

(佐世保高専)○奥谷京・長田秀夫*・渡辺哲也・田中泰彦

1. 緒言

アスベストは、極めて細かい物質であるため、空気中に浮遊しやすく、人が吸入することで肺がんなどを引き起こす可能性がある。これには無害化処理が必要だが、高温で熔融するため、莫大なコストがかかる。そこで、主成分であるケイ酸に着目し、アスベストから工業的な触媒として利用されているシリカライトを合成することを考えた。

今までシリカライトの合成において、組成条件は単独で調べられることが多かった。しかし、これでは組成間の相互作用の有無が分からず最適条件が求まっているとはいえない。先行研究より、合成時の上澄み液の NaOH/Si 比と沈殿物の NaOH/Si 比の間に相互作用があることが分かった。これより、原料の NaOH/Si 比と TPAB/Si 比においても相互作用がみられるかどうかを調べ、その結果がどのような影響を与えるのか調べる。

2. 実験

- 1) SiO_2 、NaOH、 H_2O を全体が 50 g になるように調整し、 180°C で SiO_2 を溶解させた。
- 2) TPAB を入れた後、塩酸を用いて pH をおよそ 10 に調整し、 160°C で 48 時間加熱し合成した。
- 3) 遠心分離器を用いて、5 回蒸留水で洗浄した。
- 4) 80°C で乾燥させ、粉末試料の X 線回折を行った。

3. 結果および考察

3-1. 二元配置法による分析

回折結果から、いずれの NaOH/Si 比においても、TPAB/Si 比を増加させると結晶化度は単調に減少する傾向を見せた。結果を図 1 に示す。そこで、二元配置法にて分析を行った。その結果、結晶化度において

NaOH/Si 比と TPAB/Si 比に相互作用がなく、単独で影響していることが分かった。このことは、MFI 型シリカライトの合成過程において、NaOH と TPAB の役割あるいは作用する段階が異なることを示唆している。

3-2. TPAB 濃度と結晶化度

3-1 より TPAB/Si 比を増加させると結晶化度は単調に減少した。しかし、TPAB は鑄型分子であり、この結果と矛盾する。そこで、NaOH/Si 比を一定にすることで、どのような影響があるか分析を行った。TPAB/Si 比が 0.1~0.5 の結果を見ると山型になっていた。さらに、TPAB/Si 比を細かく設定し合成すると、TPAB/Si 比が 0.25 のときに結晶化度が極大値をとることが分かった。

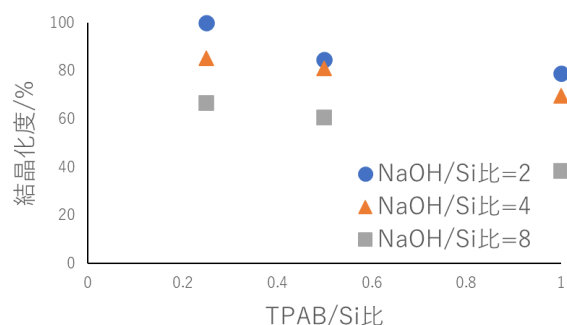


図1 TPAB/Si比に対する結晶化度

4. 結言

原料の NaOH/Si 比と TPAB/Si 比において、結晶化度に相互作用はなく、単独で影響している。また、TPAB/Si 比が小さいほど結晶化度が高くなる傾向がある。

*nagata@sasebo.ac.jp

おくたにみやこ・ながたひでお・わたなべてつや・たなかやすひこ

1. 緒言

現在日本では鑄物廃砂が年間約200万トン発生しており、鑄造工場で再利用されている他、セメント原料や道路の路盤材など土木用として利用されている。しかし、日本国内のセメントや建設資材の需要は減少傾向にあり、新たな用途開発が求められている。

本研究では、鑄物廃砂を原料として GIS 型ゼオライトである Amicite ($\text{Na}_4\text{K}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を合成した。Amicite は希少な天然鉱物であるうえに、限られた合成例^{1,2)}しかないが、有機物の吸着²⁾や大きな金属イオンの交換³⁾作用に優れているとされている。

2. 実験方法

鑄物廃砂(上田石灰製造(株)、組成:表1)をろつぽに入れ、卓上マッフル炉を用いて700℃で24時間の熱処理を行った。その後、遊星型ボールミルを用いて15分間粉碎を行った。容積200mL のステンレス製オートクレーブのテフロン容器に、この粉碎試料の0.5g と、Al 源として NaAlO_2 を物質量比 $\text{Si}/\text{Al}=2$ となるよう加え、さらに1.5mol/L の NaOH 水溶液50mL を投入した。90分間攪拌したのち120℃で48時間の静置水熱合成を行った。固相を遠心分離(5000rpm、10分)により回収し、純水で3回洗浄して試料1とした。

上記と同様の操作で、ただしボールミル粉碎を行わず、また1.2mol/L の NaOH および0.3mol/L の KOH を含む水溶液50mL を加え合成したものを試料2とした。

固相の X 線回折 (XRD) 測定を行い、リートベルト解析 (WPPF 法) により結晶相の定量分析を行った。

表 1. 鑄物廃砂の組成 (mass%)

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	lg.loss
1.4	3.3	58.6	14.3	3.5	14.9

3. 実験結果および考察

試料1、2の XRD パターンをそれぞれ図1、2に示し、各相の定量結果を表2に示す。試料1では Sodalite ($\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2$) が主成分であったが、試料2では K 源を加えたことで Amicite が主成分として生成した。Amicite と同じ GIS 型ゼオライトである Zeolite-P も含まれている様子であった。比較的低温で処理を行ったため、GIS 型ゼオライトが生成しやすい条件であったと思われる。

また試料1、2ともに Quartz (SiO_2) が含まれていたが、これは原料の鑄物砂の主成分であり、今回の処理条件では一部が未反応のまま残ってしまったものと思われる。ボールミル粉碎を行わなかった試料2のほうが

表 2. 試料 1、2 の結晶相の定量結果 (mass%)

結晶相	Amicite	Zeolite-P	Quartz	Sodalite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
試料 1	-	16.0	20.2	63.0	-
試料 2	61.2	15.5	13.7	6.6	2.9

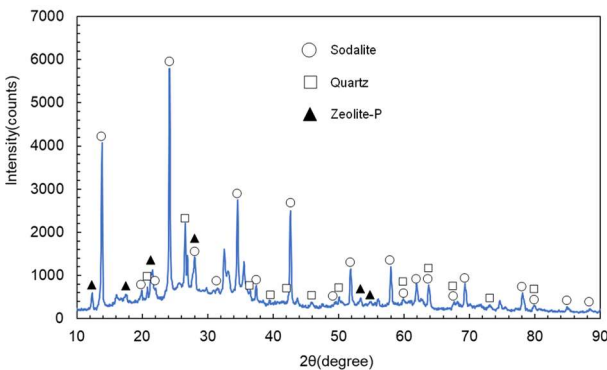


図 1. 試料 1 の XRD パターン

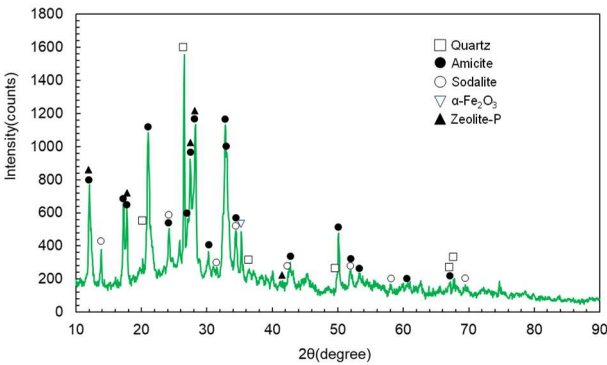


図 2. 試料 2 の XRD パターン

Quartz がより少ないのは、 KOH が塩基としてより強く作用したためと考えられる。Quartz の結晶構造を壊し、ゼオライトの原料としてすべて反応させるため、今後、前処理法などの改善が必要である。

4. 結言

鑄物廃砂を原料として、Zeolite の一種である Amicite の合成に成功した。今後 Amicite の純度を高めるための検討を進めていく。

参考文献

- 1) H. Ghobarkar and O. Schäf, Synthesis of gismondine-type zeolites by the hydrothermal method, Mater. Res. Bull., **34**(4), 517 (1999).
- 2) Qixia Qiao *et al.*, Facile and scalable synthesis of mesoporous composite materials from coal gasification fine slag for enhanced adsorption of malachite green, J. Clean. Prod., **379**, 134739 (2022).
- 3) Nikita V. Chukanov *et al.*, Ion-exchange properties of the natural zeolite amicite, The Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, **39**(2), 207 (2020).

*g2281234@tcu.ac.jp

(早稲田大理工) ○山崎真也・野村大翔・安井万奈・山崎淳司*

1. 研究背景・目的

本研究では、天然に大量に賦存する非晶質ケイ酸塩鉱物資源を原料として用いて、有機構造規定剤を使用せず、OSDA-free 合成により、高機能性ゼオライトを工業的に合成するプロセスを開発し、提案することを目的とする。

現在、工業的にゼオライトを合成生産する際、有機構造規定剤（以下 OSDA）が添加されるのが一般的である。OSDA を使用すれば目的骨格構造が安定し、高機能なゼオライトを単相合成可能な為である。しかし、OSDA を用いた合成では2つの主なデメリットが存在する。OSDA そのものが高価であり生産コストが高くなること、また合成時の脱 OSDA のための焼成操作により、NO_x や CO₂ が大量に発生し環境負荷が大きいという点である。そのため、OSDA を使用しない OSDA-free 合成が注目されている。本研究では、OSDA-free 合成の一つである、種結晶添加法を用いてゼオライトの合成を行った。

2. 火山灰（軽石）について

今回、目的物質に選択した CHA,FAU,FER 型ゼオライトの合成に用いた火山灰（軽石）は、鹿児島県鹿屋地域に分布する始良火山の特定時期の噴火由来の軽石である。鹿児島県鹿屋地域の地質図を図1に示す。

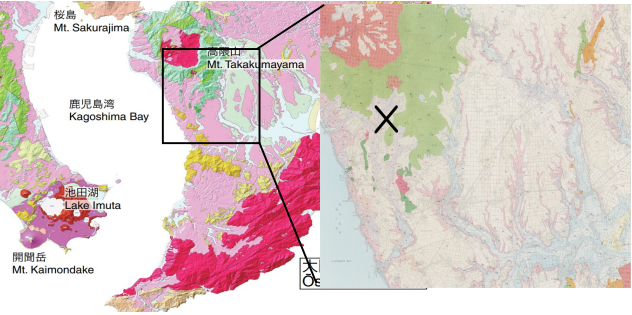


図1 鹿児島県鹿屋の地質図(産総研地質センター、鹿児島県総合研究博物館)

火山灰を合成の主原料として用いた理由は3つある。日本国内の天然に大量に賦存していること。ゼオライトの合成に必要な Si, Al を多く含んでおり、阻害元素が少ないこと。また、ガラス質(ほとんど結晶質を含まない非晶質)であることである。表1に本地域の火山灰の化学組成、図2に火山灰の XRD 結果を示す。

表1 火山灰の化学組成 ¹⁾									
	Na ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Ti ⁴⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
[atomic %] ²⁾	2.27 ²⁾	0.03 ²⁾	5.15 ²⁾	26.52 ²⁾	1.57 ²⁾	0.42 ²⁾	0.04 ²⁾	0.00 ²⁾	0.38 ²⁾

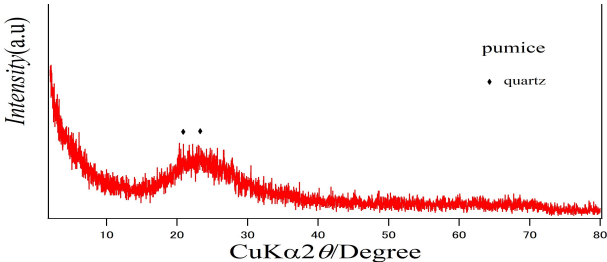


図2 火山灰の XRD 結果

3. CHA, FAU, FER 型ゼオライトの合成

本研究では、種結晶添加法を用いてゼオライトの合成を行った。使用した種結晶は以下のとおりである。CHA では、(株) 東ソー・シリカより購入した H-Y 型ゼオライトを KOH 処理して CHA 型へ変換処理した CHA を用いた。FAU では、(株) 東ソー・シリカより購入した13X を使用した。FER では(株) 東ソー・シリカより購入した HSZ-720HOA の H 型 FER を使用した。これらの種結晶を用いて、火山灰(軽石)を主原料として合成した CHA, FAU, FER 型ゼオライトの XRD 結果を以下の図3に示す。

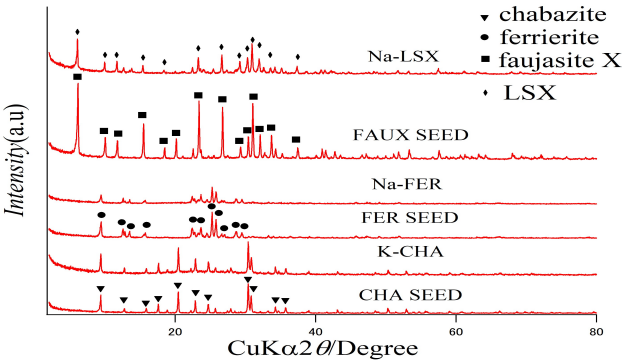


図3 CHA, FER, FAU の XRD の結果

鹿屋産火山灰を原料として合成を行った CHA, FER, LSX 型ゼオライトはすべて、目的ゼオライトの回折ピークのみが結晶質物質として観察された。また、非晶質のハローピークも測定されなかったため単相の CHA, FER, LSX の合成に成功したと考えられる。

参考文献

1) Keiji Itabashi, Tatsuya Okubo, Kenta Iyoki, Progress in seed-assisted synthesis of zeolites without using organic structure directing agents, 2013
2) Structure Commission of the International Zeolite Association, “Database of Zeolite Structures, ”

*ya81349@waseda.jp
やまざきまさや のむらひろと やすいまな
やまざきあつし

(東大院工)○吉田悠希・佐田侑樹・佐野庸治・大久保達也・脇原徹*

1. 緒言

ゼオライトの合成手法とその結晶化過程に関する研究は現在でも世界中で精力的に行われている。近年では、有機構造規定剤や鋳化剤の役割に加えて、結晶化前の前駆体であるアルミノシリケート種の構造単位の形成を如何に制御できるかが、ゼオライト合成では重要な研究課題である。前駆体の秩序構造の形成という観点から、既存のゼオライトの分解により生成する秩序構造を有するアルミノシリケート種を他のゼオライトへ再構築するというコンセプトのゼオライト水熱転換法が注目されている。Si/Al 比を容易に制御できることから、FAU 型ゼオライト(FAU)を出発原料として、構造類似性を有する種々のゼオライトが合成されている^[1]。しかしながら、FAU と共通の部分構造を有するにもかかわらず、FAU 出発原料からの LTA 型ゼオライト(LTA)合成に成功した報告はこれまでになく^[2]、本研究ではこの点に着目した。

一般的に LTA は Al リッチな非晶質原料から合成される。既往の水熱転換法では原料である FAU の Si/Al 比および分解性を上げるために、酸による脱 Al 処理が行われている。そのためその組成が Si リッチになり、結果的に LTA 合成に適した組成と合致しない。本研究では、この不一致を解決するために酸処理を施した FAU に Al 源を追加添加し、その組成を制御することで LTA の合成に初めて成功した。また、その結晶化過程を明らかにすることで LTA の結晶化メカニズムの理解を深めた。

2. 実験手法

種結晶(LTA)は既往の文献^[3]を参考に合成した。また、Si 源として使用した脱 Al 処理後の FAU (deAl-FAU)は市販の FAU (東ソー製 HSZ-320HOA, Si/Al=2.8)を H₂SO₄aq. で加熱処理することで調製した^[4]。次に、Al(OH)₃、H₂O、NaOH を混合した(溶液1)。一方、別容器で Si 源(deAl-FAU またはコロイダルシリカ(Ludox HS-40))と TMAOH aq. を混合した(溶液2)。溶液1に溶液2を攪拌しながら添加した後、種結晶(Si/Al = 1.4)を加え45分間攪拌した。その後80 °Cで一定時間加熱した。得られた固体生成物は洗浄した後、80 °Cで乾燥させた。

3. 結果及び考察

低結晶性高シリカ deAl-FAU(Si/Al = 38)に Al 源(Al(OH)₃)を添加し、出発混合物の組成を SiO₂: 0.25Al₂O₃: 0.77NaOH: 2.7TMAOH: 81H₂O にすることにより、単相の LTA を得ることに成功した。

図1には出発原料に deAl-FAU および通常の非晶質原料を用いた場合の LTA の結晶化曲線を示す。通常の非晶質原料に比べ、deAl-FAU を用いた場合では結晶化が速いことがわかった。これは、FAU の分解・溶解により生成したアルミノシリケート種が LTA 合成に適した局所的秩序構造を有しているため、核生成・結晶成長が促進されたためだと考えられる。また、固体生成物の UV-Raman スペクトルを図2に示す。非晶質原料の場合に比べ、

deAl-FAU 原料を用いた場合では、加熱前の段階で4R 構造由来の500 cm⁻¹付近のピークが比較的シャープに観測された。この結果と²⁷Al MAS NMR 測定から、加熱前の段階で Al リッチな4R 構造を有するアルミノシリケート種が形成されていることを確認した。

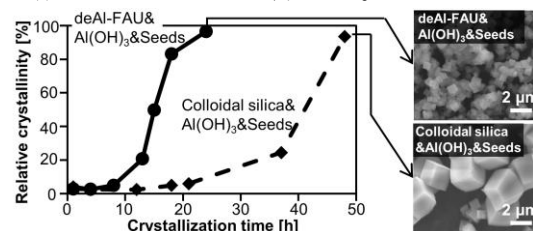


図 1 異なる Si&Al 源を用いた場合の結晶化曲線

●: deAl-FAU&Al(OH)₃&Seeds, ◆: Ludox HS-40&Al(OH)₃&Seeds

また、相対結晶化度の最も高い LTA 結晶の個数平均粒子径は deAl-FAU 原料及び非晶質原料を用いた場合でそれぞれ0.58, 2.0 μm であった(図1)。種結晶の個数平均粒子径は0.72 μm であることから、deAl-FAU 原料の場合では種結晶が溶解したと考えられる。また、生成物の固体収率は約20%で等しかった。以上の結果より、deAl-FAU 原料を用いた場合では核生成頻度が高いと推察できる。

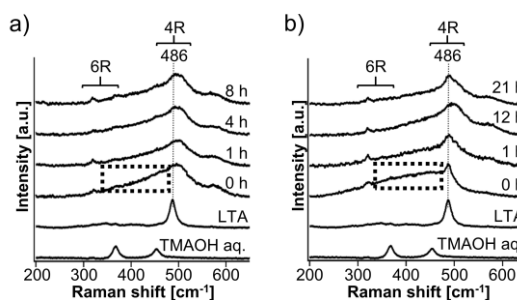


図 2 固相の UV-Raman スペクトル a) deAl-FAU&Al(OH)₃&Seeds, b) Ludox HS-40&Al(OH)₃&Seeds

4. 結言

低結晶性 deAl-FAU 原料に Al 源を追加添加し、出発原料の Si/Al 比および水熱合成条件を最適化することで FAU からの LTA の合成に成功した。本合成では、deAl-FAU を原料に用いることで、核生成頻度が高くなり短時間で結晶化が完了した。結晶化の初期の段階で Al リッチな 4R 構造が形成され、LTA が生じやすい合成環境が整っていたことが要因であると考えられる。

参考文献

- [1] T. Sano *et al.*, J. Jpn. Petrol. Inst., 56, 183 (2013). [2] M. Dusselier *et al.*, Chem. Rev., 118, 5265 (2018). [3] G. T. Kerr, Inorg. Chem., 5, 1961 (1966). [4] Z. Liu *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 24, 4136 (2022).

