

# Al 含有量の異なるゼオライトベータのスチーミング耐性と酸性質の変化

(横国大院工) ○小松来太・稲垣怜史・窪田好浩\*

## 1. 緒言

流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking; FCC) プロセス, MTG (methanol to gasoline) プロセスをはじめとする石油精製や石油化学プロセスでゼオライトは優れた触媒性能を発揮する. これらのプロセスでは反応・触媒再生は高温条件で行われており, この条件下でも耐えることができる長寿命触媒の設計と創製が必要である.

本研究では, 12 員環マイクロ孔を有する多次元大細孔からなるゼオライトベータに注目し, 酸処理を行い Al 含有量を調節し, スチーミングした際の構造の安定性, 酸性質の変化を比較検討した.

## 2. 実験

### 2.1 Al-beta の合成:

構造規定剤 (SDA) として  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{OH}^-$  ( $\text{TEA}^+\text{OH}^-$ ) 水溶液に  $\text{NaOH}$  を混合し, 次いでコロイダルシリカ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , を加えて組成比  $\text{SiO}_2 - 0.033\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.24\text{NaOH} - 0.50\text{TEA}^+\text{OH}^- - 20\text{H}_2\text{O}$  のゲルを調製し, オートクレーブ中  $150^\circ\text{C}$  で 7 日間静置加熱した. 得られた結晶を空気雰囲気下  $550^\circ\text{C}$  で 6 時間焼成し, SDA を除去した. 合成した Al-beta は  $\text{Na}^+$  型であるため,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  水溶液中で  $80^\circ\text{C}$  静置加熱し,  $\text{NH}_4^+$  型へイオン交換した. このサンプルを  $\text{TEA}^+\text{-beta\_cal\_IE}$  と表記する.

### 2.2 ポスト処理:

・*Steaming*:  $\text{TEA}^+\text{-beta\_cal\_IE}$  を Fig. 1 の装置を用いて処理温度  $t^\circ\text{C}$  ( $t = 700, 800, 900, 1000$ ) で 24 時間水蒸気処理し,  $\text{TEA}^+\text{-beta\_cal\_IE\_ST}(t)$  を得た.

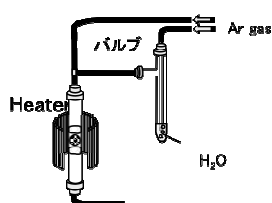


Fig. 1 Equipment of steaming.

・*Acid treatment*:  $\text{TEA}^+\text{-beta\_cal\_IE\_ST}(t)$  を  $x\text{ M HNO}_3$  水溶液中 ( $x = 0.1 - 13.4$ ) にて  $80^\circ\text{C}$ ,  $y$  時間 ( $y = 2, 24$ ) 攪拌して脱 Al 処理し,  $\text{TEA}^+\text{-beta\_cal\_IE\_ST}(t)\text{-AT}(x)$  を得た. 東ソー製ゼオライトベータ HSZ-940 HOA ( $\text{Si}/\text{Al} = 19$ ) では酸処理, 水蒸気処理の順でポスト処理を行い,  $\text{HSZ-beta\_AT}(x)\text{-ST}(t)$  を得た.

XRD, ICP, アンモニア昇温脱離 ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ),  $\text{N}_2$  吸脱着,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR などの手法を用いてキャラクタリゼーションを行った.

## 3. 結果と考察

・*Steaming*: 処理温度が高くなるにつれ, 結晶性が低下した一方, 酸処理してからスチーミングした beta は結晶性を保つことがわかった. 酸処理によって形成された欠損サイトがスチーミング後は Si で埋まっている

ことが  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR よりわかった (Fig. 3). 過度に酸処理した beta は欠損サイトが多く存在するため Si の migration が起こり, 結晶性が維持できたと考えられる. ICP より Al 含有量は変化しないものの,  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  で見積もられる酸量 (いわゆる  $h\text{-peak}$  に相当するもの) が顕著に減少することがわかった.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR でも 4 配位 Al が顕著に減少していることから, 骨格外 Al が増加したためと考えられる. また, ゼオライトの酸強度の指標となる  $\text{NH}_3$  脱離温度はスチーミングにより低温側にシフトした.

・*Acid treatment*: 酸処理ではいずれの beta も結晶構造変化をほとんど起こさなかった. ICP と  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  より, 酸処理では Al 量の変化と同等の酸量が減少した.  $\text{NH}_3$  脱離温度はスチーミングした beta よりも高温側にシフトした. 酸処理による脱 Al を行うことで 6 配位 Al が生じるとともに欠損サイトが形成されることが  $^{27}\text{Al}$  および  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR よりそれぞれ明らかとなった.

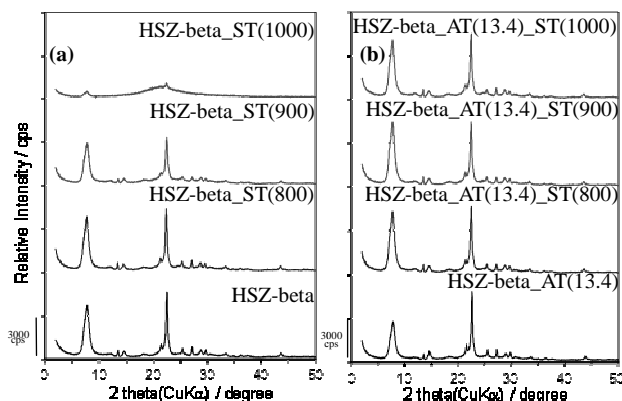


Fig. 2 XRD patterns of (a) HSZ-beta\_ST( $t$ ) and (b) HSZ-beta\_AT(13.4)\_ST( $t$ ).

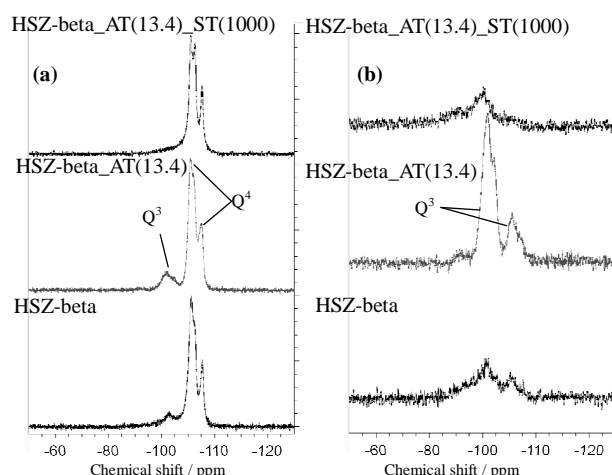


Fig. 3  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR of HSZ-beta\_AT(13.4)\_ST(1000). (a) DDMASS, (b) CPMAS.

\*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

こまつ らいた, いながき さとし, くぼた よしひろ

# 高磁場固体 NMR によるゼオライト酸点の構造解析

(旭化成<sup>A</sup>、旭化成ケミカルズ<sup>B</sup>) ○名雪三依<sup>A</sup>・橋本康博<sup>A\*</sup>  
宮崎隆介<sup>B</sup>・赤岸賢治<sup>B</sup>

## 1. 緒言

ゼオライト触媒のブレンステッド酸点を検出する方法として、<sup>1</sup>H MAS NMR 法が有効である<sup>(1)</sup>。今回我々は本法を発展させ、アンモニア昇温脱離法 (NH<sub>3</sub>-TPD) で酸点にアンモニアを吸着させた試料について、<sup>1</sup>H MAS NMR 測定することで酸点を間接的に評価することを試みた。

これにより、(1)ブレンステッド酸点/ルイス酸点のすべての酸点を評価できる、(2)NH<sub>3</sub>-TPD 条件を制御することで、酸強度の違いで選択的に酸点を検出することができる、(3)2 次元 <sup>27</sup>Al {<sup>1</sup>H} HETCOR 法の適用により、酸強度の違いと Al 構造を相関づけることができる」と期待される。

## 2. 実験方法

試料は、ゼオライト H 型 MFI (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=27) を用いた。TPD 装置 (TPD-1-ATw, BEL JAPAN) で、500°C 真空脱気により水分を除去後、降温し、一定温度で NH<sub>3</sub> ガスを定圧吸着させた。また、ブランクは真空脱気後、He 流通下で室温まで降温した。これらの試料を、アルゴンボックス内で MAS ローターに充填し、NMR 測定を行った。

NMR 測定は、ECA700 (JEOL RESONANCE) で、<sup>1</sup>H MAS NMR、<sup>27</sup>Al MAS NMR および <sup>27</sup>Al {<sup>1</sup>H} HETCOR 測定を行った。

## 3. 結果および考察

図 1 に今回測定したゼオライト H 型 MFI の TPD チャートを示した。サンプル 1 では、100°C で NH<sub>3</sub> 吸着することにより全ての酸点に NH<sub>3</sub> が吸着し、サンプル 2 は 180°C で NH<sub>3</sub> 吸着することにより、主に高温側のピークに NH<sub>3</sub> が吸着していると考えられる。

図 2 に <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトルを示した。酸点に NH<sub>3</sub> を吸着させたサンプル 1、2 では、NH<sub>3</sub> シグナルが検出され、検出位置は酸点の強さを反映して、サンプル 2 のほうが、サンプル 1 よりも高周波数側にシフトした。

また、図 3 に <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルを示したが、NH<sub>3</sub> の吸着により 4 配位 Al のシグナルの先鋭化が確認できた。<sup>27</sup>Al NMR では水和せずに測定すると、シグナルがブロード化して検出が困難になるため、今回の方法は有効といえる。

また、HETCOR 測定の結果、<sup>1</sup>H NMR の NH<sub>3</sub> シグ

ナルは <sup>27</sup>Al NMR の高周波数 4 配位シグナルのみと相関がみられ、低周波数側に検出される 4 配位シグナルとは相関が見られなかった。このことより、すべての 4 配位 Al が活性な酸点というわけではない可能性が示唆された。

以上のように、NH<sub>3</sub>-TPD 法を組み合わせた NMR 測定は、ゼオライトの酸点の解析において有望と考えられる。今後、他種のゼオライトについても測定を行い、酸点の詳細な構造解析につなげていきたい。

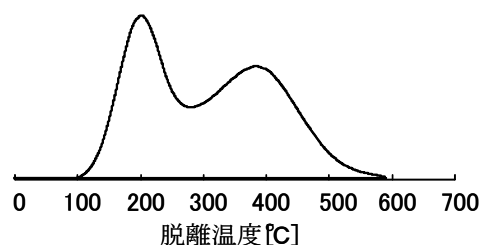


図1 TPDチャート

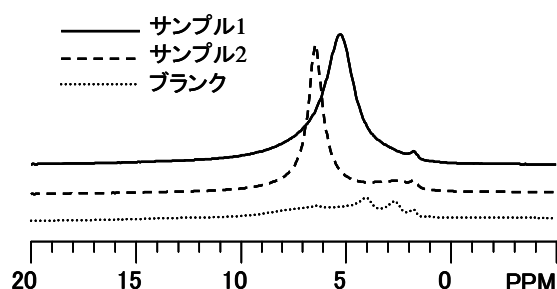


図2 <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル

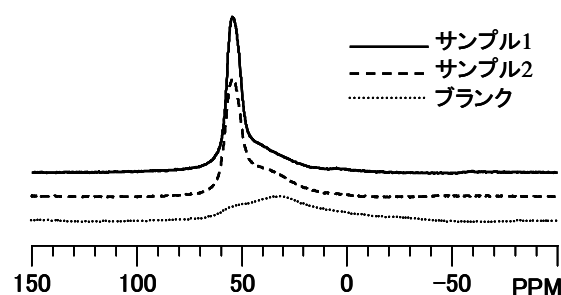


図3 <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトル

## 参考文献

- (1) 小島, 林, 第 26 回ゼオライト研究発表会 C16

\*橋本康博E-mail:hashimoto.yv@om asahi-kasei.co.jp  
なゆきみえ・はしもとやすひろ・みやざきりゅうすけ  
あかぎしけんじ

# 固体NMRによるH型モルデナイトの酸性質の観測

(産総研) ○小島 奈津子・林 繁信\*

## 1. 緒言

ゼオライトは固体酸触媒として広く用いられている。酸性質を評価し、酸点を特定することは、固体酸触媒の開発に大きく貢献すると考えられる。しかし、ゼオライトは空気中の水を容易に吸着してしまい、水酸基本来のスペクトルを得ることが困難である。本研究では、空気中の水分の影響を極力排除して試料を調製し、ゼオライト表面の水酸基の $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを得ることを試みた。

また、酸性質を評価するために、プローブ分子としてトリメチルホスフィンオキシド (trimethylphosphine oxide; TMPO) を用いて、 $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトルから酸性質について考察した。NMR 法では、原理的に定量性が期待できる。

## 2. 実験

試料は、触媒学会参照触媒委員会から提供されたゼオライトのH型モルデナイト(JRC-Z-HM10、HM15、HM20)を用いた。H型モルデナイトは $\text{NH}_4^+$ イオンを含んでいたため、空気中、 $535^\circ\text{C}$ で焼成した後に用いた。

試料を密閉可能な試験管に入れ、真空ラインで試験管内を真空排気した。その後、試験管の温度を $300^\circ\text{C}$ まで徐々に上げて行き、3時間真空加熱した。真空加熱後、試験管を密閉して1晩放置した。その後、窒素ガス雰囲気下でMASローターに試料を充鎮した。これらの試料について、 $^1\text{H}$  MAS NMRを行った。

一方、TMPOをプローブ分子として吸着させた試料は、既知量のTMPO、真空加熱後のゼオライトを密閉試験管に入れ真空排気した。試験管を密閉してから、温度を $100^\circ\text{C}$ まで徐々に上げて行き、3時間加熱した。その後6時間かけて室温まで徐冷した。その後、窒素ガス雰囲気下でMASローターに試料を充鎮した。これらの試料について、 $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトル測定を行った。

NMR測定は、Bruker ASX400で $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトル(共鳴周波数 $400.13\text{ MHz}$ )、Bruker AVANCE III 400で $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトル(共鳴周波数 $161.98\text{ MHz}$ )の測定を行った。

## 3. 結果及び考察

ゼオライトを $300^\circ\text{C}$ で真空加熱した後に測定した $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを図1に示した。HM10、

HM15、HM20に $1.8\text{ ppm}$ のシグナルが観測された。HM10、HM15では、 $2.5\text{ ppm}$ 付近にシャープなシグナル、 $6.5\text{ ppm}$ 付近にブロードなシグナルが観測され、HM20では $2.5\text{ ppm}$ 付近、 $6.6\text{ ppm}$ 付近にブロードなシグナルが観測された。 $1.8\text{ ppm}$ および $2.5\text{ ppm}$ 付近のシグナルは孤立した $\text{Si-OH}$ 、 $6.5\text{ ppm}$ 付近のブロードなシグナルはブレンステッド酸点 $\text{Si-OH-Al}$ に帰属される。大部分がブレンステッド酸点のブロードなピークが占めているが、 $\text{Si/Al}$ 比が大きくて $\text{Al}$ 量の少ないHM20ではそのピーク強度は相対的に小さくなった。

$^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルはシングルパルス系列で測定しているため、原理的にシグナル強度に定量性がある。当日は、スペクトルをピーク分離して、ブレンステッド酸点について定量的な考察を行う。また、吸着したTMPOの $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトルから、酸性質について考察を行う。

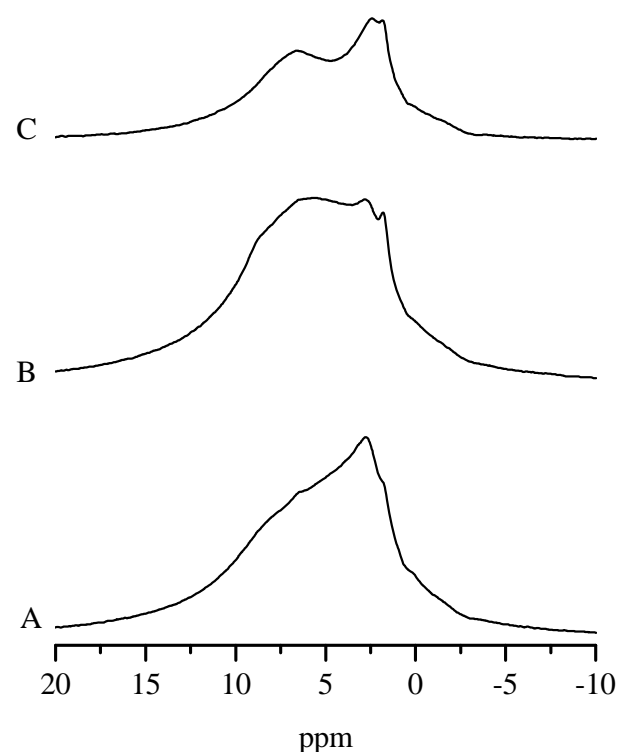


図 1.  $300^\circ\text{C}$ で真空加熱した後に測定した $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトル。(A) HM10、(B) HM15、(C) HM20。試料回転数： $8\text{ kHz}$ 。

\* 林繁信 FAX: 029-861-4845 E-mail: hayashi.s@aist.go.jp  
こじま なつこ・はやし しげのぶ

# 赤外分光法によるMWW型ゼオライトの酸性質評価

(東工大資源研) ○松永祐一・今井裕之・横井俊之・辰巳敬・野村淳子\*

## 1. 諸言

MWW 型ゼオライトはヘキサメチレンイミン(HMI)またはピペリジン(PI)を構造規定剤とした水熱合成で得られる層状前駆体, MWW(P)を焼成することで得られる.<sup>1)</sup> また, MWW(P)の層間にジエトキシジメチルシラン(DEDMS)のような有機シランを挿入することで, 本来10員環であるMWWのマイクロ孔が12員環に広がった新規なゼオライトが合成できることが報告されている(Fig. 1)<sup>2)</sup>. しかしながらこれまでの研究は酸性質の解析が不十分であった. そこで本研究ではMWW型ゼオライトおよび層間拡張型MWW型ゼオライトの酸性質をプローブ法を用いたFT-IR観察により評価した.

