

(東京工業大) 西鳥羽俊貴・野崎拓弥・朴 成植・王 勇
・野村淳子・横井俊之

1. 緒言

小細孔を持つ CHA 型ゼオライトは Methanol To Olefin (MTO) 反応触媒や、 NH_3 選択還元触媒として注目を集めている。¹⁾ CHA は原料のシリカ源、アルミナ源に FAU 型ゼオライトを用いることにより物性が変化することが知られている。²⁾ この変化は原料であるゼオライトの部分構造が生成物に影響を与えているためであり、部分構造の供給源により生成物の物性が変化すると考えられる。本研究では LTL 型ゼオライトをアルミナ源として CHA 型ゼオライトの合成を行い、アルミナ源である LTL が結晶化挙動および生成物の物理化学的特性、触媒特性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。

2. 実験

シリカ源に Cab-O-Sil M5, アルミナ源に LTL 型ゼオライト (HSZ-500KOA, 東ソー, $\text{Si}/\text{Al}=3.1$), FAU 型ゼオライト (JRC-Y-4.8, $\text{Si}/\text{Al}=2.4$), 有機構造規定剤 (OSDA) に *N,N,N*-trimethyl-1-adamantylammonium (TMAdaOH) または Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) を用いて合成を行った。合成組成をそれぞれ $1 \text{ SiO}_2 : 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 40 \text{ H}_2\text{O} : 0.3 \text{ NaOH} : 0.05 \text{ KOH} : 0.6 \text{ TEOH}$, $1 \text{ SiO}_2 : 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 40 \text{ H}_2\text{O} : 0.2 \text{ NaOH} : 0.2 \text{ TMAdaOH}$ とし結晶化温度を 170°C , 時間を $1\text{--}120 \text{ h}$ とした。それぞれの試料名を CHA-(原料のゼオライト)-(原料の OSDA)とした。得られた試料の評価を粉末 X 線回折, SEM, ICP, NH_3 -TPD, ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR 測定により行った。触媒特性の評価を MTO 反応および水蒸気処理により行った。

3. 結果と考察

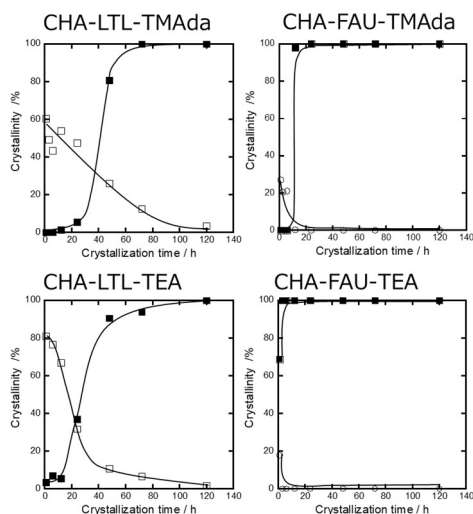
X 線回折より、結晶化時間 120 h の試料はどの合成条件においても単相で CHA 構造が確認された。生成物の収率、組成分析の結果を Table 1 に示す。TMAdaOH を用いた試料は高い収率で CHA が得られており、仕込み組成とほぼ同程度の Si/Al 比の生成物が得られた。一方、TEAOH を用いた試料は仕込み比よりも低い Si/Al 比、収率を示した。生成物中に含まれる対カチオンを分析すると、TMAdaOH を用いた系は OSDA が多く含まれていたが、TEAOH を用いた系では OSDA 量が少なく、無機カチオン (Na^+ , K^+) を多く取り込んでいた。無機カチオンを用いた合成系では、 Si/Al 比の低い CHA が生成することが知られている。³⁾ TEOH を用いた合成系では、合成

ゲル中の無機カチオンを多く取り込んだため低い Si/Al 比を示したと考えている。

また、図 1 に各合成系の結晶化時間と LTL, FAU, CHA の結晶化度の関係を示す。FAU を原料として用いた場合の方が LTL を用いた時も CHA の生成が速いことがわかった。LTL (骨格密度: $16.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$) は FAU (骨格密度: $14.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$) よりも、骨格密度が高いため、合成ゲル中での溶解が遅く CHA の生成が遅くなったと考察している。

Table 1 各 CHA 型ゼオライトの収率・組成

Sample	Yield / %	Si/Al	Na^+/Al	K^+/Al	SDA/Al
CHA-LTL-TMAda	94	16.3	0.07	0.06	1.02
CHA-FAU-TMAda	84	14.6	0.12	0.0	1.10
CHA-LTL-TEA	40	10.5	0.05	0.16	0.78
CHA-FAU-TEA	49	6.3	0.36	0.18	0.23

図 1 結晶化時間と原料、生成物の結晶化度の関係。
(□ : LTL, ○ : FAU, ■ : CHA)

参考文献

- 1) J. R. D. Iorio, R. Gounder, *Chem. Mater.* **28**, 2236 (2016).
- 2) T. Nishitoba, N. Yoshida, J. N. Kondo, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 11, 3914 (2018).
- 3) M. Bourgoigne, J. L. Guth, R. Wey, *U.S. Patent*, 4,503,024 (1985).

* 横井俊之 (yokoi@cat.res.titech.ac.jp)

にしとばとしき・のぎきたくや・ぱくそんしく・おうゆう・のむらじゅんこ・よこいとしゆき

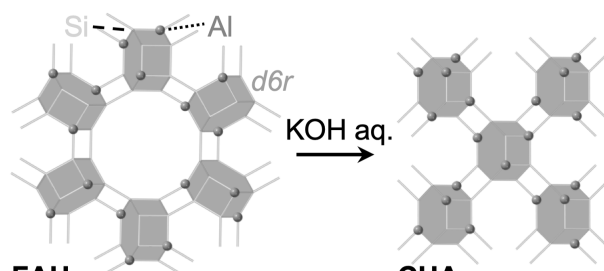
(東大工^A・早大先進理工^B・物材機構^C)○佐田侑樹^A・村岡恒輝^A・下嶋敦^B・Watcharop Chaikittisilp^C・大久保達也^{A,*}

緒言

ゼオライトの原子レベルでの生成メカニズムの理解が長年望まれている^[1]。しかし、ゼオライトは非晶質アルミノケイ酸塩を経て徐々に形成されていくため、合成過程の解析は困難である。*In situ* 分析をはじめとした既往研究^[2]においても合成過程で生じる原子の再配列現象を十分に考慮できておらず、原料や中間生成物と生成されるゼオライト構造とを結びつけることは難しい。一方、ゼオライトのみを Si 源と Al 源に用いる“true interzeolite conversion”^[3]と呼ばれる合成手法は、原料と生成物の両方に対して原子レベルでの構造解析が可能であるため、原料から生成物が生じるメカニズムを理解するのに有用な系である。そこで、本研究は FAU 型ゼオライトを原料とした CHA 型ゼオライトの合成における原料と生成物の原子配列の解析を行った (図 1)。

結果と考察

イオン交換によって調製した K 型の FAU を KOH 水溶液に加え、1.0 SiO₂: 0.19 Al₂O₃: 0.41 K₂O: 56 H₂O の組成で 150 °C、110 時間の水熱条件下で CHA を合成した。原料の FAU と生成された CHA の ²⁷Al MAS NMR からは 4 配位 Al 由来のピークのみが検出され、²⁹Si CP MAS NMR の結果からは欠陥由来のピーク変化は観測されなかった。FAU と CHA の Si/Al 比を ²⁹Si MAS NMR の結果をもとに算出すると、それぞれ 2.74 と 2.20 となり、元素分析の結果に概ね一致した。上記の Si/Al 比をもとに、既往の手法^[4]に従いランダムな Al 分布をもつ 10,000 個のアルミノシリケートモデルを生成した。さらに、それぞれのモデルに関して Si に結合した O-Al の数 *n* を算出した。この *n* の計算値と、NMR による実験値とを比較したところ、FAU から合成された CHA の Al 分布は統計平均からかけ離れていた。一方、ゼオライトを原料に用いずに合成された CHA^[5]に対して同様の分析を行ったところ、Al 分布が平均的であったことから、原料 FAU が生成された CHA に何らかの影響を与えていることが示唆された。



FAU CHA
図 1. FAU から CHA への KOH 水溶液中での Interzeolite conversion

FAU と CHA の Al 分布の関係をより詳細に解析するために、それぞれの構造に対して、実験結果の *n* に最も近い値を持つ 5 つのモデルを抽出し、これらのモデル中に含まれる *d6r* の原子配置を解析した。そもそも *d6r* 中の Al の配置は Al-O-Al 結合を持たないようにした場合、19 通りである (図 2)。図 2 に示すように FAU に多く見られる 3Al-1, 3Al-2, 3Al-3 は著しく減少している一方で、CHA では 4Al-4, 4Al-5, 5Al の割合が増加していることがわかる。この現象は、部分構造 *d6r* (図 1)中の Al-O-Si-O-Al 結合を忌避する Dempsey 則と符合することがわかった。

結言

既往の interzeolite conversion に関する研究では、CHA 合成で用いられる FAU から *d6r* が直接供給される可能性が指摘されていた^[6]。実際には、単純な *d6r* の移動ではなく、*d6r* 中での Si と Al の置換を伴う原子の再配列現象が起こると考えられる。この原子再配列現象の中で FAU の Al 分布の痕跡が CHA に見られることから、CHA の原子配置は原料 FAU の Al 分布の影響を受けていると考えられる^[7]。

[1] M. B. Park *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2248. [2] A. I. Lupulescu, J. D. Rimer, *Science*, **2014**, *344*, 729. [3] M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5265. [4] M. D. Oleksiak *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13366. [5] D. E. Akporiaye *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4148. [6] N. Martin *et al.*, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 9965. [7] K. Muraoka, Y. Sada *et al.*, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 8533.

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

さだゆうき, むらおかこうき, しもじまあつし, わっちやろつぷちやいきっていすいん, おおくぼたつや

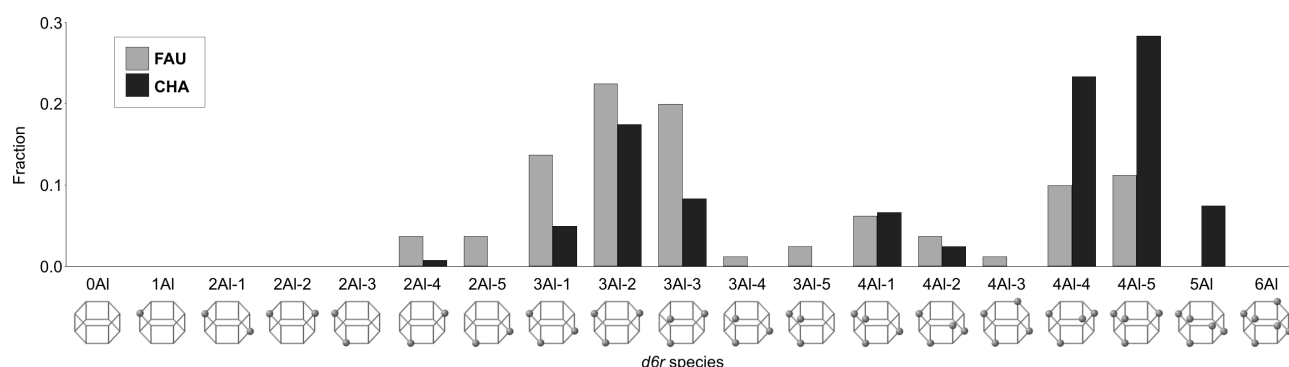


図 2. 原料 FAU と合成された CHA の *d6r* 中の Al 分布の割合

(東大工^A・三菱ケミカル^B) ○吉岡達史^A・劉振東^A・
伊與木健太^A・Anand Chokkalingam^A・米澤泰夫^A・堀田悠介^B・
大西良治^B・松尾武士^B・武脇隆彦^B・大久保達也^A・脇原徹^A

1 緒言

従来のゼオライト合成は、槽型反応器を用いたバッチ（回分）操作による水熱合成が主流であった。この手法は、長時間を要するため生産効率が低くエネルギー消費が大きい、ロットを生産するたびに立ち上げ・停止の操作が必要であるという欠点がある。この問題を解決するため、ゼオライトの高速合成や流通合成に関する研究が行われている^[1,2]。合成の高速化は、生産効率の向上やコスト削減につながる。また、管型反応器を用いて流通（連続）操作により合成した場合は、高い物質移動・熱移動・エネルギー効率、スケールアップの容易さ、品質管理のしやすさなどの利点があることから、これらは大量生産に適している手法であるといえる。

AFX 型ゼオライトは、アンモニアを用いた NO_x の選択的還元^[3] やメチルアミンの選択的製造^[4] の触媒に利用できる可能性が提唱されているが、従来の手法では合成に数日から数週間の時間がかかり生産効率が低い^[5]。このため本研究は、AFX 型ゼオライトを短時間で合成できる条件を探り、流通合成装置を用いてこれを合成することを目的とする。

2 実験

2.1. OSDA および種結晶の合成 有機構造規定剤 (OSDA) として用いる TEBOP (*N,N,N',N'*-Tetraethyl-exo,exo-bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-dipyrrolidinium dihydroxide) は既報^[6] をもとに合成した。種結晶は、既報^[7] に従って合成した AFX 型ゼオライトを使用した。

2.2. バッチ操作による高速合成 水酸化ナトリウム水溶液にイオン交換水と TEBOP 水溶液を加え、さらに市販の FAU 型ゼオライト（東ソー HSZ-350HUA）を混合した。反応混合物組成は 1.0 SiO₂ : 0.092 Al₂O₃ : 0.25 NaOH : 0.095 TEBOP : 30 H₂O とした。反応混合物を 80 °C で 18 時間攪拌してエージングを行ったのち、種結晶を SiO₂ 比 10 wt% 添加し閉鎖型チューブ反応器に移して温度 210 °C で所定の時間加熱した。

2.3. 流通操作による合成 同様の条件で管型反応器を用いた自作の流通合成装置による合成を実施した。得られたサンプルは、X 線回折 (XRD) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) 撮影及び窒素吸着測定により評価した。

3 結果及び考察

3.1. バッチ操作による高速合成 本研究の手法で種結晶を使用せず合成した場合、合成時間は 60 分程度であり、主として 2–4 μm の粒子が観察された。生成物は主に AFX 型ゼオライトであったが、少量の ANA 型ゼオライトの副生も確認された。

合成時間をさらに短縮するため、種結晶を用いた合成を実施したサンプルの XRD パターンおよび SEM 画像を図 1 に示す。反応開始後 12 分で結晶化度はほぼ 100 % に達し、また原料となる FAU 型ゼオライトの

ピークが完全に消失していることから、12 分で AFX 型ゼオライトが単相で得られたと結論づけられる。これは、種結晶を使用しなかった場合の 60 分と比較して大幅に短縮されている。この合成時間の短縮により、ANA 型ゼオライトが生成する以前に合成が完了したことが、単相の AFX 型ゼオライトが得られた理由であると考えられる。また、粒子サイズは 0.1–0.3 μm であり、種結晶を用いず合成したサンプルに比べて 10 分の 1 程度である。

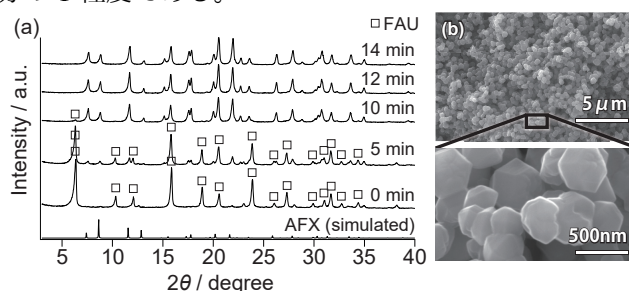


図 1 高速合成された AFX 型ゼオライトの (a)XRD パターン、(b)SEM 画像。

3.2. 流通操作による合成 これらの結果をもとに流通操作による合成を実施し、滞留時間 10 分で AFX 型ゼオライトを得ることに成功した。流通操作による合成の生成物の大きさはチューブ反応器を用いたバッチ合成の場合と同様と同様 100–300 nm であったが、合成時間がわずかに短縮された。これは、管型反応器中で高温の加熱水を用いて加熱することにより、温度を反応温度まで急速に上昇させられたことが寄与していると考えられる。

4 結言

従来の槽型のオートクレーブを用いたバッチ操作の場合には長時間の合成が必要であったが、本研究では管型反応器を用い 10 分という短い滞留時間で流通合成を実現した。特に種結晶を用いることで合成時間の短縮や、異相の混入防止が可能であることを示した。本研究の結果は、AFX 型ゼオライトの工業的な実用化に向けた大量生産の実現につながると考えられる。

References

- [1] Z. Liu et al., *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 14–31. [2] Z. Liu et al., *React. Chem. Eng.* **2019**, 4, 1699–1720. [3] D. W. Fickel et al., *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, 102, 441–448. [4] H. Y. Jeon et al., *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, 305, 70–78. [5] M. Dusselier et al., *Chem. Rev.* **2018**, 118, 5265–5329. [6] S. Inagaki et al., *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 7780–7786. [7] S.-H. Lee et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, 60, 237–249.

* 脇原徹 wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

よしおかたつし・りゅうしんとう・いよきけんた・
ちょっかりんがむあなんど・よねざわやすお・ほった
ゆうすけ・おおにしりょうじ・まつおたけし・たけわ
きたかひこ・おおくぼたつや・わきはらとおる

(Tokyo Institute of Technology^A • Institute of Chemical Technology^B)○R. Simancas^A • T. Nishitoba^A • F. Rey^B • J. N. Kondo^A • T. Yokoi^{A*}

1. Introduction

The zeolite ITQ-52 (IFW) consists of channels of 8R and 10R that intersect one to each other forming large cavities, accessible through two 10R and four 8R apertures. The zeolite has been prepared by using two different Organic Structure Directing Agent (OSDA) an aminophosphonium [1] or a tetraalkylammonium [2] cation. However, the material has been synthesized only as borosilicate, limiting its catalytic applications.

Here, we report the first direct synthesis of aluminium- and gallium-containing ITQ-52 zeolite using as OSDA the aminophosphonium cation and its catalytic performance in the MTO reaction.

2. Experimental

Zeolites ITQ-52 were obtained from synthesis gels having the following composition: $(1-(x+y)) \text{SiO}_2 : x \text{B}_2\text{O}_3 : y \text{Y}_2\text{O}_3 : 0.2 \text{OSDA} : 7.5 \text{H}_2\text{O} : 0.04 \text{Seeds}$, where x and y were varied from 0-0.0325 keeping constant $x+y=0.065$, Y_2O_3 is Al_2O_3 or Ga_2O_3 , OSDA is 1,4-butanediyl di[tris(dimethylamino)]phosphonium hydroxide and some B-ITQ-52 crystals were used as seeds. The synthesis gels were heated at their autogenous pressure at 150°C for 5 days under continuous rotation (40 r.p.m.). The as-made samples were heated at 600°C for 5 h in a stream of 20% of H_2 in N_2 (HT600), some samples were washed with an aqueous ammonium acetate solution at 90°C for 2 hours (HT600wh). The MTO reaction was carried out at 400°C and the weight hour space velocity (WHSV) was 0.5h^{-1} .

3. Results and discussion

The boroaluminosilicate and galloborosilicate ITQ-52 zeolites have been prepared with different B, Al and Ga content showing the characteristic diffraction peaks of the IFW phase in the XRD patterns. The incorporation of the trivalent elements in framework positions was confirmed

by ^{11}B , ^{27}Al and ^{71}Ga MAS-NMR spectroscopy. All the spectra show a main resonance assigned to the tetrahedral coordinated atom (Fig. 1). The as-made samples were heated at 600 °C under a stream of H_2/N_2 for decomposing the OSDA molecules and partially remove the P-species coming from the OSDA. Those P-species can be fully removed by washing treatments with an aqueous solution of ammonium acetate at high temperatures. The occluded extra-framework P-species interact with framework Al species modifying their acidity properties. The presence of P-species enhanced the selectivity to light olefins in the methanol to olefins (MTO) reaction tested at 400°C. Besides, the interaction between the extra-framework P and framework Al improves the stability of Al species in the structure under steaming conditions (700°C, 5h).

