

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4719835号
(P4719835)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int. Cl.		F I		
C 3 O B	29/34	(2006.01)	C 3 O B	29/34 Z
C O 1 B	37/02	(2006.01)	C O 1 B	37/02
C 3 O B	7/10	(2006.01)	C 3 O B	7/10

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-265859 (P2004-265859)	(73) 特許権者	591282205 島根県
(22) 出願日	平成16年9月13日(2004.9.13)		島根県松江市殿町1番地
(65) 公開番号	特開2006-76866 (P2006-76866A)	(73) 特許権者	504155293 国立大学法人島根大学
(43) 公開日	平成18年3月23日(2006.3.23)		島根県松江市西川津町1060
審査請求日	平成19年9月13日(2007.9.13)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
		(72) 発明者	野田 修司 島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ多孔体結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水熱反応によりシリカ多孔体結晶を合成する方法において、

水熱合成容器と、該水熱容器内の一部に配置される小容器と、シリカ多孔体結晶の骨格構成元素の一部または全部の供給源としてのシリカからなるバルク体であって、溶融処理、研磨処理または切削処理から選択される表面平滑化処理を施したものを準備し、

前記水熱合成容器内の一部に前記小容器を入れ、

前記水熱合成容器または前記小容器の底に接触せず、且つ、前記小容器内に少なくとも前記バルク体の一部が存在するように、前記バルク体を固定して珪素の高濃度領域を形成して水熱反応を行うことを特徴とするシリカ多孔体結晶の製造方法。

【請求項2】

前記シリカが、石英ガラスであることを特徴とする請求項1記載のシリカ多孔体結晶の製造方法。

【請求項3】

珪素の高濃度領域にシリカ多孔体種結晶を存在させていることを特徴とする請求項1または2に記載のシリカ多孔体結晶の製造方法。

【請求項4】

前記水熱合成容器内にフッ素イオンを存在させることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のシリカ多孔体結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

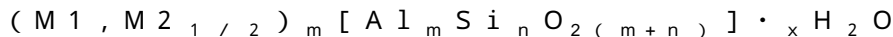
【0001】

本発明は、シリカ多孔体を大型単結晶として効率よく製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

結晶性ミクロ多孔構造を有する化合物として知られるゼオライト、すなわち下記一般式で示される組成を有するアルミノシリケートは、イオン交換性の大きい陽イオンを含み、三次元網目構造を有し、その結晶に特有の空洞、孔路の形状・サイズを有する。



(式中、M1はNa⁺・K⁺等の1価陽イオン、M2はCa⁺⁺、Sr⁺⁺等の2価陽イオンを示し、m・nであり、xは不定である)

10

【0003】

上記ゼオライト等のミクロ多孔体結晶は、空洞の構造および化学組成に基づく特性として吸着作用やイオン交換作用等の特異な機能を有し、分子を大きさにより篩分ける分子ふるい、クラスターの閉じ込め、あるいは触媒担体等の用途に利用され、このほか電子デバイス、センサー等の各種分野での工学的応用も試みられている。本発明のシリカ多孔体結晶は、上記ゼオライトの一種であり、珪素および酸素だけで構成される結晶で、その代表例としてシリカライトがある。

【0004】

上記ゼオライト等は、規則的なナノサイズの細孔を有しており、細孔内部に半導体や導電性ポリマー等を合成することにより、電子デバイスや光デバイスとして量子的に特異な物性を発現させることが可能である。また、センサーとして利用すると、高選択性、高応答性が期待できる。

20

【0005】

しかし、通常、ゼオライト等は、数μm以下の結晶サイズであり、規則的に結晶を並べて配置することが困難である。半導体素子等に利用する場合、規則的に揃えて並べることが重要であり、個々のサイズも揃える必要がある。その点、0.5mm、できれば数mmの結晶サイズを有するゼオライトであれば、1辺が0.5mm以上の大きさの素子を簡単に作製でき、自由な大きさや形に加工できる。

【0006】

センサー素子においても、吸着選択性がない外表面を小さくできるほど、選択性が高くなるため、外表面の割合がはるかに少ない0.5mm以上の大結晶を利用することができれば、選択性が飛躍的に高まることが期待できる。

