

# 有機構造規定剤の固定化による配向性ゼオライト薄膜の作製

早稲田大学 先進理工学部応用化学科 下嶋 敦

## Immobilization of Organic Structure-Directing Agents on a Substrate for Preparing Oriented Zeolite Thin Films

Atsushi Shimojima

Department of Applied Chemistry, School of Advanced Science and Engineering,  
Waseda University

ゼオライトは  $\text{SiO}_4$  四面体を主な構造単位とする結晶性マイクロ多孔体であり、触媒、分離・吸着材、イオン交換材などとして幅広く利用されている。ゼオライトの応用にはその形態制御が重要であり、特にゼオライト薄膜はガス分離などに有用である。本研究では、ゼオライト配向薄膜形成に向けて、有機構造規定剤 (Organic Structure-Directing Agent: OSDA) である第四級アンモニウムイオンにアルコキシシリル基を導入することで、シロキサン (Si-O-Si) 骨格によって基板の上に OSDA を固定化することを試みた。はじめに、ハロゲン化アルキル基を有する新規 OSDA  $((\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}$  (OSDA-Br)) を合成し、MFI 型ゼオライトの OSDA として働くことを確認した。次に、OSDA-Br を有機アルコキシシランで修飾し (OSDA-BTMA)、アルコキシ基の加水分解・重縮合反応によって石英基板上に OSDA を固定化することに成功した。

Zeolites are crystalline microporous aluminosilicates and are widely used for catalysis, adsorption, separation, and ion-exchange. The morphological control of zeolite is important for these applications. In particular, zeolite thin films are useful for gas separation. In this study, a new organic structure-directing agent having alkoxy-silyl groups was designed for the immobilization of OSDA on a substrate. First, bis-quaternary ammonium cations bearing an alkyl halide group  $((\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}$  (OSDA-Br)) was synthesized. The formation of MFI-type zeolite using OSDA-Br under hydrothermal conditions was confirmed. OSDA-Br was then modified with organoalkoxysilanes to immobilize the OSDA on a quartz substrate by hydrolysis and polycondensation of the alkoxy groups. These results will lead to the preparation of oriented MFI zeolite thin films.

### 1. はじめに

多孔質アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、触媒、吸着・分離材、イオン交換材などとして工業的に広く用いられており<sup>1)</sup>、これらの応用においては形態の制御が重要である。ゼオライトはシリカ源、水及び鋳化剤の混合物を高温・高圧・高 pH の水熱条件下で処理することで合成される。第四級アンモニウムイオンなどの有機構造規定剤 (Organic Structure-Directing Agent ; OSDA) を用いたゼオライト合成では、OSDA を取り囲むようにシリカ骨格が形成され、その後の焼成による有機成分の除去で、多孔性のシリカ骨格が

得られる。近年、分離膜など高度な応用に向けて、ゼオライト膜の作製が注目されている<sup>2)</sup>。従来のゼオライト膜の多くは、基板上での不均一核生成・核成長や、種結晶の二次成長によって作製されている<sup>3,4)</sup>が、結晶サイズや、配向、膜厚の精密制御は困難である。一方、異方的な分子形状を有する第四級アンモニウムイオンを OSDA として利用することで、特定の結晶面の成長を抑制し、ユニークな粒子形態のゼオライトが合成可能であることが知られている<sup>5,6)</sup>。例えば、親水基として第四級アンモニウムイオンを二つ以上導入した界面活性剤を用いた場合、MFI 型ゼオライトナノシートが積層した階層構造体(粉末状)が得られている。

本研究では、ゼオライト配向膜形成の新たなアプローチとして、OSDA を基板上に固定化する新しい手法を開発することを目的とする。二つの第四級アンモニウムイオンを有する OSDA を基板上に固定化することで、従来のゼオライト膜とは異なる面内方向のサイズの大きな薄膜状ゼオライトの合成が期待できる (Fig.1)。具体的には、ハロゲン化アルキル基を有する新規 OSDA ((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>Br) ; OSDA-Br) を合成し、アミノ基を有する有機架橋型アルコキシシラン (bis-[3 (trimethoxysilyl)propyl]amine ; BTMA) で修飾する。得られた OSDA 分子のアルコキシ基の加水分解・重縮合反応によって基板上に OSDA の薄膜を作製する。有機架橋型のシロキサン骨格は通常のシリカ骨格と比較して塩基性条件下での安定性が高いことから、OSDA の固定化に利用可能と考えた。