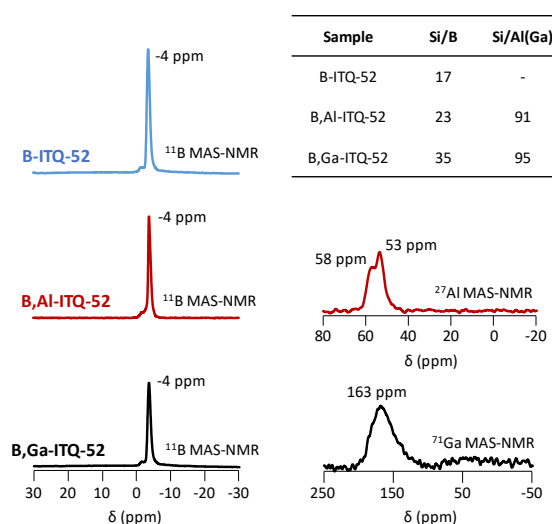


Fig. 1. ^{11}B , ^{27}Al and ^{71}Ga MAS-NMR spectra of the as-made B-ITQ-52, B,Al-ITQ-52 and B,Ga-ITQ-52.

- 1) R. Simancas et al. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 3342-3345.
- 2) S. Smeets et al. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2015-2020.

*横井俊之 E-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp

らけるしまんかす・としきにしとば・ふえるなんどれい・
じゅんこのむらこんど・としゆきよこい

(東大院工^A・東ソー^B)○新納裕樹^A・伊與木健太^{A*}・
 檜木祐介^B・大久保 達也^A・脇原徹^A

1. 緒言

STW 型は 4,5,8,10 員環から構成されるキラルなゼオライト構造である。キラルな有機構造規定剤 (Organic Structure-Directing Agent, OSDA) を用いてエナンチオマーの作り分けが達成されている唯一の構造である¹ことから、キラル分離剤や不斉触媒としての応用が期待される。しかしながら、STW 型ゼオライトは鉍化剤として高い毒性・腐食性を有するフッ化物を用いた合成のみが報告されており、工業生産の観点からフッ化物を使用しない合成法が求められる。

フッ化物を用いた合成のみが報告されているゼオライトの多くには、CBU として *d4r* が存在する、Si などの 4 価元素を多く含んだ骨格で合成される、という STW 型にも共通する二つの特徴がある。本研究ではこれらがフッ化物の効果によるものであると考え、他の手法によりフッ化物の担う役割を代替することで STW 型ゼオライトのフッ化物フリー合成を目指した。具体的には、核生成過程において *d4r* の生成を促すフッ化物の効果は不可欠であると考え、種結晶を添加し核生成過程をスキップすることを検討した。また、Ge の添加により *d4r* の生成の促進を図った。さらに、ドライゲルコンバージョン (DGC) 法によりアルカリ合成条件で純シリカまたはゲルマノシリケートゼオライトの合成を試みた。DGC は、原料混合物を加熱して得られる乾燥ゲルと水を隔離した状態で密閉容器内にて加熱し、生じた水蒸気によってゼオライトを結晶化させる方法である。DGC により合成されたゼオライトでは 3 価元素の代わりに T-O⁻の構造欠陥によって OSDA の電荷が補償される²ため、鉍化剤としてアルカリ源を用いた場合でも 4 価元素リッチなゼオライト骨格が合成可能であると考えられる。

2. 実験

TEOS、酸化ゲルマニウム、アルカリ金属源、ペンタメチルイミダゾリウムヒドロキシド (PMI) 水溶液の混合物を攪拌して TEOS を加水分解させた後、種結晶を添加し、80 °C で加熱することで乾燥ゲルを得た。アルカリ金属源としては LiBr, NaBr, KBr を使用した。種結晶は、既報³に従い PMI とフッ化物を用いて合成した純シリカ STW を使用した。DGC 法に従い乾燥ゲルと水を隔離して封入し、200 °C で 8 日間加熱した。また、アルカリ金属源の代わりに (NH₄)₂SO₄ を用いた合成も行った。生成物の評価は XRD、FE-SEM、窒素吸着測定、ICP-AES により行った。

3. 結果と考察

LiBr, NaBr を添加した場合には、残存した種結晶由来の XRD ピークが観察されるのみであるのに対し、KBr を添加した場合にはピーク強度が増大しており、STW が結晶化していることが示唆された。しかしながら、非晶質や他の相の存在も確認された。種結晶は 800 °C の焼成後も構造を維持するのに対し、このサンプルは 600 °C で構造が分解し、Tridymite が生成したことから、骨格内に欠陥が多く存在していると考えられる。また、SEM により種結晶とは異なるロッド状の結晶が観察された。以上は種結晶の残存ではなく、STW が新たに生成したことを裏付ける結果である。さらに、アンモニウム型にイオン交換したサンプルを焼成したところ、焼成後も STW 構造が維持された。これは欠陥と電気的に結びついた K⁺が焼成で除去可能な NH₄⁺に交換されることにより、隣り合った欠陥同士の縮合が可能となったためと考えられ、DGC で合成された他のゼオライトの特徴と一致する⁴。

KBr の代わりに (NH₄)₂SO₄ を用いた場合にも STW が結晶成長した。NH₄⁺は K⁺と同等のイオン半径を有するため、このような置き換えが可能であると考えられる。図 1 の XRD パターンと SEM 像から、(NH₄)₂SO₄ を用いることで不純物の生成を抑制でき、高い結晶化度のサンプルが得られたことが確認された。また、種結晶を添加しない場合でも STW が得られた。これらのサンプルは焼成後も構造が維持された。更なるサンプルの評価については当日発表する。

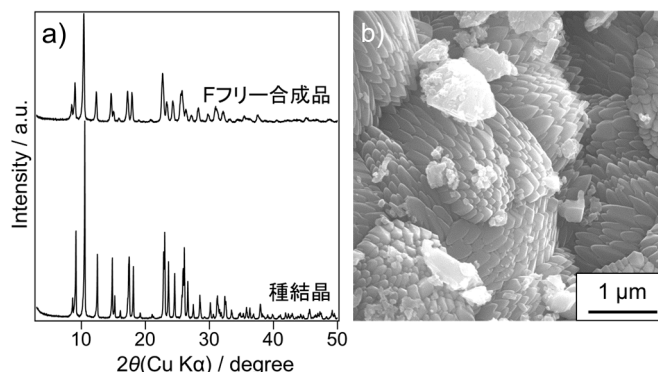


図 1 生成物の a) XRD パターン, b) SEM 像

- 1) S. K. Brand et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2017, **114**, 5101–5106.
- 2) M. Matsukata et al., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2002, **56**, 1–10.
- 3) J. E. Schmidt et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 8372–8374.
- 4) V. Vattipalli et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 3607–3611.

*伊與木健太 E-mail: k_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp
 しんのうゆうき・いよきけんた・ならきゆうすけ・おおくぼたつや・
 わきはらとおる

(岐阜大学院自然^A・朝日大^B・岐阜大工^C・岐阜大共用セ^D)○武山弥央^A・上野恭平^{B,C}・上宮成之^C・近江靖則^{*D}

1. 緒言

ゼオライトの物理化学的特性は、骨格構造に含まれる Al の量によって制御できることが知られている。ゼオライトの一つである CHA 型ゼオライト(CHA)は、約 $3.8\text{\AA} \times 3.8\text{\AA}$ の 8 員環からアクセスできる大きなケージを有しており、触媒担体や吸着剤として広く活用されている。近年、耐水性の向上を目指し、高 Si/Al 比を有する CHA の合成が試みられている。フッ化水素(HF)を含むアモルファスアルミノシリケートを原料としてピュアシリカ CHA 合成に成功している¹⁾が、危険な HF を利用していることが問題として挙げられる。また、FAU 型ゼオライト(FAU)を原料として用いたゼオライト転換法により、CHA (Si/Al 比=67)を合成できることが報告されている²⁾ものの、高シリカ CHA の合成には至っていない。本研究では、FAU を出発原料として、より高シリカな CHA の合成目的とし、ゲル調製条件が生成物に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

シリカ・アルミニウム源として異なる Si/Al 比を有する FAU (日揮触媒化成製, Si/Al=10-350) を、有機構造規定剤 (OSDA) として N, N, N'-トリメチル-1-アダマンタンアンモニウムヒドロキシド (TMAdaOH)、硬化剤として水酸化ナトリウム (NaOH)、結晶化促進剤としてフッ素化合物(MF (M=Na, K, Li, NH₄))を使用した。SiO₂: Al₂O₃: TMAdaOH: NaOH: H₂O: MF=1: 0.001-0.05: 0.2: 0.2: 22-44: 0-0.1 となるように水性ゲル混合物を調製し、8 時間室温で攪拌後、テフロン内筒オートクレーブに導入し、静置条件下、160℃、5 日間で水熱処理した。得られたサンプルは濾過・洗浄し、60℃一晩乾燥させ、550℃10 時間で焼成した。

キャラクタリゼーションは XRD、SEM、²⁹Si MAS NMR、²⁷Al MAS NMR、FT-IR、N₂吸着により行った。

3. 結果と考察

各サンプルの水性ゲル混合物の調製条件及び得られた生成物の結果は Table. 1 に示す。まず、フッ化物フリー条件下で FAU の Si/Al 比を 10-350 と変化させ、SiO₂: Al₂O₃: TMAdaOH: NaOH: H₂O=1: 0.001-0.05: 0.2: 0.2: 44 となるように水性ゲル混合物を調製し、水熱処理を行った。その結果、Si/Al 比=10-100 の FAU を使用した場合、XRD パターン及び SEM 像観察より CHA 単相が得られることがわかった。また、得られた生成物の

Si/Al 比は、7.7 から 80 であった。Si/Al 比=200-350 の FAU を使用した場合、CHA の他に、不純物相(AFI 型ゼオライト)の生成が確認された。ところで、高シリカ CHA 合成において、水性ゲル混合物調製における H₂O/Si 比が少量であることが不純物形成抑制に寄与することが報告されている³⁾ことから、より高シリカ CHA 合成を目指し、まず、Si/Al 比=200 の FAU を用いて H₂O/Si 比の影響を検討した。その結果、H₂O/Si 比=33 では、不純物相の無い高シリカ CHA 合成(Si/Al=93)に成功し、H₂O/Si 比=22, 44 では、不純物相(AFI 型ゼオライト)の生成が確認された(Fig. 1, 2)。さらに、Si/Al 比=200 の FAU、H₂O/Si 比=33 の調製条件下において、結晶化促進効果のあるフッ素化合物として NH₄F を添加し、さらなる高シリカ CHA の合成を試みた。その結果、Si/Al 比=148 の高シリカ CHA の合成に成功し、H₂O/Si 比およびフッ化物添加により高シリカ CHA が合成できることが示唆された(Table 1, Fig. 1, 2)。

Table 1 Synthesis conditions and the product phases

Sample No.	Gel Composition			Product	Si/Al	Relative crystallinity[%]
	Si/Al	NH ₄ F/Si	H ₂ O/Si			
1	10	—	44	CHA	7.7	100
2	50	—	44	CHA	31.5	146
3	100	—	44	CHA	80	141
4	200	—	44	CHA+AFI	—	—
5	250	—	44	CHA+AFI	—	—
6	350	—	44	CHA+AFI	—	—
7	200	—	33	CHA	93	132
8	200	—	22	CHA+AFI	—	—
9	200	0.1	33	CHA	148	136

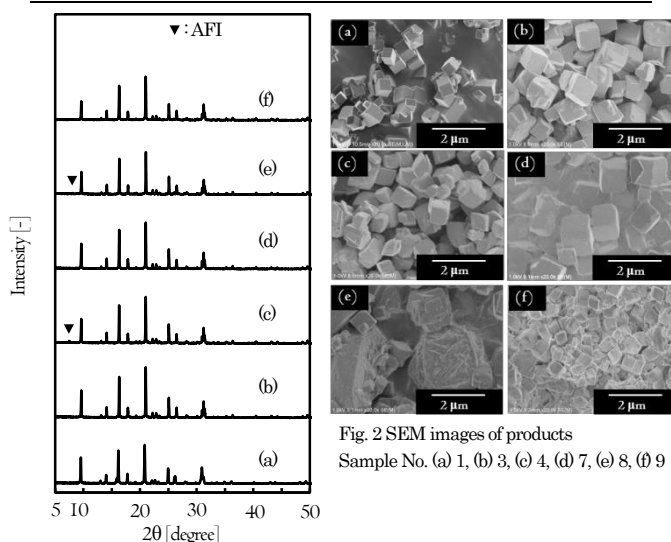


Fig. 1 XRD patterns of products

Sample No. (a) 1, (b) 3, (c) 4, (d) 7, (e) 8, (f) 9

1) M. Miyamoto et al., *Micro. Meso. Mater.*, **206**, 67–74 (2015)2) T. Tanaka et al., *Micro. Meso. Mater.*, **225**, 524–533 (2016).

*近江靖則 Fax: 058-293-3335, E-mail: ouchi@gifu-u.ac.jp

たけやまみお・うえのきょうへい・うえみやしげゆき・おうちやすのり

Testing the Limits of Zeolite Structural Flexibility: Introducing Mesoporosity in Zeolites in Just 1 min

(東大院工^A・University of Alicante^B・東大生研^C・National University of Colombia^D・栃木産技セ^E)
Ce Peng^A・〇劉振東^A・米澤泰夫^A・Noemi Linares^B・築場豊^C・Carlos Alexander Trujillo^D
大久保達也^A・松本泰治^E・Javier García-Martínez^{B*}・脇原徹^{A*}

Introduction

Zeolites with hierarchical pore systems are highly desirable due to enhanced diffusion. One method for preparing such hierarchical zeolites is to partially remove framework Si or Al atoms from the framework by acid, base or steam treatments; however, such methods tend to generate mesopores of random distribution and less interconnectivity. Recently, a mild alkaline treatment with the assistance of surfactants, which was called as “surfactant-templating”, was developed and has proved to be effective to introduce uniform mesopores into zeolites.^[1] Accelerating this process is expected to open up new opportunities in the scale-up of the preparation of hierarchical zeolites. In this study, we present an ultrafast method for surfactant-templating, which is capable of generating hierarchical FAU zeolites in as short as 1 min.^[2]

Experimental

In a typical treatment, 0.09 g of CTAB was dissolved in 3.42 g of NaOH solution (0.49 wt%) followed by stirring for 30 min. Thereafter, 0.18 g of parent zeolite (Zeolyst CBV720, Si/Al ratio of 15) was added, giving a mixture with a molar ratio of 1 TO₂: 0.082 CTAB: 0.14 NaOH: 75 H₂O. This mixture was subsequently transferred into a tubular reactor,^[3] which was heated at 190 °C in an oil bath. After a certain time (typically, a few minutes), the tubular reactor was quenched, and the product was recovered, dried and calcined at 550 °C for 5 h.

Results and Discussion

Figure 1A shows the XRD patterns of the parent FAU and the samples treated in the tubular reactor over different periods of time. The intensities of the peaks only slightly decreased with time, evidencing the preservation of the structural integrity. N₂ adsorption analyses and TEM were carried out to monitor the evolution of the pores. As shown in Figure 1B, the parent FAU zeolite contained large and randomly distributed mesopores arising from the steam treatment performed by the supplier. After only 1 min of treatment with CTAB, the large mesopores started to evolve into smaller ones; and after 2 min, mesopores of ca. 4.2 nm and with a narrow pore size distribution were obtained. Such an ultrafast evolution from initially large

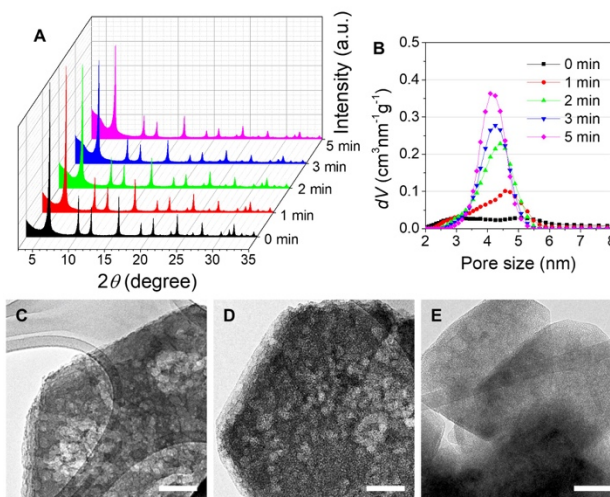


Figure 1 | A, XRD patterns of the parent FAU and the samples treated over different periods of time. B, Pore size distribution of the samples (calculated by NLDFT method from the N₂ adsorption-desorption isotherms). C to E, TEM images of the parent FAU and the samples treated for 1 min and 2 min, respectively (scale bar: 100 nm).^[2]

and non-uniform mesopores into smaller and uniform ones were confirmed by the TEM images in Figure 1C to 1E. These results indicate that the zeolite structure has a high flexibility that can allow it to rearrange very fast to accommodate a large amount of mesoporosity. Furthermore, a continuous flow process was established to perform the surfactant-templating, which could make the evolution of mesopores to complete in as short as 1 min.

Conclusions

In this study, an ultrafast version of surfactant-templating for preparing FAU zeolite with uniform mesopores was demonstrated. With this method, a fast evolution leading to the generation of a large amount of highly uniform mesopores was achieved in just 1 min, which demonstrates that the zeolite has a high structural flexibility so as to rearrange rapidly to accommodate the generation of a high amount of mesoporosity.

References

- [1] J. García-Martínez *et al.*, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3110-3115.
- [2] C. Peng *et al.*, **2019**, *submitted*.
- [3] Z. Liu *et al.*, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 14-31.

