

# 有機溶媒を用いた $\text{Sn}^{2+}$ イオンの NaY 型ゼオライトへのイオン交換

## Ion-exchanging of $\text{Sn}^{2+}$ into NaY-zeolite by Use of Organic Solvents

山 川 哲\*・松 井 良 隆\*\*・篠 田 純 雄\*\*\*  
Tetsu YAMAKAWA, Yoshitaka MATSUI and Sumio SHINODA

### 1. はじめに

$\text{SnO}_2$  はガスセンサーとして広く用いられており、ナノサイズの微粒子とすることにより感度が大幅に向上することが報告されている<sup>1)</sup>。

ナノサイズの  $\text{SnO}_2$  を調製するため、ゼオライトの細孔中に担持した Sn 種を酸化する方法が検討されている。ゼオライト細孔中に金属や金属酸化物を高分散に担持するためには、水溶液中で予め金属イオンをイオン交換しておく方法が一般的である。しかしながら、Sn は両性金属であり水溶液中で陽イオン ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) は不安定で水酸化スズとして沈殿するため、例えば  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を用いる場合、塩酸酸性水溶液とする必要がある (pH 3 以下)<sup>2)</sup>。一方、ゼオライトは酸性水溶液中では、脱アルミニウムによる構造破壊やメソポアの生成が起きる (例えば Y 型では pH 2.5 以下)<sup>3,4)</sup>。また、ケイバン ( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ ) 比の高い耐酸性のゼオライトではイオン交換量に限度があるだけでなく、 $\text{H}^+$  が同時に交換されることが避けられない<sup>5)</sup>。これらの欠点を回避するため、CVD 法 ( $\text{SnCl}_4$  を蒸気で導入<sup>4)</sup> または  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  蒸気とゼオライト中の  $\text{H}^+$  との反応<sup>6)</sup>、ゼオライト粉末と  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を固体で混合・加熱する<sup>7)</sup> 等の工夫がなされている。

フォージャサイト型ゼオライトの一つである Y 型ゼオライトは、細孔径 (0.7 nm) よりも大きなスーパーケージ (直径 1.3 nm) をもち、スーパーケージ中に金属・金属酸化物微粒子やクラスター錯体等を ship-in-a-bottle の形で高分散に担持することができる<sup>4,8)</sup>。ここでは無水  $\text{SnCl}_2$  のアセトニトリル溶液中で生成する  $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CN})_n]^{2+}$  ( $n = 2, 3, 6$ ) に着目し<sup>9)</sup>、NaY 型ゼオライトのスーパーケージ中に有機溶媒を用いてイオン交換を行うことにより、構造破

壊することなく容易に  $\text{Sn}^{2+}$  を導入する方法を見出したので報告する。

### 2. 実験方法

溶媒として用いたアセトニトリルおよびメタノールは  $\text{CaH}_2$ , Na で十分に乾燥し、アルゴン下で保存したものを用いた。NaY 型ゼオライト (東ソー製,  $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = 5.6$ ,  $S_{\text{BET}} = 700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) を  $\text{NH}_4\text{Cl}$  飽和水溶液とともにデンケータ中で一昼夜放置し、水を飽和吸着させた。このときのゼオライト 1 ユニットの組成は  $(\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)_{25.26} \cdot 250 \text{ H}_2\text{O}$  である。これを 2.0 g (スーパーケージ  $9.33 \times 10^{-4} \text{ mol}$  に相当) 量りとり、室温で 5 時間真空乾燥後、真空排気下で  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $350^\circ\text{C}$  まで昇温し、そのまま 5 時間保持した。この操作により、吸着水がほぼ完全に除去される (97% 以上) ことを重量変化より確認した。乾燥した NaY 型ゼオライトを所定量の  $\text{SnCl}_2$  (和光純薬, 99.9%) を溶解した脱水溶媒 200 ml に加えて、アルゴン下、室温で 24 時間攪拌することによりイオン交換した。イオン交換後濾過し、室温で 5 時間真空乾燥した。イオン交換後のゼオライトの組成は、フッ酸水溶液に溶解後、ICP により求めた。また結晶構造の変化を XRD ( $\text{Cu } K_\alpha$  線を使用) で評価した。