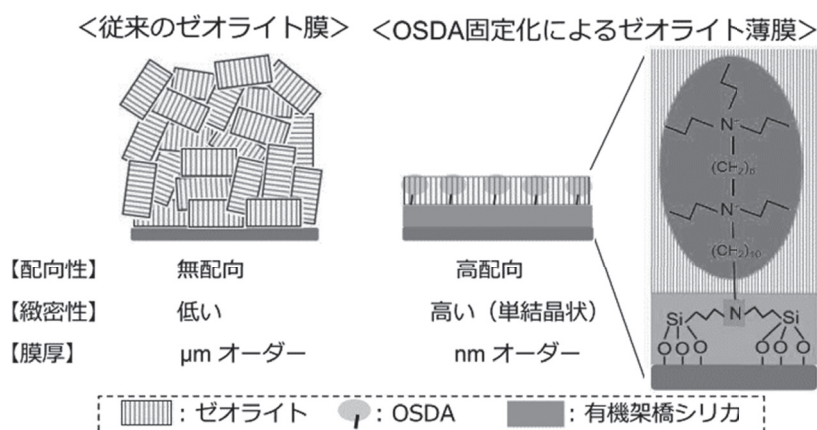


Fig.1 基板表面への OSDA 固定化によるゼオライト形成のイメージ

## 2. 実験方法

### 2.1 OSDA-Brの合成 (Fig. 2)とゼオライト合成への利用

シュレンクフラスコに炭酸カリウム、2-ブタノン溶媒を加えた後、1,6-ジアミノヘキサンと1-ヨードプロパンを1:5のモル比で加え一晩還流した。その後、過剰量の1,10-ジブプロモデカンを加え、同様に還流を行った。減圧下で溶媒を除去し、エタ



Fig.2 OSDA-Brの合成スキーム

ノールを加え、遠心分離にて液相を回収した後、減圧下でエタノールを除去した。副生成物を取り除くため、クロロホルムに溶かし、GPCにて OSDA-Br を単離した (収率約 30%)。

OSDA-Br が MFI 型ゼオライトの構造規定剤として機能するかを調査するために、2 種類 (Al 源の添加無し / 有り) の前駆溶液組成でゼオライトの合成を行った。(a) OSDA-Br : オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) : 水酸化ナトリウム : 純水 = 1 : 20 : 4 : 800、(b) OSDA-Br : TEOS : NaOH : アルミン酸ナトリウム ( $\text{NaAlO}_2$ ) : 水 = 1 : 25 : 6 : 0.5 : 1000 のモル比で調製した前駆体混合物をオートクレーブ中 150 °C で水熱処理し、得られた固体生成物を洗浄、乾燥して白色粉末状の試料 (a, b) を得た。

## 2.2 OSDA-BTMAの合成(Fig. 3)と基板への固定化

メタノール溶媒中、1 : 3 のモル比で OSDA-Br と BTMA を加え、50 °C、4 h 反応させることで、OSDA-BTMA を合成した。さらに、OSDA-BTMA を石英基板に固定化するため、ゾル-ゲル法を用いた。具体的には、

OSDA-Br : BTMA : メタノール = 1 : 3 : 20 で反応させた後の溶液に、メタノールと純水を添加し、アルコキシ基の加水分解・重縮合反応を進行させた。このときの溶液のモル比は、OSDA-BTMA : BTMA : メタノール : 水 = 1 : 2 : 200 : 12 であった。得られた溶液を石英基板上にスピコートした後、乾燥することによって、透明な薄膜 (OSDA 固定化基板) を得た。

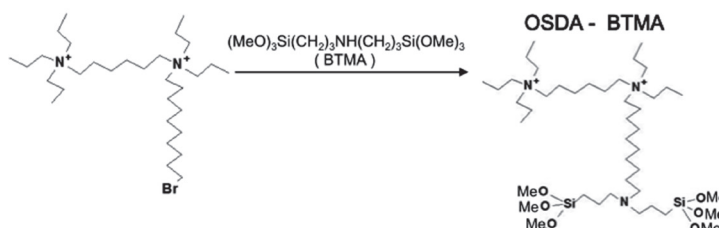


Fig.3 OSDA-BTMA の合成スキーム

## 3. 結果と考察

### 3.1 OSDA-Brの合成とゼオライト合成への利用

1.6-ジアミノヘキサンと1-ヨードプロパンの反応後、1.10-ジブロモデカンを加えることで、目的の OSDA-Br に加え、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{XN}(\text{C}_6\text{H}_{12})\text{NX}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$  ( $\text{X} = \text{Br}$  または  $\text{I}$ ) などの副生成物が得られた。GPC にて単離した後、 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR と質量分析より、OSDA-Br の合成を確認した。

OSDA-Br を用いた水熱反応によって得られた試料 (a, b) の X 線回折 (XRD) パターンを Fig. 4 (左) に示す。Al を添加しないで得られた試料 a に関しては、主に層状ケイ酸塩の一種である magadiite のピークが確認され、わずかに MFI ゼオライトのピークも観測さ