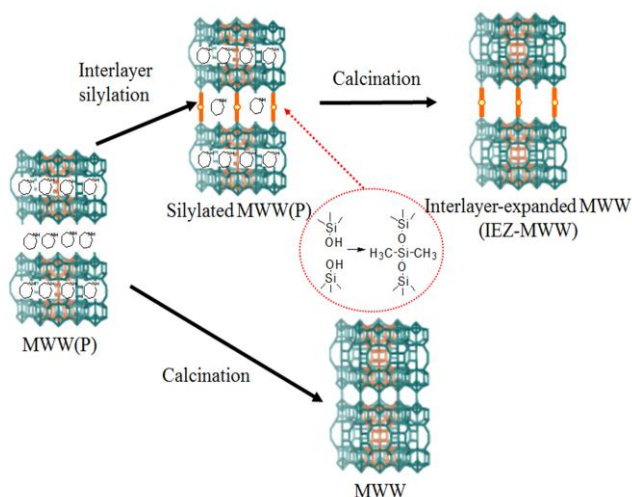


Fig. 1 Scheme of the formation of MWW and IEZ-MWW.

## 2. 実験

**触媒調製:** Al 含有 MWW 型ゼオライトの層状前駆体 (Al-MWW(P)) は, ヘキサメチレンイミン(HMI)を SDA に用い既報に従って合成した<sup>3)</sup>. 層間シリル化処理は, 溶媒(1 M HNO<sub>3</sub> aq.)に Al-MWW(P)とシリル化剤としての DEDMS を加え, 100 °C, 24 h 加熱攪拌することで行った. 得られた試料を 550 °C, 10 h 焼成することで層間拡張型 MWW 型ゼオライト (IEZ-Al-MWW) とした.

**FT-IR 観察:** 30 mg の MWW 型ゼオライトを直径 20 mm のディスクに成型し, 閉鎖循環系に接続された

IR セルに設置し, 排気下 673 K で 1 時間前処理を行った. その後, 種々のプローブ分子を用いて酸性質の評価を行った. IR スペクトルは検出器に MCT を用い, 分解能 4 cm<sup>-1</sup>, 積算 64 回で測定した.

## 3. 結果と考察

Al-MWW と IEZ-Al-MWW の IR スペクトル(Fig. 2)より, どちらも 3624 cm<sup>-1</sup> に酸性水酸基, 3731 cm<sup>-1</sup> に内部シラノール, 3749 cm<sup>-1</sup> に末端シラノールに起因する吸収バンドが確認された. また, IEZ-Al-MWW は Al-MWW と比べて 3731 cm<sup>-1</sup> の内部シラノールによる吸収が強くなった. これは層間シリル化の際, 酸性条件下であるために骨格からの脱 Al がおこり内部シラノールが増加したためであると考えられる. 酸点のロケーションや酸点の種類に関する検討については当日発表する.

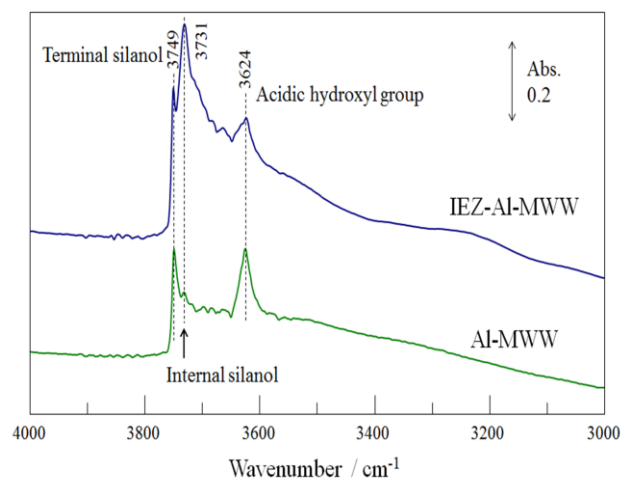


Fig. 2 IR spectra of Al-MWW and IEZ-MWW.

## 参考文献

- 1) M. Rubin and P. Chu, US Patent 4, 954, 325 (1990).
- 2) P. Wu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8187 (2008).
- 3) A. Corma *et al.*, *Zeolite* **15**, 2 (1995).

\*野村 淳子 Fax : 045-924-5282

e-mail : jnomura@res.titech.ac.jp

まつなが ゆういち, いまい ひろゆき, よこい としゆき, たつみ たかし, のむら じゅんこ



# 種結晶添加・有機構造規定剤無添加法 ゼオライト合成の作業仮説とその検証

(東大院工) ○板橋慶治・上村佳大・下嶋 敦・大久保達也\*

## 1. 緒言

新しい有機構造規定剤(organic structure-directing agent, OSDA)を用いた新規構造ゼオライト合成の試みは継続的に行われており、OSDA を使用することによる多様な新しいゼオライトは触媒などへの応用が期待されている。しかしながら、OSDA の構造はより複雑化し高価なものへと変化しているばかりでなく、この方法は有機物含有廃液の処理や焼成時の排ガス処理などが不可避であるという欠点を有する。このような背景から、従来 OSDA の使用が必須とされていたゼオライトを、目的とするゼオライトと同じ構造を有するゼオライトを種結晶として添加することにより、OSDA を使用することなく合成する試みが beta<sup>1,2)</sup>、ZSM-5<sup>3)</sup>、RUB-13<sup>4)</sup>、ZSM-12<sup>5)</sup>などについて報告されている。また、筆者らは beta の結晶化過程の詳細な追跡により、結晶化挙動を明らかにした<sup>6)</sup>。

本研究ではこれらの検討結果を基に、種結晶の役割、結晶成長のメカニズム等について考察し、種結晶添加・有機構造規定剤無添加法により多様なゼオライト種を合成可能にするための仮説を構築して提案した。そしてこの仮説に基づいて合成を行い、その妥当性を検討した。本方法により合成可能なゼオライト種が増加するにしたがってこの仮説の汎用性が拡大することになり、将来の合成プロセスとして期待される。

## 2. 実験

以下の組成の Na<sup>+</sup>-aluminosilicate gel ( $a\text{Na}_2\text{O}:b\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:c\text{H}_2\text{O}$ ,  $a = 0.225\sim0.35$ ,  $b = 0.01\sim0.025$ ,  $c = 20\sim25$ )を調製し、目的とするゼオライトと同一構造の種結晶(焼成品)をシリカ源に対して 1~10wt%添加した。この反応混合物をステンレス製オートクレーブに入れて 140~160°C、静置下で合成した。生成物の評価は、X 線回折(XRD)、電子顕微鏡(FE-SEM)、組成分析(ICP-AES)、<sup>27</sup>Al および <sup>29</sup>Si MAS NMR、N<sub>2</sub>吸着特性により行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 結晶化機構

種結晶添加・有機構造規定剤無添加法による beta は広い組成範囲のゲルから合成可能である。その結晶化過程を詳細に追跡した結果、水熱処理初期過程でゲル中の種結晶表層部は溶解し、ゲルの溶解と共に残存

種結晶が液相/固相界面に出現した後、この種結晶表面から新たな beta 結晶の成長が始まることが分かった<sup>6)</sup>。この結果は、液相中の aluminosilicate and/or silicate 種が残存種結晶の表層部に供給されて結晶成長が起きていることを示唆している。一方、種結晶無添加の同一組成ゲルを水熱処理した場合は結晶化速度が非常に遅く、7 d 後に mordenite が得られた。なぜこのようなことが起きるのか、その理由を明らかにするために、種結晶の添加効果を検討した。

### 3.2 異なる種結晶添加効果

本方法において beta が比較的短時間で結晶化する 0.3Na<sub>2</sub>O:0.01Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>:20H<sub>2</sub>O の組成のゲルに、種結晶として mordenite (Si/Al = 9.0) および ferrierite (Si/Al = 16.0)をそれぞれシリカ源の 10wt%添加した。mordenite を種結晶とした場合は、140°C、1 h 加熱後には明らかな mordenite の結晶成長が認められ、12 h 後に XRD 結晶化度が最大となった。また、ferrierite を種結晶とした場合も ferrierite の結晶化速度は速く、150°C、24 h 後に XRD 結晶化度が最大となった。これらの結果をまとめて Table 1 に示す。

Table 1 Effect of different seed addition to gel

gel	seed	Product (FTC)
the same gel	—	mordenite (MOR)
	beta	beta (*BEA)
	mordenite	mordenite (MOR)
	ferrierite	ferrierite (FER)

mordenite 種結晶を添加した場合は結晶化速度が大きく促進され、ferrierite、beta 種結晶を添加した場合もそれぞれの種結晶と同一構造ゼオライトが結晶化するという事は、ゲルの液相中に存在する aluminosilicate and/or silicate 種の中のあるものは上記 3 種のゼオライトの結晶成長に共通して有効に作用しているためと考えられる。

### 3.3 共通構造単位

以上の結果から、上記 3 種のゼオライトには構造的共通性があると推定される。その共通構造を知るために骨格内リング分布を計算して比較した結果、共通するものは 5 員環(5R)と 12(12R)員環のみであった。こ

れらはゼオライト骨格を構成する Secondary Building Unit (SBU)の一部であるが、他の多数のゼオライトにも共通であり、これらのゼオライトの結晶化に支配的に作用しているとは考え難い。そこでもうひとつの構造単位である Composite Building Unit (CBU)について検討した。現在、Structure Commission of the International Zeolite Association<sup>7)</sup> のデータベースに記載されている 47 種の CBU の中で、Table 1 に示した 3 種のゼオライトに含まれる CBU は、

mordenite: *mor*, beta: *mor*, *bea*, *mtw*, ferrierite: *fer* であり、共通の CBU は存在しないように見えるが、 $fer = mor + 5R$  の構造であることから、共通 CBU は *mor* と考えることができる。

### 3.4 作業仮説

上記の検討結果から、以下の作業仮説を提案した。  
『種結晶添加・有機構造規定剤無添加法ゼオライト合成において、ターゲットゼオライトの種結晶を、種結晶無添加の反応混合物の水熱処理から生成するゼオライトがターゲットゼオライトと少なくともひとつの CBU を共有するという関係にある反応混合物に添加すれば、ターゲットゼオライトが結晶化する』  
この仮説に普遍性があるならば、他のゼオライトにも適用できるはずである。CBU: *mor* を有するゼオライトの中で以下の 2 種のゼオライトが保有する CBU は、  
ZSM-5 (MFI): *mor*, *mfi*, *mel*, *cas*  
ZSM-11(MEL): *mor*, *mfi*, *mel*  
であることから、これらのゼオライトは種結晶無添加の場合は mordenite が結晶化する前記組成のゲルにそれぞれの種結晶を添加すれば結晶化するはずである。

### 3.5 仮説の妥当性

#### 3.5.1 ZSM-5 と ZSM-11

上記の仮説に基づき前記組成ゲルに ZSM-5 種結晶 (Si/Al = 11.9, 10wt%) を添加して合成した場合の生成物 XRD パターンの経時変化を Fig. 1 に示す。極微量の mordenite を不純物として同伴しているが、20 h 後に ZSM-5 の XRD 結晶化度が最大となった。また、同じ組成のゲルに ZSM-11 種結晶 (Si/Al = 33.0, 10wt%) を添加して合成した場合の結果を Fig. 2 に示す。この場合は不純物を同伴せず 15 h 後に ZSM-11 の XRD 結晶化度が最大となった。これらの結晶化度良好なゼオライトの細孔特性を評価した結果、種結晶とほぼ同等のミクロ孔表面積と細孔容積を有していた。

#### 3.5.2 ZSM-12

ZSM-12 (MTW) は *bik*, *cas*, *jbw*, *mtw* の 4 種の CBU を有し ZSM-5 とは *cas* が共通 CBU であることから、

OSDA を用いない ZSM-5 合成用ゲルに ZSM-12 種結晶を添加すれば ZSM-12 が得られるはずである。実験の結果はこの仮説を支持しており、広いゲル組成範囲で ZSM-12 の結晶化が確認された<sup>8)</sup>。

これらの合成結果から、種結晶添加・有機構造規定剤無添加法によるゼオライト種を拡大するための方針が示された。講演では最新の合成結果を含めて報告する。

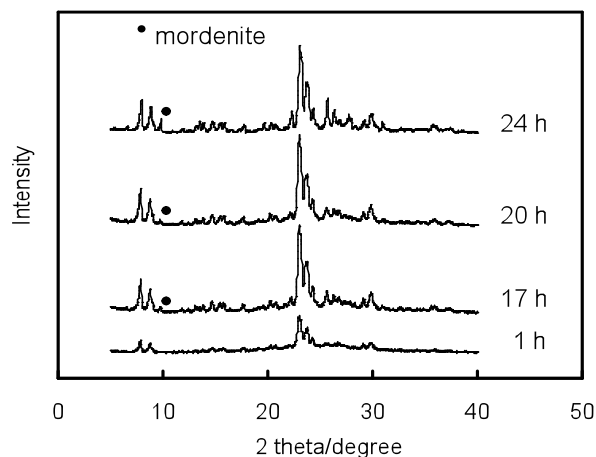


Figure 1 Evolution of XRD patterns of the products from the gel with ZSM-5 seeds at 160 °C.

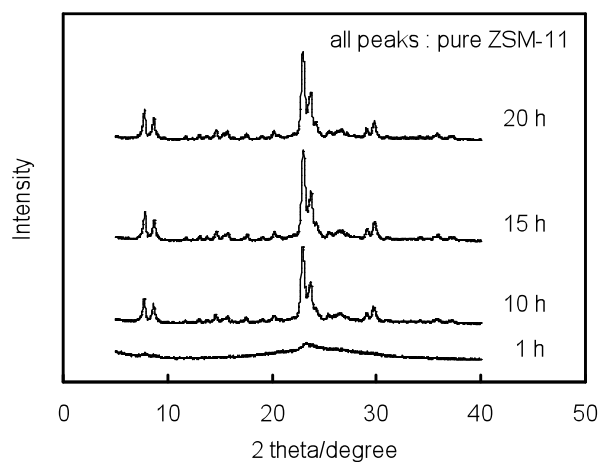


Figure 2 Evolution of XRD patterns of the products from the gel with ZSM-11 seeds at 140 °C.