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

よしだゆうき・さだゆうき・さのつねじ・おおくぼたつや・わきはらとおる

Control of the distribution of framework Al atoms in the 8-ring zeolites and its impact on catalysis

(Tokyo Tech.^A, Ruhr-University Bochum^B)

P. Xiao^A, K. Nakamura^A, Y. Lu^A, Y. Wang^A, H. Gies^{A,B}, o.T. Yokoi^A

1. Introduction

Distribution of Al atoms in zeolite framework has been recognized as an important factor for catalytic activity and selectivity, and its control and evaluation have been extensively tackled by many research groups. In aluminosilicate zeolites, to balance the charge, Al^{3+} atoms in silica framework, $(\text{SiO}_4)^4-$, are located near cations including inorganic cations, *e.g.*, Na^+ and K^+ , and/or organic ones. We have reported the control of the Al distribution in the MFI framework based on the rational choice of inorganic and/or organic cations [1], and the use of alcohols as pore-filling agent [2].

8-ring zeolites and zeotype materials have attracted much attention in expectation of selective catalysis due to their small pores [3]. In particular, the CHA-type zeolites including chabazite, SAPO-34, SSZ-13, *etc.*, have been extensively studied by many groups. Among them, H-form SSZ-13 has been used as catalyst for the methanol to olefins (MTO) reaction. Cu- or Fe-exchanged SSZ-13 materials have been used as catalyst for NO_x selective catalytic reduction (SCR) with ammonia. Recently, catalytic conversion of methane into value-added chemicals over Cu-exchanged 8-ring zeolites has attracted much attention [4].

Here we focus on the recent development on the control of the distribution of framework Al atoms in the 8-ring zeolites and its impact on catalysis.

2. RTH-type zeolite

RTH-type zeolite has two-dimensional channels with aperture size of 0.41×0.38 nm and 0.56×0.25 nm, which run parallel to the a-axis and the c-axis, respectively. RUB-13 [5] and SSZ-50 [6] have been recognized as the RTH-type zeolite, while highly elaborated organic-structure-directing agents (OSDA) are required for these syntheses. We have established the synthesis method for preparing the RTH-type aluminosilicate zeolite without using any OSDAs [7, 8].

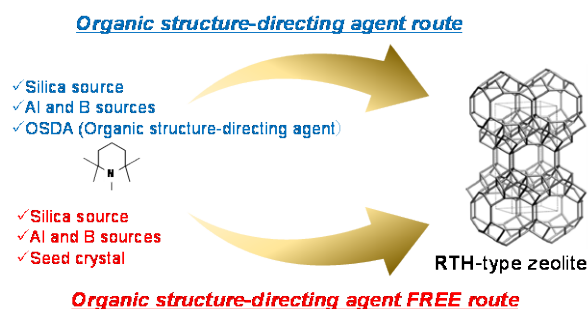


Fig. 1. Synthesis routes for the RTH zeolites synthesized with OSDA and without OSDA.

Furthermore, we have found that the RTH-type aluminosilicate has a high potential for the selective production of propylene through the MTO reaction.

Interestingly, the RTH zeolite synthesized with OSDA exhibited a longer catalytic life than that without OSDA regardless of the same acid amount. After careful characterization, we have revealed that there is a significant difference in the Al distribution [7]; the RTH zeolite synthesized without OSDA has more Al atoms located at distorted small 8-R channel, resulting in a low catalytic performance. Through this work, we have considered the location of Al atoms in zeolites could be controlled by rational choice of the cations.

3. CHA-type zeolite

The CHA-type zeolite has one unique nonequivalent tetrahedral site (T site) in double 6-membered ring (D6R) building unit that connects to form a three-dimensional pore system with the large *cha* cages. Hence, the Al distribution in the CHA-type zeolite has been discussed in terms of the distance between Al atoms, so-called “isolated” or “pairing” Al species. In addition to the Al amount, its distribution in the CHA framework greatly affects the catalytic activities. Davis and his coworkers reported that the CHA-type zeolite with a high proportion of pairing Al species led to the production of heavier coke in the MTO reaction compared to that with a high proportion of isolated Al species [9].

We have developed a method for controlling the Al distribution in CHA zeolite depending on starting materials [10, 11]. The CHA-type aluminosilicate zeolites were synthesized in the presence of *N,N,N*-trimethyl-1-adamantammonium cation from the different starting

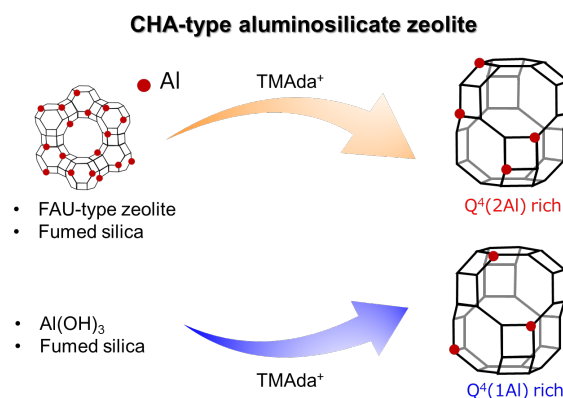


Fig. 2. Transcription-induced formation of paired Al sites in high-silica CHA-type zeolite framework using Al-rich amorphous aluminosilicate

materials including fumed silica, aluminum hydroxide, and the FAU-type zeolite with their proportions varied. While, we can estimate the proportion of “ $Q^4(nAl)$ ”, $Si(OSi)_4$, $n(OAl)_n$, and “ $Q^3(nAl)$ ”, $Si(OSi)_{3-n}(OH)(OAl)_n$, in the total framework Si atoms by solid-state ^{29}Si MAS NMR technique. Hence, the proportion of “ $Q^4(nAl)$ ” has been applied to an index for Al distribution. When the proportion of the Al source derived from the FAU-type zeolite was increased, the proportion of $Q^4(2Al)$ was increased. Thus, we found a facile method for controlling the Al distribution in the CHA-type zeolite by varying the starting materials.

We have found that the difference in the Al distribution influenced the catalytic performance in the MTO reaction as described below. There was no significant difference in the products distributions among the CHA-type zeolites with different Al distributions. However, a marked difference in the catalytic life was observed under the similar Si/Al ratio and the particle morphology; $Q^4(2Al)$ -rich zeolite showed a short catalytic life compared to $Q^4(1Al)$ -rich one. In this case, the deactivation was caused by coke formation, which would be formed *via* aromatic compounds as coke precursors. It is considered that they are formed by a successive reaction of propylene and butenes *via* dehydrogenation including hydride transfer, which is enhanced by Lewis acid sites and/or paired Al species. Corma and Moliner *et al.* [12] prepared nanosized CHA by only using crystalline high-silica FAU as silicon and aluminum sources in the presence or absence of Na^+ . However, the Al distribution was very different in the zeolites synthesized with or without Na^+ . The CHA synthesized without Na^+ had completely isolated Al, showing very long lifetime in MTO reaction.

Recently, the CHA-type aluminosilicate zeolite with a high proportion of paired Al sites has been developed by transcription-induced approach based on the use of Al-rich amorphous aluminosilicate as raw material [13]. This Al-pair-rich CHA exhibited a higher Si^{2+} uptake than the control CHA zeolite synthesized by the conventional procedure.

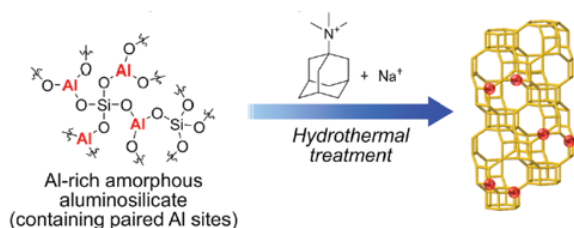


Fig. 3. Transcription-induced formation of paired Al sites in high-silica CHA-type zeolite framework using Al-rich amorphous aluminosilicate

4. AEI-type zeolite

AEI-type aluminosilicate zeolite, *i.e.* SSZ-39, with three-dimensional 8-ring pore (aperture size of 3.8×3.8 Å) and medium size cages that can include spheres up to 7.3 Å [14], has exhibited splendid catalytic competence in the NH_3 -SCR

[15], MTO [16] and partial oxidation of methane,[17] which is regarded as an extremely promising small-pore zeolite.

Similar to the strategy for controlling the Al distribution in the CHA-type zeolite [18], the AEI-type aluminosilicate zeolites were synthesized under the guidance of OSDA with or without Na cations in the premise of the same total amount of cations. Finally, the AEI zeolite synthesized with Na cations contained higher Al content and more Al pairs than that without Na cations [19]. In addition, Cu-exchanged AEI zeolites (Cu/AEI) displayed different Cu speciation and acidic properties. Note that the Cu/AEI zeolite catalyst synthesized with Na cations a higher catalytic performance in the catalytic conversion of methane.

5. Conclusion and Outlook

8-ring zeolites have shown unique properties in the field of catalysis and adsorption/separation involving C1-C4 molecules and inorganic gases. In order to further improve the functions, the precise control of location and state of active sites including framework heteroatoms and doped metal species have been desired. In addition to the control methodology, accurate characterization techniques for active sites should greatly be advanced. Last but not the least, to address the carbon-neutral goal, catalytic technology based on zeolite will contribute to the effective conversion of biomass into fuels and chemicals. In order to utilize the renewable carbon resource, a new class of zeolites driven by “Atomic-Scale Design and Elaboration” will be urgently required.

References

1. T. Yokoi, *et al.*, J. Phys. Chem. C, **119**, 15303 (2015).
2. T. Biliget, *et al.*, J. Catal., **353**, 1 (2017).
3. M. Dusselier, M.E. Davis, Chem. Rev., **118**, 5265 (2018).
4. K. Narsimhan, *et al.*, Acs Central Sci, **2**, 424 (2016).
5. S. Vortmann, *et al.*, Microporous Mater., **4**, 111 (1995).
6. G. S. Lee, S. I. Zones, J. Solid State Chem., **167**, 289 (2002).
7. T. Yokoi, *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., **48**, 9884 (2009).
8. M. Yoshioka, *et al.*, Microporous Mesoporous Mater., **153**, 70 (2012).
9. M. Deimund, *et al.*, ACS Catal., **6**, 542 (2016).
10. T. Nishitoba, *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., **57**, 3914 (2018).
11. T. Nishitoba, *et al.*, Catalysts, **10**, 1204 (2020).
12. E. M. Gallego, *et al.*, Chem. Eur. J., **24**, 14631 (2018).
13. M. Yabushita, *et al.*, Chem. Commun., **57**, 13301 (2021).
14. M. Dusselier, *et al.*, Chem. Mater., **27**, 2695 (2015).
15. M. Dusselier, *et al.*, ACS Catal., **5**, 6078 (2015).
16. N. Zhu, *et al.*, Environ. Sci. Technol., **55**, 16175 (2021).
17. O. Memiöglu, *et al.*, Chem. Commun., **57**, 1364 (2021).
18. J. R. D. Iorio, *et al.*, Chem. Mater. **28**, 2236 (2016).
19. P. Xiao, *et al.*, *submitted*.

*yokoi@cat.res.titech.ac.jp

Preparation of encapsulated Cu nanoparticles in ZSM-5 zeolite by fast hydrothermal synthesis

(The University of Tokyo ^A, Tokyo Institute of Technology ^B, Kyoto University ^C)
 ○Raquel Simancas^A, Ryokuto Kanomata^B, Shuhei Yasuda^B, Saeko Yamaguchi^A,
 Hiroyasu Fujitsuka^C, Kentaro Kimura^B, Teruoki Tago^B, Toshiyuki Yokoi^B,
 Tatsuya Okubo^A, Toru Wakihara^{A*}

1. Introduction

Metal nanoparticles are promising catalysts because of their high surface-to-volume ratio that enhances the number of active surface sites compared with the bulk materials.[1] However, they are thermodynamically unstable due to their high surface energy; thus, they tend to sinter at high reaction temperatures and in the presence of water. These structural changes usually result in a decrease in catalytic activity.

Encapsulation of metal nanoparticles into zeolites allowed to combine the enhancement in the hydrothermal stability with the shape selectivity of the zeolites.[2] Direct incorporation of metal cations during zeolite crystallization is highly desirable to introduce the metal with a uniform distribution in the solid. However, the synthesis of zeolites usually requires high temperatures under alkaline media that causes the precipitation of metal oxides and hydroxides resulting in the formation of separated phases of zeolite and metal agglomeration.

Previously, our group reported the preparation of Pt/Sn nanoparticles encapsulated within ZSM-5 zeolite by using standard metal precursors.[3] The key to avoiding the precipitation of the metal hydroxides was the acceleration of the zeolite crystallization. The Pt/Sn encapsulated ZSM-5 zeolite was obtained in only 5 min of synthesis which allowed the concerted formation of nanoclusters of 1 nm.

In this work, Cu encapsulated nanoparticles within ZSM-5 zeolite using the fast hydrothermal synthesis strategy was applied to prepare active catalysts for the CO₂ hydrogenation to methanol.

2. Experimental part

Cu@ZSM-5 zeolites were prepared by hydrothermal treatment of a synthesis mixture with the following composition 1.0 SiO₂ : 0.0035 Al₂O₃ : 0.083 Na₂O : 0.067 TPAOH : 10 H₂O : x CuO, where x varies from 0.01 to 0.03. In a typical synthesis, 0.020 g of Al(OH)₃, 0.481 g of an aqueous solution of NaOH 50 wt% and 1.226 g of tetrapropylammonium hydroxide 40 wt% (TPAOH) were mixed and stirred for 15 min. Then, 5.400 g of colloidal silica (LUDOX AS-40) was added to the mixture and stirred for 30 min at r. t. followed by an aging treatment at 90°C for 15 h. An aqueous solution of 0.144 g of Cu(CO₂CH₃)₂·H₂O was added to the aged mixture and stirred at r. t. for 10 min and ultrasonicated for 30 min. The blue synthesis mixture was transferred to a sealed stainless-steel tube and heated at 190°C for 2 - 15 min. The solid product was recovered by

centrifugation, washed with distilled water and dried at 80°C overnight. Selected samples were calcined at 550°C for 2 h.

3. Result and discussion

Pure ZSM-5 zeolite was obtained after 5 min of hydrothermal treatment with a metal content of 2 wt% of Cu. The absence of diffraction peaks corresponding to CuO species suggests the formation of small and well-dispersed nanoparticles in the zeolite. The incorporation of metal nanoparticles was confirmed by TEM microscopy. Particles of 2 - 3 nm can be observed in the TEM image of the calcined Cu@ZSM-5 zeolite (Figure 1). Metal particle size is larger than the channels of the ZSM-5 zeolite which indicates that part of these nanoparticles are fixed in the zeolite crystals. UV-vis spectra showed absorption bands associated with the presence of isolated Cu²⁺ cations together with CuO nanoparticles, confirming the absence of large CuO particles. Preliminary catalytic tests in the CO₂ hydrogenation to methanol at 250°C and 2 MPa using the reduced Cu@ZSM-5 zeolite show moderate CO₂ conversion and methanol selectivity. The conversion of CO₂ did not change with time up to 4 hours and there was no deactivation due to thermal aggregation or hydrothermal degradation which suggests the potential of these series of solids as catalysts.

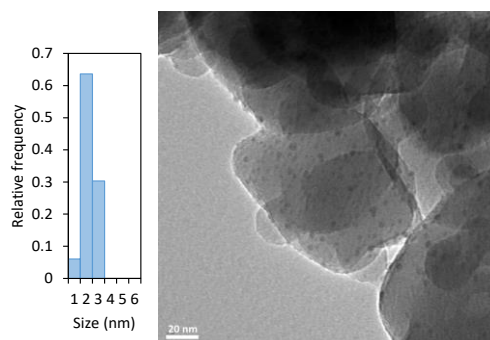


Fig. 1. TEM image and size distribution of a Cu@MFI zeolite after calcination at 550°C for 5 h containing 2 wt% of Cu.

References

- 1) C. Gao *et al.* Chem. Rev. **121** 34–881 (2021).
- 2) H. Wang *et al.* ACS Cent. Sci. **6** 1685–1697 (2020).
- 3) J. Zhu *et al.* Angew. Chemie Int. Ed. **59** 19669–19674 (2020).