*Javier García-Martínez Email: j.garcia@ua.es

*脇原徹 Email: wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

ほうさく、りゅうしんとう、よねざわやすお、のえみりなれす、やなばゆたか、かるろすあれくさんだーとるひーりよ、おおくぼたつや、まつもとたいじ、はびえるがるしあまるていねす、わきはらとる

1. 緒言

両親媒性有機分子を利用して合成される規則性多孔体の研究分野では、シリカやカーボンといった組成を除くと、溶媒揮発法による薄膜の合成例がほとんどである。¹⁾ その他の組成では、粉体試料を十分に提供できる状況にないのが現状である。例えば、メソポーラスアルミナの粉体合成も数例あるが、²⁻⁴⁾ いずれも、トリブロック共重合体 ($E0_nP0_mE0_n$) を含む均質な前駆溶液を酸性条件下で調製し、溶媒揮発プロセスを適用して、構造規則性の高い前駆物質を合成している。両親媒性分子の自己集合能を利用しつつ、アルミナ骨格の形成を適切に調節できた場合のみ、構造規則性が高くできることを意味する。

上記の報告では、メソポーラス構造を保持したままアルミナ骨格をある程度結晶化 (γ 相) できることも示されていたため、³⁾ 高表面積の触媒担体として広く利用できると思われたが、最初の報告から10年以上が経過した現在も、応用研究の報告例を見ることは多くない。⁴⁾ 我々も、数種類の $E0_nP0_mE0_n$ を用いて追試を試みたが、多少の多孔性を付与できるところまでは確認できたものの、報告例にあるドライアッププロセスでは構造規則性の高いメソポーラスアルミナを粉体試料として回収できていない。

このような経緯もあって、汎用性の高いメソポーラスアルミナの粉体合成技術を開発する必要性を強く感じ、多孔質アルミナの粉体合成を開始した。ここ数年の検討で、メソポーラスアルミナの粉体合成に成功するとともに、その実現に必要な構造モデルも提案した。^{5, 6)} 非対称のブロック共重合体 (ポリスチレンとポリオキシエチレンの共重合体、PS-*b*-PEO) を利用した孔径増大への取り組みでは、アルミナ骨格の結晶性を十分に高めることができ、^{7, 8)} 直近では、多孔性を高めた粉体試料を迅速に合成するための方法論の実証にも着手している。

本講演では、以下にまとめた通り、両親媒性有機分子を利用したメソポーラスアルミナの粉体合成に関して、高表面積化と高結晶化の実現に向けた取り組みを紹介する。

2. メソポーラスアルミナの粉体合成

合成条件が完全に再現できない前述のドライアッププロセス²⁻⁴⁾ の再検証から開始するなら、メソポーラスアルミナの新しい合成法を開発した方が前向きな研究が展開できると考え、我々は、成膜プロセスを粉体合成に拡張するための方法論を提案した。メソポーラス薄膜の合成用に最適化した透明な前駆溶液を適切な温度で噴霧乾燥する。この乾燥過程で界面活

性剤を自己集合させる結果として多孔質構造を有する粉体試料が回収できる。このアプローチでは、最適な前駆溶液の組成を速やかに完結する成膜プロセスだけで特定できるため、粉体合成までの作業時間を大幅に短縮できるはずである。

2-1. アルミナ粉体の高表面積化

構造規則性の高いメソポーラスアルミナ薄膜の報告例⁹⁾ を参考に、前駆溶液を調製する条件を再検証し、噴霧乾燥プロセスにより粉体試料を合成した。回収 (400°C 焼成) した試料に関して、各種分析を行った結果 (図1参照)、例えば、窒素吸着測定からは、平均直径が 4.7 nm の均一なメソ孔が存在している様子を確認した。しかし、比表面積は $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度にしかならなかった。噴霧乾燥で形成する球状粒子内では均一な球状メソ孔が幾何学的に最密充填できないためであると考えた。

種々の検討を重ねた結果、前駆溶液中に有機助剤、例えば 1, 3, 5-TIPBz (1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン) を適量添加すると、比表面積が2倍程度 (約 $540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) にまで増大することを見出した。孔径分布曲線 (図1参照) からは、約 3 nm 付近に新たなメソ孔の生成が確認され、有機助剤を添加したことで球状メソ孔が僅かに増大するとともに、それらの連結性が大幅に改善したことに起因すると結論した。⁵⁾ この結論を裏付ける結果として、界面活性剤の添加量を増やすだけでも連結性を向上させることができ、比表面積が $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度に増大した。⁶⁾

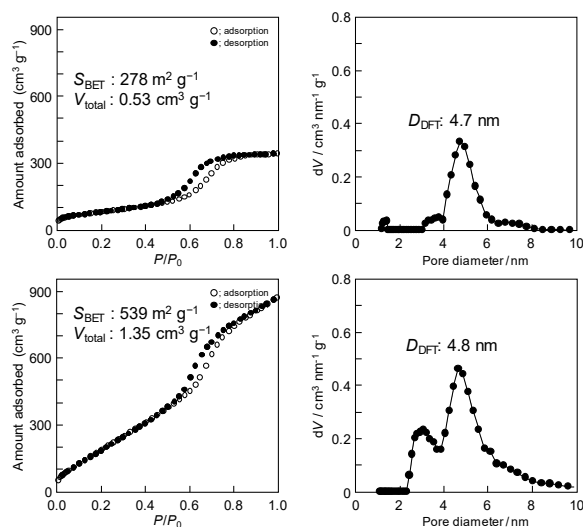


図1. $E0_{20}P0_{70}E0_{20}$ を用いて合成したメソポーラスアルミナ粉体 [400°C 焼成] の (左) 窒素吸着等温線と (右) 孔径分布曲線：有機助剤 (1, 3, 5-TIPBz) の添加 (上) なし (下) あり

2-2. 超分子鋳型法による孔径制御の可能性

PS-*b*-PEO を用いた合成法でも、規則性の非常に高い多孔質アルミナ薄膜が報告されていたので、¹⁰⁾ 薄膜合成の追試から開始し、前駆溶液の組成最適化が終了したと判断した時点で噴霧乾燥プロセスへと適用した。回収 (400℃焼成) した多孔質アルミナの各種分析の結果 (図2参照) から、例えば、走査型電子顕微鏡 (SEM) では粒子表面全体にナノ空間が導入できている様子、透過型電子顕微鏡 (TEM) では平均直径が 40 nm 程度の球状空間が粒子全体に存在している様子を観察することができた。孔径の増大に伴いアルミナ骨格が厚くなった結果として比表面積が 240 m² g⁻¹ 程度となったが、孔径が大きくなったことを反映してナノ空間の容積 (1.27 cm³ g⁻¹) は大幅に増大した。

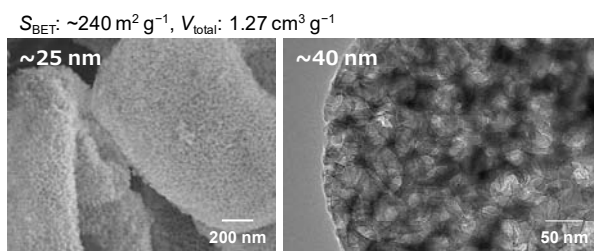


図2. 35000-*b*-17000 を用いて合成したメソポーラスアルミナ粉体 [400℃焼成] の (左) SEM と (右) TEM での観察結果

2-3. アルミナ骨格の結晶化挙動の調査

異なる孔径のメソポーラスアルミナが合成できるようになったため、表面曲率の異なる環境下、アルミナ骨格の結晶化挙動がどのように変化するかを調査した。各種分析も行っているが、典型的な分析結果についてのみ説明する。焼成温度を高くしていくと、アルミナ骨格が収縮、更にはγ相へと結晶化するため、アルミナ骨格の密度が増して比表面積が徐々に減少するような傾向を示した。ただし、孔径が小さい場合は、例えば 850℃までは構造規則性が保持されていたが、それ以上の温度になると、例えば 1000℃では、構造規則性が完全に崩壊するとともに、比表面積も大きく低下した (図3左参照)。

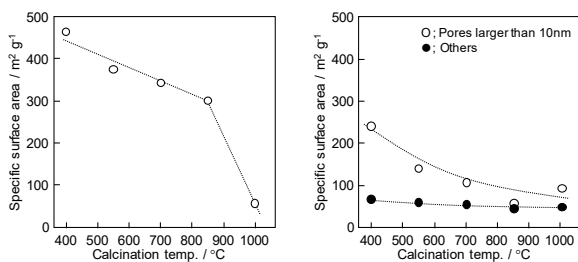


図3. メソポーラスアルミナの焼成温度と比表面積との関係: (左) 孔径約 5 nm、(右) 孔径約 40 nm

孔径が大きくなるとアルミナ骨格の結晶化が開始する温度が低温になることが確認されるとともに、焼成温度が高くしても、少なくとも 1000℃まで、比表面積は徐々に減少するだけだった (図3右参照)。⁸⁾ この現象はアルミナ骨格の表面曲率の相違で説明できる。曲率が大きい (孔径が小さい) と収縮等により骨格表面がより密な状態になる。この制約が結晶化を

遅らせる要因であり、曲率が小さい (孔径が大きい) とこの制約が緩和され、結晶化の開始が低温化する。例えば、更に大きな 200 nm 前後のナノ空間を有する多孔質アルミナの結晶化挙動も調査しているが、この解釈を支持する結果として、多孔質構造を保持したままで、アルミナ骨格の収縮やγ化だけでなく、α相への相転移も進行することを確認した。現時点では、α化率 60%かつ比表面積が 30 m² g⁻¹ 超の多孔質アルミナの合成に成功している。⁷⁾

3. 結言

両親媒性有機分子が自己集合する性質を利用して各種多孔質アルミナの粉体合成を実現した。本研究を通じて、孔径で特徴は異なるが、孔径が小さいメソポーラスアルミナは世界最高レベルの比表面積を示すこと、孔径が大きくなると多孔質構造を保持したままで高い結晶化度が実現できること等を明らかにしてきた。従って、本研究で提案している成膜と粉体化のプロセスを一体で扱い体系的に理解しようとする試み (図4参照) が更に進展してくれば、もっと孔径制御技術の精度も上がってくると確信しており、そうなれば、より高比表面積で結晶化度の高い多孔質アルミナの精密合成だけでなく、他の無機系酸化物への展開も可能になってくるだろう。

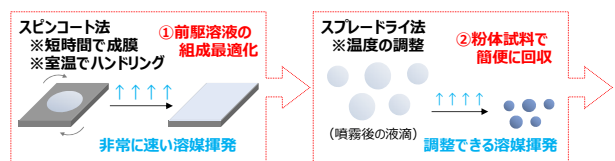


図4. 成膜プロセスを粉体合成に拡張するための方法論

(謝辞) 本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「エネルギー・環境新技術先導プログラム/外部からのアンモニア等の供給が不要で広く産業界利用可能な燃焼由来 NOx 処理のための革新的触媒技術/精密制御技術を駆使した脱硝触媒の高度利用技術開発」に係る委託業務 (平成 29 年度) の支援を受けて推進したものである。

- 1) T. Kimura, *Chem. Rec.*, **2016**, 16, 445.
- 2) K. Niesz et al., *Chem. Commun.*, **2005**, 1986.
- 3) Q. Yuan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3465.
- 4) Z. Zhang et al., *Nature Commun.*, **2017**, 8, Art# 16100.
- 5) H. Maruoka et al., *Langmuir*, **2018**, 34, 13781.
- 6) H. Maruoka et al., *New J. Chem.*, **2019**, 43, 7269.
- 7) T. Kimura et al., *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 10003.
- 8) H. Maruoka et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92, 0000. DOI:10.1246/bcsj.20190222.
- 9) X. Jiang et al., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 10851.
- 10) X. Jiang et al., *Chem. Asian J.*, **2012**, 7, 1713.

* 木村辰雄 Fax: 052-736-7397
E-mail: t-kimura@aist.go.jp

きむらたつお

1. 緒言

アルミナはその耐熱性・化学的安定性・優れた強度から多様な分野で利用されている。中でも γ -アルミナは比表面積の大きさから、特に触媒担体として広く用いられている。アルミナの比表面積を大きくするため、有機物を混合したアルミナ粒子を焼結する、ポリマー粒子の空隙にアルミナを合成する、等の方法でアルミナの多孔化が行われている。それら多孔化の試みの中でも、アルミニウムアルコキシド等と両親媒性有機分子との協奏的な自己組織化を利用したメソポーラスアルミナの合成では nm スケールの孔を規則的に導入可能であり、孔径の制御により触媒活性・反応選択性の向上も期待できる。

メソポーラスアルミナ粉体の孔径制御は、前駆溶液中の硝酸量増加や一部の条件下では 1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB) の添加により、孔径が増大することが前駆溶液の加熱乾固・焼成による合成で報告されている。^{1,2)} 一方、速やかな溶液乾燥による効率的な粉体回収が可能なスプレードライ法では、1,3,5-TMB 等のミセルの膨潤剤を前駆溶液に加えると孔径の増大は僅かに留まり、ミセルの連結による比表面積の増加が見られた。³⁾

本研究では、スプレードライ法を用いたメソポーラスアルミナ粉体の合成において、同一の前駆溶液からスプレードライ条件のみを変化させるだけで孔径が連続的に大きくなることを見出したので報告する。

2. 実験

メソポーラスアルミナの前駆溶液は以前の報告と同様に調製した。⁴⁾ 濃塩酸を含むエタノール溶液中でアルミニウム *sec*-ブトキシド ($\text{Al}(\text{Osec-C}_4\text{H}_9)_3$) の加水分解反応を進行させ透明溶液を得た。Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) を溶解させたエタノール溶液と混合し透明な前駆溶液を調製した。その前駆溶液のスプレードライにて、スプレー圧力及び乾燥用の熱風の入口温度を固定したまま、試料回収容器付近の出口温度を基準として風量を低下させた。回収した粉体試料を 400°C で焼成して有機成分を除去した。メソポーラス構造や多孔性については主に窒素吸着測定及びX線回折 (XRD) 測定により評価した。

3. 結果と考察

従来と同様に、スプレードライヤーの出口温度を 90°C 付近で回収した粉体試料 (焼成後) において、窒素吸着等温線 (図1左参照) では IV 型の等温線を観測し、NLDFT 法による孔径分布曲線 (図1右参照) では、メソ孔が直径 5.4 nm を中心に分布していることを確認した。XRD 測定では 7.6 nm の周期間隔に伴う回折ピークを観測し、既報⁴⁾と同様に規則構造を有するメソポーラスアルミナの合成を確認した。

前駆溶液の乾燥速度を抑制する目的で、出口温度を 80°C、70°C、60°C 付近へと低下させた。出口温度の低下に伴い、窒素吸着等温線の立ち上がりが高相対圧側に

移動し、孔径の拡大を示した。対応する孔径分布曲線も孔径の大きな方向へと移動した。XRD 測定では出口温度の低下に伴い、メソスケールの構造規則性を示す回折ピークが低角度シフトし、周期間隔の増大が認められた。ただし、出口温度を 60°C 付近まで低下させると、孔径はさらに大きくなったが分布はブロード化した。XRD 測定でも、メソスケールの構造規則性を示す回折ピークは観測できなかった。

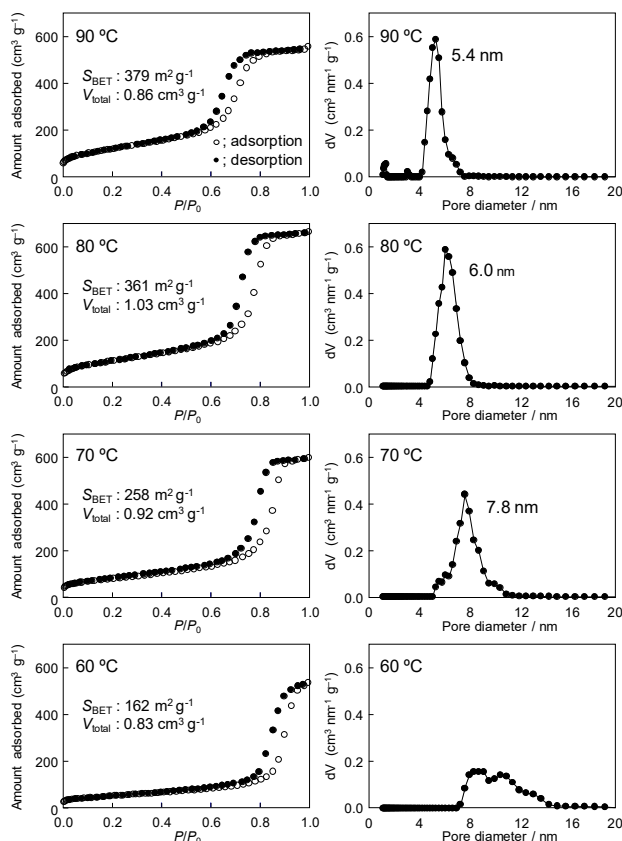


図 1. 異なる出口温度のスプレードライにて合成したメソポーラスアルミナ粉体 (400°C 焼成) の窒素吸着等温線と孔径分布曲線 (NLDFT 法)

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「NEDO 先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導プログラム／生産活動により排出される NOx 等窒素化合物からのアンモニア製造／燃焼器から排出される窒素酸化物からのアンモニア創出プロセス開発」に係る委託業務 (2019 年度) の支援を受けて推進したものである。

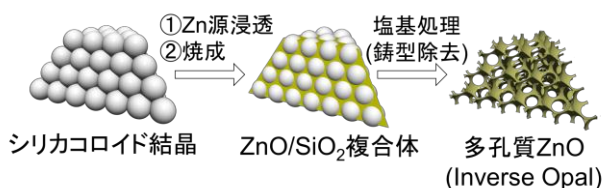
- 1) S. M. Grant et al., *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 86.
- 2) S. M. Grant et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **367**, 129.
- 3) H. Maruoka et al., *Langmuir*, 2018, **34**, 13781.
- 4) H. Maruoka et al., *New J. Chem.*, 2019, **43**, 7269.

* 木村辰雄 E-mail: t-kimura@aist.go.jp
○わかばやしりゅうたろう、きむらたつお

(早大先進理工^A・早大材研^B)○永江星香^A・松野敬成^A・島崎佑太^A・福井宏佳^A・和田宏明^A・下嶋 敦^{A,B}・黒田一幸^{A,B*}

1. 緒言 多孔質 ZnO は、導電性や圧電性、半導体性といった ZnO の物性に加え、高比表面積、大細孔容積といった多孔体の特徴を有するため、高比表面積を活用したセンサー¹⁾や、細孔の存在による熱伝導率の低減を利用した熱電変換材料^{2,3)}などへの展開が研究されている。特に、球状細孔が規則配列した Inverse Opal 構造を有する ZnO は、キャリア輸送パスとなる 3 次元に連続した骨格からなるため注目されている。一般に、Inverse Opal 構造を有する ZnO はポリマー粒子を鋳型として作製されるが⁴⁾、その細孔径は 100 nm 以上に限られる。特性向上のためにはより小さいスケールでの細孔径制御が重要であり、新たな作製手法が求められる。そこで我々は、Inverse Opal 構造体を作製する鋳型として球状シリカナノ粒子が規則配列したシリカコロイド結晶に注目した。シリカコロイド結晶を構成するシリカナノ粒子は粒径を容易に制御可能であるため、細孔径を制御するための鋳型として有望である。しかしながら、シリカはフッ化水素酸または強塩基処理で容易に除去できるものの、ZnO が両性酸化物であるためシリカ除去の過程で溶解してしまうという問題がある⁵⁾。本研究では ZnO を飽和溶解させた塩基水溶液を鋳型除去に用いることで、ZnO の溶解を抑制しつつ、鋳型であるシリカを優先的に溶解させ、Inverse Opal 構造を有する多孔質 ZnO の作製に成功したことを報告する。

2. 実験 既報⁶⁾を参考に、粒径約 90 nm の単分散球状シリカナノ粒子を作製し、分散液の乾燥、焼成により、シリカナノ粒子が最密充填したシリカコロイド結晶を得た。次に、シリカコロイド結晶に $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 溶液を浸透、乾燥させ、焼成することでシリカコロイド結晶の粒子間隙に ZnO を充填した ZnO/SiO_2 複合体を作製した。 ZnO/SiO_2 複合体を、ZnO を飽和溶解させた 1M NaOH 水溶液中で室温攪拌することで、シリカコロイド結晶を優先的に除去し、多孔質 ZnO を作製した(Scheme 1)。



Scheme 1 多孔質 ZnO の作製方法

3. 結果 シリカコロイド結晶の SEM 像および SAXS パターンより、粒径約 90 nm の球状シリカナノ粒子が規則配列したコロイド結晶の作製を確認した。 ZnO/SiO_2 複合体の粉末 XRD パターン(Fig.1(A) (a))より、ZnO に帰属可能なピークと、アモルファス SiO_2 に由来する $2\theta = 20 - 30^\circ$ 付近のハローピークを観測した。鋳型除去後試料の粉末 XRD パターン(Fig.1(A) (b))からは ZnO に帰属可能なピークが観測される一方、アモルファス SiO_2 由来のハローピークが大幅に減少した。さらに、ICP 発光分光分析より塩基処理によりシリカコロイド結晶が優先的に溶解したことが確認された。鋳型除去後試料の SEM 像より均一な細孔が規則的に配列していることを観察し(Fig. 1 (B))、SAXS パターンからは、鋳型であるシリカコロイド結晶と同様の構造規則性を有することが示された。以上より、シリカコロイド結晶の構造を転写した多孔質 ZnO の作製を確認した。

比較実験として、1M NaOH 水溶液に ZnO を溶解させずに鋳型除去を行い、ZnO を飽和させた効果を検証した。その結果、ZnO は完全に溶解し多孔質 ZnO は得られなかった。これより、本手法の有効性を確認した。

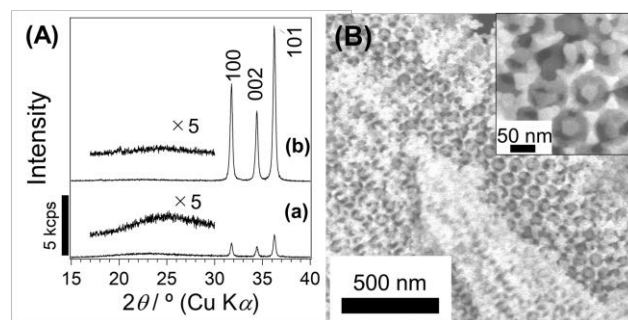


Fig. 1 (A)粉末 XRD パターン: (a) ZnO/SiO_2 複合体、(b) 鋳型除去後の多孔質 ZnO、(B)多孔質 ZnO の SEM 像 (inset: 拡大像)

4. 参考文献

- 1) T. Wagner *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4036.
- 2) M. Ohtaki *et al.*, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 1816.
- 3) M. Kashiwagi *et al.*, *Phys. Rev. Applied* **2018**, 10, 044018.
- 4) T. Sumida *et al.*, *Chem. Lett.* **2001**, 1, 38.
- 5) X. Deng *et al.*, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 40.
- 6) K.-M. Choi and K. Kuroda, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10933.