### 参考文献

- 1) B. Xie *et al.*, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4533
- 2) Y. Kamimura *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2010**, 5, 2182
- 3) G. Majano *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 7084
- 4) T. Yokoi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9884
- 5) K. Iyoki *et al.*, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 730
- 6) Y. Kamimura *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 443
- 7) <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 8) Y. Kamimura *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 147, 149

\*大久保達也, e-mail:okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp  
いたばし けいじ・かみむら よしひろ・しもじま あ  
つし・おおくぼ たつや

# Beta 種結晶添加・有機構造規定剤無添加法による MTW 型ゼオライトの合成

(東大院工) ○上村佳大・伊與木健太・板橋慶治・下嶋敦・大久保達也\*

## 1. 緒言

工業的利用価値の高い beta や ZSM-12(MTW 型)の合成には有機構造規定剤(organic structure-directing agent; OSDA)が必須であり、高コスト化、プロセスの煩雑化、高環境負荷発生といった問題が不可避である。これに対して、OSDA 無添加のアルミノシリケート反応混合物にゼオライト種結晶(焼成品)を添加して水熱合成を行うことにより、beta<sup>1-4)</sup>、RTH 型<sup>5)</sup>、MTW 型<sup>6,7)</sup>ゼオライトの OSDA-free 合成が報告されている。これまでは種結晶と同一構造を有するゼオライトが合成されてきたが、近年 Xiao らは RUB-37(CDO 型)の種結晶を反応混合物に添加することにより、種結晶と異なる類似構造を有する ferrierite(FER 型)が結晶化することをはじめて報告した<sup>8)</sup>。しかし、種結晶や反応混合物(組成等)との相関性については未解明であり、またこれ以外の種結晶添加法による合成において、種結晶と最終生成物の構造が異なる報告例はない。同様の合成手法で種結晶とは異なる他種ゼオライトの合成が可能となれば、ゼオライトの OSDA-free 合成において有用な知見となる。本研究では Composite Building Unit (CBU)仮説に基づいて、本来 MFI が結晶化する反応混合物に beta の種結晶を添加することにより MTW 型ゼオライトの OSDA-free 合成を行った<sup>9)</sup>。そして、結晶化過程と得られた MTW の特性について検討した。

## 2. 実験

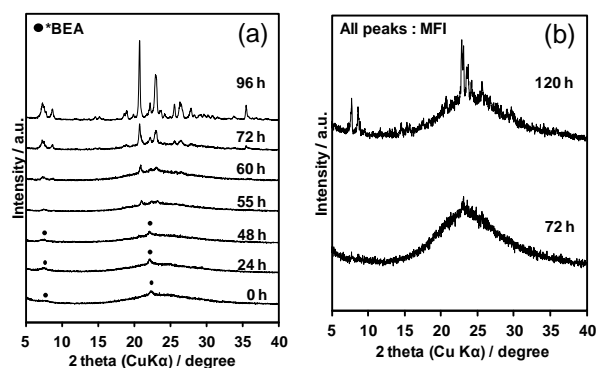
純水に乾式法シリカ、水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム及び OSDA を用いて合成した beta 種結晶(Si/Al = 12.0、焼成品、添加量:シリカ成分の 10wt%)を加えて反応混合物を調製した。反応混合物をオートクレーブ内で 165°C、自生圧力下で水熱処理し、OSDA-free 合成を行った。生成物の評価は X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SE-SEM)、組成分析(ICP-AES)、窒素吸脱着測定、固体<sup>27</sup>Al MAS NMR を用いて行った。

## 3. 結果と考察

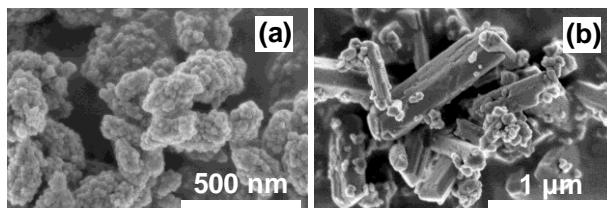
生成物の XRD パターンの経時変化を Fig.1(a)に示す。水熱処理開始から 48h まではアモルファス相に由来するハローピークと beta(\*BEA)の結晶構造に由来する回折ピークが確認された。その後 55h では beta に由来するピークは消失し、MTW に由来するピークが確認された。そして 96h で MTW の結晶化度が最大となった。このことから、beta 種結晶の添加によって、種結晶とは異なる構造を有する MTW が OSDA-free 系で結晶化することが確認

された。MTW は広い反応混合物の組成範囲で合成可能であり、すべての点において高い再現性を示した。このとき得られた MTW の Si/Al 比は 15.9-21.7 であった。Fig.1(b)に示すように、種結晶を添加しない場合は MTW の結晶化が起こらず、MFI が結晶化した。Fig.2 に beta 種結晶と 96h で結晶化した MTW 生成物の FE-SEM 像を示す。OSDA-free 合成により得られた MTW は約 1-3 μm の粒子径を有し(Fig.2(b))、beta 種結晶(Fig.2(a))のそれに比べて大きく、棒状のモルフォロジーを示した。

本講演では MTW の結晶化に必要な条件と生成物の詳細なキャラクターゼーションについて報告する。



**Figure 1.** Changes in XRD patterns at different heating periods for MTW-type zeolite obtained from the OSDA-free gel in the presence of (a) calcined beta seeds and (b) absence of the seeds. Filled circles in (a) denote the diffraction peaks attributed to the beta (\*BEA) phase.



**Figure 2.** FE-SEM images of (a) calcined beta seeds and (b) MTW-type zeolite obtained by OSDA-free, seed-assisted synthesis with beta seeds.

## 4. 参考文献

- 1) B. Xie et al., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4533.
- 2) G. Majano et al., *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 4184.
- 3) Y. Kamimura et al., *Chem. Asian. J.*, **2010**, 5, 2182.
- 4) Y. Kamimura et al., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 443.
- 5) Yokoi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9884.
- 6) K. Iyoki et al., *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 730.
- 7) Y. Kamimura et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 147, 149.
- 8) Zhang et al. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 9494.
- 9) Y. Kamimura et al., *Submitted to Cryst. Growth. Des.* **2011**

\*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

かみむらよしひろ・いよきけんた・いたばしけいじ・しもじまあつし・おおくぼたつや

# 有機構造規定剤を用いない FAU ゼオライト転換

(広大院工)○矢鋪綾子・藤本あゆみ・本田昂太郎・板倉正也・  
井出裕介・定金正洋・佐野庸治\*

**1. 緒言** 当研究室ではゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成、ゼオライト転換法に関する研究を進めており、これまでに FAU ゼオライトから様々なゼオライト合成に成功した[1]。FAU□\*BEA ゼオライト転換では、典型的な有機構造規定剤(OSDA)として知られるテトラメチルアンモニウム水酸化物の代わりにベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物を用いても\*BEA ゼオライトが得られることを明らかにした。この結果は、FAU ゼオライトを結晶成長に適した局所的秩序構造を有する構造ユニット(ナノパーツ)に分解できれば、OSDA を用いなくても FAU ゼオライト転換が進行することを示唆している。OSDA を用いないゼオライト合成はコストおよび環境面からも最近注目されており、我々は OSDA フリーでのゼオライト転換についても研究を行っている。ごく最近種結晶を存在させることにより、OSDA フリーでの FAU-\*BEA ゼオライト転換に成功した[2]。

そこで本研究では、OSDA フリーでのゼオライト転換に関与するさらなる知見を得ることを目的に、FAU の結晶構造と類似した LEV ゼオライト合成の可能性について検討した。また、アモルファス原料を用いた MAZ ゼオライト合成過程において FAU ゼオライトが中間生成物として観察されることに着目し[3]、FAU□LEV ゼオライト転換についても調査した。

**2. 実験** FAU ゼオライト、蒸留水および種結晶(LEV, MAZ)を用い、所定のモル組成の出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルを 30 mL のオートクレーブに仕込み、静置条件下、所定温度・時間で水熱処理を行った。得られた生成物は、XRD、SEM、TEM、N<sub>2</sub> 吸着、XRF および <sup>27</sup>Al、<sup>29</sup>Si CP/MAS NMR によりキャラクタリゼーションを行った。

## 3. 結果・考察

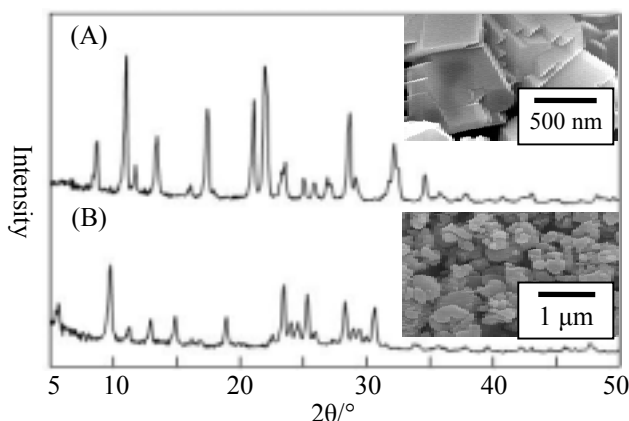
**3.1 FAU-LEV ゼオライト転換** Table 1(Run nos. 1□5) に FAU ゼオライトおよびアモルファス原料からの LEV ゼオライト合成の結果を示す。FAU ゼオライトを出発原料に用いた場合では、収率は低いものの結晶性の高い LEV ゼオライトが単一相で得られた。なお、種結晶無添加の条件では GIS ゼオライトが生成し、LEV ゼオライトは得られなかった。また、アモルファス原料を用いた場合では、LEV ゼオライト以外に MOR ゼオライトの生成が観察された。Fig. 1A に得られた LEV ゼオライトの XRD パターンおよび SEM 像を示す。LEV ゼオライトの結晶形態は種結晶とは異なり、粒子径も増大していた。TEM 写真には結晶内部に種結晶の一部と思われる粒子が観察され、TEM/EDX 分析により算出に結晶内部と外周部分の Si/Al 比の値には違いがあった。すなわち、コア-シェル構造が確認できた。以上の結果から、種結晶を添加することにより OSDA を用いなくとも FAU□LEV ゼオライト転換が進行することが明らかとなった。

**3.2 FAU-MAZ ゼオライト転換** Table 1(Run nos. 6□8) に FAU□LEV ゼオライト転換の結果を示す。FAU ゼオライトの過度の分解が抑制できる合成温度 70 °C で結晶性の高い MAZ ゼオライトが単一相で得られた。その収率も 30□34 %と比較的高かった。Fig. 1B に得られた MAZ ゼオライトの XRD パターン及び SEM 像を示す。MAZ ゼオライトの結晶形態は種結晶とは異なっていた。以上の結果より、種結晶を存在させることにより、OSDA を用いなくとも FAU□MAZ ゼオライト転換も効率よく進行することが分かった。

**Table 1** Interzeolite conversion conditions of FAU zeolite and products obtained.

Run no.	Si & Al sources (Si/Al)	Synthesis conditions					Products	
		NaOH SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O SiO <sub>2</sub>	Seed level (wt%)	Temp. (°C)	Time (days)	Phase <sup>c</sup>	Yield (%)
1	FAU(22)	0.6	15	-	125	7	GIS	16
2	FAU(25)	0.6	15	4.8 <sup>a</sup>	125	3	LEV	11
3	FAU(25)	0.4	15	16.7 <sup>a</sup>	125	3	LEV, Am.	
4	SiO <sub>2</sub> & Al(OH) <sub>3</sub> (25)	0.6	15	16.7 <sup>a</sup>	125	3	MOR, LEV	
5	FAU(25)	0.6	15	16.7 <sup>a</sup>	125	3	LEV	18
6	SiO <sub>2</sub> & NaAlO <sub>2</sub> (44)	0.6	20	33.3 <sup>b</sup>	70	14	MAZ, Un.	
7	FAU(17)	0.6	20	33.3 <sup>b</sup>	70	14	MAZ	30
8	FAU(17)	0.6	20	33.3 <sup>b</sup>	70	28	MAZ	34

<sup>a</sup>LEV zeolite, <sup>b</sup>MAZ zeolite, <sup>c</sup>Am.: Amorphous, Un.: Unknown



**Fig. 1** XRD patterns and SEM images of the obtained zeolites of (A)LEV (Run no. 5) and (B) MAZ (Run no. 8).

[1]板倉ら, ゼオライト, 27, 74 (2010).

[2] K. Honda et al., Micropor. Mesopor. Mater., 142, 161 (2011).

[3] F. Dwyer et al., J. Catal., 59, 263 (1979).

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

やしきあやこ・ふじもとあゆみ・ほんだこうたろう・  
いたくらまさや・いでゆうすけ・さだかねまさひろ・  
さのつねじ

# 有機構造規定剤フリーでのゼオライト転換過程

(広大院工) 板倉正也・本田昂太郎・  
井出裕介・定金正洋・佐野庸治\*

## 1. 緒言

一般に、ゼオライトはアモルファス原料と構造規定剤 (SDA) を用いて合成される。しかし、目的のゼオライトへの選択性や結晶化速度向上の観点から、最近ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成、ゼオライト転換法が注目されている。このゼオライト転換過程では、出発ゼオライトの分解により生成した局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種(ナノパーツ)が他のゼオライトへ再構築されていると考えられている。ところで、ごく最近我々は種結晶を添加することで、有機構造規定剤フリーの条件下でも FAU 型ゼオライト転換が進行し、\*BEA、LEV および MAZ 型ゼオライトが得られることを見出した<sup>1,2)</sup>。これらのゼオライト転換条件は種結晶以外は非常に類似している。このことは、FAU 型ゼオライトの分解により生成したナノパーツの構造はほぼ同じであり、\*BEA、LEV および MAZ 型ゼオライトの結晶化に寄与しているナノパーツも同じ構造をしていることを示唆している。出発ゼオライトである FAU と生成した\*BEA、LEV および MAZ 型ゼオライト結晶構造を比較すると、共通する composite building unit は Table 1 に示すようにハシゴ状に連結した 4 員環ユニットである。FAU 型ゼオライトの分解によって生成したハシゴ状の 4 員環ユニットが他のゼオライト構造の構築に寄与していると考えられることができる。

本研究では、有機 SDA フリー条件下で様々なゼオライトの合成を比較することでゼオライト転換過程に生成するナノパーツの解明を目指す。

## 2. 実験

Si および Al 源に FAU、\*BEA 型ゼオライト、または湿式法シリカおよび NaAlO<sub>2</sub>、アルカリ源・SDA にアルカリ金属水酸化物(MOH; M<sup>+</sup> = Li, Na, K, Rb)を用い、所定のモル組成(MOH/SiO<sub>2</sub> = 0.2–0.6、H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 10–20、Si/Al = 5–87)の出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルを内容量 30 ml の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 125–140 °C で所定の時間水熱処理を行った。得られた生成物は XRD、SEM、N<sub>2</sub> 吸着および <sup>27</sup>Al、<sup>29</sup>Si (CP/) MAS NMR によりキャラクタリゼーションを行った。

## 3. 結果と考察

Table 2 に示すように、出発原料に FAU 型ゼオライト、アルカリ源・SDA に NaOH を用いた場合、合成温度 125 °C では 4 員環が連結した構造ユニットを有する GIS 型ゼオライトが単一相で得られた。しかし、合成温度 140 °C では MOR 型ゼオライトが副生した。合成温度 140 °C では、出発 FAU の分解が過度に進行し、ハシゴ状の 4 員環ユニットの濃度が減少したため、4 員環構造を有さない MOR

相が生成したと考えられる。同様な条件でアモルファス原料を用いて合成を行った場合、ゼオライト相は全く観察されず、アモルファス相のみが得られた。アモルファス原料から GIS 型ゼオライトを得るためには Al リッチな合成条件が必要であった。このことは、Al は 4 員環のひずみを Si に比べ解消でき、4 員環を容易に形成することができることを示している。即ち、アモルファス原料を用いたハイシリカな合成条件下では、FAU 型ゼオライトを出発原料として用いた場合に比べ、4 員環から形成される構造ユニットの形成が困難であることを示している。

以上の結果から、SDA フリーの FAU 型ゼオライト転換ではハシゴ状の 4 員環ユニットがゼオライト成長過程に関与していることが明らかになった。

Table 1 Framework structures and composite building units of various zeolites.