30

【0007】

上記シリカ多孔体結晶の大型単結晶の合成方法としては、バルク体を利用した合成方法がある(例えば、特許文献1参照)。バルク体として、石英ガラスまたはセラミックス等が利用でき、水熱反応により数百μm以上の巨大結晶を合成できるとしている。

【0008】

特許文献1においては、バルク体として溶融石英管の切片を用い、これを耐圧反応容器内に充填して水熱反応を行わせている。

40

【0009】

【特許文献1】特開2000-34188号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

我々はバルク体として石英ガラスを用いた水熱反応によるシリカ多孔体大型単結晶の製造につき種々検討した結果、石英ガラスに鋭角な切断面が存在すると、微結晶が多量に生成して目的とする大型の単結晶がほとんど生成しなくなることを見出した。例えば、特許文献1記載の方法では、生成する結晶は多結晶がほとんどであり、単結晶ができたとしてもその数は非常に少ないものであった。すなわち、従来のシリカ多孔体大型単結晶を合成

50

する方法では再現性が悪く、大量生産するには効率の悪いものであった。

【0011】

本発明は、これらの点を改良し、0.5mm以上のシリカ多孔体結晶を再現性よく、効率的に合成する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明のシリカ多孔体結晶の製造方法は、
水熱反応によりシリカ多孔体結晶を合成する方法において、
水熱合成容器と、該水熱容器内の一部に配置される小容器と、シリカ多孔体結晶の骨格構成元素の一部または全部の供給源としてのシリカからなるバルク体であって、溶融処理、研磨処理または切削処理から選択される表面平滑化処理を施したものを準備し、

10

前記水熱合成容器内の一部に前記小容器を入れ、
前記水熱合成容器または前記小容器の底に接触せず、且つ、前記小容器内に少なくとも前記バルク体の一部が存在するように、前記バルク体を固定して珪素の高濃度領域を形成して水熱反応を行うことを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明方法によれば、シリカ多孔体多孔体結晶を、分子ふるい、電子デバイス、センサー等の用途に有用な大型サイズの単結晶として効率よく合成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0014】

本発明におけるバルク体とは、従来の水熱合成反応の原料として使用されている微細粉末(約10μm以下、通常サブミクロンオーダ)と異なって比較的大きなサイズを有し、容積・重量に対する比表面積の小さい固形体であることを意味している。バルク体は、シリカ多孔体結晶の成長基板および結晶組成の供給源の役割を有する。

【0015】

このバルク体は、少なくとも反応溶液に全て溶解しない程度の大きさを有することが必要である。シリカ多孔体大型単結晶は、バルク体の表面に成長するため、バルク体が溶解してしまうと、微結晶の固まりが、容器の底部に形成されるだけであり、大型単結晶を得ることはできない。したがって、バルク体の大きさは、全てが溶液に溶解しない程度の大きさであり、さらに大型単結晶を支持できる大きさであることが必要である。バルク体の形状は任意であり、球状物、塊状破砕物、板状体、棒状ないし線状体、管状体等、種々の形態のものを使用することができる。バルク体のサイズの上限はなく、反応容器内への収容に支障のないものであれば、任意に使用することができる。バルク体の素材は、シリカからなるものであれば特に限定しない。

30

【0016】

バルク体は粗い切断面が残っていると、結晶の成長点となり、シリカ多孔体結晶が多く形成され多結晶となることが多いため、切断面を滑らかにする必要がある。このため、バルク体としては、表面平滑化処理したものが用いられる。この表面平滑化処理はバルク体の切断面に鋭角の部分が存在しないようにするための処理であり、溶融処理、研磨処理、切削処理などを挙げることができるが、表面を平滑にできる方法であればこれらに限定されるものではない。これらの表面平滑化処理の中では、比較的簡便なことから溶融処理が好ましく用いられる。バルク体にもっとも適した素材は石英ガラスである。