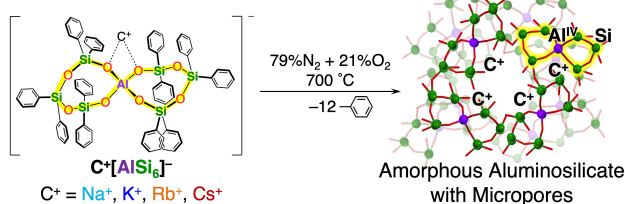
*wakihara@chemsys.tu-tokyo.ac.jp

しまんかす らける・かのまた りよくと・やすだ しゅうへい・やまぐち さえこ・ふじつか ひろやす・きむら けんたろう・たご てるおき・よこい としゆき・おおくぼ たつや・わきはら とおる

(中大院理工^A・京大院工^B・東工大^C)○今泉暁^A・中田明伸^B・松本剛^C・横井俊之^C・張浩徹^{A*}

1. 序論

固体触媒として有用なアルミノシリケートは、モノマー性あるいはポリマー性原料を用いて合成される。一方、原料の加水分解や再配列などが原因で、その組成や構造の制御には試行錯誤を要することが多い。そこで我々は分子をプリカーサーとして用いる手法に着目した。我々は1つの四面体型 Al 原子と6つの Si 原子からなり、12個の Si-Ph 結合を有する Spiro-7型分子 $\text{PyH}^+[\text{AlSi}_6]^-$ (PyH^+ = pyridinium)¹⁾ の KOH 共存下での水熱処理により zeolite L 及び W が生成することを報告した。²⁾ 一方で、水熱反応により分子骨格の加水分解反応が進行してしまう点で課題を残す。そこで加水分解を抑制し、分子構造が導入されたアルミノシリケート合成を狙い、アルカリカチオンを有する Spiro-7型分子 $\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$ (C^+ = Na^+ , K^+ , Rb^+ , 及び Cs^+) の熱的変換を検討した (Fig. 1)。本発表では、得られたアルミノシリケートの構造および物性評価に加え、固体酸触媒能発現を狙ったプロトン導入効果に関しても発表する。

Fig.1. $\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$ からのアルミノシリケート合成

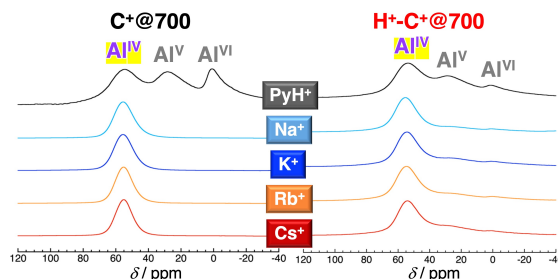
2. 実験

$\text{PyH}^+[\text{AlSi}_6]^-$ は既報¹⁾に従い合成した。 $\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$ (C^+ = Na^+ , K^+ , Rb^+ , 及び Cs^+)は各種アルカリ炭酸塩を用い、 $\text{PyH}^+[\text{AlSi}_6]^-$ のカチオン交換反応より合成した。全てで単結晶が得られ、構造解析により Spiro-7骨格の形成を確認したことに加え、元素分析、および¹H NMR によって同定した。 $\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$ を21% O_2 + 79% N_2 気流下にて700 °C まで昇温することにより、アルカリカチオンを有するアルミノシリケート($\text{C}^+@700$)を得た。 $\text{C}^+@700$ を1 M の NH_4Cl aq.へ懸濁させ、80 °C で1時間攪拌する操作を3回繰り返した後、純水で洗浄し、350 °C で6時間焼成することで、 H^+ 型アルミノシリケート($\text{H}^+-\text{C}^+@700$)を得た。

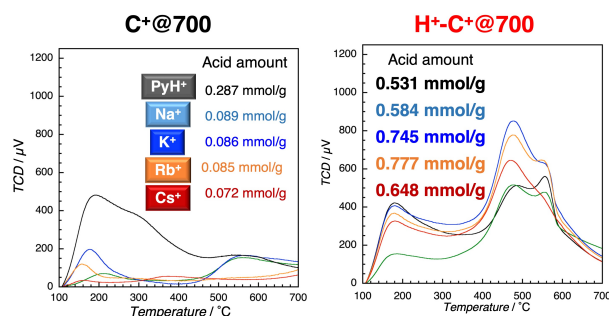
3. 結果と考察

$\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$ (C^+ = Na^+ , K^+ , Rb^+ , 及び Cs^+)を O_2 存在下に加熱すると、Si-Ph 結合活性化を伴い、炭素をほとんど含まないアルミノシリケートが生成した。得られたアルミノシリケート($\text{C}^+@700$)は非晶質性であった一方で、 N_2 吸脱着等温線において I 型の形状を示し、ミクロ多孔質非晶質性アルミノシリケートが得られたことがわかった。 $\text{C}^+@700$ の固体²⁷Al MAS NMR スペクトルから、分子構造に由来する4配位 Al に由来するシ

グナルがメインピークとして観測され、 $\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$ の Spiro-7骨格導入が示唆された(Fig. 2)。 H^+ 型アルミノシリケート($\text{H}^+-\text{C}^+@700$)も同様にミクロ細孔構造が保持されていたことに加え、固体²⁷Al MAS NMR スペクトルにおいて4配位 Al 由来のシグナルが支配的であり、 H^+ 導入後も構造が保たれていることがわかった。

Fig.2. $\text{C}^+@700$ および $\text{H}^+-\text{C}^+@700$ の固体²⁷Al MAS NMR

NH_3 -TPD プロファイルに着目すると、興味深いことに $\text{H}^+-\text{C}^+@700$ では $\text{C}^+@700$ と比較して500-600 °C の強酸点由来のピークが顕著に増加し、分子構造由来の4配位 Al-OH-Si ユニットを合理的に導入できたことが示唆された。

Fig.3. $\text{C}^+@700$ および $\text{H}^+-\text{C}^+@700$ の NH_3 -TPD プロファイル

4. 結論

Si-Ph 結合を有する Spiro-7型分子を加熱するのみで、分子構造を導入したミクロ多孔性アルミノシリケートを合成することに成功したことが示唆された。³⁾ 本手法は分子の構造を基に固体触媒の構造や機能をデザイン可能な新しい合成法の基盤となると期待される。

参考文献

- 1) Y. K. Gun'ko, *et al.*, New J. Chem. **25**, 528 (2001).
- 2) A. Imaizumi, A. Nakada, T. Matsumoto, and H.-C. Chang, CrystEngComm, **22**, 5862 (2020).
- 3) A. Imaizumi, A. Nakada; T. Matsumoto, T. Yokoi, and H.-C. Chang, Inorg. Chem., **61**, 13481 (2022).

*chang@kc.chuo-u.ac.jp

いまいずみ あきら・なかだ あきのぶ・まつもと たけし・よこい としゆき・ちゃん ほちよる

(岐阜大工^A・岐阜大大院自科技^B・岐阜大高等研^C)星野桃子^A・五藤真永^A・日置颯星^B・宮本学^A・上宮成之^A・○近江靖則^{C*}

1. 緒言

ゼオライトや層状ケイ酸塩の合成は、一般に Si や Al 源、有機構造規定剤(Organic Structure Directing Agents, OSDA)、鋳化剤や水からなる水溶性ゲルを調製し、そのゲルをテフロン製内筒有するオートクレーブに入れ、所定の時間や温度で高温・高圧下で水熱処理することで行われる。用いる原料およびゲル組成、合成条件(温度、時間)など様々な合成パラメータにより、得られるゼオライトや層状ケイ酸塩の構造や物理化学的特性は異なることが報告されている。特に OSDA は、生成されるゼオライトや層状ケイ酸塩の構造の決定に重要な役割を果たしているが、そのメカニズムは複雑で、未だ不明な点が多い。これまでに当研究室では、合成に用いる原料をシリカ、OSDA、水に絞り、OSDA の役割を検討した。その結果、OSDA としてテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAOH)を用いた場合、新規層状ケイ酸塩である SSA-1 の合成および、得られた層状物質を焼成することで新規多孔体物質である PML-1 の合成に成功した[1]。しかし、OSDA と生成物の構造の傾向について明らかにできていない。そこで本研究では、OSDA としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAOH)を用い、TMAOH-SiO₂-H₂O 合成系における合成条件の影響について検討した。

2. 実験

Si 源としてヒュームドシリカ、OSDA として TMAOH を用い、ゲル組成が SiO₂:TMAOH:H₂O = 1:0.1~0.7:3~10 となるように調製し、オートクレーブを用い、静置条件、140-170°C で 4-16 日間、水熱処理することにより、生成物を得た。キャラクタリゼーションは XRD、FT-IR、²⁹Si MASNMR を用いて行った。

3. 結果と考察

まず、TMAOH/SiO₂ 比 0.3、合成日数 16 日とし、H₂O/SiO₂ 比の影響を検討した。H₂O/SiO₂ 比を 3 から 10 の範囲で変化させた場合、H₂O/SiO₂ 比 10 ではアモルファスが、H₂O/SiO₂ 比 5~8 で層状ケイ酸塩 PLS-1 が、H₂O/SiO₂ 比 3 では、PLS-1 の他に SSA-6(RUB-15)が生成した。また、PLS-1 が合成される H₂O/SiO₂ 比 5~8 の範囲において 2θ、2θ°から 30°までの主要な XRD ピーク強度の和より相対結晶化度比を算出したところ、H₂O/SiO₂ 比の増加とともに、PLS-1 の生成速度が遅くなることがわかった (Fig.1)。

次に、H₂O/SiO₂ 比 8、合成日数 16 日とし、TMAOH/SiO₂ 比の影響を検討した。TMAOH/SiO₂ 比を 0.1 から 0.7 の範囲で変化させたところ、

TMAOH/SiO₂ 比が増加とともに生成物は変化し、0.2 まではアモルファス、0.3 では PLS-1、0.4 では PLS-1 と SSA-6 の混晶、0.5 では SSA-6 と未同定物質、0.7 では SSA-6 が生成し、アモルファス、PLS-1、SSA-6 へと構造変化することがわかった。

さらに形成過程を検討したところ、H₂O/SiO₂ 比 8 において、TMAOH/SiO₂ 比 0.3 の場合、5 員環または 6 員環、さらに 4 員環の順で形成されていくのに対し、TMAOH/SiO₂ 比 0.5 の場合、5 員環は形成されず、4 員環の形成されたのちに、6 員環が続いて形成されていくことがわかった。このことは、TMAOH/SiO₂ 比によって初期段階で出来る員環構造に影響するものと予想される。

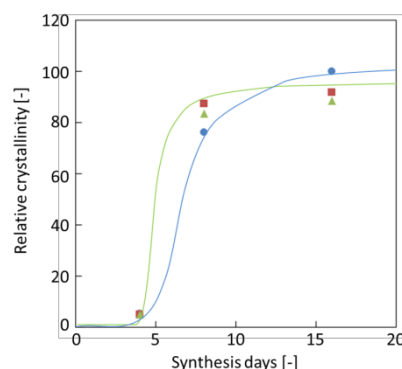


Fig.1 異なる H₂O/SiO₂ 比で得られた生成物の相対結晶化度曲線

H₂O/SiO₂ 比 : ▲ 5, ■ 6, ● 8

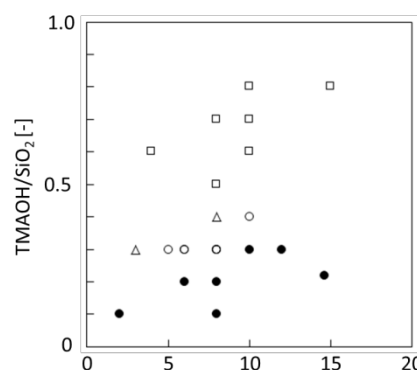


Fig.2 H₂O/SiO₂ 比と TMAOH/SiO₂ 比との相関関係 (合成日数: 16 days)

○: PLS-1, □: SSA-6, △: SSA-6+PLS-1, ●: アモルファス

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

ほしのももこ・ごとうまさなが・ひおきりゅうせい・
みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・おうみやすのり

(相模中研^A・東ソー^B)○中西勇介^{A, B}・荒木啓介^{A*}・吉岡真人^B・檜木祐介^B

1. 緒言

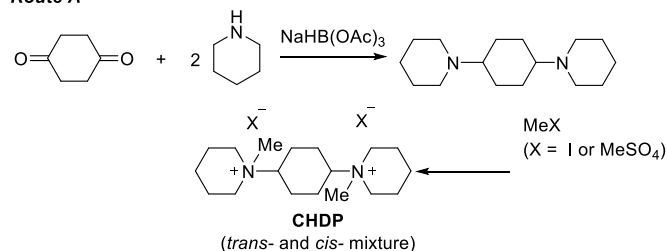
MSE 型ゼオライトは、12員環ストレートチャンネルおよび2つの10員環ジグザグチャンネルが交わった3次元細孔構造を有するゼオライトである。加えて、10員環チャンネルからのみアクセス可能なケージを有する点も特徴的であり、工業的な観点からも有用性が期待される骨格構造である。

MSE 型ゼオライトとしては、N,N,N',N'-tetraethylbicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-dipyrrolidinium (TEBOP) を構造指向剤 (SDA) とした MCM-68 が最も広く知られている¹⁾。しかし、TEBOP の合成には多段階を要し、低収率かつ工業スケールで用いるには危険な試薬 (LiAlH₄) を用いているため、より簡便に合成可能な MSE 製造用 SDA の開発が求められていた。今回我々は、MSE 製造用の新規 SDA として、*trans*-1,1'-(cyclohexane-1,4-diyl)-dipiperidinium (*trans*-CHDP)を開発した。

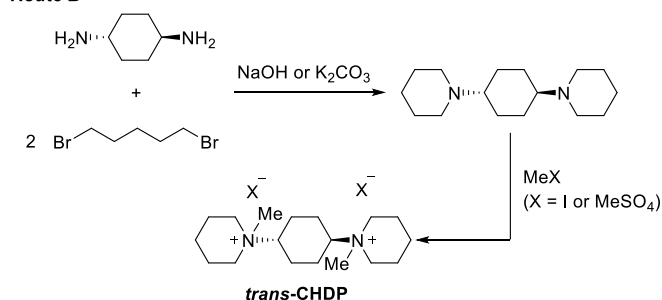
2. 実験

初めに Scheme 1 に示す手法で新規 SDA を合成した。また、シクロヘキサン環の立体化学をトランス体のみに制御したトランス体 SDA も合成した (Route B)。

Route A



Route B



Scheme 1. MSE 用新規 SDA の合成

次に、得られた新規 SDA を用いて、MCM-68 の合成例を参考に結晶化検討を行った。Si 源として LUDOX HS-40、Al 源として Al(OH)₃ を用い、純水、合成した SDA (粉末状固体)、KOH 水溶液の順に加えた。調製した合成ゲルに、必要に応じて種晶として MCM-68 を 2.0wt% 加え、ゲルのモル比を 25 SiO₂: Al₂O₃: 2.5 SDAX: 9.375 KOH: 500H₂O とした。調製した合成ゲルを静置または回転条件下で、160℃ で 60 時間～7 日間水熱合成を行った。

3. 結果と考察

トランス体の割合が 85% (シス体は 15%) の CHDP を用

いた場合、結晶化時間 60 時間で単相の MSE が結晶化し、これを STZ-1 と名付けた。トランス/シス比が約 50:50 の CHDP を用いた場合では、60 時間では結晶化せず、7 日間で結晶化することを確認した。このことから、トランス体 SDA の方が MSE の指向性を有することが示唆された。次に、*trans*-CHDP (Scheme 1, Route B) を用いて結晶化検討を行ったところ、仕込み SDA/Si=0.05、且つ回転合成条件下、66 時間で STZ-1 が単相で結晶化した (Figure 1)。得られた STZ-1 の SEM 観察では、100～200nm 程度の微細な結晶であることが確認され (Figure 2)、MCM-68 と同様の結晶形態であった。TEBOP を SDA として用いた場合、MCM-68 の十分な結晶化には少なくとも 7 日間以上を要し²⁾、また回転条件下では MOR が生成する³⁾ ことと比較すると、これらの SDA が TEBOP よりも高い MSE 指向性を有することが分かった。

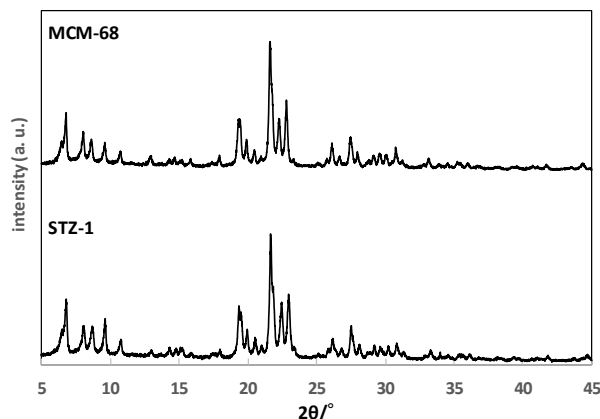


Figure 1. 粉末 XRD パターン比較図

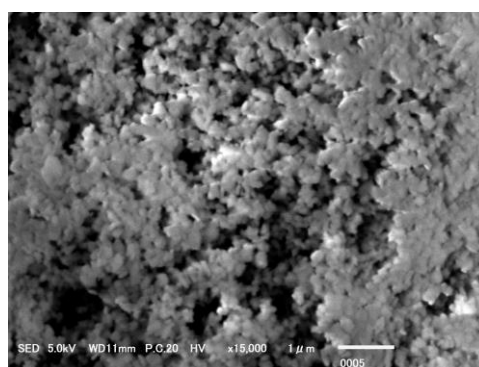


Figure 2. CHDP 合成 STZ-1 の SEM 観察画像

- 1) D. C. Calabro *et al.*, *U.S. Pat.* 6049018 (2000).
- 2) Y. Sugi *et al.*, *J. Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 216 (2008).
- 3) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Lett.*, **42**, 186 (2013).