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp、FAX: 03-5286-3199

○ながえせい・か・まつのたかみち・しまさきゆうた・ふくいひろか・わだひろあき・しもじまあつし・くろだかずき

(The Univ of Queensland・化学工学科) ○可児顕也・山内悠輔*

緒言

従来の多孔質材料と異なり骨格が金属のみで形成される金属ナノ多孔体は、細孔構造由来の高い比表面積に加えて高い導電性を有し、燃料電池、二次電池、センサなど各種電気化学反応を促進させる電極として広く用いられている。我々のグループでは自己組織化した高分子ミセルを鋳型として使用することで、化学還元法、電解析出法により様々な組成の金属ナノ多孔体を生み出してきた。[1-3] とりわけ、電解析出法（電析法）は、印加電圧により、金属析出の制御が比較的容易であり、貴金属以外の系でも多孔化することができる。しかし、標準電極電位の大きく異なる白金族とニッケル（Ni）などの卑金属を合金化させ、ナノ細孔構造を形成させることは、非常に難しく報告された例はない。また、白金族の中でも表面エネルギーの大きなロジウム（Rh）は、曲率のあるナノ細孔空間を作ることが難しい上、未開拓な部分が多く、卑金属を合金化させることで新たな高活性電極触媒の実現が期待される。そこで本研究では、電析法を用いて、析出反応条件を緻密に制御することにより、メソポーラス RhNi 薄膜の合成を試み、その基礎的な電極触媒としての性能を水電解のカソード反応（水素発生反応；HER）を例に評価する。

実験

親水性、疎水性のユニットで構成されるジブロックポリマー（PEO-*b*-PMMA）を THF に溶かした後、Rh と Ni のそれぞれの前駆水溶液を様々な割合で加え、金属イオン種と複合した高分子ミセルを形成した。反応溶液の pH を調整した後、作用電極（金被覆シリコン基板）に特定の電圧を加えて金属塩をミセルの周りで還元させ、最後に鋳型（ミセル）を溶媒除去し、均一な細孔を有するメソポーラス RhNi 薄膜を合成した。（Fig. 1a）

SEM, TEM, XRD 等による構造解析、また SANS 測定などによるミセルの構造評価も行った。合成した種々の組成の RhNi 電極について HER 活性を評価し、Ni 添加の与える影響を調べた。

結果と考察

直線掃引ボルタンメトリー（LSV）により各金属イオンの還元開始電位を調べたところ、Rh は -0.25 V (vs. Ag/AgCl) 付近で析出が確認されたのに対し、Ni は本実験条件の pH 下では、-1.5 V まで電圧を掃引しても基板上に Ni の析出は認められなかった。しかし、Rh 塩が共存している液では、-0.5 V 付近から Ni の析出も確認され、-0.7 V で合成した薄膜では Ni 含有量 50 % に達し

た。こうした Rh イオンの還元を主導とする Ni の共析出を利用することで標準電極電位の大きく異なる ($\text{Rh}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rh} : 0.76 \text{ V}$; $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} : -0.23 \text{ V vs. SHE}$) 金属を同時に析出させることに成功した。また、特に反応溶液中の金属塩の濃度と pH は、得られる RhNi 薄膜のナノ構造・形態に大きく関与していることが分かり、条件を細かく最適化していくことで、直径 15 nm 程度の均一な大きさの無数の細孔を有する薄膜を得ることに成功した。（Fig. 1b）

また、特性の基礎的な評価として、同条件で作成したメソポーラス Rh や Ni 含有量の異なるメソポーラス RhNi の HER 活性を評価した。これらの結果から、Ni との合金化により白金族の持つ優れた触媒活性をさらに高める一例を示すことができた。多孔質構造による高比表面積化、更には安価な金属との合金化により触媒の低コスト化も期待される。

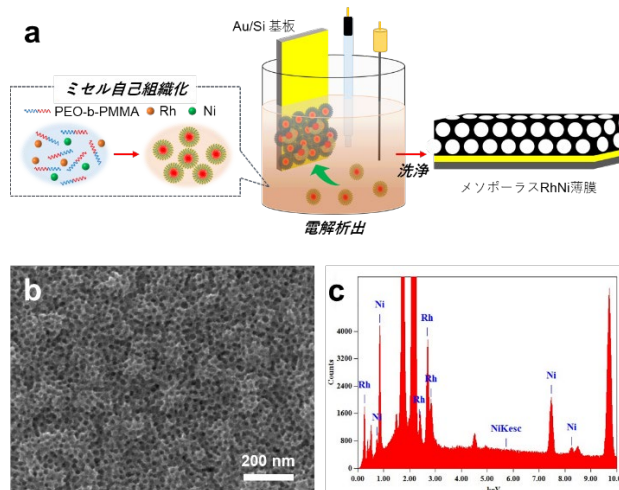


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the synthesis of mesoporous RhNi film. (b) Top-surface SEM image of mesoporous RhNi film. (c) EDS spectra obtained from the corresponding sample, indicating the atomic ratio of 49 : 51 (Rh : Ni).

参考文献

- [1] C. Li, Ö. Dag, T. D. Dao, T. Nagao, Y. Sakamoto, T. Kimura, O. Terasaki, and Y. Yamauchi, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6608.
- [2] B. Jiang, C. Li, Ö. Dag, H. Abe, T. Takei, T. Imai, M. S. A. Hossain, M. T. Islam, K. Wood, J. Henzie, and Y. Yamauchi, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 15581.
- [3] K. Kani, J. Kim, B. Jiang, M. S. A. Hossain, Y. Bando, J. Henzie, and Y. Yamauchi, *Nanoscale*, **2019**, 11, 10581-10588.

*山内悠輔 E-mail: y.yamauchi@uq.edu.au

かに けんや・やまうち ゆうすけ

A12総 (依頼講演)

液晶を用いたソフトなジャイロイド構造膜の設計

(東京農工大学) ○一川尚広

1. 緒言

界面活性剤の自己組織化により生まれるナノ構造を鋳型としてテトラエトキシシランのゾルゲル反応を進行させると、細孔径が制御されたメソポーラスシリカを得ることができる。^[1] このような分子鋳型法以外にも界面活性剤が形成する自己組織化ナノ構造を固定化し、機能ナノ構造として利用する方法が幾つか考案されてきた。その1つとして、界面活性剤分子『自体(そのもの)』に重合性の官能基を導入し、分子集合状態(液晶状態)で重合するアプローチが挙げられる。^[2] この手法で得られる生成物は液晶の持つ『ナノ構造』と高分子膜の持つ『しなやかさ』を持つソフトナノマテリアルとなる。我々の研究グループでは、この重合性液晶を用いたナノ構造体の設計の中でも、ジャイロイドナノ構造(Figure 1)の形成を目指して様々な分子デザインを進めてきたので、本講演で発表する。

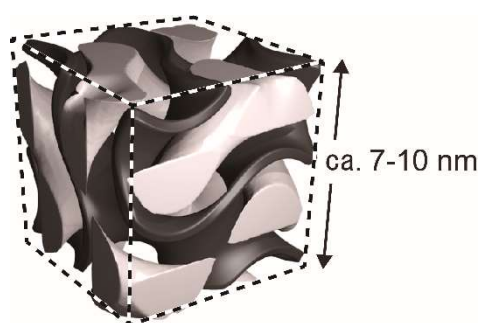


Figure 1. Gyroid nanostructure.

2. 双連続キュービック液晶とは？

双連続キュービック液晶は、自己組織的に格子長が約 7~10 nm のジャイロイド構造(または他の対称性のキュービック構造)を形成する液晶相の一種である。^[3] 1960 年代に発見された液晶相であるが、その独特な三次元構造を機能へと展開

するアプローチが近年注目を集め始めている。これまで我々は、イオン性の化合物を基幹物質として様々な双連続キュービック液晶の設計に成功してきたので、2. 1~2. 2. で概説する。

2. 1. ジャイロイド極小界面の利用

双連続キュービック液晶の機能展開の多くの例は、Figure 1 の白色で示した三次元ナノチャンネルを機能場とした展開がほとんどであった。筆者が助教として東京農工大学の太田弘幸/中村暢文研究室に着任し、新たな研究を構想している際に、黒色で示した界面(ジャイロイド極小界面)も三次元空間的に連続して広がっていることを考えると機能場として魅力的だと着想した。

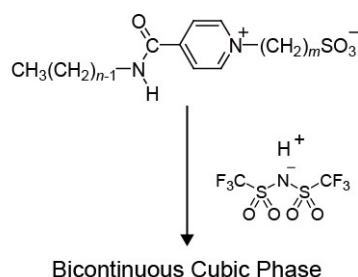


Figure 2. Amphiphilic zwitterions that were designed by our group and their co-organization with acids.

このアイディアの下、この界面に沿ってスルホン酸を精緻に配列させることができれば、この界面に沿って高速にプロトンを伝導する機能界面を創れるのではないかと考え、Figure 2 に示すような両親媒性 Zwitterion を設計・合成した。^[4] この分子は、酸と複合化すると様々な液晶性を変化させ、ビストリフルオロメタンスルホニルイミド

(HTf₂N)) の存在下においては目的の双連続キュービック相を発現することを見いだした。得られた物質についてイオン伝導度を測定すると、含水率に大きく依存することが確認でき、含水率 9.4 wt%において $3.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の伝導度を達成できた。^[4] 更に液晶分子を *in situ* 重合することで、室温で $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ のプロトン伝導性を示す高分子膜の作製に至ることもできた。^[5]

2. 2. イオン液体を溶媒としたアプローチ
水が優れた自己組織化媒体として機能する理由として、水分子の水素結合が重要な役割を担っている。この水素結合の重要性に着目し、イオン液体の中でも水素結合能の高いものがリオトロピック液晶溶媒として有用ではないかと考えた。イオン液体の水素結合能を制御する手法として、極性官能基の導入が考えられるが、一般的に極性官能基の導入はイオン液体の"液体性"を大きく下げってしまう。極性官能基を有しているにも関わらず、室温以下においてガラス転移点を示すイオン液体群として"アミノ酸イオン液体"に着目した。特に、大野らが 2005 年に、天然アミノ酸をアニオンとしてデザインしたイミダゾリウム塩が常温で液体のイオン液体を生み出すことを報告している。^[6] 本発表においては、アミノ酸イオン液体を利用した両親媒性分子の自己組織化制御やイオン液体の物理化学的性質との相関、更には双連続キュービック相の発現制御や機能展開について発表する (Figure 3)。^[7,8]

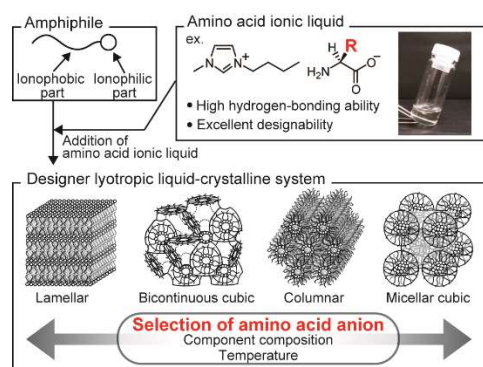


Figure 3. Control of self-organization of amphiphiles through solvent design.

3. おわりに

双連続キュービック液晶の存在は 1960 年代ごろから指摘され始めたが、意図的にデザインすることの難しさゆえに、機能構造材料としての展開は強くは検討されてこなかった。このような背景の中、イオン性の骨格を液晶分子設計に組み込むことで、双連続キュービック相を自在とまでは言わないまでも、高確率で作り出す方法論を開発することができた。今後、これらの技術を駆使し、双連続キュービック液晶が生み出す”ナノサイズのジャイロイド構造”の機能・応用可能性について明らかとし、実用展開についてもチャレンジしたい。

4. 参考文献

- [1] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 1535.
- [2] T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, M. Funahashi, *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, *2*, 17001.
- [3] M. Imperor-Clerc, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *9*, 370.
- [4] T. Ichikawa, T. Kato, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11354.
- [5] T. Kobayashi, Y. Li, A. Ono, X. Zeng, T. Ichikawa, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 6245.
- [6] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2398.
- [7] T. Ichikawa, K. Fujimura, M. Yoshio, T. Kato, H. Ohno, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 11746.
- [8] H. Takeuchi, T. Ichikawa, M. Yoshio, T. Kato, H. Ohno, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 13861.

*一川尚広, t-ichi@cc.tuat.ac.jp

いちかわ たかひろ

isorecticular synthesis による MOF の合成

(東農工大院工) ○文倉篤志・首藤大輝・近藤篤・前田和之*

1. 緒言

有機ホスホン酸 $R\text{-PO}(\text{OH})_2$ は安定な P-C 結合を有し、合成も容易であるため、多様な有機基を骨格に含む無機有機ハイブリッド物質を構築可能である。様々な金属ホスホネート MOF の合成研究が行われている中で、我々はオープンフレームワークの形成のために有機ホスホン酸分子内のホスホン酸基を増やすことが有効であると考え、実際にベンゼントリホスホン酸を用いた層状構造をベースとした金属ホスホネートオープンフレームワークを報告している¹⁾。一方で、ベンゼン環とホスホン酸基の間にメチレン基を導入し、フレームワーク形成にある程度自由度をもたせることで多様な構造をもつ結晶性金属ホスホネートが合成できることが報告されている²⁾。我々はさらに多孔体化に向けた配位子の拡張を行い、ビフェニル部位とホスホン酸基との間にメチレン基をはさんだテトラホスホン酸 (BPTMP, Fig. 1a) を用いた金属ホスホネートオープンフレームワーク ZnBPTMP-1 を報告している (Fig. 1b)³⁾。本研究では、isorecticular synthesis⁴⁾ によるオープンスペースの拡大を狙って BPTMP のビフェニル部位をテルフェニルに置き換えたホスホン酸 (TPTMP, Fig. 1a) を用いた金属ホスホネートについて調査を行った。

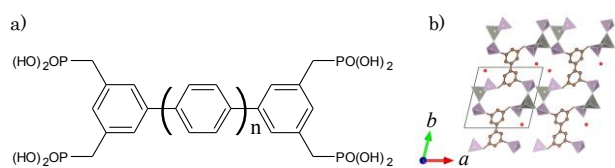


Fig. 1 a) Structure of BPTMP ($n = 0$) and TPTMP ($n = 1$) and b) structure of ZnBPTMP-1 viewed along c axis.

2. 実験

1 TPTMP : 2 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2000 H_2O : 5 NH_4F : 5 HCl (12 M) の仕込み比で水熱合成を 160°C で 3 日間行い、黄白色粉末の ZnTPTMP-1 を得た。SPring-8 で測定したシンクロトロン X 線回折データを用いて直接法による初期構造モデルの導出および Rietveld 法による構造精密化を行った。

3. 結果と考察

TG-DTA および CHN 元素分析から生成物の組成を $\text{Zn}_2\text{H}_4[\text{C}_{22}\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.4\text{NH}_3$ (ZnTPTMP) と決定した。ZnTPTMP の熱的安定性について、TG 測

定の結果、約 100°C までに溶媒の脱離による約 8 % の重量減少が観測された。 120°C での真空加熱処理を行い XRD 測定を行ったところ ZnTPTMP は溶媒である水分子の脱離後においても構造を保持していた。

ZnTPTMP の結晶構造解析は現在進行中であるが、これまでに得られている ZnTPTMP の構造モデルから得られた XRD パターンのシミュレーションと測定データは概ね一致している (Fig. 2a)。その構造モデルを Fig. 2b, 2c に示す。ZnTPTMP では Zn は 4 配位で、すべて異なる TPTMP の O 原子が結合している。また、Zn は b 軸方向にホスホン酸基を介した 1D 鎖を形成しており、それをテルフェニル部位が架橋した構造を持っている。ZnBPTMP-1 と比較すると、Zn の配位環境は同じであるが、ZnBPTMP-1 は Zn がホスホン酸基に架橋された二量体を形成しているのに対して、ZnTPTMP では Zn が b 軸方向にホスホン酸基によって架橋されたらせん状の 1D 鎖を形成しており、同じトポロジーを持たないことがわかった。しかしながら、これらの構造は共に芳香環が 1D チャンネル方向にスタッキングすることで細孔壁を形成しており、ZnTPTMP の 1D チャンネルのサイズは有機配位子の伸長分の拡大が起きていると考えられる。

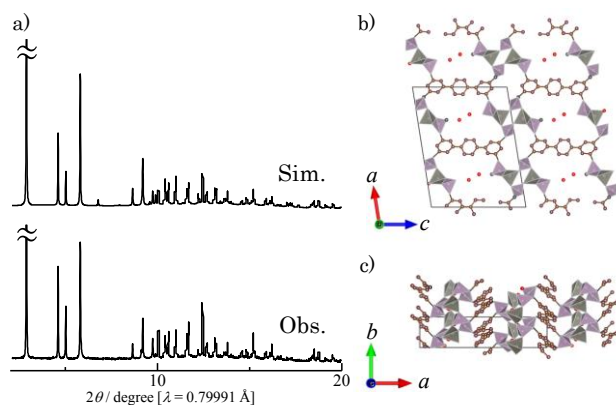


Fig. 2 a) XRD patterns and a structural model of ZnTPTMP viewed along b) b axis and c) c axis.

- 1) K. Maeda *et al.*, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 10424.
- 2) S. M. F. Vilela *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 18354.
- 3) 首藤ら, 第 32 回ゼオライト研究発表会, A17 (2016).
- 4) M. Eddaoudi *et al.*, *Science*, **2002**, 295, 469.

*前田和之 E-mail : k-maeda@cc.tuat.ac.jp

ふみくらあつし・しゅどうひろき・こんどうあつし・まえたかずゆき

(東農工大院工) ○佐藤岳・近藤篤・前田和之*

1. 緒言

有機ホスホン酸 $R-PO(OH)_2$ は安定な P-C 結合や合成の簡便さから、多様な有機基を骨格に導入した無機有機ハイブリッド物質の構築に有望である。種々の金属との組み合わせから様々な結晶性金属ホスホネートが得られているが、多孔体化による金属ホスホネートの機能性の拡張を狙いとして、多価ホスホン酸を用いることで緻密な構造の形成を回避することが試みられてきた。例えば当研究室では、テルフェニルテトラホスホン酸を用いたマイクロ多孔性金属ホスホネートを報告している¹⁾。この系はテルフェニル部位とホスホン酸基との間にメチレン基が導入されており、結晶性の良いものが得られやすいという傾向がある。また、当研究室では特有の蛍光特性をもつピレンに着目し金属ピレンテトラホスホネートを報告したが²⁾、得られた構造は緻密であり、ピレン環のスタッキングによる消光も確認された。そこで本研究では、ピレン環を骨格にもちフェニレン基およびメチレン基の導入により有機基を拡大したテトラホスホン酸 TPMPPhPy (Fig.1)を用いて金属ホスホネートの合成を行い、 N_2 吸着および蛍光特性を調査した。

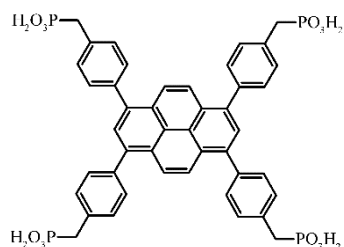


Fig. 1 Structure of TPMPPhPy.