40

【0017】

また、シリカ以外の物質にシリカをコーティングした素材をバルク体として利用可能である。その場合は、バルク体は結晶の成長基盤としてのみの役割を果たす。

【0018】

結晶組成の供給源はバルク体のみであってもよいが、必ずしもその全量をバルク体とする必要はなく、バルク体のほかにバルク体以外の供給源を有していてもよい。

【0019】

50

このような供給源としては従来より常用されているコロイダルシリカなどの粉末シリカ原料を用いることができる。

【0020】

また、シリカ以外の物質にシリカをコーティングした素材をバルク体として利用可能である。その場合は、バルク体は結晶の成長基板としてのみの役割を果たすので、結晶組成の供給源としては、別にシリカ粉末またはシリカのバルク体を加える必要がある。

【0021】

本発明では、水熱合成容器内の一部に珪素の高濃度領域を形成する必要がある。これは、部分的な過飽和状態をつくることにより、結晶の形成を促すことが目的である。

【0022】

水熱合成容器内の一部に珪素の高濃度領域を形成する方法としては、図1に示すように水熱合成容器1内に小容器2を設置し、小容器2内にバルク体3または粉末シリカ原料を添加する方法がある。これは、小容器を加えて二重構造にすることにより、反応容器内全体より、小容器内、特に小容器底部に珪素濃度が高い部分が生じるためである。また、二重構造にする以外にも、反応容器底部に反応性が高いシリカ微粉末等を全て溶解する量以上の量を置いてよい。

【0023】

本発明においては、こうして形成された珪素の高濃度領域に前記バルク体の少なくとも一部が前記珪素の高濃度域内にあるように存在させて水熱反応を行う。このようにすることにより、珪素の高濃度領域内のバルク体表面にシリカ多孔体単結晶が生成する。

【0024】

また、珪素の高濃度領域にシリカ多孔体種結晶4を入れておくと、シリカ多孔体結晶が形成されやすくなる。シリカ多孔体多結晶は、小容器の底部等の珪素の高濃度領域に形成されるが、形成されるのは多結晶である。そこで、バルク体を小容器底部に接触しないように固定することが好ましい。バルク体を底部に接触しないように固定すると、バルク体表面にはシリカ多孔体単結晶のみが形成される。小容器の底部等の珪素の高濃度領域では、シリカ多孔体結晶の多結晶が形成されるが、バルク体は、小容器の底から離れて固定するため、多結晶がバルク体を覆うことはない。バルク体には、小容器の底部等で形成されたナノサイズのシリカ多孔体構成物質が付着し、そこからシリカ多孔体結晶が形成される。しかし、付着するナノサイズのシリカ多孔体構成物質の量が微量であるため、結晶同士の距離が離れて成長し、それぞれが単結晶となる。したがって、珪素の高濃度領域をつくり、図1に示すようにたとえばストッパー5などでバルク体3を底部に接触しないように小容器2に固定することは、シリカ多孔体単結晶を形成するうえで、特に好ましい条件である。また、反応容器底部に反応性が高いシリカ微粉末等を全て溶解する量以上の量を置いた場合は、反応容器の底に接触しないようにバルク体を固定すると、同様にバルク体表面にはシリカ多孔体単結晶のみが形成される。

【0025】

この珪素の高濃度領域にシリカ多孔体種結晶を添加すると、結晶の成長が助長され、大型サイズの単結晶が再現性よく得られるので好ましい。

【0026】

種結晶は、結晶化したシリカ多孔体結晶を使用する。結晶のサイズは特に限定されないが、粉碎して使用することが好ましい。シリカ多孔体結晶は、水熱反応液に添加された後、溶解してしまうと考えられるが、ナノサイズの結晶構造を維持することにより、シリカ多孔体結晶が、その結晶構造を基にして形成されやすくなると考えられている。特に、珪素原料にバルク体を利用した場合、結晶が形成されにくいため、種結晶を添加することは、シリカ多孔体結晶の形成を促す作用を有する。

【0027】

珪素の高濃度領域を形成するために使用する小容器は、温度およびフッ素イオンの存在、酸性またはアルカリ性条件に耐え得る素材であること、また、不純物金属イオンの混入を考慮するとテフロン（登録商標）製が好ましいが、強度が保てて、有害な物質の混入が