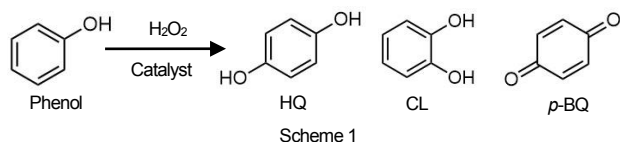
*k_araki@sagami.or.jp

なかにしゆうすけ・あらきけいすけ・よしおかまさ
と・ならきゆうすけ

1. 緒言

12-10-10 員環ミクロ孔からなる三次元細孔構造をもつ MSE 型チタノシリケート Ti-MCM-68 は、フェノールの酸化反応 (Scheme 1) に対して、工業的に用いられている TS-1 (MFI) よりも格段に高い活性とパラ選択性を示す¹⁻³⁾。従来は酸処理により、MCM-68 の脱 Al 体を一旦得た後 600°C で気相 TiCl₄ 処理によって Ti-MCM-68 を調製していたが^{1,2)}、最近、TiCl₄ 加水分解物を用いて液相で Ti 修飾する手法も見出した³⁾。

本研究では、Al-MCM-68 の酸処理時に起こる脱 Al と Si-migration の挙動に注目し、高活性な Ti 活性点の形成過程について検討した。また、MSE 型ゼオライトである MSE_{OSDAF} の酸処理時の挙動と高活性を示す Ti 活性点の形成過程についても検討した。



2. 実験

Al-MCM-68 の水熱合成は既知の方法^{1,2)}で行った。650°C で 10 h 焼成し、有機の構造規定剤を除去した。この試料を T°C (T = 80, 100, 130) の油浴を用いて 13.4 mol/L の硝酸中で 24 h 加熱攪拌し、脱 Al 体である deAl-MCM-68_AT(T)を得た。この脱 Al 体を TiCl₄ 加水分解物に懸濁させ、室温、空気雰囲気下で 1 h 攪拌することにより Ti-MCM-68_AT(T)-Ti⁴⁺/H₂O を得た。その後、650°C で 4 h 熱処理を施し、Ti-MCM-68_AT(T)-Ti⁴⁺/H₂O_{cal} を得た。

フェノールの酸化反応は、30 wt% H₂O₂(aq)、触媒、フェノールを耐圧容器中 70°C で 1 h 攪拌する条件に固定した。反応後、反応液に対して十分なアセチル化処理を施して誘導化し、GC (FID) で分析した。未反応の過酸化水素はヨウ素滴定により定量した。

3. 結果と考察

粉末 XRD より、すべての調製したサンプルは熱処理前までは MSE 骨格を保持していることを確認した。しかし、80°C で酸処理したサンプルはその後の 650°C での熱処理により結晶性がわずかに低下した。これは 80°C では脱 Al が起こるものの Si-migration が十分起こらなかったためと考えられる。

Fig. 1 に、酸処理前後の ²⁹Si DDMA S NMR スペクトルを示す。-103 ppm 付近のピークは Q⁴(1Al)および

Q³(0Al)種のシグナルの重なりであり、-113 ppm 付近のピークは Q⁴(0Al)種に帰属される。各ピークエリアの比 [Q³(0Al) + Q⁴(1Al)]: Q⁴(0Al) は、deAl-MCM-68_AT(80)では 23: 77, deAl-MCM-68_AT(130)では 16: 84 であった。つまり、酸処理の温度を上げると Q⁴(0Al)のピークエリアが相対的に増大した。これは Si-migration により欠損サイトが充填されたためと考えられる。その際、粒子内部の欠損サイトが外表面に移動すると考えている。

DR UV-vis スペクトルでは、Ti 含有試料のいずれにおいても四配位 Ti 種に由来する 210 nm 付近のピークが観測された。フェノール酸化の反応結果を Table 1 に示す。高い温度での酸処理履歴をもつ Ti-MCM-68 の方が活性およびパラ選択性が高くなった(Runs 1-3)。これは酸処理の温度が上がるにつれて欠損サイトが充填され、触媒粒子が疎水化されたため、基質であるフェノールが細孔内の Ti 活性点に接近しやすくなったことに起因すると考えられる。

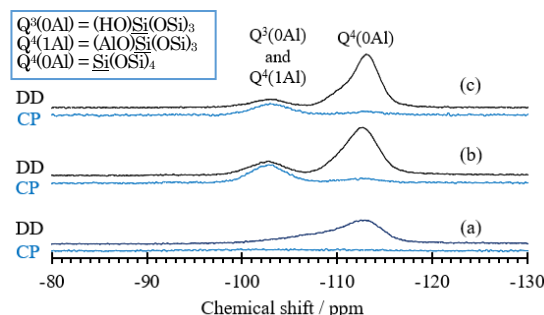


Fig. 1 ²⁹Si DDMA S NMR spectra of (a) Al-MCM-68, (b) deAl-MCM-68_AT(80), and (c) deAl-MCM-68_AT(130).

Table 1 Phenol oxidation with H₂O₂ over titanasilicate catalysts^{a)}

Run	Catalyst	Ti content (mmol/g)	TON ^{b)}	Yield (%) ^{c)}	p-Selectivity (%) ^{d)}
1	Ti-MCM-68_AT(80)-Ti ⁴⁺ /H ₂ O _{cal}	0.240	136	14.8	64.1
2	Ti-MCM-68_AT(100)-Ti ⁴⁺ /H ₂ O _{cal}	0.210	191	17.2	68.9
3	Ti-MCM-68_AT(130)-Ti ⁴⁺ /H ₂ O _{cal}	0.241	308	35.1	83.0

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H₂O₂, 4.25 mmol; temperature, 70°C; time, 60 min.

b. Turnover number = (moles of (HQ+CL+p-BQ) per mol of Ti).

c. After exhaustive acetylation of the products with excess Ac₂O-K₂CO₃, derivatized products were analyzed by GC (FID).

d. p-Selectivity = mol-(HQ+p-BQ)/mol-(HQ+CL+p-BQ).

1) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, **44**, 6224 (2008).

2) S. Inagaki *et al.*, *Green Chem.*, **18**, 735 (2016)

3) S. Inagaki *et al.*, *RSC Adv.*, **11**, 3681 (2021)

* kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp

なかむら かいせい, いながき さとし, くぼた よしひろ

(東北大^A・東工大^B)○大須賀遼太^{A*}・藪下瑞帆^A・松本剛^B・澤田真人^B・蟹江澄志^A・横井俊之^B・村松淳司^A

1. 緒言

小細孔を有する **CHA** 型ゼオライトは、methanol to olefins (MTO) 反応において、優れたエチレンおよびプロピレン選択性を示す¹⁾。その一方で、反応初期の過剰な逐次反応の進行によるパラフィンの生成や、細孔内でのコーク生成に起因する急速な触媒失活が大きな課題となっている²⁾。これらの課題に対し、ハイシリカ化による酸量の低減は、逐次反応の抑制に繋がるため、長寿命な触媒を開発する上で有効な手段の1つである。**CHA** 型ゼオライトは、比較的広い範囲の Si/Al モル比で合成可能であるが、Si/Al = 100を超える場合には、結晶化にフッ素アニオンが必要となり³⁾、環境負荷の観点から好ましくない。そこで本研究では、合成ゲルに種結晶を添加した後、適切なエージング処理を施すことで、フッ素を用いないハイシリカ **CHA** 型アルミノシリケートの合成を試みた。また、ハイシリカ化が MTO 反応活性に及ぼす影響についての検討を行った²⁾。

2. 実験方法

種結晶には SSZ-13 (Si/Al = 10) を用いた³⁾。フッ素フリー条件下でのハイシリカ **CHA** 型ゼオライトの合成は、*N,N,N*-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxide (TMAdaOH) を有機構造規定剤として使用した。はじめに、TMAdaOH と NaOH の混合水溶液中に Al(OH)₃・9H₂O を溶解させ、SiO₂ (Cab-o-sil M5) を加えることで合成ゲルを得た。その後、合成ゲル中の SiO₂ に対して 2 wt% の SSZ-13 をゲル中に添加し、室温で 24 時間のエージング処理を行った。合成ゲルのモル比は、1.0SiO₂: 0.0025–0.02 Al(OH)₃: 0.2 TMAdaOH: 0.2 NaOH: 30 H₂O とした。エージング後のゲルを 170 °C で 2 日間水熱処理し、得られた固体をろ過、乾燥、焼成後、H⁺体へのイオン交換を施し、試料を得た (各試料を CHA(仕込み Si/Al 比)と表記する)。

MTO 反応は、固定床流通式反応装置を用いて反応温度 350 °C の条件で実施した。反応後のガスは GC-FID により分析した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に合成した各試料の XRD パターンを示す。仕込みの Si/Al 比が 300 以下の試料の場合では、**CHA** 型構造に帰属される回折ピークのみが観測された。その一方で、仕込みの Si/Al 比が 400 以上の試料では、AFI 相または非晶質相が副生した。また、合成した試料の Si/Al 比を ICP-AES により算出した結果、CHA(300)の Si/Al 比は 156 であった。したがって、本手法を用いることで、フッ素フリーな水熱合成により Si/Al = 100 を

超える **CHA** 型ゼオライトの合成が実現できた。種結晶に用いた SSZ-13(10)と合成したハイシリカ **CHA** 型ゼオライトの MTO 反応活性を Fig. 2 に示した。ハイシリカな **CHA** 型ゼオライトでは、SSZ-13(10)と比較して、ハイシリカ化に伴う触媒寿命の向上が確認された。また、Si/Al 比が大きくなるにつれ、反応初期のパラフィン生成が抑制され、低級オレフィン類の選択性が向上することが明らかとなった。

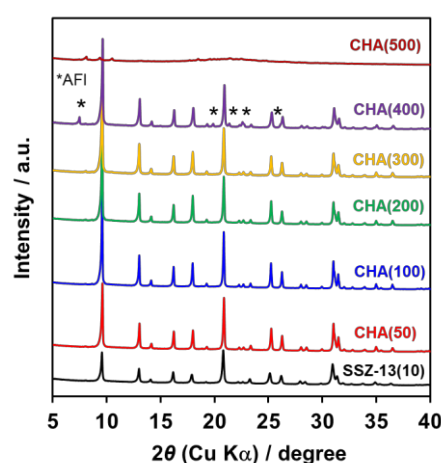


Fig. 1 XRD patterns of synthesized CHA-type zeolites.

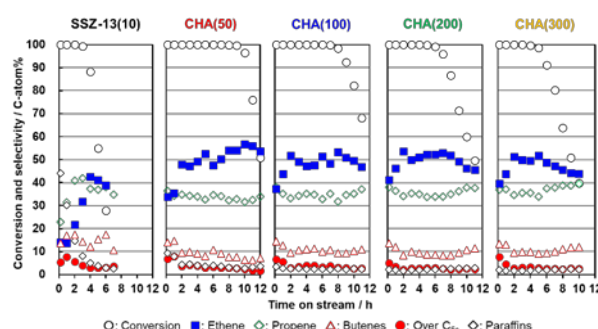


Fig. 2 Time courses of MTO reaction at 350 °C over SSZ-13 and high-silica **CHA**-type aluminosilicates. Reaction conditions: 100 mg catalyst, 5 vol% methanol in Ar gas, $W/F_{MeOH} = 68 \text{ g h mol}^{-1}$.

参考文献

- 1) M. Dusselier *et al.*, Chem. Rev. **118**, 5265 (2018).
- 2) R. Osuga *et al.*, J. Catal. **371**, 291 (2019).
- 3) R. Osuga *et al.*, Chem. Commun. **58**, 11583 (2022).

*大須賀遼太 E-mail: ryota.osuga.d4@tohoku.ac.jp

○おおすがりょうた・やぶしたみずほ・まつもとたけし・さわだまさと・かにえきよし・よこいとしゆき・むらまつあつし

(東工大^A・三菱ケミカル^B)○澤田真人^A・松本剛^A・保田修平^A・
陸遥^A・王勇^B・小野塚博暁^B・韓喬^B・堤内出^B・野村淳子^A・横井俊之^{A*}

1. 緒言

石油系資源に依存しない低級オレフィンの製造プロセスとして、二酸化炭素由来のメタノールから低級オレフィンを与え得る Methanol-to-olefins (MTO) 反応が、その重要性を増して来ている。MTO 反応用の固体酸触媒として、小細孔または中細孔を有する CHA 型や MFI 型ゼオライト材料がよく検討されてきている。我々は、中細孔と大細孔の両方を有する CON 型アルミノシリケート型ゼオライト (CIT-1) が、MTO 反応において高いプロピレン選択性を示すことを見出している¹⁾。さらに、直接合成法により調製された CIT-1 は、ポスト処理法により調製された CIT-1 よりも優れた MTO 触媒特性を示すことを明らかにした¹⁾。これまでに、有機構造規定剤として TEAOH を用いた CON 型ゼオライト合成とその結晶サイズに、用いる種結晶の違い (CIT-1 or Beta) が大きい影響を与えることが知られている²⁾。そのことから、有機構造規定剤として TMMAOH を用いた CON 型ゼオライトの合成に及ぼす種結晶の影響に興味をもたれる。そこで、本研究では、長い MTO 触媒寿命を有する CON 型ゼオライトの直接合成法の開発を目的に、異なる種結晶を用いた CON 型ゼオライトの合成と、その基礎物性および MTO 触媒特性に関して詳細に検討を行なった。

2. 実験

Cab-O-Sil (M7D, Si 源), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Al 源), H_3BO_3 (B 源), NaOH, *N, N, N*, -トリメチル-(*-*)-cis-ミルタニルアンモニウムヒドロキシド(TMMAOH), および種結晶として 2wt% CIT-1 (Si/Al=270) あるいは Beta (Si/Al=12.5) を含む合成ゲル (仕込み Si/Al 比 = 313, Si/B 比 = 10) を調製し、170℃, 7 日間水熱合成した。得られた試料をアンモニウムイオン交換した後、600℃で焼成した。最終的に得られた試料 ([Al, B]-CIT-1-CIT-1 ならびに [Al, B]-CIT-1-Beta) の同定と基礎物性は、ICP-AES, XRD, SEM, 窒素吸着法, および TPD により測定した。MTO 反応は固定床流通式反応装置を用いて行い、生成物は GC-FID を用いて分析した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に得られた試料の XRD パターンを示す。得られた試料は CON 型骨格に特徴的な回折ピークを示し、CON 型ゼオライト構造の形成を確認した。元素分析の結果より [Al, B]-CIT-1-CIT-1 ならびに [Al, B]-CIT-1-Beta の Si/Al 比はそれぞれ 341 と 247 であった。続いて、Fig. 2 に得られた試料の SEM 像を示す。両者の粒子形態、粒子サイズ

に顕著な差がみられ、[Al, B]-CIT-1-CIT-1 は [Al, B]-CIT-1-Beta と比べて、粒子径が小さいことが確認された。これは、種結晶として用いた CIT-1 の粒径が小さいことや Building Units や Natural Tiling が全く同一であることが影響していると推察される。それ故に結晶成長が容易となり、核生成や結晶成長段階で有利にはたらいいたものと推測される。

当日は、触媒の基礎物性と MTO 触媒特性, および結晶化過程における Building Units の役割の詳細に関して議論する。

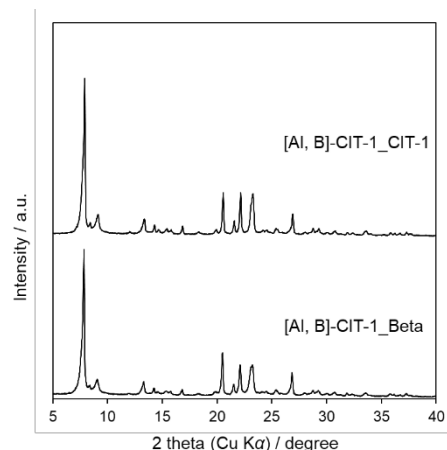


Fig. 1. 異なる種結晶を用いて合成した [Al, B]-CIT-1_{seed} の XRD 回折パターン

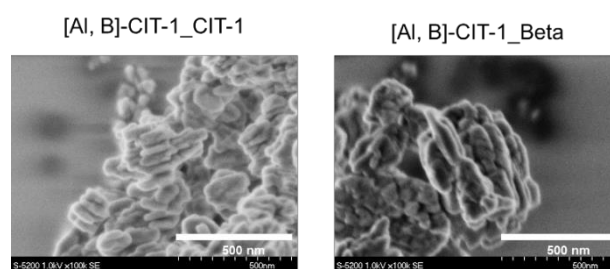


Fig. 2. 異なる種結晶を用いて合成した [Al, B]-CIT-1 の SEM 像

参考文献

- 1) T. Yokoi *et al.*, *ACS Catal.*, **5**, 4268 (2015).
- 2) T. Okubo *et al.*, *React. Chem. Eng.*, **5**, 2260 (2020)

* yokoi@cat.res.titech.ac.jp

さわだまさと・まつもとたけし・やすだしゅうへい・りくよう・わんゆう・おのづかひろあき・はんきょう・つつみないすすむ・のむらじゅんこ・よこいとしゆき

(東大院工^A・三菱ケミカル^B)○渋谷拓海^A・竹本晶紀^A・小野塚博暁^B・
堤内出^B・武脇隆彦^B・大久保達也^A・伊與木健太^{A*}・脇原徹^{A*}

1. 緒言

CON 型ゼオライトは、メタノールからオレフィンを生成する Methanol-to-Olefins (MTO) 反応において特異的な性能を示す^[1]。しかし、既往の CON 型ゼオライトの合成には高価な有機構造規定剤である *N,N,N*-trimethyl-(-)-*cis*-myrtanilylammonium hydroxide (TMMAOH) を使用する必要があった。我々は高価な TMMAOH の代わりに比較的安価な tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) を用いた合成法を報告しているが^[2]、収率が低いことが問題であった。こうした背景から、本研究では、TMMAOH を用いた合成方法を基に、NaOH による置換と代替有機構造規定剤である TEAOH を加えることにより、TMMAOH の使用量を減らし、安価かつ高収率な合成法の開発を試みた。

2. 実験

既報の条件^[2]より TMMAOH を減らした分、NaOH を添加し、反応混合物の組成を 1.0 SiO₂: 0.04 H₃BO₃: 0.001 Al₂(SO₄)₃: (0.3-*x*) NaOH: *x* TMMAOH: 20 H₂O (*x* = 0.02–0.2) とした。種結晶をシリカ基準にて 10 wt% 加え、ホットスターラーで 50 °C, 500 rpm で 17 時間攪拌した。その後、210 °C, 20 rpm で 5 時間水熱合成を行った。また、TEAOH は反応混合物に混ぜる方法と途中添加する方法の双方で試した。TEAOH の量は共に TEAOH/SiO₂ = 0.04 とした。途中添加したサンプルは、水熱合成開始 4 時間後に一度取り出し、TEAOH を加え、攪拌し、再度 1 時間同条件で水熱合成するという手法で合成した。

3. 結果と考察

図 1 に示す通り、*x* を 0.04 まで小さくしても結晶化度、収率共に比較的高い値であった。しかし、*x* を 0.02 にすると収率と結晶化度が大幅に減少した。また、*x* を 0.04 以下にすると不純物が生成した。この結果から、TMMAOH を 8 割削減した *x* = 0.04 の条件を元に TEAOH を加えることで更なる改善を行なった。

XRD 測定と SEM 観察の結果から NaOH による置換に加え TEAOH を反応混合物に添加した場合、MFI 型ゼ

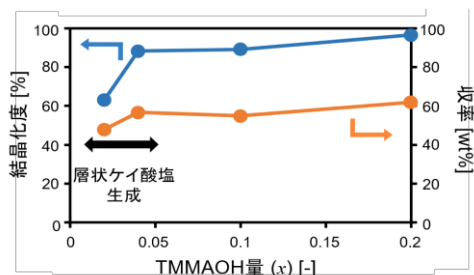


図1 NaOH で TMMAOH を置換したサンプルの結晶化度、収率

オライトが得られた(図2)。一方で、TEAOH を途中添加した場合は純粋な CON 型ゼオライトが得られた。このことから TEAOH の途中添加は不純物の生成抑制に有効であることが明らかになった。次に TEAOH の途中添加により改善された要因を調べるため、TEAOH の代わりに塩基性溶液である NaOH を途中添加したサンプルを作製した。この生成物には不純物が含まれていない一方で収率が大幅に減少したことから、NaOH の添加により CON 型ゼオライトおよび不純物が溶解したと考えられる。これらの結果から有機構造規定剤である TEAOH の途中添加が純 CON 型ゼオライトの合成に必要なことが明らかになった。

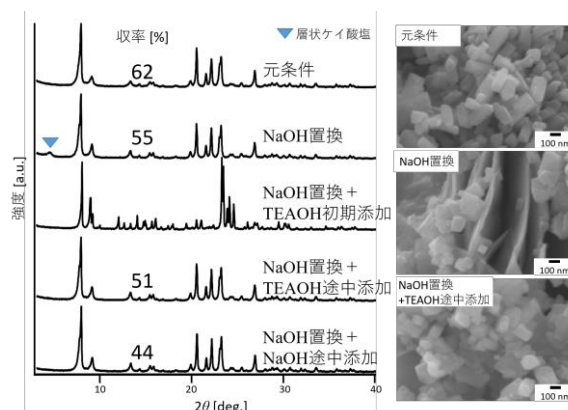


図2 サンプルの XRD パターンと SEM 画像

4. 結言

本研究では、NaOH による TMMAOH の一部置換と TEAOH の途中添加により TMMAOH の使用量を 8 割削減することに成功した。

引用文献

- 1) S. Park, *et al.*, Catal. Today, 2020, 352, 175–182.
- 2) S. Sogukkanli, *et al.*, Cryst. Growth Des., 2019, 19, 5283–5291.
- 3) A. Chokkalingam, *et al.*, React. Chem. Eng. 2020, 5, 2260–2266.