Framework Structure	Composite Building Unit
FAU	
*BEA	
LEV	
MAZ	
GIS	

Table 2 Synthesis conditions and products obtained.

Run No.	Synthesis conditions <sup>a</sup>			Products
	Si & Al sources	Si/Al ratio	Temp. /	
1	FAU	25	125	GIS
2	FAU	25	140	GIS, MOR
3	SiO <sub>2</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	24	125	Am.
4	SiO <sub>2</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	5	125	GIS

<sup>a</sup> NaOH/SiO<sub>2</sub>=0.6, Time=7 days, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=15

1) K. Honda et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **142**, 161 (2011).

2) A. Yashiki et al., *J. Cryst. Growth*, **325**, 96 (2011).

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606

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

いたくらまさや・ほんだこうたろう・いでゆうすけ・さだかねまさひろ・さのつねじ



# 有機構造規定剤フリーでのLEV型ゼオライトからの低密度相(CHA)へのゼオライト転換

(広大院工) 五刀郁浩・板倉正也・柴田翔平・井出裕介・定金正洋・佐野庸治\*

## 1. 緒言

一般的にゼオライトはアモルファス原料を用いて合成されるが、その合成過程において目的のゼオライトとは異なるゼオライトが中間相としてしばしば観察されることがある。これはゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成、ゼオライト転換と捉えられる。こうした観点から、当研究室ではゼオライト転換法に着目し研究を進めており、これまでに FAU 型ゼオライトから幾つかのゼオライトが従来法に比べ早く得られることを報告した<sup>1)</sup>。これは、出発ゼオライトの分解により生じた局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種(ナノパーツ)が構造規定剤(SDA)存在下でゼオライトへ再構築されるためと考えている。

ところで、我々の結果も含め、これまでに報告されているゼオライト転換はすべて熱力学的に安定な高密度相ゼオライトへの転換であったが、ごく最近骨格密度大 小のゼオライト転換(TON-ITW)も報告された<sup>2)</sup>。しかし、無機 SDA のみでの骨格密度大 小のゼオライト転換は未だに報告されていない。

そこで、本研究では LEV(FD = 15.9 T/1000 Å<sup>3</sup>)と CHA 型ゼオライト(FD = 15.1 T/1000 Å<sup>3</sup>)の構造類似性に着目し、無機 SDA のみでの LEV-CHA 転換の可能性を検討した。

## 2. 実験

Si および Al 源に LEV 型ゼオライト(Si/Al = 9)、アルカリ源に NaOH を用い、所定のモル組成の出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルを内容量 30 ml の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、静置条件下で所定の温度・時間で水熱処理を行った。また、比較のため Cab-O-sil および NaAlO<sub>2</sub> を用いた合成も行った。得られた生成物はイオン交換水により充分洗浄、乾燥後、XRD、SEM、<sup>27</sup>Al MAS NMR および N<sub>2</sub> 吸着によりキャラクタリゼーションを行った。

## 3. 結果と考察

代表的な LEV-CHA ゼオライト転換の結果を Table 1 に示す。通常のゼオライト転換条件と異なり、H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 比 81.3 と水リッチな条件である。NaOH/SiO<sub>2</sub> 比 4.0 の場合には CHA 型ゼオライトは得られず、FAU 型ゼオライトが生成した(Run No. 1)。しかし、

Table 1 Synthesis conditions and products obtained.

Run No.	Synthesis conditions <sup>a</sup>				Products <sup>b</sup>
	Si & Al sources	NaOH /SiO <sub>2</sub>	Temp. /°C	Time /h	
1	LEV type zeolite	4.0	90	8	FAU
2		3.0	90	8	CHA(FAU)
3		3.0	90	12	CHA
4		3.0	125	1.5	CHA
5	Cab-O-sil & NaAlO <sub>2</sub>	3.0	125	1.5	Am.

<sup>a</sup>Si/Al ratio of starting material = 9, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 81.3

<sup>b</sup>Am. = amorphous

NaOH/SiO<sub>2</sub> 比 3.0 の条件では CHA 型ゼオライトの生成が観察され(Run No. 2)、更に合成時間を延長することにより単一相で得られた(Run No. 3)。さらに、合成温度を 125 °C にすることで合成時間を 1.5 h に短縮することに成功した(Run No. 4)。アモルファス原料を用い、同条件で CHA 型ゼオライトの合成を試みたが CHA 型ゼオライトは全く生成しなかったことから、出発 LEV 型ゼオライトの分解により生成したナノパーツが効率よく CHA 型ゼオライトの核形成・結晶成長に寄与していることが明らかとなった。そこで次に、LEV-CHA 転換に及ぼす NaOH/SiO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 比の影響を調査した。その結果を Fig. 1 に示す。CHA、FAU、LTA および SOD の 4 種類のゼオライトが生成した。アルカリ濃度(NaOH/H<sub>2</sub>O = NaOH/SiO<sub>2</sub> × SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)が 0.019 以下では出発 LEV 型ゼオライトはほとんど分解しなかったが、アルカリ濃度が上昇するにつれ、CHA、FAU および LTA、SOD 型ゼオライトの生成が観察された。これら生成物の LEV 型ゼオライトとの構造類似性の順は CHA>FAU>LTA>SOD である。これらの結果から、低 NaOH/H<sub>2</sub>O 比の条件では出発 LEV 型ゼオライトの構造と相似したナノパーツが生成し、高 NaOH/SiO<sub>2</sub> 比の条件ではこれらのナノパーツの分解がより進行していることが示唆された。

以上の結果より、CHA と高い構造類似性を有する LEV 型ゼオライトを出発原料に用いることで、有機 SDA フリーでの骨格密度大 小のゼオライト転換、LEV-CHA 転換に成功した。

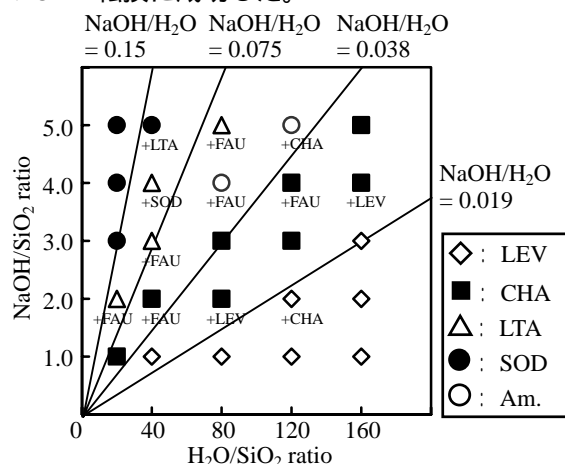


Fig. 1 Phase diagram of interzeolite conversion of LEV type zeolite at 125 °C for 1.5 hours.

1) 板倉ら, ゼオライト, 27, 74 (2010).

2) C. M. Zicovich-Wilson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3461, (2010).

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

ごとういくひろ・いたくらまさや・しばたしょうへい・いでゆうすけ・さだかねまさひろ・さのつねじ

## —LIT 型ゼオライト及び—LIT 型メタロシリケートの合成

(産総研) ○長瀬多加子・池田拓史・日吉範人・阿部千枝・長谷川泰久・清住嘉道・花岡隆昌

**1. 緒言** 最近我々の研究グループは、—LIT 型構造のゼオライトの合成にはじめて成功した。<sup>1)</sup> 天然リソサイト(—LIT,  $K_6Al_4Si_8O_{25}H_2O$ )はロシア (旧ソ連) コラ半島のブルトン深部のボーリングコア中に発見されて以来、新たな発見の報告がなく、その特性についてはあまり詳細に研究されていない。<sup>2)</sup> 本発表では—LIT 型ゼオライトと—LIT 型コバルトメタロシリケートのソルボサーマル合成と得られた合成—LIT 型ゼオライトの基本特性について報告する。

**2. 実験** ソルボサーマル合成の出発物質として FAU, CHA, PHI 型ゼオライト (Si/Al 原子比: 2~3) を用い、予め酸処理やアンモニウムイオン交換処理で H 型、もしくは  $NH_4^+$  型とした。また、コバルトメタロシリケートについては、 $Co^{2+}$  で H-Y のイオン交換を行ない出発物質とした。アルコール溶媒中に水酸化カリウムを溶解して、これに出発物質のゼオライト粉末を入れ、室温にて予攪拌した後、テフロン内筒型 SUS オートクレープに移して 200 °C にてソルボサーマル合成を行った。合成後は濾過水洗を行い、60 °C 乾燥して、XRD, SEM-EDX, FT-IR, UV-vis, XPS, ガス吸着および蒸気吸着装置等でキャラクタリゼーションを行なった。

**3. 結果および考察** 表 1 にエタノールを溶媒としたソルボサーマル合成の出発物質(ゼオライト粉末)、組成条件と加熱時間、生成物の一覧を示す。アルカリ源として水酸化カリウムを用いた場合、出発物質の構造や Co 含有の有無にかかわらず、—LIT 型ゼオライトが合成された。(—LIT 構造の詳細については A11 参照。) 合成に用いるアルカリ源を変える(No.2, No.3)と ECR5 (CAN)やポーラーサイト(ANA)が合成されることから、カリウムイオンが—LIT 構造形成過程で、構造規定剂的な役割を果たしていると考えられる。また、合成過程での溶媒の前駆体構造に及ぼす影響を調べるため、予攪拌後未加熱状態での前駆体の PXRD を調べたところ、溶媒に KOH とアルコールの混合液を用いた場合は、出発物質が室温でアモルファス化した。一方、溶媒を水に変え KOH 水溶液中で攪拌しても、室温では出発物質の FAU 構造は保たれており、水熱合成すると—LIT 型ゼオライトの代わりに CHA が結晶化した。表 1 の No.5 のようにアルカリ源として TMAOH を用いるとソルボサーマル加熱処理後も FAU であることなどから、アルカリ金属の水酸化物とアルコール中で攪拌するとアルコキシドとの反応によるゼオライト構造のパーツ化が起き、これが—LIT 構造形成の重要な鍵となると考えられる。

得られた—LIT 型ゼオライトは窒素吸着による BET 比表面積( $8.34\text{ m}^2/\text{g}$ )が小さく、また、水蒸気吸着等温線は IV 型でゼオライト孔への吸着・脱離が起こりにくいに対し、水蒸気の平衡吸着量はソーダライトやアナリシンと比べて高く、粒子表面の親水性が非常に高い

ことが示唆された。イオン交換能は室温では非常に低く、1M LiCl 水溶液中で、室温・3 日間のイオン交換率は XPS による分析で固相中 2-3 mol% であった。しかし、60 °C において 3 日以上イオン交換をおこなうと、ほぼ飽和状態になり、イオン交換容量は  $3\text{ m mol/g}$  に達した。更にイオン交換を続けると、構造変化を起こしたが、 $(NH_4)_2CO_3$  などの炭酸塩や硝酸塩と 60 °C でイオン交換を行なった場合や室温で酢酸処理した場合も同様な構造変化を起こすことが分かった。これらの特性は構造中のシラノールと水素結合に起因していると考えられる。(詳細は A11 参照。)

図 1 に合成—LIT 型ゼオライトとコバルトメタロシリケートの SEM 像およびコバルトメタロシリケート組成の EDX による分析結果を示す。コバルトメタロシリケートは濃青色を呈し、UV-vis スペクトルによると骨格中に Co が 3 価で存在していることが示唆される。合成過程では、 $Co^{2+}$  イオン交換後の FAU は薄桃色を示すのに対し、カリウムエトキシドとの予攪拌中に濃青色に変化することから、予攪拌の段階で  $Co^{2+}$  が酸化されて前駆体パーツに取り込まれるのではないかと推測される。

引用文献

- (1) 長瀬他, 特願2011-100089, T. Nagase et al., in submission.
- (2) Z.V. Pudovkina et al., *Sov. Phys. Dokl.*, **31**, 941 (1986).

表 1. エタノール中におけるソルボサーマル合成条件と生成物

Run No.	Starting Material	Alkali	A*-Si-Al molar ratio	Duration (h)	Obtained phases identified by XRD
1		KOH			—LIT
2	H-Y (FAU)	NaOH	2.0-2.8-1.0	72	ECR5 (CAN)
3		CsOH			Pollusite (ANA)
4		KOH			—LIT
5	H-Y (FAU)	TMAOH	2.0-2.8-1.0	120	FAU
6	$NH_4$ CHA	KOH	2.0-2.4-1.0	120	—LIT
7	$NH_4$ PHI	KOH	2.0-2.3-1.0	120	—LIT
8	Co-Y(FAU)	KOH	2.0-2.9-1.0	120	—LIT

\*A: alkali cations

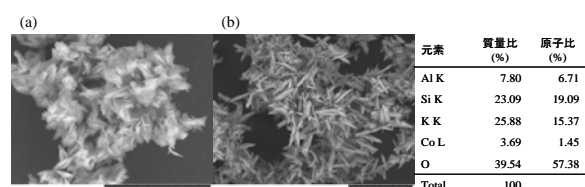


図 1. 合成—LIT 型ゼオライト(a)・—LIT 型コバルトメタロシリケートの SEM 像および EDX による化学組成(b)

\*長瀬 多加子 E-mail: [tanagase@aist.go.jp](mailto:tanagase@aist.go.jp)

ながせ たかこ・いけだ たくじ・ひよしのりと・あべ ちえ・はせがわ やすひさ・きよずみ よしみち・はなおか たかあき



# ソルボサーマル合成で得られた-LIT型アルミノシリケートの結晶構造解析

産総研

○池田卓史・長瀬多加子・阿部千枝・長谷川泰久・清住嘉道・花岡隆昌

## 1. 緒言

ゼオライト合成では水熱合成が一般的だが、近年有機溶媒中でのソルボサーマル合成についても、多くの研究が進んでいる。最近我々はFAU型ゼオライトをシリカアルミナ源として用い、アルカリイオンを混ぜたエタノール溶媒中でのソルボサーマル合成を試みたところ-LIT型構造を持つアルミノシリケートを得ることに成功した(合成の詳細はA10参照)。<sup>1)</sup>

-LIT型構造は天然ゼオライトであるlithositeのみが知られており、そのFTCにあるように骨格構造に孤立したシラノール基を有している(図1)。<sup>2,3)</sup> またa軸に沿って10員環相当のチャンネルがあり、隣接するチャンネルとはc軸方向にある8MR窓を通じて繋がっている。Kイオンはこれらの隙間の中に内包されている。10MRチャンネル内部につきだすようにシラノール基が分布している。

本研究では、-LIT型アルミノシリケートの局所構造および平均構造を詳細に調べた。さらにアンモニウムへのイオン交換を行ったところ、構造変化することを見出した。発表では両者の構造や性質の違いについて報告する。

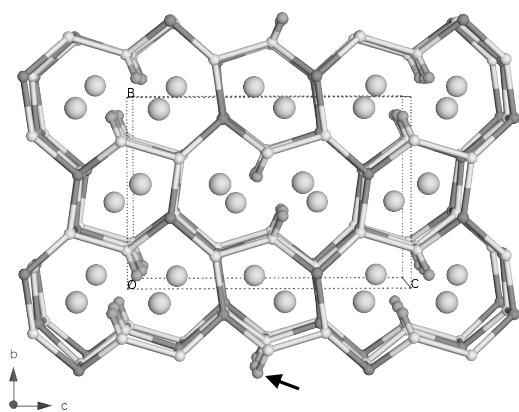


図1. -LIT型アルミノシリケートの結晶構造モデル。大きな球はKカチオンを、矢印はシラノール基を示す。

## 2. 構造解析

ソルボサーマル合成で得られた試料(Si/Al = 2.67)について粉末XRDおよび固体NMR測定(<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>13</sup>C)、TG-DTA測定を行った。粉末X線回折データを用いて最大エントロピー法(MEM)およびリートベルト法で構造精密化を行った。またアンモニウムイオンへの交換は、炭酸アンモニウム1M溶液中で試料を加温して数日間攪拌する行程を2回行った。変化した構造については、あらためて指数付けを行い格子定数と空間群を定めた後、直接法を用い初期構造を求めた。さらに、熱安定性を調