10

20

30

40

50

なければ、他の樹脂素材を使用しても差し支えない。

【0028】

本発明においては、水熱合成容器内にフッ素イオンを存在させると、結晶の成長が助長され、大きいサイズの単結晶が再現性よく得られるので好ましい。

【0029】

フッ素イオンは、フッ化水素、フッ化アンモニウム等、水溶液中でフッ素イオンとなる化合物であれば、特別に制限されることはない。フッ素を添加することにより、中性または酸性溶液中においても珪素が溶解しシリカ多孔体結晶の合成が可能となる。また、アルカリ溶液中にフッ素イオンを添加してもシリカ多孔体結晶の合成は可能である。

【0030】

水熱合成容器内に存在させるフッ素イオンの濃度は、該容器内に溶解している二酸化珪素に対するモル比で、0.1~1.0が好ましく、0.2~0.8がより好ましい。このモル比が0.1未満ではフッ素の添加効果が不十分となり、大きな単結晶が得られ難くなる。

【実施例】

【0031】

以下に実施例を挙げるが、本発明は実施例に制限されるものではない。

[実施例1]

内径12mm、高さ25mmのテフロン(登録商標)製小容器にバルク体として切断面が滑らかになる(鋭角の部分が存在しない)程度に熔融処理した熔融石英管切片(外径10mm、肉厚1mm、長さ25mm)1.5gを底につかないように固定したものを準備した。この小容器の底にシリカライト種結晶0.01gを入れた。

【0032】

この小容器と、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド25質量%水溶液5.92gを蒸留水8.33gで希釈し、これに46%弗化水素酸0.52gを加えた溶液とを耐圧反応容器内に充填し、熱風循環式恒温器中、200℃に720時間保持した。

【0033】

次いでこれを室温まで水冷した後、バルク体を取り出して蒸留水で十分洗浄し、120℃で乾燥した。バルク体表面には結晶状の生成物が生成していた。またテフロン(登録商標)小容器底には、多結晶の固まりが形成されていた。バルク体上の結晶状生成物は、MFI型のゼオライトの単結晶であり、結晶サイズは0.5mm~2.5mmであった。得られた結晶の顕微鏡写真を図2に示す。

【0034】

[実施例2]

実施例1と同様の条件で、反応容器を8個セットして合成を行った。その結果、8個の反応容器全てにMFI型のゼオライト単結晶が形成した。

【0035】

[比較例1]

内径12mm、高さ25mmのテフロン(登録商標)製小容器にバルク体として切断したままに熔融処理していない熔融石英管切片(外径10mm、肉厚1mm、長さ25mm)1.5gを入れたもの(バルク体の一部が小容器底についている)を準備した。

【0036】

テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド25質量%水溶液7.27gを蒸留水10.17gで希釈し、これに46%弗化水素酸0.63gを加えた溶液と、この小容器を耐圧反応容器内に充填し、熱風循環式恒温器中、200℃に240時間保持した。

【0037】

次いで、これを室温まで水冷した後、バルク体を取り出して蒸留水で十分洗浄し、120℃で乾燥した。バルク体表面には切断面の鋭角部分に結晶状の生成物が生成していた。バルク体上の結晶状生成物は、MFI型のゼオライトであったが、結晶サイズは0.5mm

10

20

30

40

50

m ~ 1.5 mmの単結晶が隣同士くっついているものがほとんどであり、単結晶として取り出すのは困難であった。

【0038】

[比較例2]

テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド25質量%水溶液7.27gを蒸留水10.17gで希釈し、これに46%弗化水素酸1.08gを加えた溶液と、バルク体として切断面を溶融処理した溶融石英管切片(外径10mm、肉厚1mm、長さ25mm)1.5gを、耐圧反応容器内に充填し、熱風循環式恒温器中、200に240時間保持した。

【0039】

次いで、これを室温まで水冷した後、バルク体を取り出して蒸留水で十分洗浄し、120で乾燥した。バルク体表面には結晶状の生成物は生成しておらず、未反応の石英管だけであった。

【0040】

[比較例3]