謝辞

本研究はNEDO人工光合成プロジェクトの助成をうけて実施されました。

*k_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

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

しぶやたくみ、たけもとまさのり、おのづかひろあき、
つつみないすすむ、たけわきたかひこ、
おおくばたつや、いよきけんた、わきはらとおる

(成蹊大院理工^A・成蹊大理工^B)○小林省吾^A・井上陽南子^A・田代啓悟^B・里川重夫^{B*}

1. 緒言

現在、カーボンニュートラルの実現のために化石燃料に代わるエネルギー源として水素が注目されている。水の電気分解（水電解）による水素製造は、再生可能エネルギーの余剰電力を使用できるため、クリーンな水素製造法である。水電解では、水素発生反応と酸素発生反応が重要であり、Pt、Ru、Irなどの貴金属が優れた触媒活性を示すことが知られている。しかし、貴金属は稀少かつ高価なため代替品となる材料の研究がなされている¹⁾。遷移金属炭化物（TMC）はPt族の貴金属に似た電子構造を持ち、安価な原料から合成可能であるため貴金属の代替品として期待されている。TMCの合成法は、金属前駆体と炭素源を混合、焼成することで金属を直接炭化させる熱炭素還元法が一般的であるが、高温焼成が要求され、その結果、焼結により粒子径が増大する²⁾。しかし、電極表面に均一に、かつ高密度に触媒を担持するためには、微小な粒子径であることが好ましい。本研究では、メソポーラスカーボン（MPC）の細孔内を反応場として用い、アルカリ熔融塩を用いた新規 TMC 合成法による炭化ニオブ（NbC）ナノ粒子の合成を試みた。

2. 実験方法

NbC の原料には酸化ニオブ（V）（Nb₂O₅）、アルカリ熔融塩には炭酸カリウム（K₂CO₃）を使用した。Nb₂O₅とK₂CO₃を粉砕した後 MPC（CNovel-150、東洋炭素）と混合し、電気炉を用いて窒素ガス気流下で室温から5℃ min⁻¹の速度で1150℃まで昇温し、10 h 加熱した。その後、800℃まで0.3℃ min⁻¹で冷却し、さらに室温まで放冷して生成物を得た。これらの一連の操作をK₂CO₃の量や焼成温度、焼成時間を変化させて行うことで、これらの影響を調査した。また、MPCの細孔の効果を評価するために、MPCの代わりに細孔を有しないグラファイトを使用した実験も実施した。生成物の結晶構造は粉末 X 線回折（XRD）測定に解析した。

3. 結果と考察

MPC およびグラファイトを用いて合成した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。グラファイトを用いた場合、NbC のピーク以外に KNbO₃ のピークが確認された。NbC の結晶子径を算出したところ、グラファイトで合成した試料（Fig. 1a）の結晶子径は79 nm であったのに対し、MPC で合成した試料（Fig. 1b）の結晶子径が42 nm であった。次に1000℃で焼成を行った試料の XRD パターンから結晶はNbCのみで結晶子径は28 nmであることを確認した。この試料の透過型電子顕微鏡（TEM）像（Fig. 2）によるとNbCの平均粒子径は39 nmであることが示された。

一方、アルカリ熔融塩であるK₂CO₃が生成物に与える影響を調査した。K₂CO₃を加えて合成した試料ではNbCが生成したが、K₂CO₃を用いなかった場合、原料

のNb₂O₅以外の成分は全く観測されなかった。これらの結果よりNb₂O₅がK₂CO₃とアルカリ熔融塩を形成することでMPC細孔内部に入り、熱処理過程で炭素と反応してNbCへと変化したことが示唆される。また、細孔内部で反応が進行したことで焼結による粒子成長が抑制され、NbCナノ粒子が形成されたと示唆される。また、900℃、20 hで合成したNbCの結晶子径は15 nmとなった。したがって、アルカリ熔融塩を用いることで従来の合成法よりも低温でNbCナノ粒子を合成でき、MPCの細孔と焼成温度によって結晶子径を制御できると考えた。

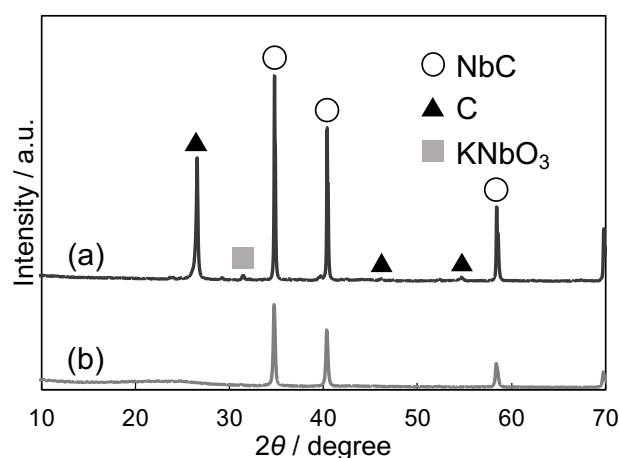


Fig. 1 XRD patterns of products obtained by calcination of the mixture of Nb₂O₅, K₂CO₃, and (a) graphite, or (b) MPC at 1150 °C under N₂ flow atmosphere.

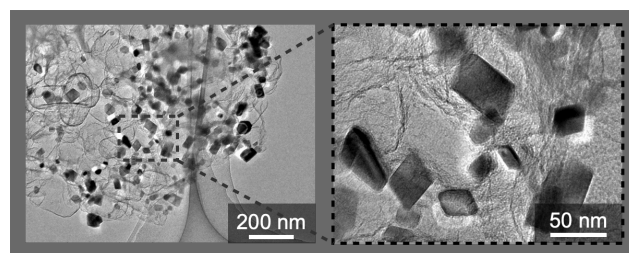


Fig. 2 TEM images of products obtained by calcination of the mixture of Nb₂O₅, K₂CO₃, and MPC at 1000 °C under N₂ flow atmosphere.

謝辞

透過型電子顕微鏡画像は、北海道大学触媒科学研究所の清水研一教授、ならびに下田周平研究員のご協力のもと撮影した。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) B. Deng et al., *Nat. Commun.*, **13**, 262 (2022).
- 2) S. Ahmad et al., *Nanomaterials*, **11**(3), 776 (2021).

* e-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

こばやししょうご・いのうえひなこ・たしろけいご・さとかわしげお*

【緒言】

過去数年にわたり様々な金属フリーのヘテロ元素ドーブカーボン (HDCMs) が開発されている。ドーピング元素のサイズと電気陰性度は C と異なるため、HDCMs では構造のゆがみと電荷密度の変化が起こる。これらの特性が、多くの分野への応用に有効である。HDCMs の中でも N ドーブカーボンは、これまでに大きな進展を遂げ、現在では燃料電池やリチウムイオン電池、スーパーキャパシタ、化学触媒など、幅広い応用が期待されている注目の材料である。N ドーブカーボンは、N のドーピング位置によってピリジニック N、ピロリック N、グラフィティック N、ピラゾール N の4種類に分けられ、これらのうち活性点として最適なのがピリジニック N、ピロリック N ということが先行研究により報告されている。これら2種類の N はグラフェンのエッジサイトに位置しており、N ドーブカーボンの活性を向上させるためにはエッジサイトに N をドーピングすることが求められる。しかし N ドーブカーボンの合成時に必要な高温加熱処理が原因で、これまで活性部位の制御は困難とされてきた。そこで本研究ではゼオライト鑄型炭素の合成法²⁾を適用することで、高比表面積でエッジサイトを多く持った高活性の N ドーブカーボンの開発を行った。さらに、合成した N ドーブカーボンを酸素還元反応 (ORR) 触媒として適用し、優位性と利点を検証した。

【実験】

まず、グリシン0.2 g を水に溶解させ0.2 g の MFI 型ゼオライトに加えて混練した。この混合物を90℃で乾燥させて得られた粉末 (ゼオライト/グリシン前駆体) を管状炉にて N₂雰囲気下、1100℃、昇温速度6℃min⁻¹で加熱し、生成物を NC/MFI と命名した。次に NC/MFI を4 M NaOH に90℃で16h 含浸させて塩基処理によりゼオライトの除去を行った。質量比は1 (NC/MFI) /50 NaOH となるようにした。次に濾過洗浄したあと、5 M HCl で5回さらに濾過洗浄を行い、酸処理によって残りのゼオライトを除去した。こうして得られた試料を NC と表記した。比較のため、グリシンのみを上記と同様の条件で炭化処理し、ゼオライト鑄型合成の効果を確認した。比較対象の試料を Gly と命名した。

【結果と考察】

EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 分析の結果から NC 中にゼオライト成分である Si と Al は確認されなかった。塩基、酸処理によってゼオライトをほとんど除去できたと考えられる。

窒素吸着測定結果から、塩基・酸処理によってゼオライトを除去した NC の窒素吸着量が大幅に増加したことが確認できた。また、NC では比表面積及びマクロ孔が増加したことを確認した。また、TEM 観察によりゼオライト内でファイバー状の N ドーブカーボンが形成された

ことを確認した。このファイバー間がマクロ孔になっていると思われる。XPS 測定により、Gly に比べて NC のピリジニック N、ピロリック N の割合が高いことを確認した。0.1 M KOH 中で RRDE を1600 rpm で回転させたときのリニアスイープボルタメトリー測定の結果を Figure 1 に示す。ゼオライトを除去した NC は NC/MFI および Gly より、高い電流密度と開始電位を示した。これらの結果から鑄型として用いたゼオライトを除去したことによって、NC の比表面積が向上したと同時に、エッジサイトに選択的に N をドーピングすることができ最適な活性点が増えたためと考えられる。また、ゼオライトの固体酸性能によってアミノ酸がゼオライト細孔内で重合し、反応に有効な窒素種を選択的に形成できたことや、マクロ孔生成によって反応物である酸素の拡散性が向上したことも ORR 活性が上がった要因の一つと考えられる。また、グリシン量、炭化温度、ゼオライト種類を変えて合成した試料よりも NC の活性は高いことがわかった。

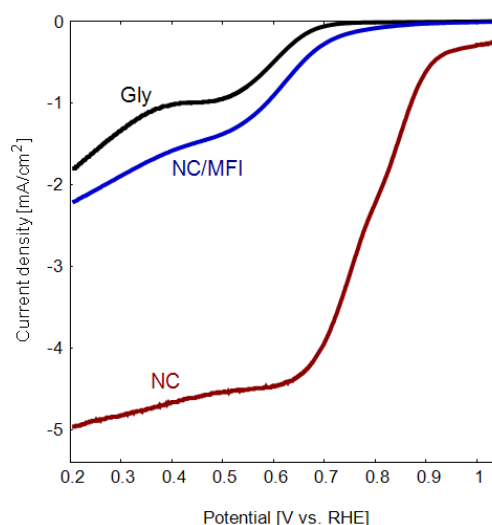


Figure 1 The LSV curves of each sample in 0.1 M KOH

【結言】

炭素源かつ窒素源としてグリシン、鑄型として MFI 型ゼオライトを用いて N ドーブカーボンを合成した。得られた N ドーブカーボンは、ゼオライトを除去することで高比表面積を有し、さらに選択的にエッジサイトに N をドーピングできたことにより高活性を示した。

参考文献

- 1) D. Guo *et al.*, *Science*, **351**, 361-365 (2016).
- 2) H. Nishihara *et al.*, *Chem Commun*, **54**, 5648-5673 (2018)

*nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

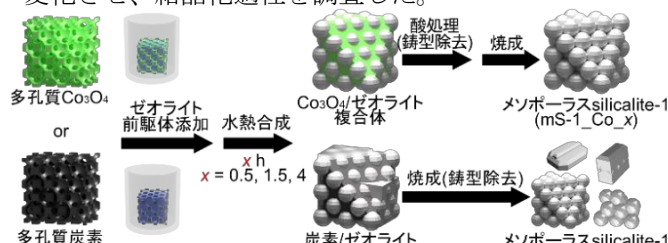
たにぐちゆりか・しゅうやすひろ・みやけこうじ・うちだよしあき・にしやまのりかず

(早大先進理工^A・早大材研^B) ○高岡滉平^A・松野敬成^{A, B}・
小池正和^{A, B}・和田宏明^{A, B}・黒田一幸^{A, B}・下嶋 敦^{A, B*}

1. 緒言 メソポーラスゼオライトは、高い物質拡散性を有することから吸着・分離材、触媒などへの応用が注目されている¹⁾。これらの性能向上に向けて、メソ細孔構造の制御は拡散経路の短縮などの観点から重要である²⁾。規則性多孔質炭素を鋳型に用いることで細孔構造をよく規定したメソポーラスゼオライトを合成できるが、鋳型外部でのゼオライト形成を抑制するために煩雑なプロセスが必要であった³⁾。この問題に対し、最近我々は規則性多孔質酸化コバルト(以下多孔質 Co_3O_4)を鋳型に用いて silicalite-1 を水熱合成すると外部析出を抑制できることを報告した⁴⁾。これは鋳型の種類による核発生・結晶成長の違いを示唆しており、金属酸化物上におけるゼオライトの核発生・結晶成長の理解を深めることで、メソポーラスゼオライトの精密合成のみならず、酸化物/ゼオライトナノ複合体⁵⁾の設計への貢献も期待できる。

本研究では、多孔質 Co_3O_4 及び多孔質炭素を鋳型に用いて、メソポーラスゼオライト形成の経時変化を追跡・比較し、その結晶化過程の違いを調査した。その結果、多孔質 Co_3O_4 鋳型を用いた場合に、細孔壁表面でのシリケート析出及び短時間でのゼオライト結晶化が確認できたため、報告する。

2. 実験 シリカナノ粒子集積体を鋳型に用いて球状細孔が fcc 配列した多孔質 Co_3O_4 (細孔径約 67 nm)、多孔質炭素(細孔径約 64 nm)を作製した。これらの細孔容積よりも少量のゼオライト前駆体溶液(1 TEOS : 0.15 TPAOH : 10 H_2O)を含浸し、オートクレーブ中で加熱した後、鋳型を除去しメソポーラス silicalite-1(以下 mS-1 Co_x または mS-1 C_x , x は水熱反応時間)を合成した(Scheme 1)。このとき水熱反応時間を 0.5, 1.5, 4 h と変化させ、結晶化過程を調査した。



Scheme 1 実験スキーム

3. 結果 mS-1 Co 及び mS-1 C の粉末 XRD パターン (Fig. 1A,B), SEM, TEM, SAXS 分析から、水熱反応 4 h 後においてメソポーラス silicalite-1 の合成を確認した。0.5 h 後ではいずれも非晶質であったが、1.5 h 後

は、多孔質 Co_3O_4 を用いた場合(mS-1 $\text{Co}_{1.5}$)のみ silicalite-1 の結晶化が見られ (Fig. 1A)、SAXS パターンでは fcc 構造に帰属可能なピークを観測し、鋳型の細孔構造の転写を確認した。また、mS-1 $\text{Co}_{1.5}$ の SEM 像、TEM 像(Fig. 1C)では中空粒子のような球状細孔を観察し、SAED パターンからは一部で結晶性のスポットを観測した。さらに、mS-1 $\text{Co}_{1.5}$ の鋳型除去前 (Co_3O_4 /ゼオライト複合体)の SEM 像からは、細孔壁表面を被覆するようなシリケート析出を観察し、鋳型壁面でのゼオライト結晶化が示唆された。一方で、mS-1 $\text{C}_{1.5}$ の SEM 像及び TEM 像(Fig. 1D)からは球状ナノ粒子の無秩序な凝集体を観察し、SAED パターンから結晶性は確認されなかった。鋳型を用いないで合成した場合でも、1.5 h では silicalite-1 の結晶化は確認できなかった。

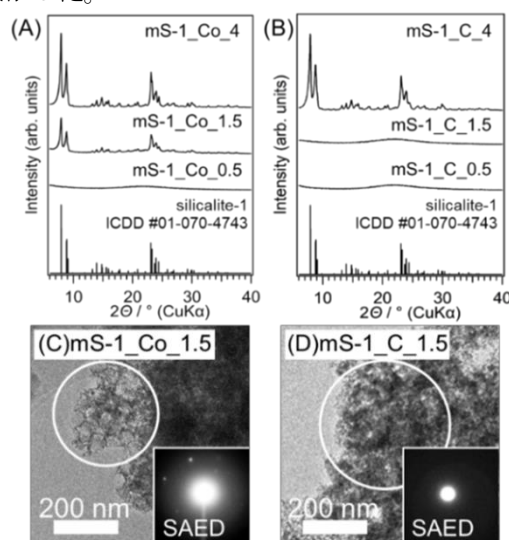


Fig. 1 各水熱時間における(A)mS-1 Co 、(B)mS-1 C の XRD パターン、水熱 1.5 h における(C) mS-1 Co 、(D) mS-1 C の TEM 像及び(inset)SAED パターン

以上の結果から、 Co_3O_4 鋳型では炭素鋳型とは異なり細孔壁がゼオライト前駆体析出の足場となり、短時間で結晶化が進行することが分かった。

4. 参考文献

- 1) L.-H. Chen *et al.*, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 11194; 2) M. Hartmann *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2001841; 3) H. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12390; 4) 高岡滉平ら, 日本ゼオライト学会 第 37 回ゼオライト研究発表会 予稿集(A16); 5) F. Jiao *et al.*, *Science* **2016**, *351*, 1065.