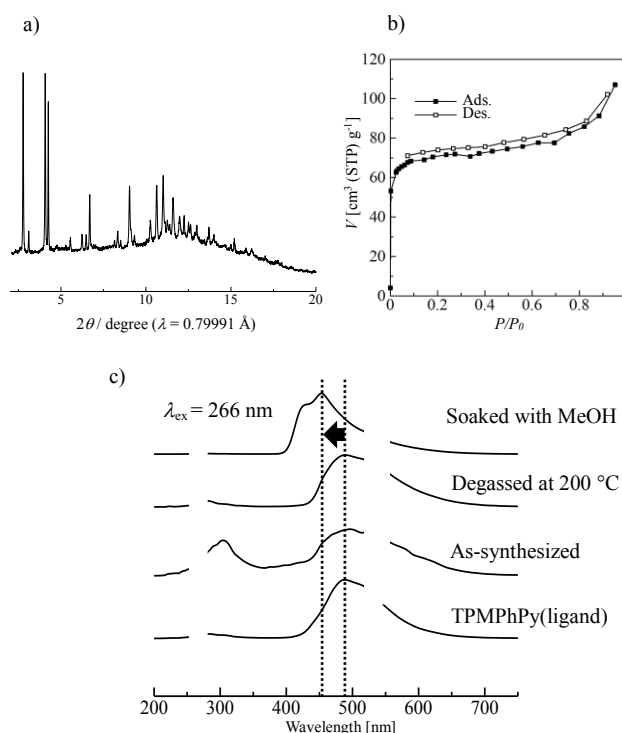
2. 実験

TPMPPhPy はピレンを原料とする 6 段階の反応により合成した。1 TPMPPhPy : 1 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$: 3249 DMF : 2775 H_2O の仕込み比でソルボサーマル合成を 160 °C で 5 日間行い、黄色粉末の Al-Py-DMF を得た。これを用いて各種のキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果と考察

TG-DTA および CHN 元素分析から生成物の組成を $Al_2[(O_3PCH_2)_4C_{40}H_{22}] \cdot 2.0(CH_3)_2NH_2 \cdot (CH_3)_2NH$ と推定した。SPRing-8 で測定したシンクロトロン X 線回折データ (Fig.2a)を用い格子パラメーターの決定および指数付けを試みたが妥当な値は決定できず、不純物相の含有が示唆された。200 °C で 12 時間の脱気処理を行った Al-Py-DMF の 77 K における N_2 吸着等温線 (Fig.2b)は I 型を示しており、マイクロ多孔性を有することがわかった。また、その細孔容量は $0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (DR

法)と見積もられた。前処理後の Al-Py-DMF の XRD パターンによると、回折角のおずかなシフトなどは見られるもの結晶性は維持されていることを確認した。また、脱気温度 300 °C においても結晶性およびマイクロ多孔性の維持を確認した。続いて Al-Py-DMF の各種条件における蛍光スペクトルの測定と比較を行った (Fig.2c)。200 °C で 12 時間の脱気処理を行った Al-Py-DMF の最大発光波長は 490 nm (励起波長 266 nm)であり、TPMPPhPy 由来の発光を示すことが確認された。しかし、メタノール存在下では最大発光波長は 453 nm にブルーシフトしており、これは細孔内部でのメタノール分子とピレン骨格の相互作用により起きたものと考えられる。また、金属源として亜鉛を用いた場合にも、Al-Py-DMF と同様の組成をもちマイクロ多孔性と蛍光性を有する Zn-Py-DMF が得られた。これらのことから、有機基の設計によってピレン骨格を有する金属ホスホネートの多孔体化が可能であり、そのピレン骨格に由来する蛍光特性を発現することが示された。

Fig. 2 a) XRD pattern, b) N_2 isotherm at 77 K and c) Emission spectra of Al-Py-DMF

- 1) 首藤ら, 第 33 回ゼオライト研究発表会, C24 (2017).
- 2) 黒田ら, 第 92 回日本化学会春季年会(2012)

*前田和之 E-mail : k-maeda@cc.tuat.ac.jp

さとうがく・こんどうあつし・まえだかずゆき

(岐大院工^A、産総研^B)○青木宣和^A・池田卓史^B・小村賢一^{A*}

1. 緒 言

ゼオライトを出発原料として用いる「ゼオライト水熱転換法」は、転換中に生成するナノパーツにより、結晶化を促進するだけでなく、非晶質原料のみからは合成されないゼオライト種の合成を可能にするなどの有用性が見出されている。近年、窪田らによって **FAU** 型ゼオライトを原料に使用することで新規アルミノシリケート型ゼオライト **YNU-5 (YFI)**¹⁾ が合成された。しかしアルミノシリケート種のゼオライトを用いた水熱転換は多数報告があるものの、**AlPO** 系ゼオライトでは、ジエチルアミン存在下での **SAPO-5 (AFI)** → **DNL-6 (RHO)** や **SAPO-34 (CHA)**²⁾, **KOH** と **TMAOH** の存在下での **SAPO-37 (FAU)** → **SAPO-LTL**³⁾ の2件にとどまっている。今回、我々は **AlPO₄-5** および **SAPO-5 (AFI)** を出発原料としピロリジン存在下で新規アルミノリン酸塩である **GAM-2**, **GAM-3**, **GAM-4** を合成したので報告する。

2. 実 験

原料として使用した **AlPO₄-5**⁴⁾, **SAPO-5**⁵⁾ は、既報文献を参考に合成し、空気雰囲気下 600 °C、6 時間の条件で焼成した。水とピロリジンを混合して 10 分攪拌し、**AlPO₄-5** または **SAPO-5** を加え室温で 1 時間攪拌したのち、得られた組成比 $1.0\text{T}_2\text{O}_4\text{-}x\text{ピロリジン}\cdot 27.5\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1.0, 1.2$, $\text{T} = \text{Si} + \text{Al} + \text{P}$) の混合液をオートクレーブ内で 170 °C、1-7 日間、静置条件で加熱し結晶化させた。固体生成物は濾過により回収し、90 °C で一晩乾燥した。**GAM-2** の焼成は、550 °C、**GAM-4** の焼成は、500 °C で 6 時間行った。

3. 結果と考 察

Fig.1 に原料の **AlPO₄-5** 及び生成した **GAM-2**、焼成により構造が変化した **GAM-3** の XRD パターン及び SEM 像を示す。SEM から **AlPO₄-5** では典型的な六角柱、**GAM-2**, **GAM-3** ではそれぞれ針状の形態が観察された。**GAM-2** の XRF 測定から $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ である事を確認し、結晶構造解析の結果、**GAM-2** は 16 員環構造からなり、**GAM-3** は 12 員環細孔を有していることが分かった。

Fig. 2 に **SAPO-5** 及び生成した **GAM-4** の焼成前後の

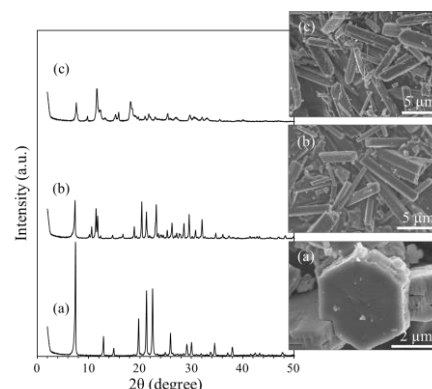


Fig. 1 XRD patterns and SEM images of **AlPO₄-5** (a) **GAM-2** (b) and **GAM-3** (c).

XRD パターン及び SEM 像を示す。**GAM-4** は、焼成前後で骨格構造の変化は無かったが、SEM 測定により **SAPO-5** では、平板状の大きな凝集体、**GAM-4** では板状のモルフォロジーが観察された。また種々の分析および構造解析の結果、**GAM-4** は 10 員環一次元細孔を有しており、骨格中の **Al** 原子は 4 配位の他に 5 および 6 配位の **Al** 原子によって形成されている事が分かった。

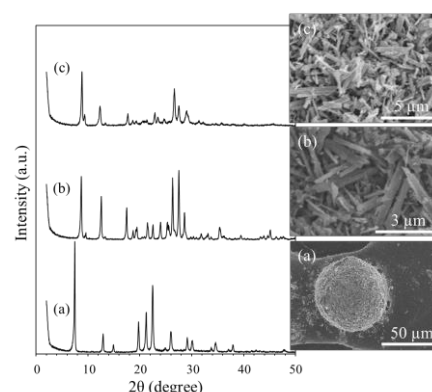


Fig. 2 XRD patterns and SEM images of **SAPO-5** (a), as-synthesized **GAM-4** (b) and calcined **GAM-4** (c).

<参考文献>

- 1) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989-7997 (2017)
- 2) P. Tian *et al.*, *Chem. Mater.*, **23**, 1406, (2011)
- 3) Y. Umehara *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **179**, 224-230 (2013)
- 4) The Structure Commission of the International Zeolite Association : <http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>
- 5) S. Zho *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **187**, 11-18, (2016)

*小村 賢一、E-mail: kkomura@gifu-u.ac.jp

あおきひさかず・いけだたくじ・こむらけんいち

新規 CoAPO 系ゼオライト類似物質 GAM-6 の合成

(岐阜大院工^A・産総研^B) ○今井慧人^A・池田卓史^B・小村賢一^{A*}

1. 諸言

ゼオライトの新しい合成法として、「ゼオライト水熱転換法」が注目され研究が行われている。特長として、非晶質原料では合成されないゼオライトの合成が可能であることや、迅速に結晶化が進み高純度なゼオライトが得られた例が挙げられる。また、得られたゼオライトは原料ゼオライトと共通の局所的な構造秩序を持つ傾向が指摘されており、ゼオライト設計という観点から期待されている。既報のゼオライト水熱転換はアルミノシリケートを原料として用いるものが主流であるが、我々の研究室では報告例の数少ないアルミノホスフェートを原料とするゼオライト水熱転換の研究に現在取り組んでいる。本研究では CoAPO-5 を原料としたゼオライト水熱転換により、新規 CoAPO 系ゼオライト類似物質 GAM-6 の合成に成功したので報告する。

2. 実験

水にピペリジンを加え 10 分攪拌した後、既報文献¹⁾の合成法により合成した CoAPO-5 を加え 1 時間攪拌した。得られたゲル(CoAPO-5 : ピペリジン : 水 = 1.0 : 1.2 : 27.5) をオートクレーブに移し 170℃、5 日間の水熱合成により結晶化させた。得られた生成物は洗浄濾過、乾燥後、焼成を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に示した As-made GAM-6 の XRD パターンより $2\theta = 7.46^\circ, 14.96^\circ, 22.52^\circ, 30.18^\circ$ と等間隔のピークが比較的高強度で現われたため GAM-6 は層状構造であることが示唆された。TG-DTA 測定結果では 350℃付近から発熱ピークが見られ約 15 wt% の重量減少が起きた。焼成条件を注意深く検討したところ、昇温速度 0.5℃/min, 350℃24h の条件で、結晶構造を崩壊させることなくピペリジンの除去に成功した (Fig. 1)。焼成後 GAM-6 のピークの多くが $2\theta < 0.5^\circ$ 程度で高角側へシフトしており、ユニットセルが体積換算で 1% ほど収縮したことがわかった。AIPO 系ゼオライトは、骨格構造が柔軟なため、焼成により別の構造へ変化する報告例²⁾があるが、GAM-6 は焼成前後での構造変化は認められなかった。また SEM から GAM-6 は正

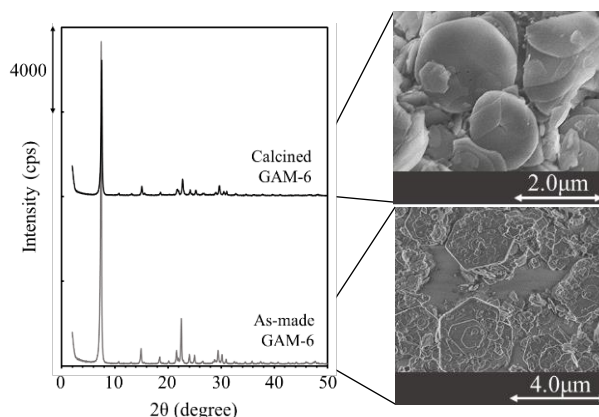


Fig. 1 GAM-6 焼成前後における XRD パターンと SEM 像

6 角形の板状の形態を有しており焼成による形態の変化は見られなかった。Table. 1 に GAM-6 の窒素吸着測定、TPD-NH₃ 測定により得られた比表面積、細孔容積、酸量を示す。結果より、GAM-6 はマイクロ孔を有し、固体酸点を有している事がわかった。結晶構造解析により GAM-6 の骨格構造は 6 配位と 4 配位の Al と 4 配位の P から成り、2-D ゼオライト³⁾が層間で縮合したような構造で 2 次元 10 員環細孔を有するゼオライト類似物質であることが分かった。UV-Vis 測定から Co が 4 配位で存在していることが確認され、4 配位 Al の一部に置換して存在し、ブレンステッド酸点を与えていると考えられる。詳細は発表にて報告する。

Table. 1 Calcined GAM-6 の比表面積、細孔容積、酸量

BET (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Acid amount (mmol/g)
237	0.201	0.80

<参考文献>

- 1) W. Yang, W. Sun, S. Zhao, X. Yin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **219**, (2016) 87-92.
- 2) L. Xiao, J. Li, X. Shen, J. Yu, W. Pang, R. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **84**, (2005) 21-26.
- 3) W. J. Roth and J. Čejka, *Catal. Sci. Tech.*, **1**, (2011) 43-53.

*小村賢一、E-mail: kkomura@gifu-u.ac.jp

○いまいえど・いけだたくじ・こむらけんいち

(産総研^A・防衛大応化^B)○小平哲也^{A*}, 関口ちか子^A, 池田拓史^A, 阪東恭子^A, 西宏二^B

【緒言】リン酸ガリウム系ではジプロピルアミン(DPA)及び HF を合成水溶液に添加することにより LTA 型構造の結晶を合成することができる。よく知られる A 型ゼオライトとの構造の対比から結晶成長機構の議論などが期待できるものの、応用法が提示されないために基礎研究も殆ど存在しない。

我々はこのリン酸ガリウム系 LTA の合成条件の追試、高収率合成条件の探索から開始し、合成溶液に添加する HF 量が LTA 相の収率に大きく関与し、IZA レシピの HF が多い条件ではアモルファス相しか得られないことを報告した[1]。

今回、合成溶液に添加する DPA 量依存性を検討したところ、LTA 相以外に多様な結晶系が得られることを見いだした。また、³¹P MAS NMR が LTA 相の合成収率の定量化に有効であることを確認した。これらを中心に報告を行う。

【実験】合成溶液は以下の条件にて調製した。

1 Ga₂O₃ : 1 P₂O₅ : x DPA : 0.5 HF : 75 H₂O (0 ≤ x ≤ 8.5).
140℃, 24 時間静置条件にて水熱反応を行い、生成物を回収・評価を行った。

【結果と考察】生成物の DPA 量依存性を粉末 XRD 法により評価したところ、図 1 の結果を得た。x ≤ 6.5 の XRD パターンは全て既知構造物質であり、x = 0, 4.5, 5.5, 6.5 と DPA 量が増すに伴い、得られる生成物はそれぞれ、高密度相の α-quartz 様 GaPO₄, GaPO₄•2H₂O, GaPO-34a, GaPO₄-LTA である。GaPO-34a は最近報告された 14 員環を持つ結晶構造[2]で、DPA を使った合成例は我々が初めてである。この結晶では Ga 原子は 4, 5, 6 の複数の配位構造を有する。他方、α-quartz 様:4 配位, GaPO₄•2H₂O:6 配位, LTA:(F を含めれば)5 配位となり、DPA 量と Ga 周辺の局所構造との相関は見られない。なお、x ≥ 7.5 では沈降ゲルのみ得られ、その乾燥粉末の XRD を測定した。2θ ~ 7.4° に幅広ピークが観測され、ゲル内には LTA と同程度の長周期構造の存在が示唆される。

さて、LTA 相の収率について ³¹P MAS NMR を使うと精度良く見積もれる。図 2 のようにアモルファス相のみからなる試料では -6.4 ppm にピークを有する幅の広いスペクトルとなり、LTA 相が XRD にて確認される試料では -11.5 ppm に付加的ピークが得られる。このことは、この試料で

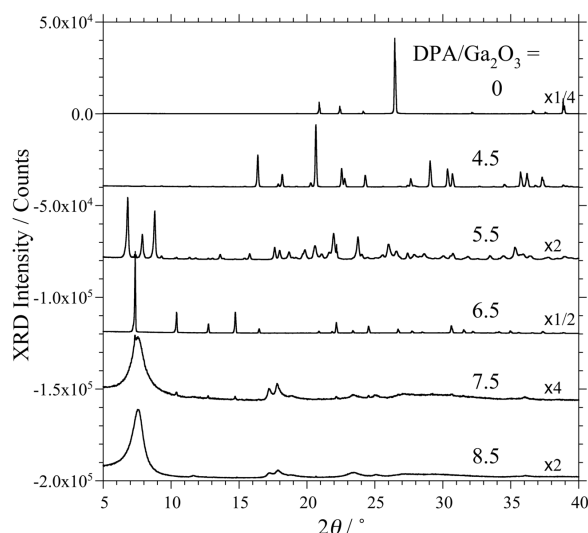


図 1 DPA 量を x = 0 – 8.5 の範囲で変化させた生成物の XRD パターン。

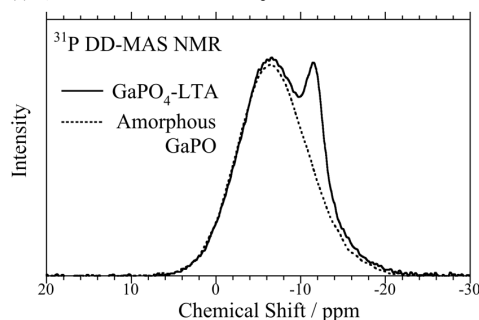


図 2 アモルファス相と LTA 相リン酸ガリウムの ³¹P MAS NMR。

は LTA 相に含まれる P 原子はたかだか 10 %程度しか存在しないことを意味する。現在、本 NMR 評価法により LTA 相の収率が約 80 %と見積もられる試料も得られるようになった。これについても報告する。

【まとめ】DPA 量の調整により、GaPO-34a を始め、多様なリン酸ガリウム結晶相を合成することが可能である。また、LTA 相の収率評価において ³¹P MAS NMR が有効であることを確認した。

[1] 第 34 回ゼオライト研究発表会 A12, 2018 年 11 月。

[2] L.K. Broom et al., Dalton Trans. **2017**, 46, 16895.

*小平哲也, kodaira-t@aist.go.jp

こだいら てつや, せきぐち ちかこ, いけだ たくじ, ばんどう きょうこ, にし こうじ

(岐阜大院自然^A・岐大工^B・朝日大^C・産総研^D・岐阜大生命セ^E)○日置颯星^A・柳川真穂^B・上野恭平^{B,C}・池田拓史^D・宮本学^B・上宮成之^B・近江靖則^{E*}

1. 緒言

層状ケイ酸塩は、ゼオライトと構造類似性を有するため、層状ケイ酸塩を前駆体として用いた新規ゼオライトや多孔体物質の調製が試みられている。層状ケイ酸塩の多孔化の方法には、層間に存在する末端シラノール基同士を脱水重縮合させることにより層間に結合を形成する方法および、層間に存在するシラノール基をシリル化し、焼成などによってピラーを形成する方法^[1]がある。本研究では、新たな多孔体の調製を目指し、N,N,N-トリメチルアダマンタンアンモニウム(TMAdaOH)を構造規定剤(SDA)として用いた新規層状ケイ酸塩 SSA-8 の合成および多孔化について検討した。

2. 実験

新規層状ケイ酸塩 SSA-8の合成は、ケイ素源としてヒュームドシリカ(CAB-O-SIL[®] M5, CABOT)、SDA として TMAdaOH(25 wt%, SACHEM)を用いた。前駆体ゲルの組成が SiO₂:SDA:H₂O=1.0:0.5:17.6となるように調製し、静置条件下、140℃、所定の日数、水熱処理した。得られた生成物は、蒸留水で洗浄した後、60℃で一晩乾燥させた。

新規層状ケイ酸塩の多孔化は、(i) 大気焼成(500℃、10 h)、(ii) シリル化剤としてトリクロロメチルシラン(TCMS)を用い、層間修飾後、焼成により有機物の除去(500℃、10 h)および層間内にピラーの形成する方法により行った。キャラクタリゼーションはXRD、TG/DTA、SEM、¹H、²⁹Si MAS、¹³C CP/MAS NMR、窒素吸着測定により行った。

3. 結果と考察

層状ケイ酸塩の合成における合成日数の影響を検討した。合成日数3日から結晶性物質に基づくピークが観察され、合成日数が延びるにつれ、低角度側のピーク強度は増大し、合成日数が16日で最大となった(Fig. 1 (a))。合成日数16日で得られた結晶性物質のSEM像観察より、その形態は層状物質に特有な板状であった(Fig. 2)。さらに、構造解析より、合成日数16日で得られた物質は、新規構造を有する層状ケイ酸塩 SSA-8 であることがわかった(Fig. 3)。

そこで、得られた新規層状ケイ酸塩 SSA-8 の多孔化について検討した。まず、SSA-8 を大気焼成した結果、焼成前と比べ層間隔に基づく低角の XRD ピークは高角度側にシフトし、層間距離が短くなるとともに、高角度側の XRD のピーク強度は大幅に低下した(Fig. 1(b))。また焼成前後での SSA-8 の窒素吸着測定結果を比較したところ、吸脱着等温線は、焼成後、II 型からマイクロ孔特有な I 型へ変化し、また BET 比表面

積は 14 m²/g から 40 m²/g に増加した。以上結果より、大気焼成により一部多孔化することがわかった。

次に、層間内をシリル化し、焼成することにより多孔化を試みた。シリル化後、層間隔に基づく低角の XRD ピークは高角度側にシフトし、層間距離が短くなった(Fig. 1 (c))。¹³C CP/MAS NMR 測定結果より、層間内にあるシラノール基と TCMS が反応し、シリル化に成功したことがわかった。さらに大気焼成した結果、層間隔に基づく低角の XRD ピークは高角度側に移動し、結晶構造に基づく高角度側の XRD のピーク強度は低下したものの維持した(Fig. 1 (d))。得られた物質の窒素吸着等温線は I 型を示し、BET 比表面積は 410 m²/g と大気焼成より高い値を示し、ピラーの形成によりマイクロ孔を有する多孔体物質の調製に成功した。

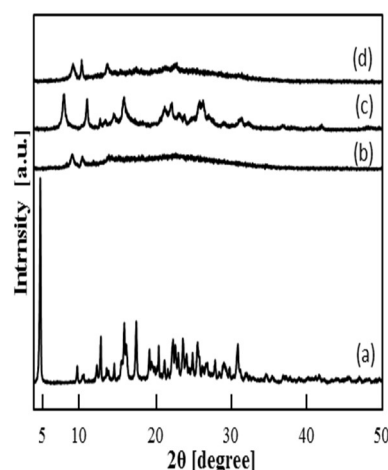


Fig.1 XRD patterns of (a) SSA-8 (16d), (b) calcined (a), (c) silylated (a), (d) calcined (c).