### 3. 結果と考察

表 1 に代表的な条件でイオン交換した後の ICP 分析の結果を示す。なお、イオン交換後のゼオライトへの溶媒の吸着を完全に除去できていない可能性があるため、Na, Al, Sn の含有量の実測値より、Al を基準としたモル比を Na, Sn について計算した。いずれの場合も Na の減少を伴って Sn 種がゼオライト内に取り込まれていることがわかる。Al を基準とした陽イオンの収支を、Sn を 2 価のイオンとみなし、 $(\text{Na} + 2 \times \text{Sn}) / \text{Al}$  の値として計算すると、0.97–1.08 の値となった。このことから、Sn 種は  $\text{Sn}^{2+}$  とし

\*東京大学生産技術研究所 物質・生命部門

\*\*旭硝子フコロポリマーズ

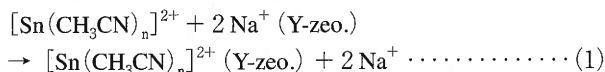
\*\*\*東京大学生産技術研究所 元教授

表1 種々の条件下での Sn<sup>2+</sup> のイオン交換

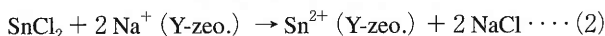
entry	charged SnCl <sub>2</sub> <sup>a</sup> (SC <sup>-1</sup> )	Na Al	Sn Al	Na + 2×Sn Al	introduced Sn <sup>2+a</sup> (SC <sup>-1</sup> )	Sn content (wt %)
1	3	0.731	0.168	1.068	1.06	6.09
2	5	0.639	0.208	1.055	1.31	8.42
3 <sup>b</sup>	5	0.647	0.218	1.083	1.38	7.55
4 <sup>c</sup>	5	0.792	0.090	0.971	0.57	3.37

- a) スーパーケージ (SC)あたりのSn原子数.
- b) ゼオライト 3.0 g, 溶媒 300 ml.
- c) メタノール溶媒.

てイオン交換されているとして妥当である. すなわち, 式 (1) に示すイオン交換が起きたと考えられる.



なお, entry 2と同じ条件下でNa<sup>+</sup>を捕集する15-クラウン-5を添加 (8.0 ml, Na<sup>+</sup>の6.8倍モル) してイオン交換を試みたが, その効果はみられず, 導入量はかえって低下した (スーパーケージあたり1.31個→1.16個). 15-クラウン-5の分子径は0.74 nmとY型ゼオライトの細孔径とほぼ等しいため, 細孔内拡散が起こりにくく, また細孔内に停留して交換効率を低めたものと考えられる. また, メタノールを溶媒として用いてもNaの減少・Snの増加およびこれらの収支からイオン交換が進行したと考えられるが (entry 4), アセトニトリル溶媒を用いたときの約40%の交換量にとどまった. SnCl<sub>2</sub>はメタノール中で解離せず, Sn<sup>2+</sup>種を生成しないため,



の形でのイオン交換は起こりにくいと考えられる.

図1にSnCl<sub>2</sub>仕込み量とSn<sup>2+</sup>導入量の関係を示す. SnCl<sub>2</sub>/SC = 3までは仕込み量の増加に伴い直線的に増加するが, それ以降はやや減少する傾向がみられた. SnCl<sub>2</sub>/SC = 5で得られた最大の交換量は, Na<sup>+</sup>イオン交換率で36%に相当する. この値は, Y型ゼオライトに交換可能な比較的大きな金属イオンの最大交換量 (68%)<sup>10)</sup>の約1/2であり, 仕込み量を増す, または交換時の温度を

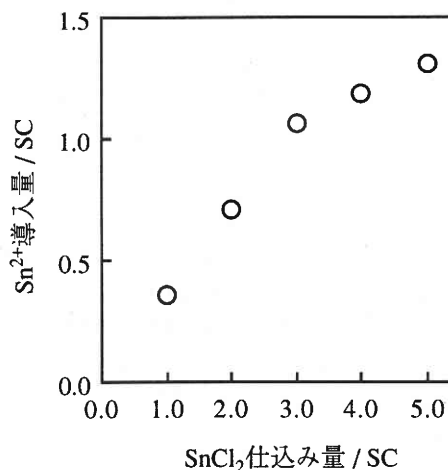


図1 SnCl<sub>2</sub>仕込み量とSn<sup>2+</sup>導入量の関係

高めることにより, さらに高担持量を実現させることが可能と考えられる.