*下嶋敦 E-mail: shimojima@waseda.jp

○たかおかこうへい・まつのたかみち・こいけまさかず・わだひろあき・くろだかずゆき・しもじまあつし

1. 緒言

両親媒性有機分子（界面活性剤）が自己集合する性質を利用したメソポーラスシリカの合成が報告されて以来、様々な組成のメソポーラス材料が報告されている。例えば、出発原料に有機架橋シラン： $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ （R：有機基）を利用すれば、シリカ骨格と有機基が交互に配列したハイブリッド型のメソポーラスシリカまで合成できるようになっている。

多種多様な有機基の導入が報告されているシリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料で様々な応用可能性が提案されており、骨格内有機基を起点とする高度な分子設計が主流になりつつある。例えば、光エネルギーを化学反応（光合成模倣）へ転換する材料技術の開発では、空間的に或いは構造的に制限されたメソ孔表面での金属錯体の設計も可能となっている。以上、シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の発見とその後の発展は、メソポーラス材料の設計性を大幅に拡張するための足場或いは新たな空間環境を提供したという意味での学術的価値は極めて高い。

シリカ以外の無機組成で骨格構造を構築した非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の合成法を最初に提案した2003年以来、¹⁾ 両親媒性有機分子の新しい除去法の発見、²⁾ 更には出発原料である架橋ホスホン酸化合物と金属源との反応性を連続的に制御する方法論の実証、³⁾ 等々、独自の取り組みを深化させてきた結果、有機基の多様化或いは任意の機能設計に加え、無機組成の選択やナノ空間の環境変化に代表される新たな研究展開が見えてきた。

本講演では、メソポーラス金属ホスホン酸塩の合成研究に関して、骨格内有機基の多様化から無機組成の拡張に関する取り組みを中心に、開発の経緯を紹介していきたい。

2. 骨格内有機基の多様化について

非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の合成研究に着手した当初は、メチレン架橋（ $-\text{CH}_2-$ ）ジホスホン酸を出発原料として、アルキルトリメチルアンモニウム（ C_{12}TMA ）系界面活性剤の存在下、合成条件の最適化と称した膨大な数の実験を行った。^{1, 4)} 前駆溶液の調製を塩基性条件から酸性条件に変えたことで構造規則性の高いメソポーラスホスホン酸アルミニウムが合成できるようになった。⁴⁾ 高分子鎖を含む種々の界面活性剤を利用して孔径が制御できることを実証するとともに、⁵⁾ リン酸塩骨格の酸性質が自己触媒的に作用して高分子鎖が分解、除去できることを見出すことができ、骨格内有機基を多様化する取り組みが大きく進展した。²⁾

ホスホン酸アルミニウム系材料を中心に、単純なアルキル基（ $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5-$ ）だけでなく、世界初のベンゼン環（ $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）を骨格内に導入できること

も報告した。³⁾ フェニレン架橋ホスホン酸エステルを部分的に酸処理するとホスホン酸化合物と金属源との反応性を調整でき、構造規則性の高いメソポーラス薄膜を得ることに成功した。官能基の耐熱性に関する理解を深めつつ、アニリン架橋（ $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-$ ）やベンゼンスルホン酸架橋（ $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})-$ ）のホスホン酸化合物を自作し、ホスホン酸アルミニウムのメソポーラス薄膜化に適用した。³⁾ その他、官能基として、チオフェン（ $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ ）、アミド結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-$ ）及びエーテル結合（ $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ）を含む有機基で架橋されたホスホン酸エステルを出発原料に選定し、酸処理の程度や高分子系界面活性剤の重量比を最適化することで、構造規則性の高いメソポーラス薄膜が成膜できることも確認してきた。⁶⁾

ホスホン酸化合物の反応性を制御するための方法論は骨格内有機基の多様化に極めて有用であることは上述の通りだが、機能設計を想定した骨格内有機基のサイズアップにも挑戦した。ビフェニル架橋（ $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）のホスホン酸エステルを出発原料とした合成に取り組んだ結果、構造規則性の高いメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜を得ている（図1参照）。ビピリジン架橋のホスホン酸エステルも入手できたため、前駆溶液の調製法に改良の余地は残っているが、構造規則性の高いメソポーラスホスホン酸アルミニウムが成膜できる可能性を見出しており、メソポーラス有機シリカ（PMO）系材料並みの骨格内有機基の設計に道筋を付けつつある。

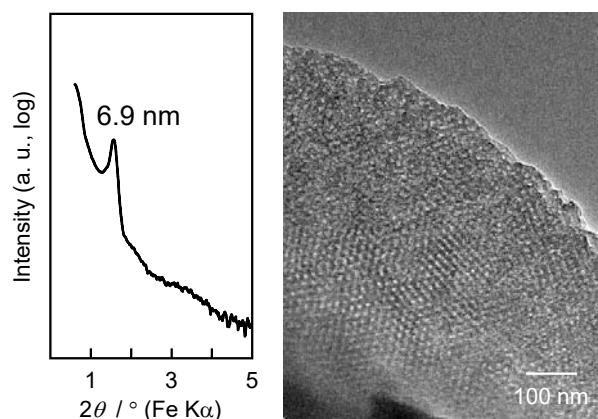


図1. ビフェニル基を骨格内に含むホスホン酸アルミニウムのメソポーラス薄膜化：低角度領域のXRD測定とTEM観察の結果

3. 無機組成の拡張について

孔内環境を変化させる無機組成の設計というコンセプトを実証することを目標に、無機組成の拡張にも取り組んでいる。フェニレン架橋のホスホン酸化合物の反応性を設計できることを見出した際に、メチレン基を含むホスホン酸チタン及びホスホン酸バナジウムのメソポーラス構造化は実現していたが、³⁾ 骨格内有機

基による機能設計と発現性能を最大化させる孔内環境を見出すことを主目的としていたため、触媒機能を付与するための基本骨格となるベンゼン架橋及び電子移動の起点として機能するビフェニル架橋のホスホン酸エステルを中心に、金属源との反応性を考慮しながら、高分子系界面活性剤を用いてホスホン酸チタン系材料を合成することにした。

ホスホン酸チタン系材料では、金属種の導入量を最少化する前駆溶液の組成を調査したところ、ホスホン酸アルミニウム系材料では $Al:2P = 1:1$ であったのに対し、 $Ti:2P = 2:1$ の条件で構造規則性の高いメソポーラス薄膜の合成に成功した (図2参照)。混合系を構築するための重要な知見として、 TiO_x を AlO_x で置換するという設計指針になる。実際に Al/Ti 比が異なる混合系材料の粉体をスプレードライ法により回収、水蒸気吸着測定による表面特性の序列化を試みた。骨格内有機基が大きいと疎水的な影響がより顕著に現れるが、架橋有機基がビフェニルの場合でも、ホスホン酸チタン系材料 ($Ti:2P = 2:1$) に比べ、水分子が配位する AlO_4 種を含む場合 ($Al:Ti:2P = 1:1:1$) により親水的な挙動を示すことを確認した (図3参照)。

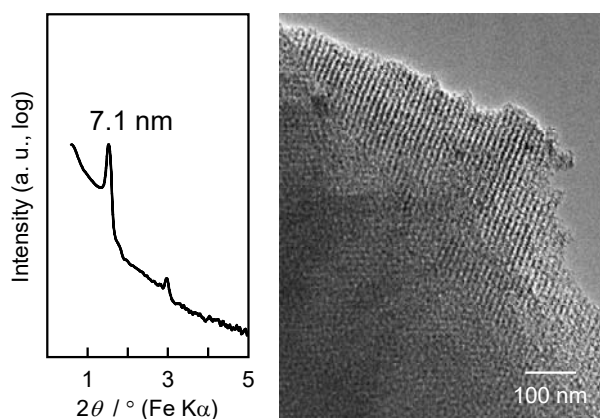


図2. ビフェニル基を骨格内に含むホスホン酸チタンのメソポーラス薄膜化：低角度領域の XRD 測定と TEM 観察の結果

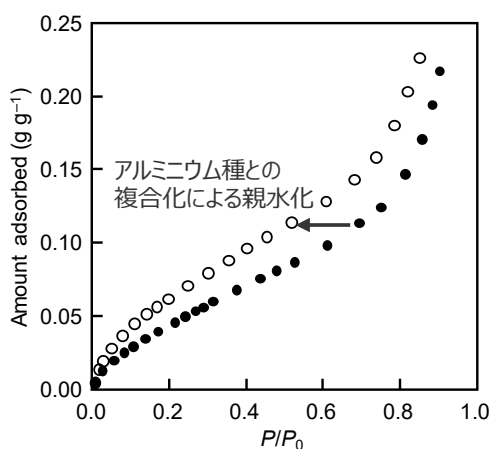


図3. ビフェニル基を含むメソポーラスホスホン酸チタン表面がアルミニウム種の混合により親水化する様子：水蒸気吸着測定の結果とその解釈

種々の有機架橋ホスホン酸化合物の合成法に関する調査を継続しつつ、錯体触媒等の設計に有用なビピリジン架橋のホスホン酸エステルを用いたホスホン酸チタンの薄膜化並びに粉体合成も実施している。高分子系界面活性剤を用いた合成を中心に検討しているが、高比表面積の粉体も合成できつつある。反応性が高いチタン源の場合、リン原子の結合位置が 4, 4'-或いは 5, 5'-という違いだけでビピリジン架橋のホスホン酸化合物の金属源との反応性に大きく影響した。構造規則性の高いメソポーラス材料の合成に向けては、分子構造中の電子密度との関係として理解する等、更に理解を深めていく必要があるだろう。

4. 結言

非シリカ系のハイブリッド型メソポーラス材料の骨格内有機基の多様化に関しては有機シリカ系材料並みの実現可能性が視野に入り (図4参照)、無機組成の拡張に関しては整数比での精密設計が疎水的な表面構造を親水化するための異種元素の同型置換を提案するに至っている。架橋有機基の分子構造やリン原子の結合位置が金属源との反応に想像以上に影響することも重要な知見であり、今後も、独自技術の高度化を継続し、錯体触媒の設計を含め、触媒特性を最適化するナノ空間の環境設計等を提案していきたい。

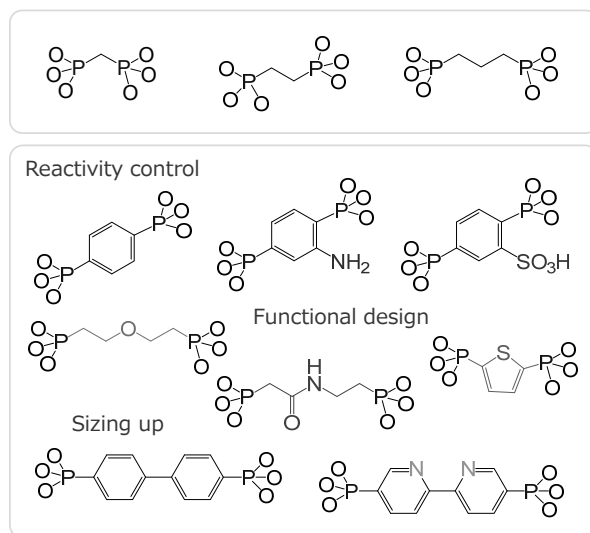


図4. ホスホン酸アルミニウムのメソポーラス構造化と骨格内有機基の多様化：ホスホン酸の利用した単純なアルキル基の導入から反応性を制御したホスホン酸化合物を利用した機能性有機基の設計

参考文献

- 1) T. Kimura, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3742.
- 2) T. Kimura et al., *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 559.
- 3) T. Kimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 13459.
- 4) T. Kimura, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 337.
- 5) T. Kimura, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5521.
- 6) R. Wakabayashi et al., *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 5971.

(東農工大院工) ○鳥居真那・佐藤岳・森田将司・前田和之*

1. 緒言

MOF はフレームワークに用いる有機分子に固有の機能を細孔空間に反映させられるため、光機能性材料としても盛んに研究されている¹⁾。これまでに当研究室では、芳香族系テトラホスホン酸から得られる安定性の高い金属ホスホネート MOF を報告してきた。近年我々は、蛍光特性を持つピレンを有し、フェニレン基およびメチレン基の導入により有機基が拡大されたテトラホスホン酸 TPMPPhPy (Fig. 1a)を配位子に用いた金属ホスホネート MOF の合成を行い²⁾、X線回折データと 3D-EDT を相補的に組み合わせることで、Al-Py-DMF (三斜晶系) の結晶構造を決定した³⁾。さらに、蛍光挙動の評価において、ヒスタミンの添加による蛍光強度の増大が確認された。

そこで本研究では、Al³⁺と価数の異なる Zn²⁺を用いて、Zn-Py-NMP の合成を行い、結晶構造解析を試みた。ヒスタミン等の添加による蛍光挙動の変化を、Al-Py-DMF, Zn-Py-NMP の脱溶媒処理前及び処理後において比較し、それぞれ試料の脱溶媒が蛍光特性に与える影響を調査した。

2. 実験

Zn-Py-NMP は TPMPPhPy : Zn(NO₃)₂ · 6H₂O : NMP : H₂O = 1 : 1 : 2075 : 1400 の仕込み比でソルボサーマル合成を 160 °C、5 日間行って、得られた。Zn-Py-NMP に対して、SPRING-8 の高分解能 X 線回折測定を行い、得られた回折線を用いて粉末 X 線結晶構造解析を試みた。

Zn-Py-NMP において、アセトンによる溶媒交換を行い、Zn-Py-NMP-Ac を得た。蛍光挙動は、Al-Py-DMF と Zn-Py-NMP をアセトンに分散させ、上澄み液にゲスト分子を添加した際の蛍光スペクトル変化を調査した。また、脱溶媒状態の試料 (以下、-degas と称する) においても、同様の操作を行い、溶媒分子の存在の有無が蛍光挙動に与える影響を検証した。

3. 結果と考察

SPRING-8 で測定した Zn-Py-NMP の高分解能 X 線回折データから、指数付けと初期構造モデルの構築を試みた。ソフトウェア EXPO2014 を用いて指数付けを行ったところ、単斜晶系と推定され、格子定数 ($a = 23.01 \text{ \AA}$, $b = 5.420 \text{ \AA}$, $c = 19.79 \text{ \AA}$, $\beta = 94.3^\circ$) が得られた。この単位胞を配位子 1 分子あたりに換算した体積は、Al-Py-DMF のそれと比較して約 10% 減少していた。金属種の違いも考慮すると、Zn-Py-NMP において Al-Py-DMF より細孔部分の占める体積が減少していることが推測される。

続いて、Zn-Py-NMP の溶媒交換について確認した。Zn-Py-NMP-Ac の XRD パターンから結晶構造の保持を確認し、TG-DTA 曲線の溶媒による重量減少が 280 °C から 75 °C に低温化したため、NMP をアセトンに交換できたと判断した。Zn-Py-NMP-Ac に対して 100 °C、12 時間の真空加熱処理を行い、窒素吸着等温線の測定を行ったところ、窒素吸着等温線は II 型の等温線を示した。窒素吸着において、Zn-Py-NMP-Ac-degas は Al-Py-DMF-degas のようなマイクロ細孔を有していることが確認されなかった。金属源の価数の違いが細孔環境に影響を与えているものと考えられる。

Al-Py-DMF, Al-Py-DMF-degas 及び Zn-Py-NMP, Zn-Py-NMP-Ac-degas について、蛍光スペクトル測定を行った。ゲスト分子としてヒスタミンを添加した際、as-prepared 試料よりも degas の試料の蛍光強度が増大した (Fig. 1b)。Zn-Py-NMP-Ac-degas は、Zn-Py-NMP よりもヒスタミン添加によって蛍光強度が約 2 倍増大した。Al-Py-DMF において、ヒスタミン添加による蛍光極大波長は Al-Py-DMF で 465.5 nm から 452.0 nm、Al-Py-DMF-degas で 470.5 nm から 455.5 nm へシフトした。このことから、Al-Py-DMF とヒスタミンの間で電荷移動相互作用の存在が示唆された⁴⁾。脱溶媒処理によって蛍光強度や蛍光極大波長に違いが生じたことから、細孔内のゲスト分子の存在は蛍光挙動に影響を及ぼすことがわかった。

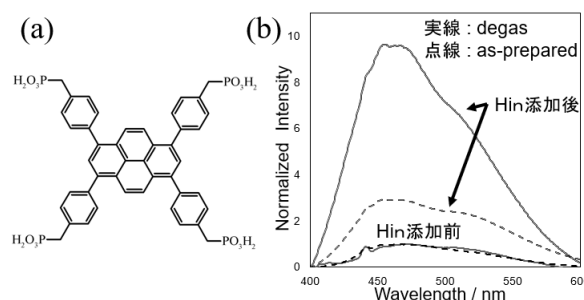


Fig. 1 (a) Structure of TPMPPhPy and
(b) Emission spectra of Al-Py-DMF and Al-Py-DMF-degas with an addition of histamine (4.0 mM; $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$)

- 1) X. D. Zhu *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 3.
- 2) 佐藤ら, 第 35 回ゼオライト研究発表会, A14 (2019).
- 3) 鳥居ら, 第 37 回ゼオライト研究発表会, A21 (2021).
- 4) R. Lin *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, 14, 6291.