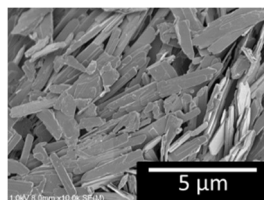


Fig.2 SEM image of SSA-8.

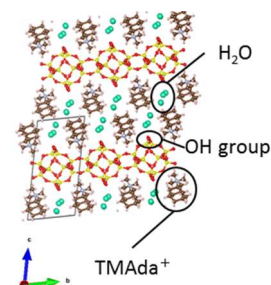


Fig.3 Structure model of SSA-8.

参考文献

[1] S. Takahashi et al, Dalton Trans., 45, 16335 (2016)

近江 靖則 E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp

ひおきりゅうせい・やながわまほ・うえのきょうへい・いけだたくじ・みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・おうみやすのり

東工大物質理工^A・慶應大自然科学研究教育セ^B
 ○高橋昂^{A,B}・椿俊太郎^A・和田雄二^A・岡本昌樹^{B*}

1. 緒言

触媒反応における加熱方法として、通常、電気炉加熱が用いられている。しかし、電気炉加熱は炉内全体を加熱するため、エネルギー効率が低い。近年、反応場である触媒のみを加熱する方法として、マイクロ波 (MW) 加熱が報告されている [1]。しかし、ゼオライト触媒は MW 吸収特性に乏しく加熱することが難しい。ゼオライトを MW で加熱するためには、炭素や酸化タングステンなどの MW 吸収特性の高い物質と複合化する必要がある。更に、ゼオライトを効率的に加熱するためには、ゼオライトと MW を吸収する物質が交互に隣接した構造をもつことが望ましい。

本研究では、MWW 前駆体ナノシートと、MW 吸収特性の高い酸化タングステンナノシートを交互に積層した交互積層体 (ALN) を合成した。

2. 実験操作

MWW ゼオライト前駆体と酸化タングステンを既報に基づいて合成した [2, 3]。MWW 前駆体および酸化タングステンナノシートの表面をそれぞれアリルトリメトキシシランおよび 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いてトルエン中で修飾をした。修飾後の二つのシートとラジカル開始剤を DMF 溶媒に入れ、24 時間還流し、チオール-エン反応を行った。得られた試料を乾燥させ、粉末 X 線回折装置で構造解析を行った。

また、ALN を 550°C で焼成し、N₂ 流通下で MW 加熱実験を行い、加熱特性を評価した。

3. 結果と考察

粉末 X 線回折による回折パターンを図 1 に示す。

(a) では、チオール基修飾した酸化タングステンの (001) (110) のピークが見られ、(b) では、MWW 前駆体の (100) のピークが見られた。チオール-エン反応後の (c) では、 $2\theta = 2.80^\circ$ ($d = 3.15$ nm) と 5.68° ($d = 1.55$ nm) にピーク (†, ◆) が見られた。これらのピークは、(a), (b) の回折パターン中のピークとは異なる角度に出現したことから、ALN の積層に由来するピークであると推測した。また (c) では、(a) の (110) のピークと (b) の (100) のピークが見られたことから、積層後も (a) と (b) が結晶構造を維持していることがわかった。(d) では、† と ◆

のピークは見られなかった。以上の結果から、ALN の合成に成功したと考えた。

図 2 に MW 加熱実験の結果を示す。ALN の温度は、物理混合の場合と比較して急速に上昇した。また、MW 照射時間 300 秒後には、ALN の方が高い温度を示した。これらの結果は、MW の吸収により酸化タングステンに生じた熱が、ALN では N₂ 気流により奪われず、保持されたためであると考えた。このことから、ALN は MW 加熱に適していることがわかった。

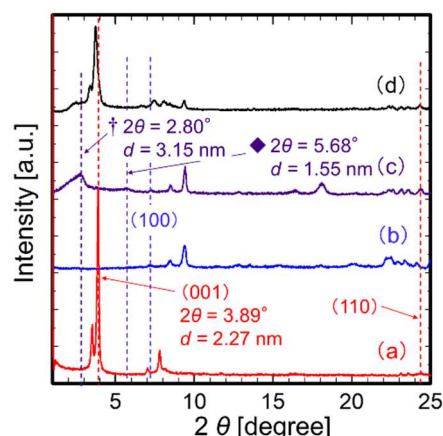


図 1 粉末 X 線回折パターン (a) チオール基修飾酸化タングステン, (b) アリル基修飾 MWW 前駆体, (c) ALN (酸化タングステン 33 wt%), (d) (a) と (b) の物理混合 (酸化タングステン 33 wt%)

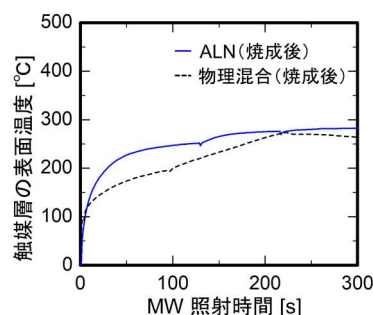


図 2 MW 加熱による ALN と物理混合試料の温度変化 (MW 出力 50 W, 共振周波数 2.45 GHz)

- [1] H. Yuan et al., *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 548.
 [2] A. Corma et al., *Nature*, 1998, **396**, 353.
 [3] F. Kishimoto et al., *RSC Adv.*, 2016, **6**, 73830.

岡本 昌樹, okamoto.m@keio.jp

たかはし こう, つばき しゅんたろう, わだ ゆうじ,
 おかもと まさき

(北九大^A・産総研^B) ○山本勝俊^{*,A}・池田卓史^B・中島綾香^A・
今津舞香^A・小山寛之^A

1. 緒言

我々はこれまでに、カルシウムやストロンチウムなどのアルカリ土類金属を結晶骨格中に導入することにより、ゼオライトに類似した多孔性シリケート物質が得られることを報告してきた。^{1,2)}ここで得られる物質は、特異な構造を持つ層状シリケートがアルカリ土類金属により架橋され、積層した構造を共通して持っており、もしアルカリ土類金属を取り除き、層状シリケートを縮合させることができれば、これまでにない新たなゼオライト物質が得られる(Fig.1)。そこで本研究では、このアルカリ土類金属含有シリケートを経由するゼオライト合成について検討した。

2. 実験

カルシウム含有シリケート物質 AES-1 は、既報の合成手法¹⁾に従い、メカノケミカル反応を利用して調製した前駆体を150℃で7日間、攪拌条件下で水熱処理して得た。このAES-1を3M塩酸に分散させ、室温で3時間、攪拌しながら酸処理した。酸処理を2回繰り返した後、ろ過、乾燥させたサンプルを5wt%エチレンジアミン溶液に分散させ、室温で3時間、攪拌しながらアミン処理を行った。

3. 結果および考察

ICP分析から、酸処理によりAES-1の骨格カルシウムが完全に除去できたことがわかった。その酸処理後のサンプルの粉末X線回折を測定したところ(Fig. 1b)、AES-1の回折パターン(Fig. 1a)とは異なる、層状シリケートと思われる未知構造物質のパターンが得られた。最低角ピークの位置がAES-1のそれに比べ高角度側に位置することから、脱カルシウムにより層間距離が狭まったと思われる。

酸処理したサンプルをアミン処理したところ、回折パターン(Fig. 1c)は再度変化し、最低角ピークの位置は低角度側にシフトした。これはアミン分子がシリケート層間に導入され、層間距離が拡張されたことによるものと思われる。このアミン処理後のサンプルを焼成したところ、アモルファス化せず、結晶性は低いものの、結晶性未知構造物質(Fig. 1d)が得られた。

参考文献

1. K. Yamamoto, T. Ikeda, C. Ideta, M. Yasuda, *Cryst. Growth Des.* **12**, 1354 (2012).
2. K. Yamamoto, T. Ikeda, C. Ideta, *Micropor. Mesopor. Mater.* **172**, 13 (2013); T. Ikeda, C. Ideta, K. Yamamoto, *Z. Kristallogr.* **228**, 173 (2013); K. Yamamoto, T. Ikeda, C. Ideta, K. Watanabe, T. Nakaoka, *Micropor. Mesopor. Mater.* **243**, 239 (2017).

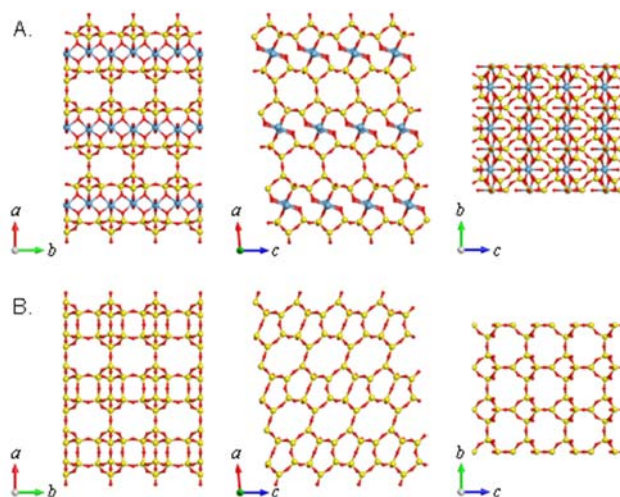


Fig. 1. A. カルシウム含有シリケート AES-1 および B. AES-1 を脱カルシウムしたのち縮合させ形成させた仮想ゼオライト物質の結晶構造。

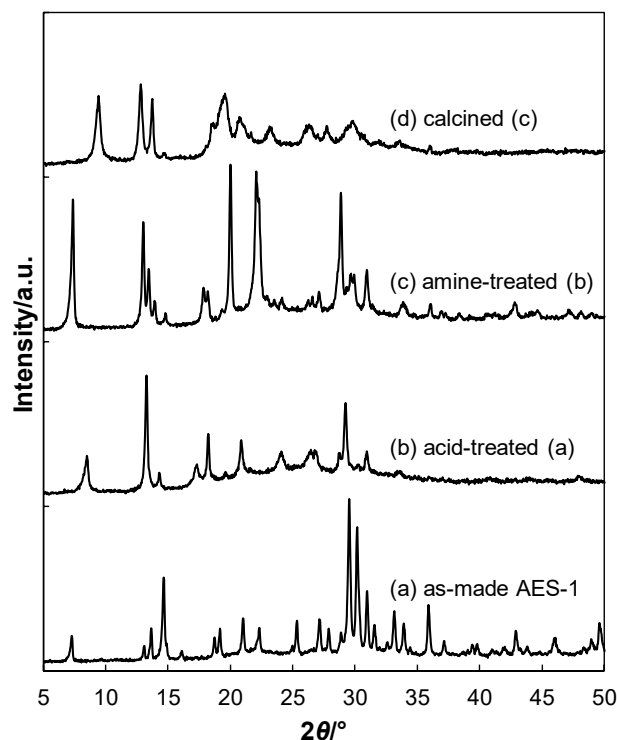


Fig. 2. 生成物の粉末X線回折パターン。(a) AES-1, (b) (a)を酸処理したもの、(c) (b)をエチレンジアミンで処理したもの、(d) (c)を焼成したもの。

*山本勝俊, katz@kitakyu-u.ac.jp

やまもとかつとし・いけだたくじ・なかじまあやか・いづまいか・おやまひろゆき

1. 緒言

一般に CST と呼ばれる結晶性チタノシリケートはゼオライト構造を有し、イオン交換特性として、特にセシウムイオンへの選択性が高いため、福島第一原発で高濃度放射性排液中の放射性セシウムイオンの吸着材として使用されている。

この CST は、Chitra(2011)¹⁾により合成法が示されているが、トレース実験では理想組成である $\text{HNa}_3\text{Ti}_4\text{Si}_2\text{O}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のものが得られにくい。一方で、CST の構造中に Nb 原子を導入した Nb-CST は骨格中の Ti^{4+} あるいは Si^{4+} を Nb^{5+} に置換したものであり、従来の CST よりもセシウムイオンに対する選択性が高いことが報告されている²⁾。

そこで本研究では、CST の合成条件を検討し、数種の金属イオンの交換特性を調べるとともに、その結晶構造の解析を試みた。また、Nb-CST および Al を骨格構造に導入した Al-CST を合成し、(Nb, Al)部分置換型 CST 系ゼオライトについての物性を検討した。

2. 実験方法

CST は SiO_2 ゲル、NaOH、チタンテトライソプロポキシド(TTIP)及び H_2O_2 を所定のモル比で混合・攪拌した出発物質をテフロン容器内装の回転式水熱合成装置で 96 時間反応させて合成した。Nb-CST および Al-CST は、 Nb_2O_5 または $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、TTIP、テトラエチルオルト珪酸を混合・攪拌した出発物質を同水熱合成装置で 72 時間反応させて合成した。 Nb_2O_5 および $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は、それぞれ混合量を 2、4、8 mmol と変化させた。

合成サンプルは、まず XRD、SEM-EDS 及び TEM-STEM にて構造解析、組成分析をおこなった。次に、それぞれのサンプルについて、金属イオン(Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 La^{3+} 、 Pb^{2+})を用いたイオン交換実験をおこない、イオン交換・吸着特性を調べた。

3. 結果および考察

本方法で合成した CST の XRD パターンは既報と同様であるが、回折強度比で若干の相違がみられた。また、EDS による組成分析からは、Ti、Na、O のみが検出され、Si は検出されなかった。このことから、既報と異なるチタン酸塩 Na 物質が合成されたと考えられる。一方、合成された Nb-CST(Fig.1) 及び Al-CST については、XRD で既報の Nb-CST と同様のパターンを示し、EDS 分析で Nb(または Al)、Ti、Si、O が検出された。また、Nb、Al の導入量を増加させると、Nb、Al 含有量は増加するものの、XRD パターンに基本的な変化は見られなかった。

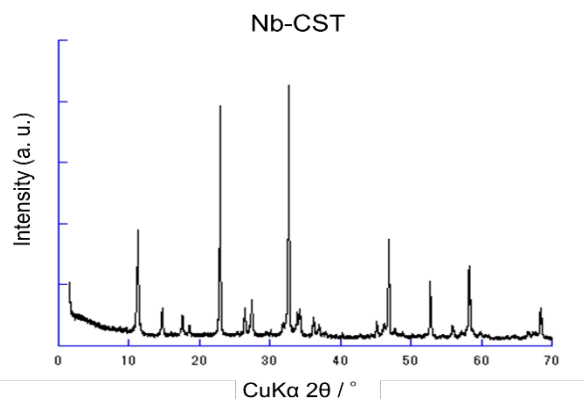


Fig.1 XRD pattern of Nb-CST

また、TEM 明視野像観察で、CST は柱状、Al-CST および Nb-CST(Fig.2)はキューブ状の晶癖をとっていた。また、それぞれのサンプルの STEM-EDS マッピングで、各元素が結晶内に均一に分散していたことから、各結晶はほぼ均質組成であることがわかった。

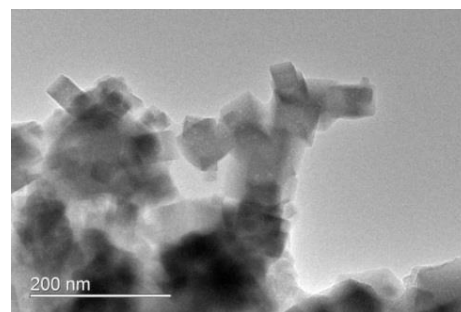


Fig.2 Nb-CST-4 TEM image

イオン収着(交換・吸着)能試験において、CST では Sr、Cs、Pb が、Al-CST では Sr、Pb、Nb-CST では Sr、Cs、Pb の選択的収着がそれぞれ見られた。

以上より、CST と同様の XRD パターンを示すチタン酸塩および Nb-CST、Al-CST 系ゼオライト様物質が得られ、その金属イオン収着特性を明らかにした。

参考文献

- 1) S. Chitra
J Radioanal Nucl Chem (2011) 287:955–960.
- 2) S. Chitra
J Radioanal Nucl Chem (2013) 295:607–613.

山崎淳司 e-mail:ya81349@waseda.jp

こみやゆうすけ・まついよしお・やまざきあつし

1. Introduction Recently, synthesis of functional materials with the assistance of ultrasonication is gaining much attentions, for its efficient local heating effect and improvement of the system homogeneity. For zeolite synthesis, the employment of ultrasonication during the aging process was reported to reduce the total aging and synthesis times.^[1,2] However, there is still lack of information regarding the employment of ultrasonication during the hydrothermal synthesis of zeolite. Therefore, in the present study, we demonstrate the ultrasonic-hydrothermal synthesis of ZSM-5 and try to understand the effect of ultrasonication on its nucleation and crystal growth.

2. Experimental Section Colloidal silica (LUDOX® AS-40), sodium aluminate, sodium hydroxide, and tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) were used as reactants. The synthesis was conducted under 80°C in an ultrasonic device constructed by ourselves, which allows the control of the ultrasonic irradiation power as well as the synthesis temperature. An illustration of the device is shown in Figure 1.

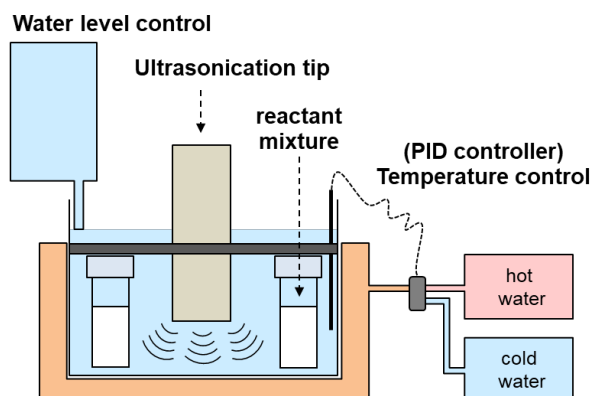


Figure 1. Illustration of the ultrasonic device in this study.

3. Results and Discussion The solid products obtained after the hydrothermal synthesis with and without ultrasonication were analyzed by several characterization methods, and the results are shown in Figure 2. It was found that ultrasonication can promote the crystallization of ZSM-5, reducing both the induction and crystal growth

periods. With the assistance of ultrasonication, the particle size of ZSM-5 can be reduced from ca. 0.6 μm to ca. 0.2 μm , indicating that more nuclei were formed in the system. Moreover, the relatively narrow particle size distribution suggests that the nucleation event is concentrated to a short period of time. Thermogravimetric analysis revealed that ultrasonication can promote the formation of organic-inorganic composites in the solid phase, as indicated by the arrow in Figure 2. These organic-inorganic composites are probably uniformly distributed in the solid phase owing to the effect of ultrasonic irradiation, thus more nuclei were formed compared to the system without ultrasonication.

