時間粉砕した試料からは4配位のAlが検出されており、メカノケミカルな効果によるシリカアルミナゲルの生成が示唆された。200時間粉砕した試料を水熱処理すると、24時間後から球状カオリナイトの結晶化が始まった。一方、未粉砕試料を水熱処理するとペーサイトを経由して480時間かけて板状カオリナイトが結晶化した。従って、物理的な粉砕処理によっても合成カオリナイトの形態を制御できることを明らかにした。

(3)非晶質シリカと水酸化アルミニウム（ギブサイト）の混合物に、蒸留水又は酸を加えて水熱処理を行った。蒸留水を用いて合成した場合は、192時間後に結晶性の低い合成カオリナイトが得られた。酸を用いて水熱処理した場合は、ペーサイトを経由して約120時間で結晶性の高い板状の合成カオリナイトが得られた。溶媒の $\text{pH}$ が低いほど合成カオリナイトの結晶性は高くなる傾向があった。

以上をまとめると、合成カオリナイトの形態は、その出発物質のAlの配位状態に支配され、主に4配位のAlを含むシリカアルミナゲル様の試料からは球状カオリナイトが生成し、主に6配位のAlを含む試料からは板状カオリナイトが生成した。板状合成カオリナイトの結晶性は溶媒の $\text{pH}$ により制御できることから、簡易な方法で所望の結晶性を有するカオリナイトを合成できることを明らかにした。

第3章では合成カオリナイトの性質に関する研究として、(1)層間化合物の形成能について検討した。さらに、(2)天然カオリナイトを用いた有機高分子との層間化合物の合成に関する検討を行い、無機-有機ナノコンポジット材料への応用の可能性を検討した。

(1)結晶性の異なる3種類の板状カオリナイトと球状カオリナイトの4種類を合成し、各結晶をジメチルスルホキシド(DMSO)と室温で混合・攪拌した。板状カオリナイトはどれも層間化合物を形成し、特に強酸性下で合成した結晶性の高いものは100%層間化合物を形成した。球状の合成カオリナイトは全く層間化合物を形成しなかった。天然のカオリナイトでは常に未反応部分が残ることから、合成カオリナイトが層間化合物のホスト材料として有効であることを明らかにした。

(2) カオリナイトの層間にアクリルアミドモノマーを挿入し、層間で重合することによりカオリナイト-ポリアクリルアミド層間化合物を合成した。複合体の基本層間隔やゲスト分子との結合状態を調べることで、アクリルアミドが層間で重合したことを確認した。合成カオリナイトを用いても同様の複合体の合成が可能であると考えられ、高純度な無機-有機ナノコンポジット材料合成の可能性を明らかにした。

第4章では様々な化学組成の出発物質を水熱処理することで、クリノプチロライトの合成条件を探索した。NaOH、KOH、Al(OH)<sub>3</sub>の混合物を加熱溶解し、非晶質シリカ、蒸留水を加えたものを出発物質とした。密閉容器に封入後、強力で攪拌しながら120~180℃で水熱処理を行った。150℃で水熱処理した場合に、2種類の化学組成のクリノプチロライト (Si/Al=4.22, 4.95) を再現性良く合成できることを初めて見出した。出発物質の組成のうち、Si/Al比、(K+Na)/Si比、Na/(K+Na)比の精密制御が重要であることを明らかにした。また、種結晶を添加した場合は、120~180℃の温度領域で比較的広い組成の出発物質から、クリノプチロライトを合成できることを見出した。以上より、クリノプチロライトの結晶化機構は、核生成過程での組成や温度条件の設定が重要であることを明らかにした。

第5章では合成クリノプチロライトの(1)性質や(2)触媒反応について検討し、天然クリノプチロライトとの比較を行った。

(1) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>のイオン交換は100%進行した。NH<sub>4</sub>型試料を500℃で焼成することにより、SiとAl以外の金属イオンを全く含まない高純度なH型クリノプチロライトを調製することが出来た。アンモニア昇温脱離試験によりその固体酸性の測定を行ったところ、天然のクリノプチロライトと同様な強酸点が存在することが明らかになった。合成及び天然クリノプチロライトを空気中で加熱して結晶構造の耐熱性の検討を行った。合成結晶は天然結晶より高温で処理しても構造を維持することが出来たため、耐熱性に優れていることが明らかになった。

(2) クリノプチロライトにPdを担持した触媒を調製し、NO選択還元反応を行った。NH<sub>4</sub>型の天然及び合成クリノプチロライトに、Pdアンミン錯体水溶液を用いてPdをイオン交換し、500℃で焼成した。固定床流通式反応装置を用い、NO、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>の混合ガスを流通させてNOの還元活性を調べた。反応温度425℃で、Pd担持合成クリノプチロライト触媒のNO転化率は62%であったが、同条件で調製したPd担持天然クリノプチロライト触媒のNO転化率は14%であった。触媒中のPd量は、前者が0.75 wt%であるのに対し、後者は0.16 wt%であった。Pdアンミン錯体のイオン交換量は、高純度な合成クリノプチロライトでは多いが、不純物の多い天然クリノプチロライトでは少ないため、Pd担持量の違いがNO還元活性の違いに影響したものと考えられる。

第6章では、本研究で得られた結果について総括した。