*前田和之 E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

とりいまな・さとうがく・もりたまさし・まえだかずゆき

(東邦大学院理)○岩谷伸太郎・今野大輝*

1. 研究背景と目的

金属有機骨格体 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) の一種でジルコニウムオキソクラスタとテレフタル酸から構成される UiO-66 は、規則的な細孔構造と高い化学的安定性を持つことから、次世代の分子分離材料として期待されている¹⁾。PET をテレフタル酸源に用いた MOFs の合成例がいくつか報告されているものの PET 由来 UiO-66 の合成については、いずれも PET の解重合と UiO-66 の結晶生成を別に行う二段階合成であって、工程簡略化に向けた改善の余地が大きい²⁾。そこで本研究では、新たに解重合と結晶生成をひとつの合成容器で完結させる、PET 由来 UiO-66 結晶のワンステップ合成手法を開発し、さらに得られた PET 由来 UiO-66 結晶の水溶液中での吸着特性を評価した。

2. 研究の方法

UiO-66 の合成原料であるテレフタル酸源 (チップ状にカットした PET or 一般試薬テレフタル酸) と塩化ジルコニウムを物質質量比 1 : 1 で秤量し、塩酸を添加した各種溶媒へこれらを投入した後、耐圧容器を用い 433 K で 72 h 加熱した。生成した固体粉末を減圧ろ過によって回収し、エタノールによる洗浄を三度繰り返した後、さらに 373 K で一晩乾燥させることで結晶試料を得た。得られた試料は X 線回折装置と比表面積測定装置を用いて、それらの結晶構造と細孔特性を確認した。また得られた試料を吸着剤に用いて、水中オキシベンゾン-4 に対する吸着特性を確認した。

3. 結果と考察

本研究では PET の解重合と UiO-66 の結晶生成の同時達成に向けて、まず溶媒種の選定を行った。試薬テレフタル酸を出発原料とする UiO-66 合成では、通常 *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) が反応溶媒として用いられるが¹⁾、この DMF を用いた場合には投入したチップ状 PET からテレフタル酸モノマーが得られなかった。そもそも PET 由来テレフタル酸モノマーを得るには、PET 構造中のエステル結合を切断する必要がある。DMF は非プロトン性溶媒でありエステル結合を切断するためのプロトンが供与されず、高温条件により熱分解が起きたためテレフタル酸モノマーが得られなかったと考えられる。そのため DMF はワンステップ合成の溶媒には不適であった。次に、UiO-66 以外の MOFs (ex. MIL-53) の PET 由来ワンステップ合成として報告例²⁾のあるイオン交換水を溶媒として使用した場合、PET の解重合は起こるものの UiO-66 の結晶生成は進行しなかった。これはイオン交換水溶媒中では UiO-66 を構成するジルコニウムオキソクラスタが形成されず、酸化ジルコニウムが形成されたた

めと考えられる。このことからイオン交換水はワンステップ合成の溶媒には不適であった。そこで本研究では、酸触媒によってアセトンから、エステル結合を切断するのに必要なプロトンを生与可能なアセトン水合物が生成すること、またアセトン溶媒中で UiO-66 の合成原料である塩化ジルコニウムからジルコニウムオキソクラスタが形成されることから、アセトン溶媒を用いることで PET の解重合と UiO-66 の結晶生成の同時達成が可能であると着想した³⁾。そこで塩酸を添加したアセトンを溶媒として用いたワンステップ合成を試みたところ、得られた試料は UiO-66 の骨格構造に起因する X 線回折パターンを示した (Fig. 1)。またこの N_2 吸着等温線は IUPAC 分類の I 型を示し、UiO-66 の細孔構造に起因するミクロ孔を有することが確認された。さらに等温線の解析により算出した BET 比表面積は $1056 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、試薬テレフタル酸由来 UiO-66 ($1024 \text{ m}^2/\text{g}$) と同等の比表面積を示したことから、PET を出発原料とした場合でも高い結晶性を有していることが確認された (Fig. 2)。以上のように塩酸を添加したアセトンを合成溶媒に用いることで PET 由来 UiO-66 結晶のワンステップ合成が可能であることが明らかになった。また、この PET 由来 UiO-66 を用いた水中オキシベンゾン-4 吸着実験では、平衡吸着容量が 131 mg/g (試薬テレフタル酸由来 UiO-66 では 113 mg/g) となり、良好な吸着容量を示す吸着剤として十分に機能することも確認できた。

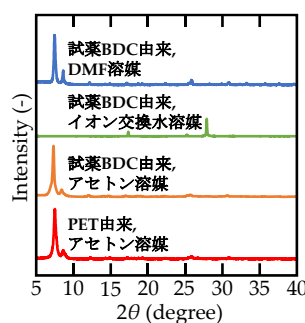
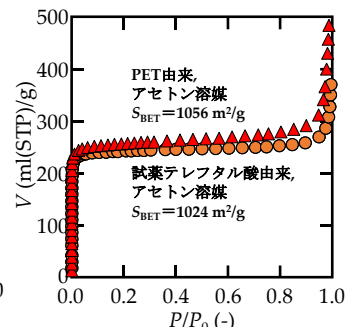


Fig. 1 XRD パターン

Fig. 2 N_2 吸着等温線

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 (JP21K17907) 及び公益財団法人双葉記念財団の助成を受け実施しました。

参考文献

- 1) J. H. Cavka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 42, 13850–13851
- 2) W. P. R. Deleu *et al.*, *J. Mater. Chem. A.*, **2016**, 4, 9519–9525
- 3) A. M. Ploskonka *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56, 1478–1484

*hiroki.konno@sci.toho-u.ac.jp

いわずしんたろう

1. 緒言

溶媒揮発に伴う両親媒性有機分子とアルミナ源の協奏的な自己組織化により形成されるナノ構造体から両親媒性有機分子を除去することでメソポーラスアルミナが得られる。自己組織化の工程では、スピコートやスプレードライ等、目的の形態に合わせた乾燥方法が用いられる。他方、両親媒性有機分子の除去工程には、ごく一部の報告を除いて、焼成が用いられているが、自己組織化により形成したナノ構造を急激な燃焼反応等で乱さないよう昇温速度を非常に遅くしているため、焼成工程は長時間に渡る。

両親媒性有機分子を利用したメソポーラスシリカの合成では、溶媒で洗浄して両親媒性有機分子を抽出する方法が知られている。¹⁾メソポーラスアルミナの場合、これに倣い、種々の溶媒で洗浄を行っても、両親媒性有機分子の除去とメソスケールの構造規則性の保持を両立させることはできなかった。本発表では、両親媒性有機分子を迅速に除去する方法として、塩基性化合物を添加した溶媒で洗浄することで自己組織化構造を保持できることを見出したのでその結果を報告する。

2. 実験

メソポーラスアルミナの前駆溶液は以下のように調製した。²⁾濃塩酸を含むエタノール溶液中でアルミニウム *sec*-ブトキシドの加水分解反応を進行させ、両親媒性有機分子 Pluronic P123のエタノール溶液と混合し、透明な前駆溶液を調製した。その前駆溶液をスプレードライヤーで乾燥させ、アルミナ-両親媒性有機分子ナノ構造体の粉体を回収した。この粉体を溶媒に加え、室温で1時間攪拌し、吸引ろ過で回収した。洗浄後の粉体のメソスケールの構造規則性はエックス線回折 (XRD) 測定により評価した。洗浄前後の両親媒性有機分子の含有量は CHN 元素分析により求めた。洗浄後の粉体の比表面積と細孔容積は窒素吸着測定の結果から算出した。

3. 結果と考察

塩基性化合物であるトリエチルアミン (Et_3N) を含むエタノール溶液で洗浄を行ったところ、XRD パターンにおいて2次回折を伴うメソスケールの構造規則性の存在を確認した。CHN 元素分析から求めた両親媒性有機分子の除去率は87 %であった。この値は、両親媒性有機分子に同じく Pluronic P123を用いたメソポーラスシリカ (SBA-15) の合成において、両親媒性有機分子を溶媒で洗浄して抽出した場合の除去率 (64–91 %) に比類する。³⁾洗浄後の比表面積と細孔容積はそれぞれ $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と $0.85 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であった。

エタノールに溶解する他の塩基性化合物の有用性も

検討したところ、ジアザビスクロウンデセン (DBU) やアンモニア (NH_3) のような塩基性の強い化合物で、同様に効果を確認した。両親媒性有機分子の除去率は DBU で91%、 NH_3 で90%であった。CHN 元素分析の結果、塩基性化合物に由来する N 分はいずれのサンプルからも検出されなかった。

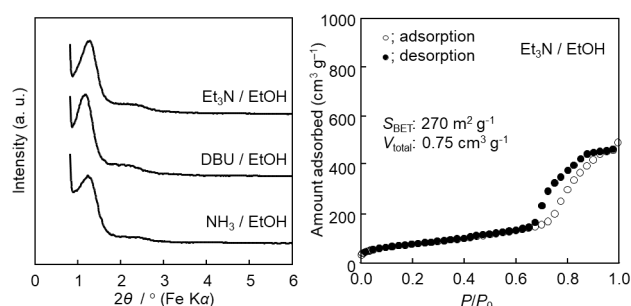


図1. 溶媒による洗浄を用いて合成したメソポーラスアルミナ粉体の (左) 低角度 XRD パターン、及び (右) $\text{Et}_3\text{N}/\text{EtOH}$ で洗浄後の窒素吸脱着等温線

酸 (HCl) を含むエタノール溶液でも洗浄を行ったところ、 HCl の濃度が高くなるにつれて低角度の XRD パターンのピーク強度は著しく減少し、1M HCl/EtOH では粉体が完全に溶解してしまった。スプレードライによって回収した洗浄前の粉体には原料に由来する HCl が残存していると考えられ、塩基性の強い化合物を含むエタノール溶液で HCl の中和反応を伴い洗浄する本手法では、メソポーラスアルミナのアルミナ骨格の溶解を抑制させることで、メソスケールの構造規則性を保持したまま両親媒性有機分子を除去できたと考察している。

4. 謝辞

この成果は、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) の委託業務 (JPNP18016) の結果得られたものです。また、本研究は JSPS 科研費基盤研究 (C) 22K05276、及び内藤科学技術振興財団 2022年度研究助成の支援を受けています。

参考文献

- 1) C. Gérardin, *et al.*, Chem. Soc. Rev., **42**, 4217 (2013).
- 2) R. Wakabayashi, New J. Chem., **45**, 14563 (2021).
- 3) S. G. de Ávila, *et al.*, Microporous Mesoporous Mater., **234**, 277 (2016).

*t-kimura@aist.go.jp

○わかばやしりゅうたろう・きむらたつお

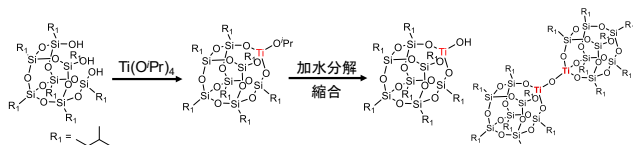
(早大先進理工^A・早大材研^B) ○川久保優香^A・
疋野拓也^A・黒田一幸^{A,B}・下嶋敦^{A,B*}

1. 緒言

Ti 含有ゼオライトは様々な有機酸化反応に対して高い触媒活性を示すため、工業的に広く利用されている^[1]。その触媒特性は金属活性点の配置や構造に依存するが、精密な制御や直接的な分析は困難である。Ti 含有ゼオライトにおける骨格中の Ti は四配位状態で孤立しており、飽和サイト $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ と不飽和サイト $\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}$ が存在することが報告されている^[2]。近年では、MFI 型 Ti 含有ゼオライト TS-1 において TiO_4 四面体の頂点共有による二核 Ti サイトが主な活性種であることが示唆されており興味深い^[3]。このような固体触媒中の活性点の構造や触媒反応における働きを理解するうえで活性点を模倣した化合物は有用であり、Ti を導入したポリオキシメタレート^[4]や不完全縮合型かご型シルセスキオキサン(不完全縮合型 POSS)^[5]が活性点である孤立四配位 Ti サイトの構造を分離したモデル分子として研究されている。同様に二核 Ti サイトを有する錯体の合成も試みられているが^[6,7]、 TiO_4 四面体が頂点共有した二核 Ti サイトを有するシロキサン化合物を合成しその性質を調べた例はない。本研究では、不完全縮合型 POSS と $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ との反応、さらに頂点のアルコキシ基の加水分解により、 TiOH 基を有する POSS 及び二核 Ti サイトを有する POSS (Scheme 1) を合成し、その触媒活性を調査した。

2. 実験

不完全縮合型 POSS ($[\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3]$) を有機溶媒に溶解し、攪拌しながら等モルの $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ を滴下し、室温で反応させた。 TiO^iPr 基の加水分解により生じる TiOH 基の脱水縮合等により Ti-O-Ti 結合が形成すると考え、反応開始0.5時間後に等モルの純水を添加し、さらに4時間攪拌した。溶媒除去の後に減圧乾燥し白色粉末を得た。分析は ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR, ^1H DOSY NMR 等により行った。触媒活性試験として、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド (TBHP) を用いたシクロヘキセンのエポキシ化反応を実施し、触媒分子合成時の純水添加の有無により比較した。



Scheme 1 不完全縮合型 POSS と Ti 源の反応

3. 結果

得られた粉末試料の FT-IR スペクトルにおいて 925 cm^{-1} 付近に Si-O-Ti 結合に由来する吸収帯を観測し、 ^{29}Si NMR スペクトルより不完全縮合型 POSS の Si-OH 基由来の T^2 シグナルの消失を確認したことから $\text{Ti-O}^i\text{Pr}$ 基と Si-OH 基の反応の進行が示された。UV-Vis スペクトル

において 210 nm 付近に四配位 Ti 種に由来する吸収を観測した。 ^1H , ^{13}C NMR スペクトルより $\text{Ti-O}^i\text{Pr}$ 基に由来するシグナルは観測されず、 Ti-OH 基に由来する ^1H NMR シグナルを観測したことから加水分解の進行が示された。さらに、MALDI-TOF MS 分析より、 TiO^iPr 基を有する化合物 $[\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ti}]^+$ 及び Ti-O-Ti 結合を有する化合物 $[\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ に帰属可能なピークを観測した。次に、反応開始0.5時間後に添加する純水を同位体標識水 (^{17}O , 10%) に変更した同様の実験により ^{17}O 標識試料を合成した。 ^{17}O NMR スペクトルより Ti-O-Ti 結合および Ti-OH 基を確認した。また、 Ti-OH 基の存在を確認するため、得られた試料と 1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザンの反応を行った。その結果、 Ti-OH 基がシリル化されたことを ^1H DOSY NMR, ^{29}Si NMR, MALDI-TOF MS より確認した。以上の結果から、Scheme 1 に示す二つの化合物の存在を確認した。

触媒活性試験の結果 (Fig. 1)、シクロヘキセンのエポキシ化反応における転化率は純水添加なし試料では約90%、純水添加あり試料では約70%であり、エポキシド選択率も高い値を示した。各試料中の主生成物は純水添加なし試料では $[\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ti}]^+\text{O}^i\text{Pr}$ 、純水添加あり試料では $[\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ であると考えられ、これらの Ti サイトのアクセス性や触媒反応における効率の違いにより転化率に差異が生じたと推測される。

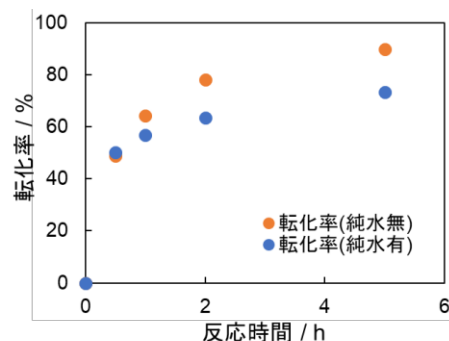


Fig. 1 シクロヘキセンのエポキシ化反応における転化率

参考文献

- [1] J. Prech *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 8263 (2018). [2] P. E. Sinclair, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1084 (1999). [3] C. P. Gordon *et al.*, *Nature*, **586**, 708 (2020). [4] A. Solé-Daura *et al.*, *ACS Catal.*, **10**, 4737 (2020). [5] T. Maschmeyer *et al.*, *Chem. Commun.*, **19**, 1847 (1997). [6] T. Giovenzana *et al.*, *Organometallics*, **29**, 6687 (2010). [7] T. Zhang *et al.*, *ACS Catal.*, **8**, 2330 (2018).