べるために高温XRD測定も併せて行った。

## 3. 結果および考察

NMR測定から、Al核は4配位構造のみが観測され、Si核についてはQ<sup>4</sup>(1Al), Q<sup>4</sup>(2Al), Q<sup>3</sup>構造に帰属可能なシグナルが観測された。しかし、それぞれの構造についての許容されるケミカルシフトが重なっているため、現在のところそれらをきちんと区別するには至っていない。またH核では、隣接するシラノール基の間にはO-H...Oの強い水素結合が形成されていることが分かった。

Loewenstein則を満たし且つAl-OHが無いと仮定すると、格子定数は $a = 0.842 \text{ nm}$ ,  $b = 1.023 \text{ nm}$ ,  $c = 1.513 \text{ nm}$ ,  $\beta = 90.1^\circ$ の擬monoclinic構造が最も妥当であると考えられる(空間群により軸の取り方は変わる)。また化学組成は $\text{Si}_{8.74}\text{Al}_{3.26}\text{O}_{26}\text{H}_2\text{K}_{5.26}$ であった。一方、アンモニア交換によって、図2に示すように結晶構造が大きく変化することが分かった。このときの格子定数は $a = 0.948 \text{ nm}$ ,  $b = 0.991 \text{ nm}$ ,  $c = 1.461 \text{ nm}$ ,  $\beta = 89.9^\circ$ と見積もられた。NMR測定から、水素結合が消失していることが判明した。また-LIT型ゼオライトは700°C以上まで構造が保たれたが、アンモニア交換後は120°C未満に耐熱性が低下することが分かった。水素結合が、構造安定性とイオン交換能に大きく影響していると考えられる。

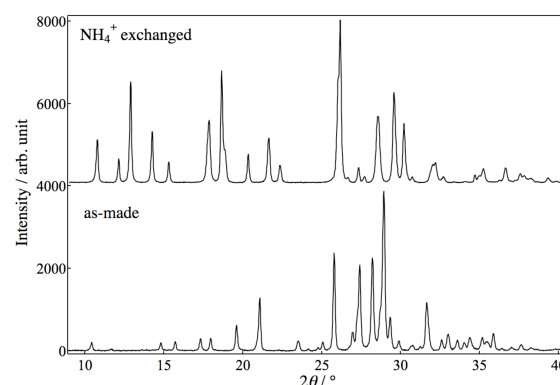


図2. -LIT型アルミノシリケートおよびアンモニウム交換した試料のPXRDパターン。

## 参考文献

- [1] T. Nagase *et al.*, submitting.
- [2] P.J. Dunn *et al.*, *Am. Mineral.*, **69**, 210 (1984).
- [3] Z.V. Pudovkina *et al.*, *Sov. Phys. Dokl.*, **31**, 941 (1986).

\*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp  
いけだ たくじ・ながせ たかこ・あべ ちえ・はせがわ やす  
ひさ・きよずみ よしみち・はなおか たかあき

# FAU 型ゼオライト合成における界面活性剤添加効果

(北大院工) ○谷口太一・藤原沙緒梨・中坂佑太・多湖輝興\*・増田隆夫

**1.緒言** FAU 型ゼオライトは 0.74 nm の細孔径を有する 3 次元 12 員環チャンネル構造をもつゼオライトであり、FCC をはじめとする様々な固体酸触媒を利用するプロセスに広く用いられているが、結晶サイズを制御している例は少ない。一方、当研究室では、水/界面活性剤/有機溶媒を反応場とするゼオライトナノクリスタル合成法<sup>1)3)</sup>を開発しており、同法では、界面活性剤の吸着によるゼオライト前駆体と結晶表面の安定化効果が結晶のナノサイズ化と結晶性向上に寄与していると考えている。本研究では、合成溶液中の Na/Al 比と界面活性剤添加効果が FAU 型ゼオライトの結晶形態と結晶性に及ぼす影響を検討した。

**2.実験** コロイダルシリカ(Si 源)、アルミン酸ナトリウム(Al 源およびカチオン源)、水酸化ナトリウム(アルカリ源およびカチオン源)、臭化ナトリウム(カチオン源)、を含む水溶液を調製した(有機構造規定剤(OSDA)フリー合成)。溶液中の Si 濃度、NaOH 濃度、Si/Al 比はそれぞれ 1.0 mol/l, 1.0 mol/l, 5.0 とし、NaBr の添加量を変化させることで、溶液の pH 一定のもと、Na/Al 比を 6.0~30.0 まで変化させた。非イオン性界面活性剤(ポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル(O-15))を合成溶液に添加する場合、その添加量は、Si/O-15=10 となるようにした。この溶液を、115℃で 1 日水熱処理することでゼオライトを合成した。得られた試料を洗浄・乾燥した後、550℃で 12 時間焼成した。焼成後の試料の結晶サイズおよび結晶性は、それぞれ走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、X 線回折装置(XRD)、細孔特性は窒素吸着法を用いて評価した。

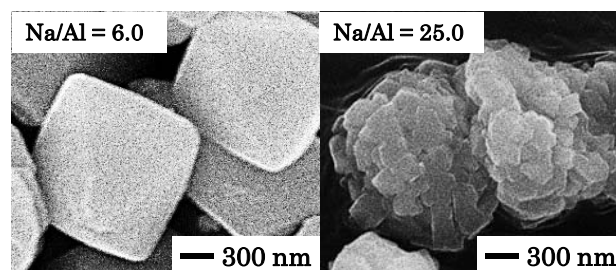
**3.結果と考察** まず、界面活性剤無添加の条件下で NaBr の添加による Na/Al 比の影響について検討を行った。Na/Al 比によらず、得られた全ての試料の XRD パターンは FAU 型ゼオライトに起因するピークを示した。このことから、Na/Al 比の変化による結晶構造の変化はないと考えられる。一方、合成したゼオライトの SEM 画像(Fig.1)より、Na/Al 比の増加に伴い結晶サイズが小さくなることが確認できる。これは、Na は鉱化剤としての役割を持つことから、Na/Al 比の増加により、ゼオライト核発生が促進されたためであると考えられる。以上より、合成溶液中の Na/Al 比により、結晶サイズの制御が可能であると示唆される。

次に、界面活性剤の添加による影響について検討を行った。界面活性剤を添加して合成した試料の XRD パターンにおいても、FAU 型ゼオライトに起因するピークが確認された。また、SEM 画像より、界面活性剤無添加の条件下で合成された試料と同等の結晶サイズであることが確認された。Fig.2 に合成したゼオライトのマイクロ孔容積

を示す。Na/Al 比が 20 を上回るとマイクロ孔容積が減少していることが確認される。これは、臭化ナトリウム添加によって合成溶液中の Na 量が過剰となり、アモルファスの形成が促進したためと考えられる。また、Na/Al 比が 6.0~20.0 の条件下では、界面活性剤の添加によりマイクロ孔容積が向上することが確認される。これは、水熱合成中に生成したゼオライト核や結晶表面に界面活性剤が吸着し、強アルカリ溶液中でのゼオライトの再溶出とアモルファス相の析出が抑制されたためと考えられる。

以上の結果より、FAU 型ゼオライトの OSDA フリー合成において合成溶液中の Na/Al 比により結晶サイズの制御が可能となり、さらに界面活性剤添加によりマイクロ孔容積が向上することが明らかとなった。

本研究の一部は、NEDO の委託業務「触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発プロジェクト」(H21~H23)により得られたものである。



結晶サイズ:1.4~1.6  $\mu\text{m}$       結晶サイズ:200~400 nm

Fig.1 合成した FAU 型ゼオライトの SEM 画像

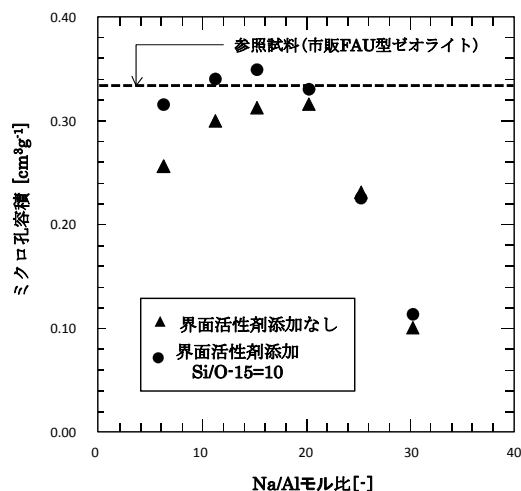


Fig.2 合成した FAU 型ゼオライトのマイクロ孔容積

- 1) T.Tago, et al., Chem Lett.,33.(2004) 1044
- 2) T.Tago,et al.,J.Nanosci.Nanotechnol.,9. (2009) 612
- 3) T.tago, et al.,Top.Catal.,52. (2009) 865

\*多湖輝興 Fax: 011-706-6552, E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

たにぐちたいち・ふじわらさおり・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

# 高 Si/Al 比を有する HEU 型ゼオライトの合成

(成蹊大)○秋山 智・富塚悠馬・浦崎浩平・里川重夫\*

## 1. 緒言

HEU型ゼオライトは、10員環と8員環を有する2次元細孔ゼオライトで、10員環細孔形状が楕円形であるという特徴がある。HEU型構造を有する天然のクリノプチロライトは吸着剤や触媒としての応用が期待され、これまでにシクロヘキセンの骨格異性化反応<sup>1)</sup>、n-ブテンからイソブテンへの骨格異性化<sup>2)</sup>などの研究が報告されている。

HEU型ゼオライトはクリノプチロライトとして天然に豊富に存在するが、合成研究例は少なくSi/Al<5の合成例<sup>3)</sup>はあるが、触媒として利用価値の高い高Si/Al比の生成物は得られていない。また、一般的に高Si/Al比のゼオライト合成では有機構造規定剤を使用するが、HEU型ゼオライトに関しては有機構造規定剤を使用した合成研究の報告はない。そこで本研究では、種結晶を用いた水熱合成法により高Si/Al比のHEU型ゼオライトの合成を試みた。

## 2. 実験方法

テフロンビーカーを用いて水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液及び水酸化アルミニウムをSi/Al=40-100、OH/(Si+Al)=0.5-0.6(モル比)の原料組成の範囲で混合し、ホットスターラー上で加熱しながら透明な液になるまで溶解した。この混合溶液をテフロン容器に移し、そこに蒸留水、シリカ、種結晶(固体原料の10wt%又は1wt%)を加えた。混合スラリーは約1時間攪拌した後、pHを測定した。テフロン容器をステンレス製の压力容器内に密閉し、恒温槽内で回転(40rpm)させながら150℃で64時間水熱処理を行った。反応後に得られたスラリーは、pH測定後、ろ過分離し、蒸留水を用いて約30分間洗浄後、70℃で一晩乾燥させ生成物とした。種結晶はSi/Al=7、OH/(Si+Al)=0.4の原料に天然クリノプチロライト(秋田、二ツ井)を10wt%加えて合成したものを、さらに種結晶として合成を繰り返すことで純度の高い種結晶とした。生成物の分析は、X線回折(XRD)、化学組成分析(ICP-AES)により行った。また、窒素吸着による比表面積測定はH<sup>+</sup>型にイオン交換した後行った。

## 3. 結果と考察

図1に天然クリノプチロライト及び種結晶として用いたサンプルのXRDパターンを示す。種結晶は天然のクリノプチロライトと同程度のピーク強度を示し、HEU型ゼオライトの生成が確認できた。この種結晶を10wt%添加して、Si/Al=40-100、OH/(Si+Al)=0.5-0.6の条件で合成を行った。全ての生成物はHEU型ゼオライトであることが確認できた。しかし、種結晶を含む固体原料に対する生成物の割合は15~21wt%と低く、種結晶がそのまま残っている可能性も示唆された。そこで種結晶を1wt%に減らして合成を行った。その結

果、固体原料に対する生成物重量の割合は6~13wt%となり、種結晶の数倍の生成物が得られた。1wt%の種結晶を用いて合成した生成物のXRDパターンを図1に示す。OH/(Si+Al)=0.55-0.6、Si/Al=80-100で合成した生成物はいずれも主にHEU型ゼオライトのピークが観察されたが、ピーク強度は種結晶のピーク強度に比べて60~70%であった。各生成物の化学組成及び比表面積測定結果を表1に示す。生成物のSi/Al比は原料のSi/Al比より大幅に低下したが、Si/Al=6-8の生成物が得られた。H型にイオン交換した生成物の比表面積は種結晶に比べて同じかやや低かった。

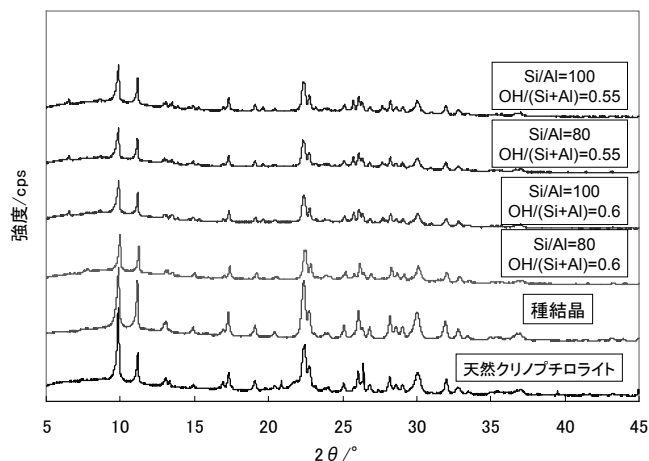


図1 天然クリノプチロライト、種結晶及び各原料組成に種結晶1wt%添加して合成した生成物のXRDパターン

表1 種結晶及び各原料組成に種結晶1wt%添加して合成した生成物のSi/Al比及び比表面積測定(H型)結果

原料		生成物	
Si/Al	OH/(Si+Al)	Si/Al	比表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
7	0.4	5.4	321
80	0.55	8.2	257
80	0.6	6.3	275
100	0.55	8.1	322
100	0.6	6.2	249

- 1) 野村ら, 日本化学会誌, 1994, 524.
- 2) Hee Chul Woo et al., Appl. Catal. A: Gen., 134 (1996) 147.
- 3) S. Satokawa and K. Itabashi, Micropor. Mater., 8 (1997) 49.