図2にNaYとSnCl<sub>2</sub>/SC = 1でイオン交換した後のゼオライトのXRDスペクトルを示す. イオン交換前後でスペクトルの回折パターンに全く変化がみられなかったことから, ゼオライト骨格は保持されている. 2θ = 10.1°と11.9°のピークは, NaYでは前者が約2倍の強度をもつが, イオン交換後では同程度となっている. これらのピークは, 各々Y型ゼオライトの(220)面および(331)面の回折ピークと帰属されており, スーパーケージ中にRu(II)<sup>11)</sup>またはFe(II)<sup>12)</sup>のトリスピリジル錯体が担持されることにより, 同様のピーク強度の変化がみられることが報告されている. このことから, Sn種はスーパーケージ中

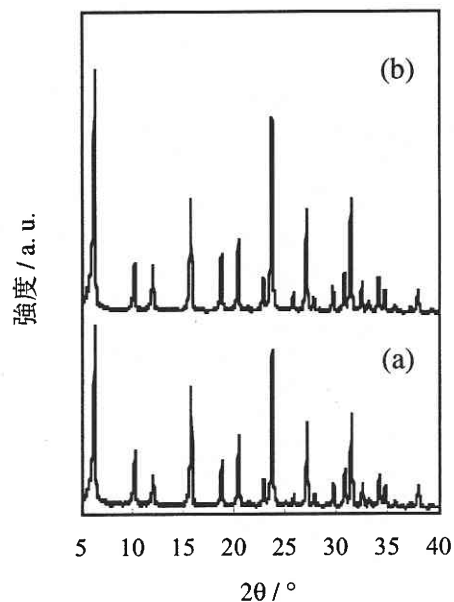


図2 Sn<sup>2+</sup>イオン交換前後のXRDスペクトル変化  
(a) NaY, (b) Sn<sup>2+</sup>イオン交換後 (SnCl<sub>2</sub>/SC = 2)

## 文 献

- 1) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe: *Sens. Actuators B*, 3, 147 (1991).
- 2) M.S. Holt, W.L. Wilson and J.H. Nelson, *Chem. Rev.*, 89, 11 (1989).
- 3) M. Wark, H.-J. Schwenn, G. Schulz-Ekloff and N. Jaeger: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 1727 (1992).
- 4) M. Warnken, K. Lázár and M. Wark: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1870 (2001).
- 5) T. Romotowski, J. Komorek, V.M. Mastikhin and V.V. Terskikh, *Polish J. Appl. Chem.*, XLI, 17 (1997).
- 6) X. Wang, H. Zhao, F. Lefebvre and J.-H. Basset, *Chem. Lett.*, 1164 (2000).
- 7) I.G.K. Andersen, E.K. Andersen, N. Knudsen and E. Skou, *Solid State Ionics*, 46, 89 (1991).
- 8) M. Ichikawa, *Adv. Catal.*, 38, 283 (1992).
- 9) J.D. Donaldson and S. M. Grimes, "Chemistry of Tin", P.G. Harrison ed., Blackies, Glasgow and London, 1989.
- 10) 八嶋健明, "触媒調製化学", 尾崎 萃編, 講談社サイエンスティフィック, 東京, 1980.
- 11) W.H. Qualye and J.H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, 21, 97 (1982).
- 12) W.H. Qualye, G. Peters, G.T. de Roy, E.F. Vansant and J.H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, 21, 2226 (1982).
- 13) T. Ohnishi, T. Yamakawa and S. Shinoda, *Appl. Catal. A: General*, in press.

にイオン交換的に取り込まれたと考えられる。

ゼオライト細孔中へのSn<sup>2+</sup>イオンの導入は、SnO<sub>2</sub>センサーの調製のみならず触媒調製の点からも興味深い<sup>13)</sup>。今後、導入したSn<sup>2+</sup>と種々の金属イオンとのクラスター生成およびその触媒作用について検討していく予定である。

(2001年12月5日受理)