*下嶋敦 E-mail: shimojima@waseda.jp

○かわくぼゆうか・ひきのたくや・くろだかずゆき・しもじまあつし

(横浜国大院理工^A・横浜国大院工^B) ○村岡美優^A・宮谷拓斗^A・窪田好浩^B・稲垣怜史^{B*}

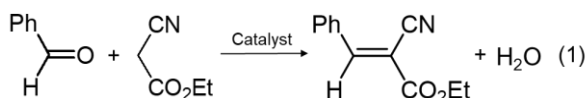
1. 緒言

結晶性シリコチタネートの代表例として CST (sitinakite) がある。CST はキューバン様の Ti_4O_4 ユニットと SiO_4 四面体が規則的に連結した構造からなり、ゼオライト同様に結晶構造由来の剛直かつ均一な三次元マイクロ孔を有する。当研究室では酸・塩基、酸化反応において、CST が触媒として活性を示すことを見出してきている。そこで本研究では CST を用いた塩基触媒反応に注目し、Knoevenagel 反応 (式1) においてクラウンエーテルの添加効果を検討した。さらに CST をアルドール反応 (式2) に適用し、 H_2O の添加効果を検討した。

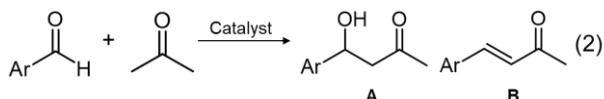
2. 実験

Na^+ -CST の合成：既報^{2,3)}に基づき異なる二種類の方法で CST を合成した。Ti 源として $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ を用いて合成したサンプルをそれぞれ Na^+ -CST (TBOT)、 Na^+ -CST (TPOT) と呼ぶこととする。調製した試料は粉末 XRD、ICP-AES 等の手法を用いて分析した。

Knoevenagel 反応： Na^+ -CST (TBOT) (30 mg)、反応基質としてベンズアルデヒド (1.25 mmol) とシアノ酢酸エチル (1.375 mmol)、添加剤として15-crown-5、内標準物質としてビフェニル (0.625 mmol) を耐圧管に加えた。最後に溶媒としてエタノールまたはトルエン (2.5 mL) を加え、 80°C で 60 min 攪拌しながら反応を実施した。反応後、クロロホルムで希釈した反応液を GC (FID) で分析した。



アルドール反応：25 mL ナスフラスコにアルデヒド体 (1.0 mmol)、 Na^+ -CST (TPOT) (50 mg) を量り取り、アセトン (5 mL) を加え、 30°C で攪拌しながら反応させた。反応開始から 45 min 後に H_2O (5 mL) を加え、その後 1 h 攪拌した。反応液を吸引ろ過し、残渣をアセトンで洗浄後、ろ液と洗液を合わせた。この溶液を減圧濃縮して得られた粗生成物をカラム精製し、 ^1H NMR で分析した。



3. 結果と考察

Na^+ -CST を触媒とした Knoevenagel 反応 (式1) は、エタノール中では進行したが、トルエン中ではほとんど進まなかった。これは、エタノール中では Na^+ が溶媒和によって解離し、CST 表面の骨格酸素が塩基点として作用できるのに対し、トルエン中では溶媒和されずに解離できないためと考えられる。そこで、トルエン溶媒の系に15-crown-5を添加すると、未添加剤時と

比較して反応が加速した。これは、ホスト・ゲスト相互作用により Na^+ の一部がクラウンエーテルに包接され、CST 表面の骨格酸素が塩基点として作用できるようになったためと考えられる。Fig. 1に、CST 中の Na^+ 量に対する15-crown-5の添加量を変化させて反応を行った結果を示す。15-Crown-5/ Na^+ 比が1.5程度までは収率が增大したが、それ以上では収率が頭打ちとなった。

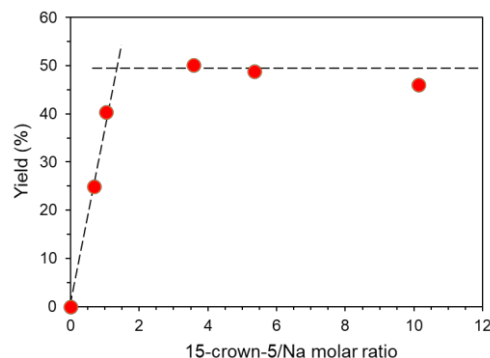


Fig. 1 Effect of 15-crown-5 on the Knoevenagel condensation in toluene over Na^+ -CST catalyst.

次に、 Na^+ -CST (TPOT) をアルドール反応 (式2) の触媒として用いた結果を Table 1に示す。ベンズアルデヒドを用いた系に比べて、電子吸引基をもつ4-ニトロベンズアルデヒドを用いた系ではより収率が高くなった。また、どちらの系においても H_2O を添加すると、付加体 A が極めて高選択的に得られることがわかった。 H_2O を添加すると劇的に反応が進行したのは、 Na^+ が溶媒和によって解離し、CST 表面の骨格酸素が塩基点として作用できるようになったためと考えられる。また、縮合体 B への逐次反応が抑えられていることは、 Na^+ -CST 触媒の利点の一つであると言える。

Table 1 Aldol reaction of aldehydes with acetone catalyzed by Na^+ -CST with or without H_2O as an additive^a

Ar	Additive	Yield ^b (%)	
		A	B
4-Nitrophenyl	-	0	0
4-Nitrophenyl	H_2O	91	< 3
Phenyl	-	0	0
Phenyl	H_2O	43	0

a. The reaction was carried out as described in the text.

b. Isolated yields.

参考文献

- 1) 宮谷ら, 第128回触媒討論会予稿集, 3E03 (2021)
- 2) Y. Liu *et al.*, *ACS Sustainable Chem.*, **7**, 4399 (2019)
- 3) D.G. Medvedev *et al.*, *Chem. Mater.*, **16**, 3659 (2004)

*e-mail: inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp

むらおか みゆ, みやたに たくと, くぼた よしひろ, いながき さとし

(横浜国大院理工^A・横浜国大院工^B) ○宮谷 拓斗^A・村岡 美優^A・窪田 好浩^B・稲垣 怜史^{B*}

1. 緒言

Sitinakite 型シリコチタネートの代表例として CST がある。この CST は cubane 様の Ti_4O_4 ユニットと SiO_4 四面体が規則的に連結した構造からなり、ゼオライト同様に結晶構造由来の剛直かつ均一な三次元マイクロ孔をもつ。また骨格の Ti の一部を Nb に置換した CST ($[\text{Nb}]\text{-CST}$) も調製可能である²⁾。当研究室ではこの CST を触媒として様々な反応系に適用し、酸・塩基・酸化触媒としての活性を見出した¹⁾。本研究では sitinakite 型シリコチタネートである CST の酸化触媒性能を検討した。

2. 実験

既報²⁻⁴⁾を参考に、 $\text{Na}^+\text{-CST}$ と $\text{Na}^+[\text{Nb}]\text{-CST}$ を合成した。合成の仕込み組成が $\text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Ti}) = X$ の試料を $\text{Na}^+[\text{Nb}](X)\text{-CST}$ と呼ぶこととする。続いて 0.1 mol/L の塩酸を用いて、 $\text{Na}^+\text{-CST}$ を室温で 1 時間処理することで H^+ ヘイオン交換した。既報⁵⁾を参考に二種類の方法で 1wt% となるように Au を CST に担持した。析出沈殿法で担持したサンプルを $\text{CST_Au}(\text{en})_2$ 、コロイド固体化法で担持したサンプルを CST_Au-S と呼ぶことにする。析出沈殿法は、前駆体である $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ ($\text{en} = \text{ethylenediamine}$) を H_2O と混合し、そこに各種 CST を加え、70°C で 60 min 攪拌し、蒸発乾固した後 300°C で 4 h 焼成することで $\text{CST_Au}(\text{en})_2$ を得た。また、コロイド固体化法では金コロイド液 (トルエン溶媒) に各種 CST を加え、室温で 60 min 攪拌し、トルエンを蒸発させた後、300°C で 4 h 焼成することで CST_Au-S を得た。これらの手法で調製したサンプルについて粉末 X 線回折などの各種キャラクタリゼーションを行った。

既報⁴⁾を参考に、 H_2O_2 を酸化剤とするシクロオクテンの酸化を $\text{H}^+\text{-CST}$ を触媒として実施した。

また Au 担持触媒のテスト反応として O_2 を酸化剤とする CO 酸化を行った⁵⁾。石英製の反応管に 150 mg の触媒を詰め、空气中 250°C で 60 min 前処理した後に 1% CO/air (50 mL/min) となるように触媒層に流通させて反応を行った。転化率が 50% となる温度 ($T_{50\%}$ と表す) 付近を中心にいくつかの反応温度で反応を実施し、生成物を GC (TCD) で分析した。

3. 結果と考察

粉末 XRD より、 $\text{Na}^+\text{-CST}$ と $\text{Na}^+[\text{Nb}]\text{-CST}$ が単相で得られていることを確認した。 Na^+ 型 CST を 0.1 mol/L の塩酸での処理を行ったところ、結晶性を損なうことなく、 H^+ 型 CST が得られた。

$\text{H}^+\text{-CST}$ と $\text{H}^+[\text{Nb}]\text{-CST}$ を用いてシクロオクテンの酸化を実施したところ、 $\text{H}^+\text{-CST}$ と $\text{H}^+[\text{Nb}]\text{-CST}$ ともにこの反応に対して活性を示すことがわかった。 $\text{H}^+\text{-CST}$ では yield

が 7.5% であったのに対し、 $\text{H}^+[\text{Nb}](0.1)\text{-CST}$ では 11.4%、 $\text{H}^+[\text{Nb}](0.2)\text{-CST}$ では 11.3%、 $\text{H}^+[\text{Nb}](0.3)\text{-CST}$ では 12.7% と $\text{H}^+\text{-CST}$ に比べて $\text{H}^+[\text{Nb}]\text{-CST}$ は高活性を示した。これにより、Nb が Ti と置換し CST の骨格内に組み込まれたことで触媒としての活性が上がるということがわかった。

調製した $\text{CST_Au}(\text{en})_2$ と CST_Au-S について Au の組成分析を行った結果と、TEM 像より担持した金の平均粒子径を算出した結果を Table 1 に示す。また CO 酸化の結果を Fig. 1 に示し、そこから読み取った $T_{50\%}$ を Table 1 に示す。 $\text{Na}^+\text{-CST_Au}(\text{en})_2$ と $\text{Na}^+\text{-CST_Au-S}$ を比較すると Au の粒子径と含有量はほぼ同じであるのにも関わらず、 $\text{Na}^+\text{-CST_Au}(\text{en})_2$ が高活性を示した。これによって CST に適した担持法は析出沈殿法であると考えている。また、 $\text{Na}^+\text{-CST_Au}(\text{en})_2$ の $T_{50\%}$ は -13°C であり、CO 酸化に高活性を示すことが知られている $\text{TiO}_2\text{-Au}(\text{en})_2$ と同等かそれ以上の活性を示すことがわかった。

Table 1 Physical properties of the supported gold catalysts and their catalytic activities for CO oxidation^a

Catalyst	Au size ^b (nm)	Au amount ^c (wt%)	$T_{50\%}$ ^d (°C)
$\text{Na}^+\text{-CST_Au}(\text{en})_2$	3.3 ± 1.4	1.06	-13
$\text{Na}^+\text{-CST_Au-S}$	3.1 ± 1.2	1.02	38
$\text{TiO}_2\text{-Au}(\text{en})_2$ ⁵⁾	4.1 ± 1.1	0.99	21

a. Reaction conditions: catalyst, 150 mg; 1% CO/air (50 mL/min). b. Measured by HAADF-STEM. c. Determined by atomic absorption spectrophotometry. d. $T_{50\%}$, the temperature for 50% CO conversion.

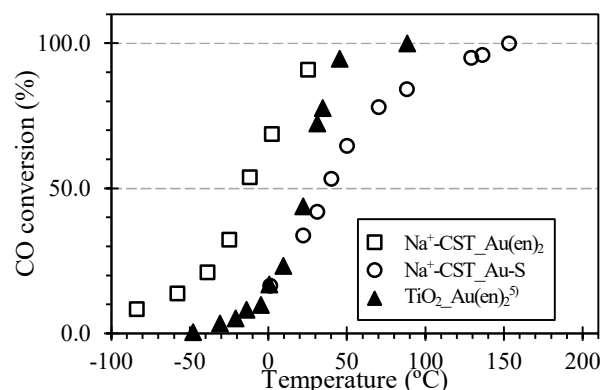


Fig. 1 Effect of the reaction temperature on CO oxidation over Au/CST catalysts. Reaction conditions: catalyst, 150 mg; 1% CO/air (50 mL/min).

4. 謝辞

本研究の実施には、村山徹教授 (東京都立大) の支援を受けた。ここに謝意を表する。

- 1) Y. Liu *et al.*, *ACS Sustainable Chem.*, 7, 4399 (2019)
- 2) 宮谷ら, 第37回ゼオライト研究発表会予稿集, B21 (2021)
- 3) D.G. Medvedev *et al.*, *Chem. Mater.*, 16, 3659 (2004)
- 4) 宮谷ら, 第130回触媒討論会予稿集, 1C16 (2022)
- 5) M. Haruta *et al.*, *ACS Catal.*, 10, 9328 (2020)

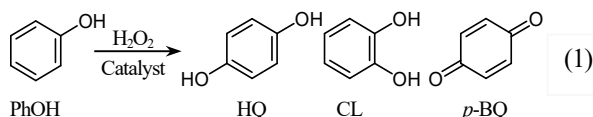
*稲垣 怜史 e-mail: inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp

みやたに たくと, むらおか みゆ, くぼた よしひろ, いながき さとし

(横浜国大院理工^A・横浜国大院工^B)○張聖翔^A・稲垣怜史^B・窪田好浩^{B*}

1. 緒言

12-8員環ミクロ孔からなる三次元細孔構造と YFI 骨格を有する YNU-5は、近年当グループが合成した新規な大細孔ゼオライトである^{1,2)}。その骨格内 Al を Ti に同型置換することにより、YFI 型チタノシリケートの調製に成功し、液相酸化反応の触媒として有効であることも報告した³⁾。しかし、12員環ミクロ孔径に相当する大きさをもつ基質の反応では細孔内へ基質が拡散しにくく、十分な活性が得られていなかった。そこで本研究では、アルカリ処理⁴⁾による階層型チタノシリケート[Ti]-YNU-5の調製を試み⁵⁾、hierarchical な細孔構造に起因する基質分子の拡散性の向上を期待した。また、各種シクロアルケンのエポキシ化およびフェノールの酸化反応(式1)に対する酸化触媒性能について評価した。



2. 実験

[Al]-YNU-5を既知の方法^{1,2)}に基づいて合成し、有機構造規定剤を除去するために550℃で6h焼成した。その後、この試料に対してNaOH水溶液を用いてアルカリ処理を施した。次に得られた脱Si体を還流条件下での硝酸処理を2回施し、脱Al体を得た。次にAr流通下、600℃で気相TiCl₄処理を施し、チタンを導入した。これをさらに650℃で6h熱処理して階層構造を持つ[Ti]-YNU-5_hを得た。別途、階層構造を持たない[Ti]-YNU-5を既知の方法で得た³⁾。比較の触媒としてTS-1、[Ti]-MCM-68を用いた。

エポキシ化反応は、30wt% H₂O₂(aq)、触媒、溶媒(MeCN)、シクロヘキサンあるいはシクロオクテンを耐圧容器中60℃で120 min 攪拌することにより行った。反応液の定量はGC(FID)で行った。未反応のH₂O₂はCe塩滴定により定量した。

フェノールの酸化反応は、30wt% H₂O₂(aq)、触媒、添加剤、フェノールを耐圧容器中70℃で60 min 攪拌することにより行った。反応終了後、反応液に対して十分なアセチル化処理を施し、GC(FID)で行った。未反応のH₂O₂はヨウ素滴定により定量した。

3. 結果と考察

粉末XRDにより、調製したすべてのサンプルはYFI骨格構造を保持していることがわかった。アルカリ処理したYNU-5と一連のポスト処理を経て調製した[Ti]-YNU-5_hの窒素吸脱着等温線では、相対圧0.5-0.9の範囲でヒステリシスループが明瞭に現れ、メソ孔の存在が示唆された。硝酸処理によりSi/Al>400となり、高度な脱Alを達成できた。[Ti]-YNU-5_hのDR/UV-visスペクトルでは、四配位でclosed siteのTi種(Ti(OSi)₄)に帰

属される210 nm付近のピークのみが観測され、ポスト処理によってゼオライト骨格にTiが導入されたことがわかった。

シクロヘキセンおよびシクロオクテンのエポキシ化の結果をTable 1に示す。[Ti]-YNU-5_hを触媒とすると、階層細孔構造を持たない[Ti]-YNU-5や既存のチタノシリケートの場合よりも目的生成物であるエポキシ体の収率が大きく向上した。フェノール酸化の結果をTable 2に示す。YFI型チタノシリケートでは添加剤を添加することでパラ選択率が向上した。特にMeCNを添加した場合、[Ti]-YNU-5_hを触媒とすると優れた反応収率を示した。これは、アルカリ処理によって生じたメソ孔により基質分子が液相からミクロ孔内のTi活性点まで拡散しやすくなるためと考えられる。

Table 1 Epoxidation of cycloalkenes with H₂O₂ over titanasilicates

Catalyst	Ti-content ^a (mmol/g-cat.)	Cyclohexene		Cyclooctene	
		TON ^b	Yield (%) ^c	TON ^b	Yield (%) ^c
[Ti]-YNU-5_h	0.317	93	11.8	93	11.8
[Ti]-YNU-5	0.293	104	13.9	104	13.9
[Ti]-MCM-68	0.293	46	6.3	46	6.3
TS-1	0.290	83	12.2	83	12.2

Reaction conditions: catalysts, 25 mg; cycloalkene, 5.0 mmol; H₂O₂, 5.0 mmol; MeCN, 5.0 mL; temperature, 60℃; time, 120 min.

a. Determined by ICP-AES.

b. Turnover number = (moles of products per mole of Ti-site).

c. Yield of epoxide.

Table 2 Effect of additive on the oxidation of phenol over titanasilicates

Catalyst	Ti-content ^a (mmol/g-cat.)	Additive	TON ^b	Yield (%) ^c	p-selectivity (%) ^d
[Ti]-YNU-5_h	0.317	None	93	11.8	46.3
		MeCN	340	56.0	68.8
		i-PrOH	109	15.6	62.1
[Ti]-YNU-5	0.293	None	104	13.9	42.2
		MeCN	97	10.6	74.2
		i-PrOH	46	6.3	69.1
TS-1	0.290	None	83	12.2	52.4

Reaction conditions: catalyst, 20 mg; PhOH, 21.25 mmol; H₂O₂, 4.25 mmol; H₂O, 18.78 mmol; additive, 42.50 mmol; temperature, 70℃; time, 60 min.

a. Determined by ICP-AES.

b. Turnover number = (HQ+CL+p-BQ)-mol/Ti-mol.

c. Yield = (HQ+CL+p-BQ)-mol/H₂O₂-mol.

d. p-Selectivity = (HQ+p-BQ)-mol/(HQ+CL+p-BQ)-mol.

参考文献

- 1) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)
- 2) N. Nakazawa *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019)
- 3) 浅沼ら, 第124回触媒討論会 A, 3119 (2019)
- 4) Q. Liu *et al.*, *Chem. Lett.*, **50**, 1725 (2021)
- 5) 張ら, 第130回触媒討論会 A, 1C13 (2022)

*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp
 ちょう せいしょう, いながき さとし, くぼた よしひろ