\*里川重夫 E-mail: [satokawa@st.seikei.ac.jp](mailto:satokawa@st.seikei.ac.jp)

○あきやまとる・とみつかゆうま・うらさき  
こうへい・さとかわしげお

# Q<sup>4</sup>構造をもつリンを骨格中に含むシリカゼオライトの合成

(東大院工<sup>A</sup>・東大生研<sup>B</sup>) ○藤森嵩央<sup>A</sup>・築場 豊<sup>B</sup>・森田一樹<sup>B</sup>・小倉 賢<sup>B\*</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトは四面体型の二酸化ケイ素 SiO<sub>2</sub> を主骨格とした規則性多孔体であり、骨格を形成する Si の一部を低原子価の元素に同型置換することで、酸性質や陽イオン交換能が発現することが知られている。既往の研究では、アルミニウムをはじめとした低原子価の元素で一部の Si を置換したゼオライトが合成され、陽イオン交換材として一部実用化されている。一方、Si を高原子価元素で同型置換したゼオライトは過去に報告されておらず、これを合成し陰イオン交換能をもつゼオライトを得ることができれば、イオン交換材料の大きな発展へと繋がる。

本研究では、四面体型の四配位構造をとることができ、酸化・還元されにくく、Si と原子半径が近いリン(P<sup>5+</sup>)に着目し、そのゼオライト骨格中への、Si の同型置換による導入を試みた。

## 2. 実験

本研究では、ゼオライトの合成にドライゲルコンバージョン(DGC)法を用いた。その出発物質となるリンケイ酸の合成法として、2つの方法を試みた。

**水熱合成法**：メソポーラスシリカの水熱合成法を基とし、P 源、溶液に添加する界面活性剤、溶液の pH を変化させることにより Si-O-P 結合をもつリンケイ酸の合成を試みた。Si 源としてテトラエチルオルトシリケート(TEOS), P 源としてリン酸、ホスホン酸、メチルホスホン酸の 3 種を用いた。界面活性剤はカチオン性、アニオン性、非イオン性のものをそれぞれ使い、水溶媒でリンケイ酸を合成した。酸には塩酸、塩基にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAOH)を用いた。酸側の代表組成は SiO<sub>2</sub> : 0.017 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.12 Surfactant : 9.2 HCl : 130 H<sub>2</sub>O, アルカリ側の代表組成は SiO<sub>2</sub> : 0.017 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.40 Surfactant : 0.50 TMAOH : 48 H<sub>2</sub>O とした。

**無溶媒縮合法**：溶媒や界面活性剤を用いず、TEOS とリン酸を Si/P = 30 となるように混合し、180-230℃ で熱処理することにより非晶質リンケイ酸を合成し、540℃ で焼成した。

**DGC 法によるゼオライト結晶化**：SDA としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)を用いた。水熱合成法で得たリンケイ酸に対し Si/TPAOH = 8.0 の比で TPAOH を滴下し、水蒸気存在下で、150℃ で 24 時間、圧力容器中で加熱した。無溶媒縮合法で得たリンケイ酸は、TEOS と SBA-15(メソポーラスシリカ)を Si 源として混合し、DGC 法によりゼオライト化した。

合成したリンケイ酸、リン導入ゼオライトを XRF, <sup>31</sup>P MAS NMR により定量・定性分析した。

## 3. 結果と考察

リンケイ酸の <sup>31</sup>P MAS NMR により、無溶媒縮合法で得たリンケイ酸でのみ -45 ppm 付近に Q<sup>4</sup>構造をもつリンが確認された。また、同サンプルにおいて、Q<sup>0</sup>(0 ppm, リン酸イオン), Q<sup>1</sup>(-12 ppm)構造も確認された。一方、水熱合成法で得たリンケイ酸では、リン源の種類、界面活性剤のイオン性、溶液の pH に関わらず、Q<sup>4</sup>は確認されず、サンプル中のリンは Q<sup>0</sup>, Q<sup>1</sup> 構造を形成していることが確認された。また、XRF によりリンケイ酸の Si/P 比を調べた結果、水熱合成法で得たリンケイ酸はおおよそ 100-10 で、仕込み比の P に対して Si が過剰に含まれるのに対し、無溶媒縮合法で得たリンケイ酸はおおよそ 1 前後となった。

DGC によるゼオライト化では水熱合成法で得たリンケイ酸は MFI 型結晶構造を形成し、DGC 前の Q<sup>1</sup>構造は、DGC 後も保たれた。無溶媒縮合法で得たリンケイ酸は、追加のシリカ源を加えずに DGC を行った場合、前駆体のリンケイ酸の Q<sup>4</sup>構造は保たれた(図 1 の a)もののゼオライトへの結晶化はできなかった。一方、追加のシリカ源を加え Si/P 比を大きくして DGC を行った場合、MFI 型結晶構造の形成は確認された(図 2)ものの、前駆体の Q<sup>4</sup>構造は失われ、Q<sup>0</sup>, Q<sup>1</sup> 構造のみとなった(図 1 の b, c)。

以上の結果より、合成中の水の有無がリンの Q<sup>4</sup>構造形成に大きく影響していると考えられる。水が存在することで TEOS の加水分解が促進されることにより Si-O-Si 結合の形成が促進され、リンの Q<sup>4</sup>構造が形成されない。無溶媒縮合法によるリンケイ酸の DGC の際も、DGC で用いた水蒸気が結晶化の際に構造を破壊したと考えられる。

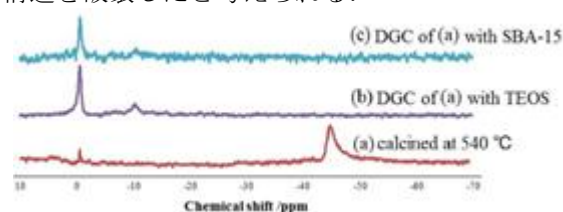


図 1. リンケイ酸の <sup>31</sup>P MAS NMR スペクトル

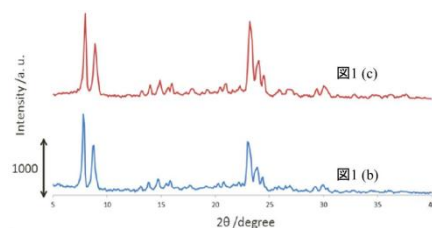


図 2. リン含有ゼオライトの XRD パターン

\*小倉 賢 E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp  
ふじもりたかひさ・やなばゆたか・もりたかずき・  
おぐらまさる



# Charge Density Mismatch を用いた UZM-4 の合成機構

(東大院工)○茂木堯彦・大久保達也\*

## 1. 緒言

ゼオライト生成機構の解明は未だゼオライト分野における大きな課題である。現在、新規ゼオライト合成には 4 級アンモニウムカチオンをはじめとする有機構造規定剤 (OSDA) が広く用いられる。幾つかのゼオライトについて OSDA とシリケートの相互作用から結晶化が進行するモデルがそれぞれ提案されているが<sup>1)</sup>、特に OSDA の役割については未だ不明な点が多く、ゼオライト構造との関係も明らかではない。OSDA を用いたゼオライトの戦略的合成手法の開発が望まれている。

近年、新たな手法として、2 種の OSDA を用いた Charge Density Mismatch 法が提案され、BPH 構造を持つゼオライト UZM-4 に代表される幾つかのゼオライトが新規合成された<sup>2)</sup>。これは、電荷密度の低い SDA1 を用い結晶化を抑制した状態でアルミノシリケートネットワークのエージングを行い、電荷密度の高い SDA2 を加えることで急速に結晶化させる手法である。得られる UZM-4 には主に SDA2 が含まれ、OSDA の段階的役割が示唆される。本研究では UZM-4 の合成機構を明らかにし、各 OSDA がどのような働きをしているのか解明する。

## 2. 実験

アルミ源・シリカ源を炭素鎖長の異なる 4 級アンモニウムヒドロキシド (SDA1) 水溶液に溶かし、100℃で一定時間静置加熱 (エージング) を行った。その後、SDA2 としてテトラメチルアンモニウム (TMA)・塩化リチウム水溶液を加え、3 時間攪拌したのちテフロン容器付きオートクレーブを用い、120℃で 3 日間水熱合成を行った。最終的な反応ゲル組成は  $5\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:8\text{SDA1}:2\text{TMA}:\text{LiCl}:200\text{H}_2\text{O}$  とした。生成物は遠心分離によって洗浄・回収し XRD・SEM・ICP により分析を行った。またエージング後・SDA2 添加後の一部のサンプルについて  $^{27}\text{Al}$ 、 $^{29}\text{Si}$  NMR により分析を行った。

## 3. 結果と考察

SDA1 としてテトラエチル (TEA)、テトラプロピル (TPA)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBA) を用いた場合は、必要なエージング時間は異なるもののいずれも UZM-4 を合成することに成功した。いずれの

場合も、エージング時間が不十分な場合には、最終的に骨格密度の高い相 (ABW, EDI, SOD) が生成する、或いは結晶化が起こらないことが分かった。このことから、水溶液に塩基性を付与しシリカネットワークの溶解・再析出を促進させ、エージング中に結晶化を促進させない 4 級アンモニウムヒドロキシドが、UZM-4 合成に適した SDA1 であると考えられる。さらに、エージング後のシリカネットワークの状態についてさらに検討を行った。TEA を用いた場合、エージング時間の増加と共に、シリカ源であるコロイダルシリカ由来の  $\text{Q}^4$  シグナルが減少し、特定のクラスター構造を有する  $\text{Q}^3$  シグナルの増加がみられた (図 1(a))。また、このうち特定のクラスター構造の量、割合が SDA2 添加後に増加していることが分かった (図 1(b))。一方、TMA を用いてエージングを行った場合には、エージング時間を変化させても UZM-4 は得られず、クラスターの形成も見られなかった。

以上のことから、UZM-4 の合成に適した SDA1 は、コロイダルシリカを溶解し特定のクラスターを生成・安定化する。さらに SDA2 が作用した後に、クラスターを含む液相から UZM-4 の結晶化が進行することが示唆される。

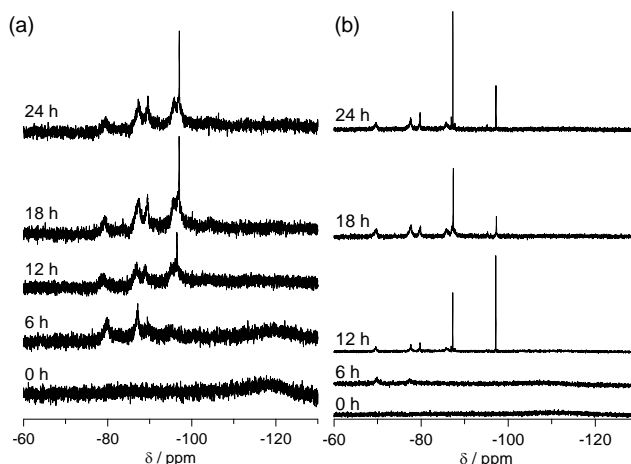


図 1. (a) TEA でエージングした溶液の  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトル  
(b) SDA2 を加えた後の  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトル

## 参考文献

- 1) C. S. Cundy and P. A. Cox, *Micro. Meso. Mater.*, **82**, 2005, 1.
- 2) C. S. Blackwell et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2003, 1737.

\*大久保達也

E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

もてきたかひこ・おおくぼたつや

# Li 型 ABW の合成に及ぼす出発物質の Na 型ゼオライト構造の影響

( 栃木県産技セ ) 松本 泰治\*・( 龍谷大 ) 後藤 義昭

## 1. 緒 言

Li 型 ABW ゼオライトは、コンクリート構造物の劣化をもたらすアルカリシリカ反応に対して、優れた抑制効果を示すことが報告されている<sup>1)</sup>。また、著者らは、Na 型ゼオライト A を LiOH 溶液で水熱処理することで、Na をほとんど含まない Li 型 ABW が生成することを見出した<sup>2)</sup>。本研究では、出発原料の Na 型ゼオライトの構造が、Li 型 ABW の生成に及ぼす影響を調べた。

## 2. 実 験

出発物質は、いずれも  $Si/Al = 1$  であるゼオライト A (LTA)、LSX (FAU) 及びリンデ Q (BPH) を用いた。LSX 及びリンデ Q に含まれる K イオンは、NaCl 溶液によりイオン交換し、それぞれ Na 型として用いた。これらのゼオライトは、含水量は異なるもののいずれも同じ  $NaAlSi_3O_8 \cdot xH_2O$  組成である。これらの Na 型ゼオライト粉末試料に、バッチ組成が  $2.5Li_2O \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 275H_2O$  になるよう、LiOH 水溶液を加え、テフロン製密封容器に封入し、恒温槽中にて、所定温度、所定時間、攪拌反応後、ろ過洗浄し生成物を得た。生成物は X 線回折法 (XRD) によって同定した。形態観察は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により行った。

## 3. 結果及び考察

各出発物質から 90 ° の反応において得られた生成物の XRD パターンを Fig.1 に示す。出発物質により生成物及び反応時間が異なった。Na-LTA からは ABW が生成した。FAU からは EDI が主に生成し、わずかに ABW も生成した。一方、BPH からは EDI のみが生成し、ABW は生成しなかった。生成物は異なるが、生成速度は LTA > ABW が最も早く、BPH < EDI、FAU < EDI の順であった。

LTA からの ABW の生成初期における生成物の SEM 像を Fig.2 に示す。ABW 結晶は LTA 結晶の表面に生成しており、ゲルの存在も認められないことから、ABW の生成過程は、LTA が溶解し、その溶液中のアルミノシリート種が LTA 結晶表面を結晶生成場として析出していると考えられる。このことから、出発物質のゼオライト種の違いによる生成物および反応速度の違いは、ゼオライトの溶解により生成する溶液中のアルミノシリケート種に違いがあると推察される。

ABW の基本構造ユニットは  $TO_4$  の 4 員環と 8 員環であり、LTA も 4 員環および 8 員環を有している。Fig.1 から分かるように、LTA から ABW 生成における誘導期間が短

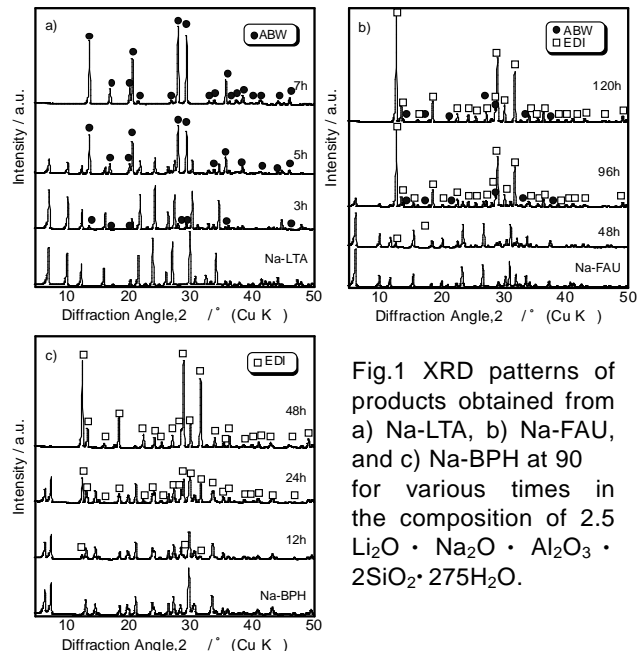


Fig.1 XRD patterns of products obtained from a) Na-LTA, b) Na-FAU, and c) Na-BPH at 90 ° for various times in the composition of  $2.5Li_2O \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 275H_2O$ .

時間であることから、LTA はこれらの構造単位で分解溶解し、それらから ABW 構造が結晶化されている可能性がある。一方、FAU 及び BPH にも 4 員環は存在するが、この系において非晶質物質からは EDI が優先的に生成することを考えると、他の構造ユニットあるいはモノマーで溶解するため、EDI の基本構造ユニットである 4=1 ユニットを再構築し、EDI が結晶化すると考えられる。そのため誘導期間も長くなると考えられる。

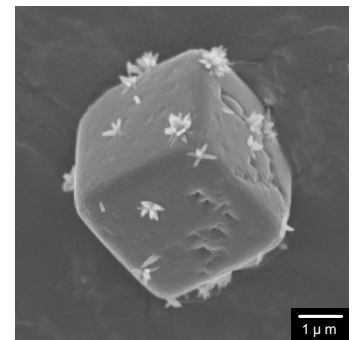


Fig.2 SEM image of product obtained from Na-LTA at 90 ° for 2h in the composition of  $2.5Li_2O \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 275H_2O$ .