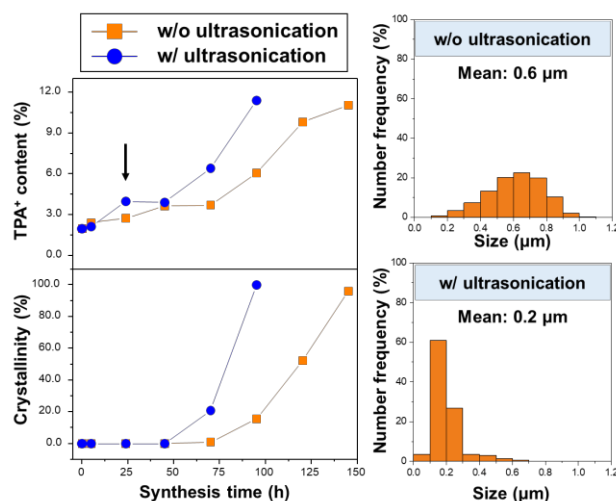


Figure 2. Relative crystallinity and TPA⁺ content of the solid products at different synthesis times (left) and the particle size distributions of the fully crystallized ZSM-5 (right) in the two systems.

4. Conclusion Ultrasonic-hydrothermal synthesis has the potential to control the nucleation and crystal growth of zeolite by adjusting the ultrasonic irradiation time and the irradiation power, which could further achieve the control of particle size of the crystalline products.

5. References

- [1] Wang, B. et al. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 334.
- [2] Reinoso, D. et al. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *42*, 303.

*Toru Wakihara, wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

ちえんちんていえん、いよきけんた、おおくぼたつや、
わきはらとおる

(東大院工) ○伊與木健太・千川直起・
Watcharop Chaikittisilp・大久保達也・脇原徹*

1. 緒言

ゼオライトは通常バッチ型反応器を用い、水熱条件下で数時間から数週間反応させることで合成される。一方、流通式合成法はバッチ型反応器による合成法よりも生産効率の観点で優れており、近年ゼオライトを含むミクロ多孔質結晶の流通合成に関する研究が行われている^{1,2}。例えば、我々は合成時に添加する種結晶を事前に粉砕して微細化を行うことで、SAPO-34の高速合成を達成し、その合成条件をもとに流通合成にも成功している³。このように、流通合成の実現のためには、はじめに対象とするゼオライトの高速合成可能な条件を見出すことが肝要である。我々は最適レシピの選択、種結晶の添加、高温合成、高速昇温などによりこれまでに多くのゼオライトおよび類縁物質において高速合成を達成している。

CON 型ゼオライトは 1995 年に初めてボロシリケートとして合成された⁴。Yoshioka らは骨格内にアルミニウムを含む CON 型ゼオライトの直接合成に成功し、Methanol-to-Olefins (MTO) 反応においてプロピレンとブチレンが選択的に得られ、コーキングによる失活も起きにくい触媒となることを明らかにした⁵。しかしながら現在報告されている CON 型ゼオライトの合成には 20 時間から 21 日間もの合成時間が必要であることから流通合成は現実的ではない。そこで本研究では、CON 型ゼオライトの高速合成条件探索から始め、得られた合成条件を用いた流通合成について検討を行った。

2. 実験

2-1 CON 型ゼオライトの粉砕

CON 型ゼオライトに水を加えスラリーにした後、ビーズミル(アシザワ・ファインテック LMZ015)を用いて粉砕処理を行った。用いたビーズはジルコニア製、粒径は 300 μm である。

2-2 チューブ型反応器を用いた高速合成

水酸化ナトリウム水溶液と *N,N,N*-trimethyl-(-)-*cis*-myrtanilammonium hydroxide (TMMAOH) 水溶液を混合し、そこにホウ酸、硫酸アンモニウムを溶解させた。この溶液にシリカ (Ludox AS-40) を加え、均一になるまで攪拌した。種結晶をシリカに対して 2 wt% または 10 wt% 添加した。その後必要に応じて 14 時間エージングを行った。チューブ型反応器を用いて 200–240 $^{\circ}\text{C}$ で 20 分から 15 時間、静置条件下で水熱合成を行った。

2-3 流通合成

実験 2-1 と同様の手順で原料ゲルを調製し、流通合成装置のシリンジに封入した。運転開始時装置は水で満たされており、排圧弁を調節することで装置内の圧力は終始 3 MPa に保たれるようにした。高温水の設定温度は 230 $^{\circ}\text{C}$ 、2 mL/min で送液し、オープンの設定温度は 220 $^{\circ}\text{C}$ 、原料ゲルの送液速度は 0.1 mL/min、冷却水の送液速度は 5 mL/min とした。

3. 結果と考察

2-1 CON 型ゼオライトの粉砕

30 分、120 分間粉砕処理をすることによって粒子は微細化され、同時に結晶化度はそれぞれ 55%、28%まで低下した。

2-2 チューブ型反応器を用いた高速合成

30 分粉砕した CON 型ゼオライトを種結晶として用いた場合に結晶化速度が最も速くなった。その他、種結晶の添加量、Al 添加量、エージング条件、反応温度の最適化が高速合成化に重要であることが見出された。反応条件の最適化により 45 分での CON 型ゼオライトの合成に成功した。

2-3 流通合成

高速合成可能な条件を用い、流通合成を行った。得られたサンプルの XRD パターンと SEM 像を下図に示す。CON 単相が得られ、流通合成法により CON 型ゼオライトが合成可能であることが示された。

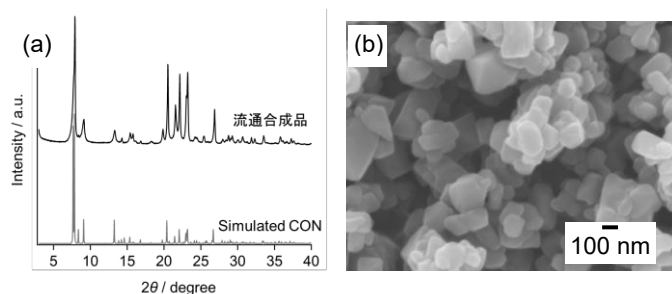


図 生成物の(a) XRD パターンと(b) SEM 像

1. Z. Liu, *et al.*, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 2327–2331.
2. Z. Liu, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 5683–5687.
3. Z. Liu, *et al.*, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 4840–4847.
4. R. F. Lobo, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 3766–3779.
5. M. Yoshioka, *et al.*, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 4268–4275.

*脇原徹 E-mail: wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp
いよきけんた・ほしかわなおき・わっちゃんぶちやいきつていす
いん・おおくぼたつや・わきはらとおる

(東工大^A・三菱ケミカル^B) ○朴成植^A・佐藤楽爾^A・小野塚博暁^B・堤内出^B・野村淳子^A・横井俊之^{A*}

1. Introduction

The high-silica CON-type material is an effective zeolite catalyst for the synthesis of light olefins in the methanol-to-olefins (MTO) reaction.¹⁾ We investigated the crystallization mechanism of the CON zeolite in order to (1) simplify its synthesis, (2) achieve the introduction of heteroatoms other than Al, (3) modify the physicochemical properties, and (4) reduce the amount of OSDA required for the synthesis or achieve the OSDA-free synthesis of the CON zeolite by using other templating functions such as pore-filling agents²⁾ and/or low-cost SDA.³⁾

2. Experimental

[Al,B]-CON (Si/Al = 300, Si/B = 20) samples were synthesized with the different crystallization time (0 – 168 h).¹⁾ The obtained samples were designated as CON_*x* where *x* represents the hydrothermal synthesis time. The prepared samples were characterized by XRD, ICP-AES, SEM, TG-DTA, ²⁷Al and ¹¹B MAS NMR, and FTIR. For the TG-DTA analysis, the as-obtained samples dried in the 100°C oven were used to minimize the adsorption of water.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of as-obtained samples. During the [Al,B]-CON zeolite synthesis, initial mixing led to the formation of the amorphous nanoparticles. These nanoparticles in the solid phase consisted of aluminosilicate species containing Na and OSDA cations and they started to form [B]-CON-like species by incorporating B atoms and OSDA cations into the solid phase, as confirmed by ICP (Table 1) and FTIR. The crystal growth process proceeds by the incorporation of B together with the reorganization of the amorphous boroaluminosilicate species to form the [Al,B]-CON zeolite. Although the details on the reactions between liquid phase and the solid phase during the crystallization could not be clearly understood yet, we could discriminate the

different crystallization stages in the solid phase.

Table 1 The results of TG and ICP analysis

Sample	Weight loss in TG (wt%) ^a	Molar ratio ^b		
	(150 – 600 °C)	Si/Al	Si/B	Na/Al
CON_0	8.4	310	615	2.2
CON_24	10.6	300	130	3.3
CON_48	10.8	280	130	2.7
CON_72	10.9	290	130	2.7
CON_96	10.0	280	125	2.7
CON_120	11.2	290	90	2.7
CON_132	14.6	300	60	2.7
CON_144	16.2	300	45	2.7
CON_168	17.5	300	20	2.7

a TG (as-obtained sample)

b ICP (calcined sample)

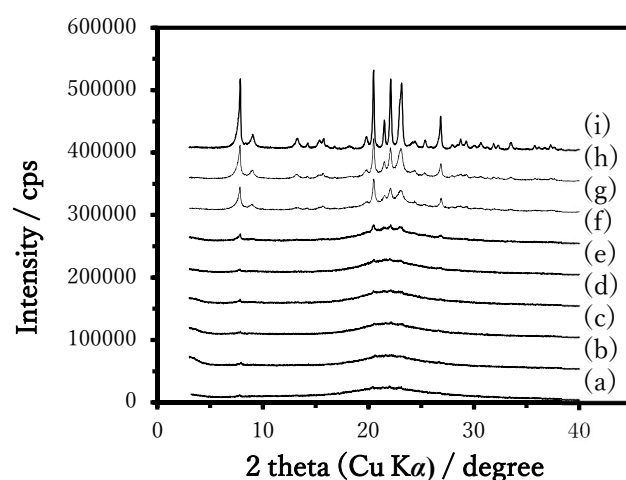


Figure 1. XRD patterns of (a) CON_0, (b) CON_24, (c) CON_48, (d) CON_72, (e) CON_96, (f) CON_120, (g) CON_132, (h) CON_144, and (i) CON_168, respectively.

- 1) M. Yoshioka *et al.*, *ACS Catal.* **5**, 4268 (2015).
- 2) T. Yokoi *et al.*, *Phys. Chem. C* **119**, 15303 (2015).
- 3) S. Sogukkanli *et al.*, *Chem. Lett.* **46**, 1419 (2017).

*横井俊之 E-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp

ぱくそんしく・さとうがくじ・おのづかひろあき
・つつみないすすむ・のむらじゅんこ・よこいとしゆき

緒言

ゼオライトの骨格構造はすでに 240 種以上報告されているが、近年は、8 員環細孔と比較的大きなキャビティをもつ骨格に注目が集まっており、CHA ゼオライトは、Methanol-to-olefin 反応および NH_3 による NO_x 選択還元に対する有用な触媒として広く認知されている[1]。一方で、最近になって、類似骨格を持つ AEI ゼオライトが、上記反応対して CHA より優れた触媒特性を示す報告がいくつかなされ、その触媒・合成研究が盛んになっている[2]。

しかしながら、現状の AEI ゼオライトの合成には一般的なシリカ源・アルミナ源の代わりに、FAU ゼオライトが不可欠であり、この特殊な前駆体の必要性は、該当ゼオライトの合成を複雑（しばしば高難度）化させ、詳細な結晶化過程の解明とさらなる合成法の改良を遅らせている。一方で、ゼオライト原料は、様々な合成系において迅速な結晶化や生成ゼオライトの高結晶化をもたらすことが知られており[1,3,4]、本 AEI ゼオライトの合成を FAU ゼオライト無しで行うことは、ゼオライト原料から生成するとされてきた特異なアルミノシリケート中間体を特定し、それを如何に構築していくか考察するのに良い足掛かりである。

本研究では、一般的なシリカ・アルミナ原料からの AEI ゼオライト合成を試み、その合成過程を NMR およびエレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) によって調査した [5]。AEI ゼオライトの合成手法としては、①相選択性の向上を狙った種結晶添加法および②核形成に関わる要素を調査するための種結晶無添加での合成を行った。

①種結晶添加法を用いた AEI ゼオライトの合成

種結晶添加法は合成における目的ゼオライトの相選択性向上に有効であり、ゼオライトの核形成を促進するとされている。本研究では、AEI ゼオライト合成に用いられてきた 3 種の有機構造規定剤 (OSDA) (*N,N*-dimethyl-3,5,-dimethylpiperidinium (DMDMP), *N,N*-diethyl-2,6-dimethylpiperidinium (DEDMP), tetraethylphosphonium hydroxide (TEP)) およびシリカ・アルミナ源として colloidal silica・ NaAlO_2 を用いた検討を行った。また、一般的な一段階の水性ゲル調製 (CGP) および我々が以前開発した高アルカリ・低 Si/Al 比の前駆体ゲルを経由する多段階のゲル調製 (SGP) [5]によって合成ゲルを得た。また、既存のゼ

Table 1. Synthesis AEI zeolite synthesis with seed crystal^a

Starting materials	Gel composition		Product
	OSDA	NaOH/SiO ₂	Phase
HSY	DMDMP	0.1	AEI
HSY	DEDMP	0.1	AEI
HSY	TEP	0.1	AEI
LSY+Si	DMDMP	0.45	AEI
LSY+Si	DEDMP	0.6	AEI
LSY+Si	TEP	0.6	GME, CHA
SGP	DMDMP	0.45	AEI
SGP	DEDMP	0.45	AEI
SGP	TEP	0.45	Amorphous
CGP	DMDMP	0.45	AEI
CGP	DEDMP	0.45	Amorphous
CGP	TEP	0.45	Amorphous

^a Synthesis condition: Temperature = 150 °C, Synthesis time = 3 d, Seed = 2 wt % (AEI zeolite, Si/Al = 10).

オライト原料として、高シリカ FAU ゼオライト (HSY) および低シリカ FAU ゼオライトとシリカ原料との組み合わせ (LSY+Si) も採用した。Table 1 に示すように、種結晶添加条件ではすべての原料で AEI ゼオライトの合成が可能である。しかしながら、合成可能な OSDA の種類、出発ゲルの NaOH/SiO₂ 比は異なり、SGP 原料が 2 種の OSDA から AEI ゼオライトを合成可能と CGP 原料と比較して優位性が示された。

これら合成系における液相の分析を NMR および ESI-MS で行ったところ、合成初期段階の AEI ゼオライト形成前に、液中に重合度の比較的高いアルミノシリケートオリゴマーの生成が確認され、これらが AEI ゼオライトの結晶化に関与していることが示唆された。Table 2 に、検出されたオリゴマーの中で OSDA カチオンを含むものとその予測構造を示す(オリゴマーの立体構造はあくまでも予想であり、T 元素数と脱水数 W から別構造も想定できる)。AEI ゼオライト構築前の液相には、合成原料やゲル組成の違いに関わらず共通したオリゴマー種が存在したが、その構造は系中の OSDA の種類に強く依存する傾向があった。また、その高い脱水数から員環やかご状の立体構造が想定された。オリゴマーのこの高い脱水数と AEI の基礎構造 (*d6r*) を考慮すると、該当オリゴマーが AEI 骨格に結合の開裂 (加水分解) を経由しなければ直接組み込むことはできないことが分かる。この乏しい構造相関から、添加した AEI 種結晶がゼオライト構築の核形成を促進しており、オリゴマー種はその核からの結晶成長を促していると考えた。

Table 2. OSDA-containing aluminosilicate oligomers that are commonly generated from different starting materials that can provide AEI zeolite: right illustration indicates common building units of FAU and AEI zeolite (*d6r*).

	OSDA (cationic adduct)	Common aluminosilicate species									Building unit (in FAU and AEI zeolite)
		T2-W0	T5-W0	T6-W5	T7-W5	T8-W3	T8-W4	T8-W5	T9-W4	T9-W5	
		—									
	DMDMP	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	DEDMP	✓					✓				
	TEP		✓	✓	✓						

— = dimeric T-atom species with oxygen linker, where T = Si or Al atom

②種結晶無添加での AEI ゼオライト合成

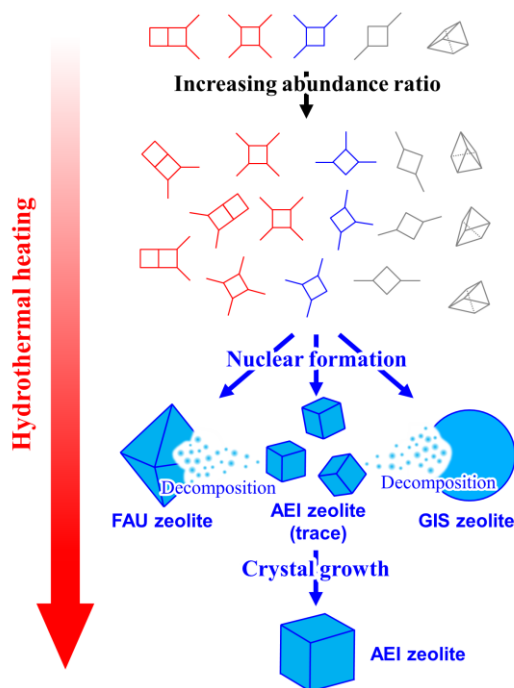


Figure 1. Schematic representation of the formation of AEI zeolite from amorphous silica/alumina source.

前述の結果から、種結晶添加系では、AEI ゼオライトの結晶核を提供している化学種の特定は困難である。そこで、種結晶無添加での AEI ゼオライト合成を検討した。前述の合成結果から、有用性が指摘された SGP 原料および DMDMP をそれぞれシリカ・アルミナ源および OSDA として用い、合成条件を入念に検討した。その結果、比較的低い温度 (125 °C) と長い合成時間 (4 週間) が AEI ゼオライト結晶化に必要であることが分かった。得られた AEI ゼオライトの純度は既存品と遜色なく、種結晶として上述の種結晶添加法に使用できた。一方で、一般的な合成ゲル調製 (CGP) で種結晶無添加の合成を行ったところ、AEI ゼオライトの形成は確認されたが、純度が低く、合成ゲルの組成調製を分割する SGP 法の有用性が示唆された。この一連の合成によって、FAU ゼオライト原料を完全に用いない AEI ゼオライト合成に成功した。

種結晶無添加の条件では、合成初期段階で、AEI とほぼ同時に FAU および GIS ゼオライトが副生し、それらが消費されると同時に AEI ゼオライトの結晶成長が進行した (Figure 1)。ESI-MS 解析から、AEI ゼオライト形成の直前に、種結晶添加条件では観測されなかった脱水数の少ないオリゴマー種 (Figure 1 上) の存在が確認された。これら化学種はその脱水数の低さから、構造を変えずに AEI 骨格に組み込むことができ、事前に結晶核が提供されていない状態から AEI ゼオライトの核形成を進行させるために重要な役割を担っていると予想した。

まとめ

FAU ゼオライトを原料として用いずに AEI ゼオライトの合成に成功し、合成系中でのオリゴマー種の役割を考察した。オリゴマー種の完全同定にはいくつか課題も残されているが (①サンプル分取やイオン化の際のオリゴマー崩壊、②立体構造 (枝分かれ) の精密な同定)、in-situ 分析、高精度 NMR 解析および理論計算によって、それらを解決していければ、より深い分子レベルでの構築メカニズム推定とそれに基づいた物性制御も可能になると考えられる。

謝辞

本研究は広島大学研究拠点「機能性ナノ酸化物研究拠点」、JSPS 科研費 (JP16H04218, 16K14481)、JSPS Core-to-Core プログラムの助成を受けたものです。

参考文献

- [1] M. Dusselier et al., *Chem. Rev.*, **118**, 5265 (2018)
- [2] M. Moliner et al., *Chem. Commun.*, **48**, 8264 (2012).
- [3] T. Sano et al., *J. Jpn. Pet. Inst.* **56**, 183 (2013).
- [4] A. Corma et al., *Angew. Chem.*, **57**, 2 (2018).
- [5] N. Tsunaji et al., *Chem. Mater.*, minor revision.
- [6] N. Tsunaji et al., *Cryst. Growth Des.*, **18**, 5652 (2018).