比較例2と同様の条件で、反応容器を8個セットして合成を行った。その結果、8個の反応容器全てで、結晶が形成せず、石英管のみであった。

【0041】

[比較例4]

内径12mm、高さ25mmのテフロン(登録商標)製小容器にバルク体として切断したままで切断面を溶融処理していない溶融石英管切片(外径10mm、肉厚1mm、長さ25mm)1.5gを底につかないように固定したものを準備した。この小容器の底にシリカライト種結晶0.01gを入れた。

【0042】

この小容器と、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド25質量%水溶液5.92gを蒸留水8.33gで希釈し、これに46%弗化水素酸0.52gを加えた溶液とを耐圧反応容器内に充填し、熱風循環式恒温器中、200に720時間保持した。

【0043】

次いでこれを室温まで水冷した後、バルク体を取り出して蒸留水で十分洗浄し、120で乾燥した。バルク体表面には切断面の鋭角部分に集中して結晶状の生成物が生成していた。またテフロン(登録商標)小容器底には、多結晶の固まりが形成されていた。バルク体上の結晶状生成物は、MFI型のゼオライトの多結晶であった。

【0044】

水熱合成容器内の一部に珪素の高濃度領域を形成していない比較例2では結晶が生成せず、バルク体として切断したままで切断面を溶融処理していない溶融石英管切片を用いた比較例1、4では切断面に多結晶が生成し、特に、種結晶を用いなかったため結晶生成量が少なく、そのため単結晶が得られやすいと考えられた比較例1でも切断面の鋭角部分に結晶が集中し、隣同士の単結晶がくっついて多結晶となっているのに対し、実施例1では多量に結晶が生成しやすい条件でもバルク体表面では単結晶同士がくっつくことなく大きな単結晶が得られていることがわかる

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明によれば、分子ふるい、電子デバイス、センサー等の用途に有用な大型サイズの単結晶を従来の一般的な水熱処理条件を適用して効率よく合成することができ、上記用途のみならずシリカ多孔体結晶の用途拡大・多様化を可能にし、工業的に大きな価値を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】水熱合成容器内の一部に珪素の高濃度領域を形成する1実施態様を示す図である。

10

20

30

40

50

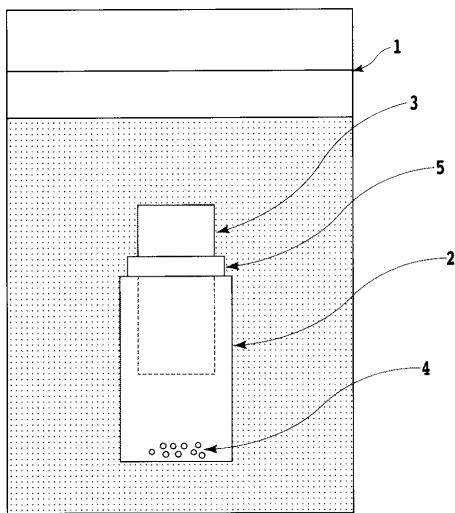
【図2】実施例1でバルク体上に生成した単結晶を示す顕微鏡写真である。

【符号の説明】

【0047】

- 1 水熱反応容器
- 2 小容器
- 3 バルク体
- 4 種結晶
- 5 ストッパー

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 塩村 隆信
島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内
- (72)発明者 田島 政弘
島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内
- (72)発明者 今若 直人
島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内
- (72)発明者 岡本 康昭
島根県松江市西川津町787-58 合同宿舎第3西川津住宅1-406
- (72)発明者 久保田 岳志
島根県松江市西川津町1188 ブルームI201号

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開2001-002410(JP,A)
特開2000-034188(JP,A)
Tetsuya KIDA, et al., Synthesis of large silicalite-1 single crystals from two different silica sources, *Ceramics International*, 5 March 2004 (available online), Vol.30, pp.727-732
Shinichi Shimizu, et al., Synthesis of giant zeolite crystals by a bulk material dissolution technique, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1 November 2001, Vol.48, Nos.1-3, pp.39-46

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B1/00-35/00
C01B37/02
Science Direct
JSTPlus(JDreamII)
WPI