- 1) 水野ら、コンクリート構造物の補修、補強、アップグレード論文報告集、11、印刷中 (2011)
- 2) 松本ら、無機マテリアル学会第 123 回学術講演会予稿集、印刷中 (2011)

\*松本泰治 FAX 028-667-9430

E-mail : matsumotot04@pref.tochigi.lg.jp

まつもと たいじ、ごとう よしあき

# モルデナイト合成におけるアルカリ金属塩の添加効果

(防衛大応化) ○定森 健次朗・粕川雅弘・溝渕美那子  
・神谷 奈津美・西 宏二\*・横森 慶信

## 1. 緒 言

モルデナイト(MOR)は、種々の炭化水素の反応を制御する触媒として知られており、工業的に広く用いられているが、その構造は未だによく知られていない。構造を解析するための重要な手段として単結晶 X 線回折があるが、解析に必要な  $100\mu\text{m}$  程度の単結晶を作ることは非常に困難である。その基礎として本研究では、MOR 合成においてアルカリ金属塩を加え、Na/Al 量の変化が結晶化、結晶長に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実 験

MOR の合成は、Warzywood らの方法<sup>1)</sup>を参考とし、様々なアルカリ金属塩 (NaCl、NaBr、NaI、KCl) の添加効果を比較した。原料比を  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{アルカリ金属塩} = 4.32 : 1 : 19 : 293.6 : n$  とし、出発物質は、Al 線とシリカゲル及び NaOH を使用した。基本原料で調製した水性ゲルに所定量のアルカリ金属塩を加え、合成温度  $180^\circ\text{C}$ 、 $3\sim 21\text{d}$  で、静置下にて水熱合成した。得られた試料は、粉末 X 線回折測定(XRD)を用いて結晶相の同定した。

## 3. 結果と考察

Fig.1 にアルカリ金属塩を添加せずに生成した MOR 単結晶(14d)と  $n=4.32$  の NaCl を加えて合成した MOR 単結晶(14d)の写真を示す。NaCl を添加した単結晶(平均  $85\times 73\mu\text{m}$ )は、アルカリ金属塩を添加せずに合成をした単結晶(平均  $42\times 73\mu\text{m}$ )に比べ、c 軸方向に大きく成長し、さらに高収率で得られた。

次に、Fig.2 に各種のアルカリ金属塩を  $n=4.32$  添加して合成した試料の XRD パターンを示す。Na 塩を加えた試料は同じく c 軸方向に結晶が成長した。これに対して、KCl を加えた試料は単結晶(平均  $15\times 16\mu\text{m}$ )の成長が著しく妨げられ、副生成物も生じた。ただし、NaI を添加した試料も MOR 以外にも一部アナルサイムを生成した。これは、 $\text{Na}^+$ イオンがモルデナイトの構造を規定するために必要不可欠であり、他の陽イオンが存在する場合は成長速度や収率を低下させることが分かる。また、陽イオンに比べ Cl や Br といった陰イオンの効果は限定的であることが分かった。

Fig.3 に NaCl を添加して Na/Al を  $n=0, 4.32, 8.64$  に調整した c 軸方向の結晶成長曲線を示す。NaCl を添加することで、MOR の結晶成長速度は増加したことから、Na 塩には MOR の成長を促進する効果があると考えられる。また、Na 塩を添加しない場合は、5d で成長が止まるのに対し、添加した塩は 14d 以上成長を続けた。これは、イオンにより水の構造が変化し、核の発生が抑えられたためだと考えられる。従って、成長に必要なゲル質が初期に失われず、長時間に渡り結晶成長が続いたと推察される。

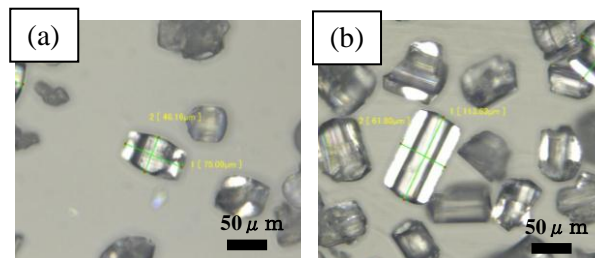


Fig.1 合成した MOR 単結晶  
(a)添加せず  $n=0$  (b) NaCl 添加  $n=4.32$

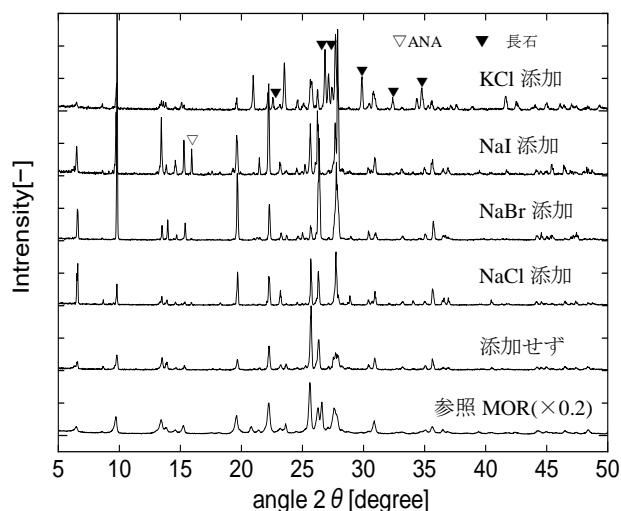


Fig.2 各種合成試料の XRD パターン

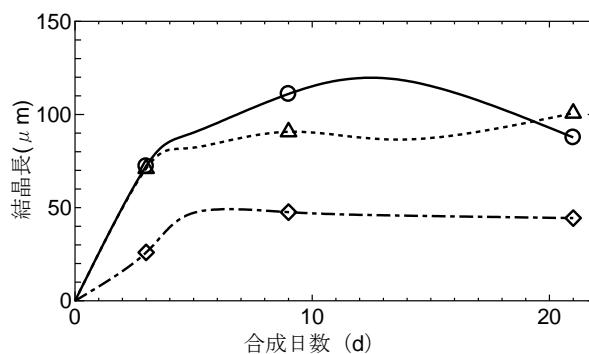


Fig.3 NaCl を添加して Na/Al を調整した c 軸方向の結晶成長曲線

## 参考文献

1) J. Warzywood et al, *Zeolites*, **16**, (1996)125-137

\* 西 宏二 FAX:046-844-5901  
e-mail: knishi@nda.ac.jp

さだもりけんじろう・かすかわまさひろ・みぞぶち  
みなこ・かみやなつみ・にしこうじ・よこもりよし  
のぶ



# N ドープシリカゼオライトの合成と二酸化炭素の吸着特性の評価

(東大院工<sup>A</sup>・東大生研<sup>B</sup>)    ○福澤真也<sup>A</sup>・小倉 賢<sup>\*B</sup>

## 1. 緒言

近年、地球環境の変化が問題となっており、それらの原因と考えられている温室効果ガスの大気中への排出を防ぐために様々な試みが行われている。それらの中でも CO<sub>2</sub> の環境影響が最も大きいと考えられている[1]。

この問題の解決に期待されている二酸化炭素貯留技術は、火力発電所やセメント工場などの発生源からの CO<sub>2</sub> を分離回収し、大気中に排出されないように貯留するプロセスである。現在様々な CO<sub>2</sub> の吸着材が研究され、アルカリ金属担持ゼオライトやアミン修飾メソポーラスシリカが高い吸着容量と構造安定性をもっており、実用化が期待されている。しかし、吸着させた CO<sub>2</sub> を脱離させ、吸着材を再生するのに多くのエネルギーが必要となる欠点が知られている。

本研究では、ゼオライトやメソポーラスシリカの骨格中に窒素を導入することにより得られる塩基性ポーラスシリカを基とした、低エネルギーで再生が可能な吸着材の開発を目的とした。

## 2. 実験

メソポーラスシリカ SBA-15 は Zhao[2]らの報告に基づき水熱合成法により合成を行った。得られた SBA-15 を 900℃で 12 時間アンモニアで高温処理することにより N-SBA-15 を得た。ゼオライト N-MFI は N-SBA-15 をドライゲルコンバージョン法により相転移させることにより得た[3]。シリカライトは東ソー製のものをを用いた。得られたサンプルは XRD、窒素吸着、元素分析、二酸化炭素吸着により物性評価を行った。

## 3. 結果および考察

得られたサンプルの 195 K での CO<sub>2</sub> の吸着等温線を図 1 (A)に示す。いずれの等温線もヒステリシスが見られなかったため、CO<sub>2</sub> は各サンプル上に物理吸着をしていることが分かる。メソポーラスシリカはⅡ型、ゼオライトはⅠ型の等温線となった。メソポーラスシリカの場合は細孔が大きく、CO<sub>2</sub> を多分子層吸着できるのに対し、ゼオライトの場合は単分子層でしか吸着できないためだと考えられる。

SBA-15 では N を導入後 CO<sub>2</sub> の吸着量が著しく減少した。これは窒化後表面積が減少したことに相当する。

得られたサンプルの CO<sub>2</sub> 吸着熱の測定結果を図 1 (B)示す。メソポーラスシリカの場合は CO<sub>2</sub> の吸着量が増加するにつれて吸着熱は減少する

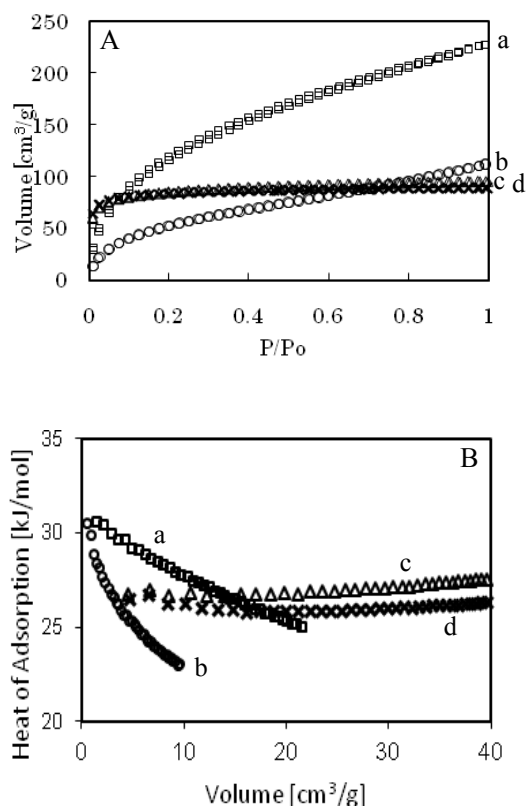


図 1 (A)195 K での CO<sub>2</sub> 吸着等温線および(B) CO<sub>2</sub> 吸着熱。(a)SBA-15, (b)N-SBA-15, (c)silicalite, (d)N-MFI。

のに対し、ゼオライトではほぼ一定の値をとっていることが分かる。これはメソポーラスシリカの場合、吸着量が増えるにつれて CO<sub>2</sub> が多分子層で吸着するため CO<sub>2</sub> 同士の相互作用が支配的になるのに対し、ゼオライトは単分子層しか形成しないため、常に固体表面と CO<sub>2</sub> との相互作用を表しているためだと考えられる。

謝辞 森本昌文氏、井上直哉氏（スペクトリス（株）マルバーン（事））、M. Thommes 博士（Quantachrome Inst.）；CO<sub>2</sub> 吸着測定および解析

[1] IPCC 第 4 次報告書 (2009)

[2] Zhao et al., *Science*, **279**, 548 (1998)

[3] Hasegawa et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **132**, 290 (2010)

\*小倉 賢, E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp  
ふくざわしんや・おぐらまさる

# 骨格アルカリ土類金属種を持つゼオライト様物質の合成

(北九大国環工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) 出田知愛<sup>A</sup>・池田卓史<sup>B</sup>・山本勝俊<sup>\*A</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトはSiやAlのような4配位金属種を骨格に持つ多孔質シリケートである。このゼオライトに類似した材料として、ETS-4やETS-10<sup>1)</sup>のような多孔質チタノシリケートが知られており、これらは正八面体構造をもつ6配位Ti種を骨格中に導入することにより、ゼオライトではとることのできない特異な結晶構造を形成している。この例からわかるように、4配位以外の構造をとる金属種のシリケート骨格への導入は、新規構造を持つ多孔質シリケートの合成への有望な戦略となり得る。そのような金属種の例として、Ca、SrやBaのようなアルカリ土類金属が挙げられる。我々はメカノケミカル反応を応用することにより、骨格中に6配位Ca種を含有する結晶性多孔質シリケートの合成ルートを開発した。本講演では、このメカノケミカル法により得られる物質の構造と物性について発表する。

## 2. 実験

通常ゼオライトは塩基性条件下で合成されており、この条件下ではアルカリ土類金属種は溶解度が小さい水酸化物として存在するため、Si源やAl源と一緒に混合した前駆体を得ることができない。そこで本研究では、新しい前駆体調製法としてメカノケミカル反応を応用する。粉体の固相反応により前駆体を調製する方法では、Si源やAl源、アルカリ土類金属源を出発物質とし、遊星ボールミルという大きな機械エネルギーを与える装置でそれらを粉砕・混合することにより、固体物質が原子レベルで均一に混合された前駆体へと変換する。このようにして調製された前駆体を水熱処理し結晶化させることでアルカリ土類金属を骨格に含む新規構造シリケート物質を合成する。

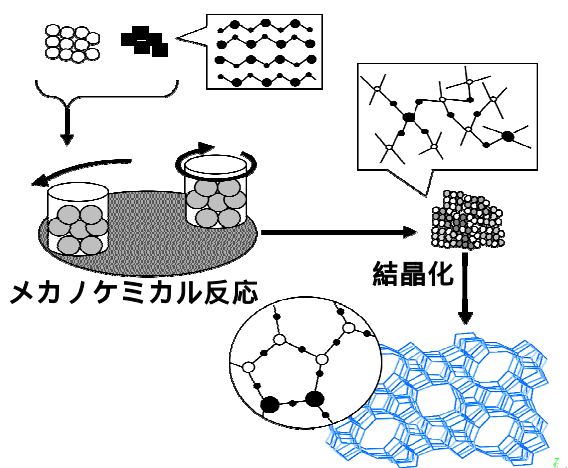


図1. メカノケミカル反応による合成スキーム.

典型的な合成では、アルカリ土類金属源である水酸化カルシウムとケイ素源であるヒュームドシリカを遊星ボールミルによって400rpmで24時間粉砕、混合し、前駆体粉末を調製した。この前駆体に水酸化カリウム水溶液を加えたものを、ステンレス製オートクレーブ中で150℃、7日間水熱処理し、最終生成物を得た。

## 3. 結果および考察

$\text{SiO}_2 : 0.2\text{Ca}(\text{OH})_2 : 0.35\text{KOH} : 20\text{H}_2\text{O}$  の組成を持つ前駆体混合物を水熱処理したところ、未知物質AES-1が得られた。この物質の粉末X線構造解析を行ったところ、図2に示すような、2次元8員環細孔を持つ結晶構造を有することが明らかとなった。Caは6配位種として骨格中に存在し、このためにAES-1はゼオライトには見られない特異な構造をとっている。メカノケミカル反応を経ない、従来の合成法ではAES-1は得られないことから、前駆体調製時のメカノケミカル反応の有効性が明らかとなった(図3)。

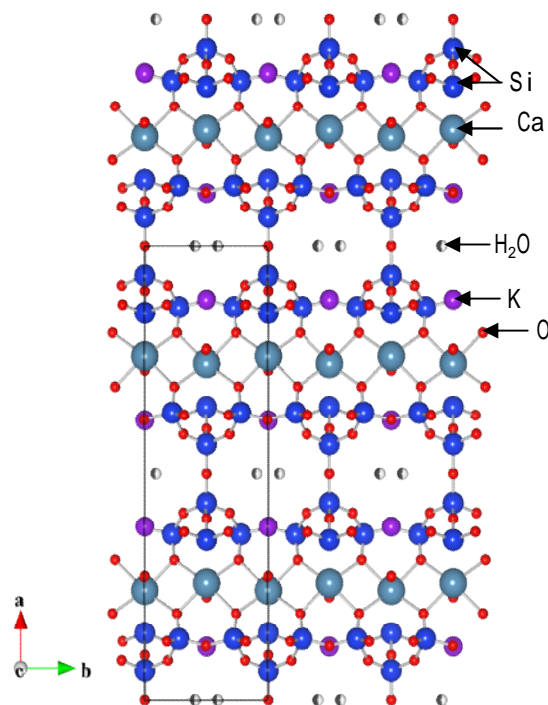


図2. AES-1の構造モデル

AES-1をNaCl水溶液で処理したところ、Na存在下の水熱合成で得られる物質AES-9と類似したXRDパターンを示す物質が得られた。処理前後でCa量は変化しないものの、KはNaにイオン交換されていることがICP測定により明らかとなり、Caは骨格種として導入されている一方、Kは骨格外イオン交換種として存在することが示唆された。

AES-1 は、 $N_2$  を吸着しないものの、自重の約 11wt% に相当する水分子を可逆的に吸着脱離できることが熱重量分析から分かった(図 4)。水分子の吸着脱離前後で XRD パターンに変化は見られず、AES-1 は結晶構造の変化を伴わない水分子の吸着脱離能とイオン交換能というゼオライトと同様の物理化学的性質を持つことが明らかとなった。