*津野地直 E-mail: tnao7373@hiroshima-u.ac.jp, Fax:082-424-7606

つのじなお・しものだいご・さだかねまさひろ・さのつねじ

(東大院工) ○伊與木健太・菊政翔・大西貴子・米澤泰夫・
Chokkalingam Anand・大久保達也・脇原徹*

1. 緒言

ゼオライトは多孔質材料の中でも比較的耐久性が高いとされているが、高温 ($>800^{\circ}\text{C}$) のスチーム条件下では劣化が起こる。例えば、FCC 触媒は再生塔にて高温のスチームに曝され、年間 40 万トンの触媒が廃棄されている¹。近年利用が始まった自動車用排ガス触媒やハイドロカーボントラップ用途においても、高温のスチームに曝され続けることになる²。さらに、自動車用途は工場でのプロセスと比較して触媒や吸着剤を高頻度で交換することが難しい。ゼオライトに対する耐久性の要求はその使用用途の広がりにつれて厳しくなっているといえる。

ゼオライトの耐久性向上のための戦略は、その組成により異なる。Al リッチゼオライトでは脱 Al の抑制が、Si リッチゼオライトではシラノール欠陥の低減が主となる。本研究では Si リッチゼオライト (ここでは Si/Al > 120 程度) を対象とした。シラノール欠陥低減のための手法としては、低温スチーミング ($500\sim 600^{\circ}\text{C}$)³ やシリル化処理⁴ が知られている。また、フッ化物を鉱化剤として用いて合成されたゼオライトは欠陥が少ないことが知られている⁵。しかしながら、これら既知の手法により欠陥が少ないとされているゼオライトにおいても、超高温のスチーム条件下 ($>1000^{\circ}\text{C}$) では劣化してしまう。

本研究ではシンプルな処理により、 1000°C 以上においても劣化しない高スチーム耐性ゼオライトを調製することを目指した。

2. 実験

2-1 原料ゼオライト

以下の東ソー社製ゼオライトを出発原料として用いた。HSZ-890HOA (MFI, Si/Al = 750), 840HOA (MFI, Si/Al = 20), 990HOA (*BEA, Si/Al = 750), 940HOA (*BEA, Si/Al = 20), 690HOA (MOR, Si/Al = 120)

2-2 耐久化処理およびサンプル評価

水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH) およびフッ化アンモニウム (NH_4F) の混合水溶液を所定の濃度にて調製し、ゼオライトに対して固液重量比 1:2 となるように加えた。オートクレーブを用いて $80\sim 170^{\circ}\text{C}$ で 3–24 時間静置した。

スチーム耐久試験は自作の耐久試験装置を用いて 10 vol% 水蒸気存在下、 $900\sim 1150^{\circ}\text{C}$ にて 3 時間行った。サンプルの評価は、XRD、窒素吸脱着測定、固体 NMR、SEM、TG により行った。

3. 結果と考察

代表例として HSZ-890HOA (MFI, Si/Al = 750) についての結果を示す。図(a)から、耐久化前のサンプルは 1150°C スチーミング処理により完全に結晶性を失っているのに対して、耐久化処理後サンプルは結晶性を保っていることが分かる。また、耐久化サンプルはミクロ孔容積も保持していた。耐久化サンプルの断面 SEM 観察により、処理前には見られなかった粒子内空隙が観察された (図(b))。空隙の存在は窒素吸脱着等温線におけるヒステリシスからも示された。キャビテーションが起こっていることから、空隙はゼオライト結晶に囲まれており、オープンなメソ孔はほとんど存在しないことが示唆された (図(c))。 ^{29}Si MAS NMR スペクトルより、欠陥にあたる Q^3 シグナルが処理により減少していることが示された。空隙の形成および欠陥の修復はシリケート種のマイグレーションに起因すると考えられる。

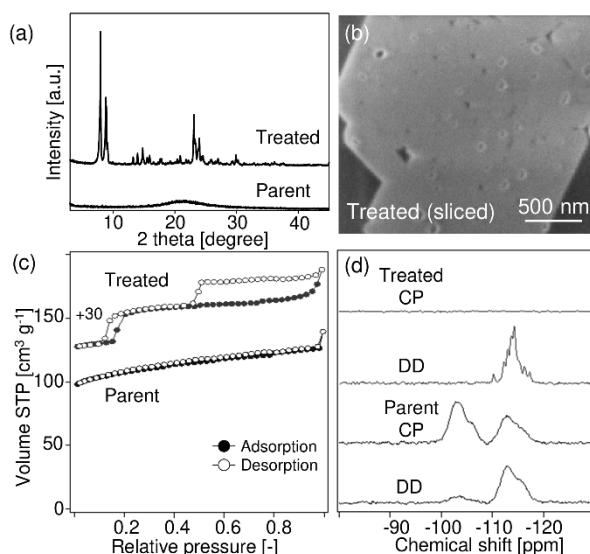


図 HSZ-890HOA 評価結果 : (a) 1150°C 耐久試験後の XRD パターン、(b) 耐久化サンプルの断面 SEM 像、(c) 窒素吸脱着等温線、(d) ^{29}Si MAS NMR スペクトル

1. H. S. Cerqueira, *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **292**, 1–13 (2008).
2. A. M. Beale, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7371–7405 (2015).
3. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **71**, 4155–4156 (1967).
4. S. Proding, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4408–4415 (2016).
5. M. A. Camblor, *et al.*, *Top. Catal.* **9**, 59–76 (1999).

*脇原徹 E-mail: wakiyara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp
いよきけんた・きくまさかける・おおにしたかこ・よねざわやすお・
ちよっかりんがむあなんど・おおくぼたつや・わきはらとおる

1. Introduction In the present study, we demonstrate that the crystallization of mordenite in an organic-free dense hydrogel system can be induced by an intermediate stirring method—quenching and opening the reactor in the middle of synthesis to stir the substances for 1 minute.^[1] Through characterizing the evolution of the aluminosilicate particles during the synthesis, we propose a possible crystallization behavior of mordenite in this system and address the role of intermediate stirring.

2. Experimental Section Fumed silica (Cab-O-Sil), sodium aluminate, and sodium hydroxide were used as reactants. The reaction mixture was prepared with the following composition: 0.275 Na₂O: 0.025 Al₂O₃: 1 SiO₂: 25 H₂O, and the synthesis was conducted in an air-circulated oven under 140°C.

3. Results and Discussion Figure 1 shows that the crystallization of mordenite is triggered by the intermediate stirring, and the quenching process do not contribute to this phenomenon. We also found that smaller crystals are formed when the substances were stirred after a longer synthesis time, as shown in Figure 2. These results suggest that the crystallization in this system may follow the autocatalytic nucleation theory.^[2]

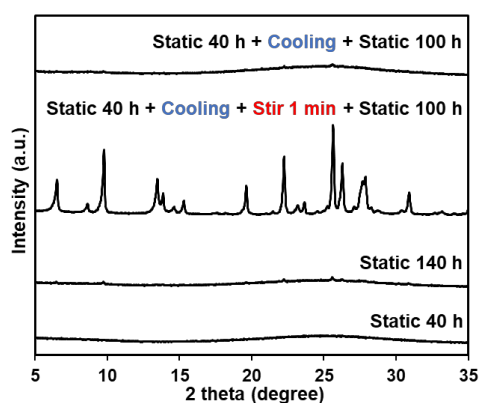


Figure 1. The effect of intermediate stirring.

In this system, we found two types of amorphous aluminosilicate particles: the worm-like particles (WLPs) and the large spherical condensed aggregates (CAs) with ca. 10 μm diameter formed through the aggregation and coalescence of WLPs (Figure 3). Based on our observations,

we suggest that mordenite nuclei could form inside the WLPs, and the formation of large CAs as well as the increasing packing density of the solid phase would reduce the chance for these nuclei to contact with the liquid phase and grow. By applying the intermediate stirring, the nuclei in the WLPs could grow before they are enclosed to the CAs, and the nuclei that are already enclosed in the CAs could be released owing to the enhanced dissolution rate of the aluminosilicate particles.

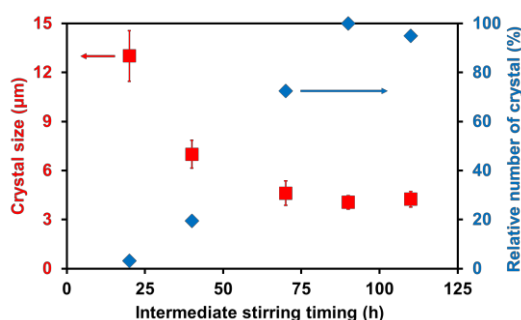


Figure 2. The mean particle sizes (■) and the relative number of crystals (◆) of the fully crystallized mordenite obtained from different intermediate stirring timings.

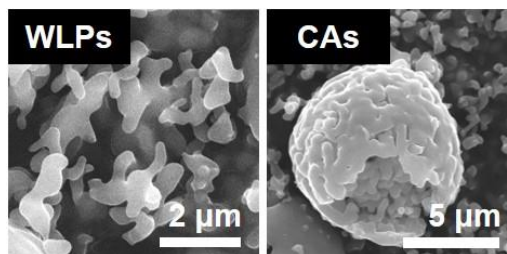


Figure 3. The SEM images of WLPs and spherical CAs.

4. Conclusion This study demonstrates a new method that not only achieves the control of particle size of zeolite without changing the other synthesis parameters but also provides new information to their crystallization behaviors.

5. References

- [1] Chen, C.-T. et al. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 20304.
- [2] Subotić, B. In *Zeolite Synthesis*, American Chemical Society: 1989; Vol. 398, pp 110-123.

*Kenta Iyoki, k_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

*Tatsuya Okubo, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

ちえんちんていえん、いよきけんた、わきはらとおる、おおくぼたつや

(広島大^A・横国大^B・東工大^C・東大^D) ○土谷和愛^A・津野地直^{A*}・
中澤直人^B・窪田好浩^B・西鳥羽俊貴^C・横井俊之^C・大西武士^D・小倉賢^D・佐野庸治^A

1. 緒言

ゼオライトへのリン修飾は主にリン酸やリン酸塩の含浸によって行われ、骨格 Al 酸点上の橋掛け水酸基の被覆によって、特異な酸性質や高い水熱安定性が発現することが知られている[1]。一方で、最近我々は一般的な窒素含有有機構造規定剤(N-OSDA)の代わりにアルキルホスホニウム(P-OSDA)を用いることで、様々なゼオライト骨格へのリン修飾を達成し、得られたリン修飾触媒の優れた触媒性質を明らかにしてきた[2,3]。本リン修飾はゼオライト細孔内に取り込まれた P-OSDA が、焼成過程で酸化・分解することで進行し、既存の含浸法では困難であった、細孔径の小さなゼオライトへのリン修飾も可能である。一方で、既存のリン修飾法(含浸法)や本手法を用いても、ゼオライト中へ修飾されたリン種の構造分布を制御することは困難であった。本研究では、大きさの異なる2種のケージ(*aft*, *gme*)を持つ AFX 型ゼオライトに着目し、P-OSDA と中澤・窪田らによって初めて AFX 合成に適用された、かさ高く剛直な N-OSDA [4]とを併用したリン修飾 AFX 型ゼオライトの合成を試み、修飾されたリン種の構造制御を試みた。

2. 実験

リン修飾 AFX ゼオライトの合成は、既存に報告された手法[4,5]に異なる2種の P-OSDA を添加することで行った。合成手法として、*N,N,N',N'*-tetraethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-dipyrrolidinium dihydroxide (TEBOP²⁺(OH)⁻)₂ と tetraethylphosphonium bromide (TEPBr)を併用した P-AFX(TEP⁺)および TEBOP²⁺(OH)⁻₂, tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) と tetramethylphosphonium hydroxide (TMPOH) を併用した P-AFX(TMP⁺)を合成した。出発原料に FAU 型ゼオライト、OSDA、NaOH(P-AFX(TMP⁺))の場合は無添加)および蒸留水より調製した出発水性ゲルを、テフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブに仕込み、静置条件下で 160~170 °C、3~7 日間で水熱処理した。得られた生成物を洗浄・乾燥させ、合成直後のサンプルを得た。その後、600 °C で 10 h 焼成することで、N-OSDA を除去しリン修飾を進行させた。

3. 結果と考察

XRD(Fig. 1 左)から生成物は純相の AFX 型ゼオライトであることが確認できたが、その粒子形態はサンプル間で異なり、P-AFX(TEP⁺)が不定形の比較的大きな粒子(3 μm 程度)であったのに対し、P-AFX(TMP⁺)は 1 μm 以下の球状の粒子形態であった(Fig. 1 右)。³¹P

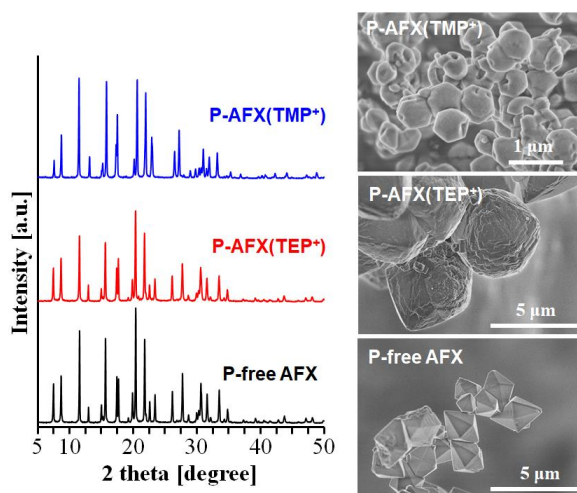


Fig. 1 (left) XRD patterns and (right) SEM images of obtained zeolites.

MAS NMR(Fig. 2)によってこの2種のリン修飾ゼオライトのリン種の状態を確認したところ、TEP⁺を用いた場合は、-20~40 ppm に3本の共鳴ピークが観察された一方で、P-AFX(TMP⁺)には、-10~20 ppm にショルダーピークが現れ、両サンプル間で異なるリン種の化学状態が確認できた。これは、P-AFX(TMP⁺)ではAFXの持つより小さなケージ(*gme*)にP-OSDA が取り込まれ、リン種同士の重合が抑えられた化学種が形成されたためと考察した。

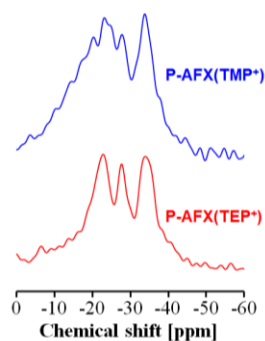


Fig. 2 ³¹P MAS NMR spectra of obtained zeolites.

- [1] T. Blasco et al., *J. Catal.*, **237**, 267 (2006).
- [2] Y. Kakiuchi et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **45**, 122 (2016).
- [3] Y. Kakiuchi et al., *Appl. Catal. A*, **575**, 204 (2018).
- [4] N. Nakazawa et al., *Adv. Porous Mater.*, **4**, 219 (2016).
- [5] 稲垣ら, 第124回触媒討論会 3112, 2019.

*津野地直 Fax:082-424-7606,

E-mail: tnao7373@hiroshima-u.ac.jp

つちやかずよし・つのじなお・なかざわなおと・くぼたよし
ひろ・にしとばとしき・よこいとしゆき・おおにしたけし・おぐ
らまさる・さのつねじ

(広島大) ○富田佳誉・定金正洋*・津野地直
佐野庸治・片桐清文

1. 緒言

ゼオライトは、一般的に固体シリカ原料から水熱合成によって合成される。この際に用いる原料は固体であり、固体原料は一度反応溶媒である水に溶解し、ゼオライト骨格を形成する。しかし、水に溶解する原料からのゼオライトの合成例は一般的ではない[1]。そこで、本研究では水への溶解度を高めたシリコン原料を用いたMFI型ゼオライトの合成について報告する。水溶性シリコン原料としてテトラエトキシシラン(TEOS)と1,2-propandiolを反応させた水溶性シリコン化合物[2]を用いると、他の既存Si源よりも高収率でsilicalite-1が合成可能であった。さらに、本手法を用いてAlやTiの導入も試みたため報告する。

2. 実験

TEOSと1,2-propandiolを1:4のモル比で混合し、80℃で溶液が均一で透明になるまで攪拌することで水溶性シリコン原料を得た。なお、既存文献[2]においてTEOSと1,2-propandiolを反応させるとFig. 1のように反応が進行する。

ゼオライトの合成は構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)、H₂O、Si源、Al源、Ti源を用いて水熱処理(150℃)することで行った。Si源として、合成した水溶性シリコン原料に加えて、比較としてTEOS、CAB-O-SIL M5、Cataloid SI-30を用いた。また、Al源にNaAlO₂、Ti源にテトラブトキシチタン(TBOT)を用いた。得られた生成物は蒸留水で中性になるまで洗浄し70℃で乾燥した。

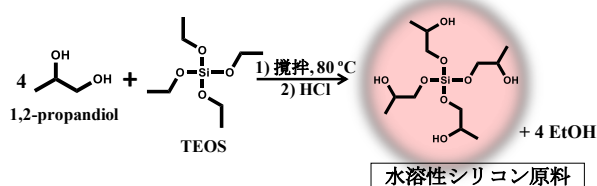


Fig. 1 TEOSと1,2-propandiolの反応[2]

3. 結果と考察

4種類のSi源を用いてsilicalite-1を合成し、比較を行った。Si源として合成した水溶性シリコン原料、TEOS、ヒュームドシリカであるCAB-O-SIL M5、コロイダルシリカであるCataloid SI-30を使用した。合成条件はH₂O/Si = 22、OSDA/Si = 0.32とし、150℃で水熱合成した。水熱合成時間を3 h、5 h、10 h、24 hと変化させてsilicalite-1の生成を観察した。収率の変化をFig. 2に示す。

水溶性シリコン原料を用いた場合、3 h以降からsilicalite-1が生成し始め、他のSi源に比べて収率が

最も高くなった。10 hで収率は100%に達した。TEOSやCataloid SI-30を用いた場合、5 hを過ぎてからsilicalite-1が生成し始め、収率は水溶性シリコン原料に比べ低くなった。CAB-O-SIL M5を用いると、最も早く3 hで結晶が生成し始めたが、収率は低かった。

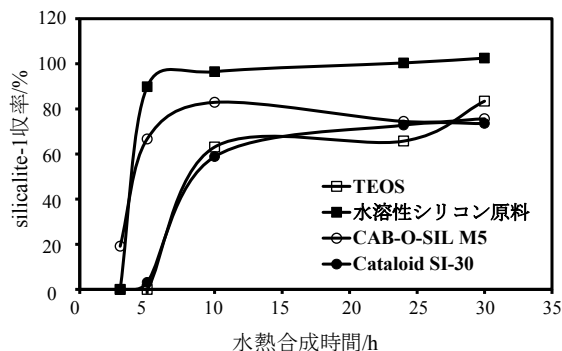


Fig. 2 水熱合成時間による収率の変化

さらに、水熱合成時間24 hにおけるSEM像をFig. 3に示す。水溶性シリコン原料を用いた場合は大きさのばらつきが小さい約340 nmの粒子が得られたのに対し、その他のSi源を用いるとsilicalite-1の大きさにばらつきが出た。また、粒子サイズも水溶性シリコン原料を用いた場合と比較して全て大きかった。これより、合成した水溶性シリコン原料を用いた場合が最も収率が良く、均質で小さな結晶が得られることが分かった。発表では、AlやTiの導入および水溶性シリコン原料の分析結果についても報告する。

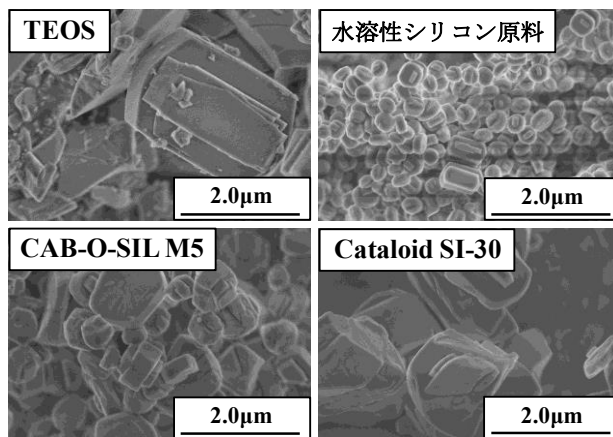


Fig. 3 各Si源の24 hでのSEM像

[1]小野 嘉夫, 八嶋 建明, ゼオライトの科学と工学 講談社サイエンティフィク, (2000)

[2]Y. Suzuki, M. Kakihana, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2009**, *117*, 330-334.

*定金正洋 Fax:082-424-7606,

E-mail: sadakane09@hiroshima-u.ac.jp

とみたかよ・さだかねまさひろ・つのじなお・さのつねじ
・かたぎりきよふみ