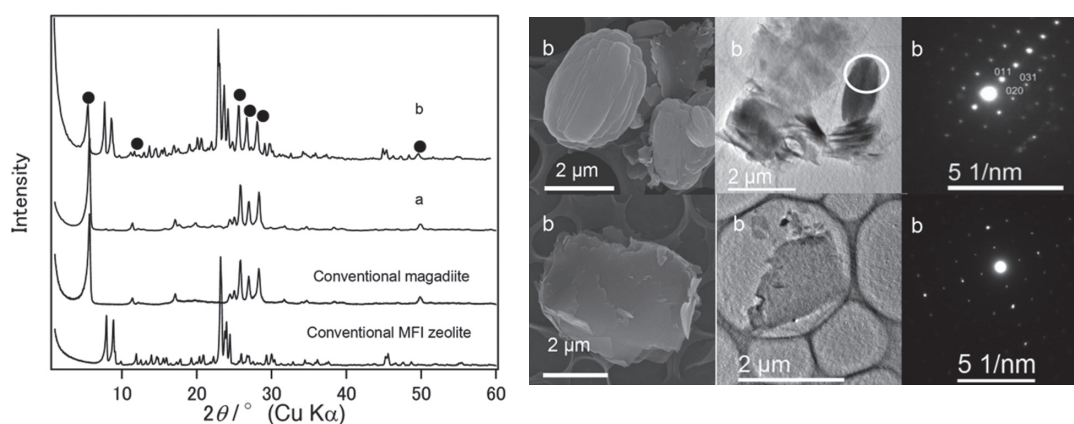


Fig.4 OSDA-Br を用いて得られた試料 a, b の XRD パターン (比較として従来の magadiite, MFI ゼオライトのパターンも示す)(左)、試料 b の SEM 像、TEM 像、電子線回折像 (右)。



れた。一方、Al を添加して得られた試料 b では、MFI ゼオライトのピークが増大した。SEM 像と TEM 像より、いびつな卵型形態の結晶と板状の結晶の存在を確認し、電子線回折パターンより、前者は MFI 型ゼオライトであることがわかった (Fig.4(右))。後者の板状結晶は試料 a にも多く見られたことから、不純物の magadiite と推測された。また、固体  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 測定により、OSDA-Br が分解されずに試料中に存在することが確認された。以上の結果から、層状ケイ酸塩が副生するものの、SDA-Br は MFI 型ゼオライトの構造規定剤として働くことが明らかとなった。

### 3.2 OSDA-BTMAの合成と基板への固定化

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR と質量分析より、OSDA-BTMA の生成を確認した。未反応の BTMA も残存していたが、除去せずそのまま薄膜形成に用いた。

OSDA-BTMA の Si-OMe 基を加水分解させた後、溶液を石英基板上にスピコートして得られた薄膜は水や有機溶媒に不溶であり、シロキサン (Si-O-Si) 骨格の形成が示された。X 線光電子分光 (XPS) 分析より、C, N, O, Si, I を確認した。N1s スペクトルでは、N-C 結合と N-H 結合のピークが観測され、その強度比は原料の仕込み組成とほぼ一致した。また、I は OSDA-BTMA の四級アンモニウムイオンのカウンターイオンとして存在すると考えられる。さらに、OSDA-Br の末端ハロゲンである Br は観測されず、OSDA-Br と BTMA の反応により HBr として系外に除去されたと考えられる。以上の結果から、基板上に OSDA がシロキサン骨格によって固定化されたことが示された。

最後に、OSDA-BTMA 修飾基板を用いてゼオライトの合成を試みた。オートクレーブ中で OSDA-Br、NaOH、水、TEOS を混合した溶液に OSDA 固定化基板を浸し、 $150^\circ\text{C}$  で水熱処理を行った。水熱処理後の OSDA 固定化基板の XRD 測定を行ったところ、ゼオライト由来のピークは観測されなかった。水熱処理によって基板の厚さが減少していたことから、石英基板の表面が溶解し、OSDA が脱離した可能性が示唆された。今後、水熱処理時の pH を下げるなどの条件検討が必要と考えられる。

## 4. 結論

ハロゲン化アルキル基を有する新規 OSDA を合成し、MFI ゼオライトの構造規定剤として働くことを確認した。さらに、有機架橋型アルコキシシランによる修飾と、加水分解・重縮合反応によって、石英基板表面に分子レベルで高密度に OSDA を固定化することに成功した。ゼオライトの結晶化条件の更なる検討、OSDA 固定化基板の高温、高 pH の水熱条件下での安定性向上により、配向性ゼオライト薄膜の作製が期待できる。

## 5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度 (第 39 回) 日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

## 6. 参考文献

- 1) M. E. Davis, Nature, 417, 813-821 (2002).
- 2) N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, J. Membrane Sci., 499, 65 (2016).
- 3) X. Wang, X. Zhang, Y. Wang, H. Liu, J. Wang, J. Qiu, H. L. Ho, W. Han, K. L. Yeung,

Chem. Eng. J., 175, 408 (2011).

- 4) W. Chaikittisilp, M. E. Davis, and T. Okubo, Chem. Mater., 2007, 19, 4120.
- 5) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo, Nature, 461, 246 (2009).
- 6) W. Park, D. Yu, K. Na, K. E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, and R. Ryoo, Chem. Mater., 23, 5131 (2011).
- 7) N. Koike, T. Ikuno, T. Okubo, and A. Shimojima, Chem. Commun., 49, 4998 (2013).