アルカリ土類金属種として Ca の代わりに Sr、Ba を用いた場合、AES-1 とは異なる XRD パターンを持つ物質が得られた(図 5)。Sr を用いて得られた AES-18 はその結晶構造が明らかとなり、Sr が骨格中で 7 配位をとる、新規な結晶構造(図 6)を有する物質であることが明らかになった。これらの物質でも  $N_2$  の吸着は見られなかったが、Ba を用いて得られた AES-20 には約 10wt% の水分子の可逆的な吸着が見られた。

以上のように、メカノケミカル反応を応用した新しい前駆体調製法を用い、シリケート中に導入するアルカリ土類金属種や原料組成比を変化させることにより、様々な未知物質を得ることに成功

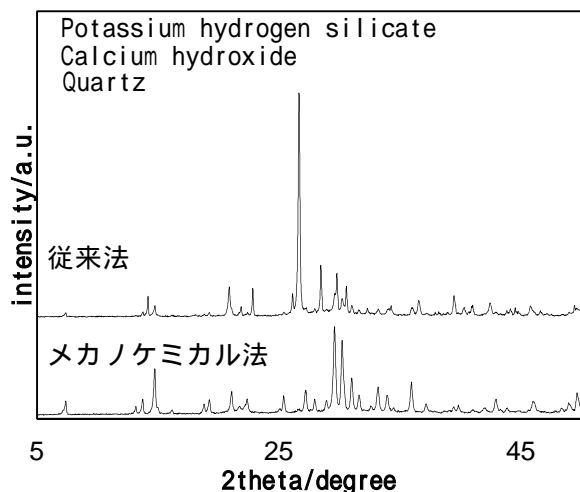


図 3. 従来法とメカノケミカル法により得られた生成物の XRD パターン

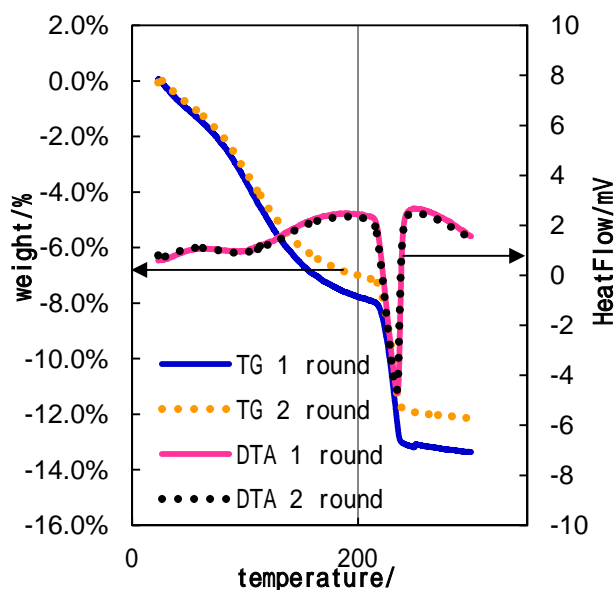


図 3. AES-1 の熱重量分析結果

した。メカノケミカル反応の適用範囲は広く、この合成手法は様々な元素の導入に適用可能だと考えられ、今後更なる新規結晶構造物質の合成も期待できる。

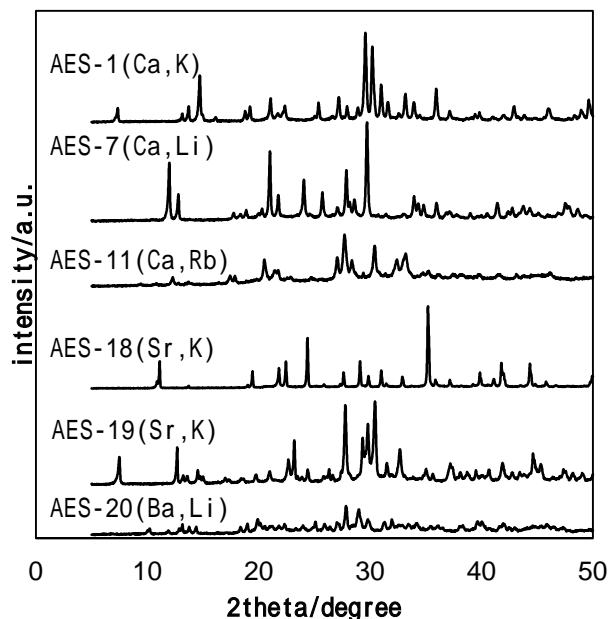


図 5. アルカリ土類金属を含む前駆体から得られた生成物の XRD パターン．括弧内は合成に用いたアルカリ土類金属およびアルカリ金属種．

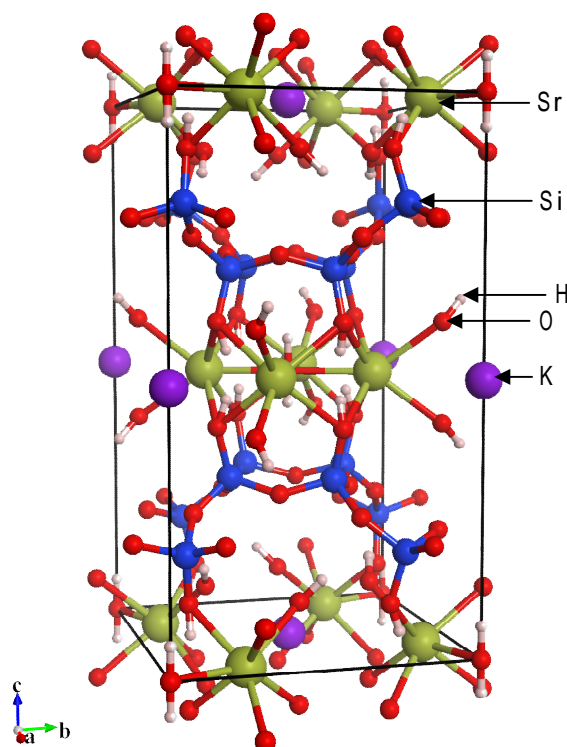


図 6. AES-18 の構造モデル．

1) M. W. Anderson et al., *Nature* **367**, 347, 1994.

山本勝俊\*, E-mail: katz@env.kitakyu-u.ac.jp  
いでたちあき・いけだたくじ・やまもとかつとし

# RTH 型ゼオライトの結晶化挙動

(東工大資源) ○吉岡真人・横井俊之・今井裕之・辰巳敬\*

## 1. 緒言

小細孔を有する RTH 型ゼオライト RUB-13<sup>1)</sup>に Al を導入した[Al,B]-RUB-13 が MTO 反応に対し、比較的長い寿命と高いプロピレン選択性を示すことを報告している。また、適切な条件で結晶化を行うことにより構造規定剤(SDA)フリーでの結晶化が可能であることを見出し、TTZ-1<sup>2)</sup>と名付けた。しかしながらその結晶化過程は未だ判然としていない部分が多い。そこで本研究では SDA を用いた[Al,B]-RUB-13 と SDA を用いない[Al,B]-TTZ-1 の結晶化挙動を確認した。

## 2. 実験

[Al,B]-RUB-13 および[Al,B]-TTZ-1 を 170°C、20rpm 回転下で水熱合成した。結晶化時間は 1h から 7 日まで変化させた。得られた試料について XRD、ICP、FE-SEM、<sup>11</sup>B-MAS-NMR および <sup>27</sup>Al-MAS-NMR 測定を行い、その結晶化過程を観察した。

## 3. 結果と考察

XRD 測定により [Al,B]-RUB-13 は 5 日、[Al,B]-TTZ-1 は 7 日で完全に結晶化したことを見出した。Fig. 1 に結晶化 7 日後の各試料の FE-SEM 像を示す。SEM 像ではいずれの場合でも RTH 型に特有なアスペクト比の大きな角材状の結晶が確認された。ただし[Al,B]-RUB-13 の粒子サイズは 1 $\mu$ m から 10 $\mu$ m 程度で比較的均一なのに対して[Al,B]-TTZ-1 はこうした粒子のほかに 200nm 程度の細かい粒子が多く確認された。RUB-13 の場合では SDA とシリケート種の相互作用により同時期に多くの核が発生するのに対し、TTZ-1 の場合ではアルカリ溶液中で種結晶が逐次的に崩れて核となるため結晶成長の期間が粒子によって異なる。そのため早い段階で崩れた粒子を核とした場合は結晶が大きく成長するのに対し、合成終期で崩れた粒子を核にした場合はあまり結晶成長せず、粒子が小さいままになったと考えられる。

ICP と NMR のデータより[Al,B]-RUB-13 および [Al,B]-TTZ-1 いずれの場合でも B は結晶化が完了す

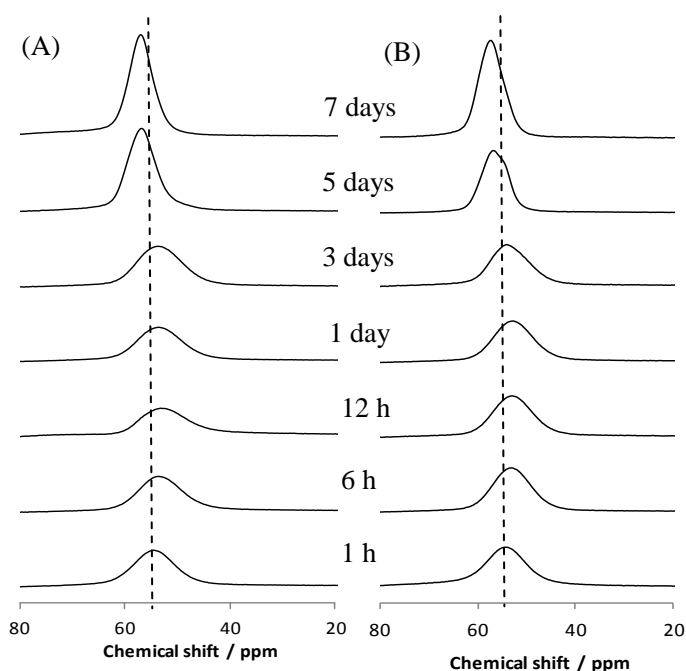


Fig. 2 <sup>27</sup>Al-MAS-NMR spectra of [Al,B]-RUB-13 (A) and [Al,B]-TTZ-1 (B) with the crystallization time varied

る際に骨格に取り込まれるのに対し、Al は合成開始直後から 4 配位種として存在していることが分かった。また、<sup>27</sup>Al-NMR の 4 配位種のピークは合成開始から一度高磁場シフトしたのちゼオライトの結晶化に伴って低磁場シフトする傾向がいずれの場合でも確認された。

## references

- 1) S. Vortmann *et al.*, Microporous Materials 4 (1995) 111
- 2) T. Yokoi *et al.*, Angew. Chem. Inter. Ed. 48 (2009) 9884

\*辰巳敬 E-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

よしおかまさと・よこいとしゆき・いまいひろゆき・  
たつみたかし

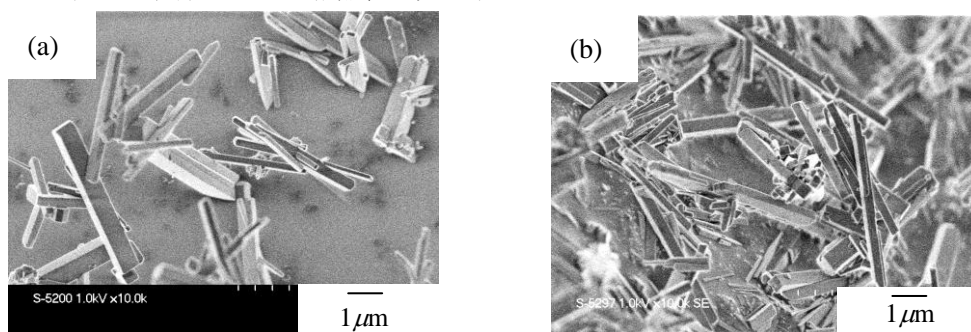


Fig. 1 FE-SEM images of [Al,B]-RUB-13 (a) and [Al,B]-TTZ-1 (b) with crystallization time of 7 days

# 温和な条件下での層状ゼオライト前駆体の層剥離

(北大院工<sup>A</sup>・Chevron Energy Technology Company<sup>B</sup>・Univ. of California, Berkeley<sup>C</sup>) ○荻野 勲<sup>AC,\*</sup>・Stacey I. Zones<sup>BC</sup>・Alexander Katz<sup>C</sup>

## 1. 緒言

層状ゼオライト前駆体の層を剥離させる事により、もともと層間に存在していた触媒活性点が外表面に現れ、嵩高い分子がアクセスできるようになる。Corma らは、MCM-22 (P)や PREFER と呼ばれる層状ゼオライト前駆体を層剥離する事で ITQ-2<sup>1</sup>や ITQ-6<sup>2</sup>を合成し、剥離によって得られたナノシート上で嵩高い基質の接触分解反応等が効率的に進む事を示した。一方、辰巳<sup>3</sup>らは、層剥離した Ti-MWW 上で嵩高いアルケンのエポキシ化反応が効率的に進む事を報告している。ITQ-2 合成は、まず 80 °C で高い pH 条件下 (>13.5)、界面活性剤を含む水溶液中にて層の膨潤を行う。そして超音波処理及び酸処理により剥離を行うが、高い pH 条件での膨潤及び超音波処理により、ゼオライト骨格が一部破壊されるという事が指摘されていた<sup>3,4</sup>。

そこで、我々は温和な条件下でゼオライト骨格にダメージを与えることなく層剥離を行う方法を開発した<sup>5,6</sup>。本発表では、水溶液中で MCM-22(P)を、そして非水溶液中で PREFER の層剥離を行った結果を報告する。

## 2. 実験

まず水溶液系で MCM-22(P)の層剥離を行った。MCM-22(P)を F<sup>-</sup>と Cl<sup>-</sup>をアニオンとするテトラブチルアンモニウム塩 (TBAF と TBACl) と n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を含む中性付近(pH ~9)の水溶液中、80 °C で 16 時間加熱した。冷却後スラリーの pH を濃塩酸により 2 に調節し、遠心分離により固体を回収した。一方、PREFER の層剥離は、次のようにして行った。PREFER を密閉容器内で TBAF と TBACl と CTAB を含む種々の有機溶媒もしくは水溶液中、100 °C で 16 時間加熱した。得られたスラリーの一部を採取、残りのスラリーに適量の濃塩酸を加え、ろ過により固液を分離した。

## 3. 結果と考察

MCM-22(P)の剥離処理で得られた固体の粉末 XRD 測定を行った所、MCM-22(P)の層状構造に由来する 001 (3.3°, 27 Å) と 002 面 (6.7°, 13 Å) のピークが著しく減少し、一方で層内の構造秩序性を示す 310 面 (26°) の強度は相対的に保持され、ゼオライト骨格が破壊される事なく層剥離が進行した事が示唆された。TEM により実際に層の剥離が観察され、また剥離処理後の試料を焼成し N<sub>2</sub> ガス吸着測定を行った所、層剥離に伴うマイクロ孔容積の減少が確認された。一方、剥離後のゼオライト層は、固体 <sup>29</sup>Si MAS NMR 分析により高い構造規則性を保持している事がわかった<sup>5</sup>。

一方、PREFER 層を種々の溶媒中で膨潤処理を行い、得られた固体の粉末 XRD 測定を行った。その結果、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として用いた場合、PREFER の層状構造を示す 200 面 (13 Å) と 400 面 (6.6 Å) ピークが消失し、層の膨潤を示すピークが 1.8° (49 Å)、2.3° (33 Å)、4.3° (21 Å)、そして 5.3° (17 Å) に現れた (図 1 g と h)。一方、水を用いた場合 (図 1 c)、200 面強度が減少し、2.5° (35 Å)、3.5° (25 Å) と 5.3° (17 Å) に小さなピークが現れた事から、部分的に層が膨潤したものであると思われる。他の有機溶媒を用いた場合には、層の膨潤が観察されなかった。そして、DMF 中で膨潤させた試料を酸処理した所、層状構造を示す低角のピークが消失し、層剥離が示唆された。得られた固体の TEM 分析を行った所、剥離した層が観察された。また焼成後試料の N<sub>2</sub> ガス吸着測定により、剥離に伴うマイクロ孔の消失が確認された。

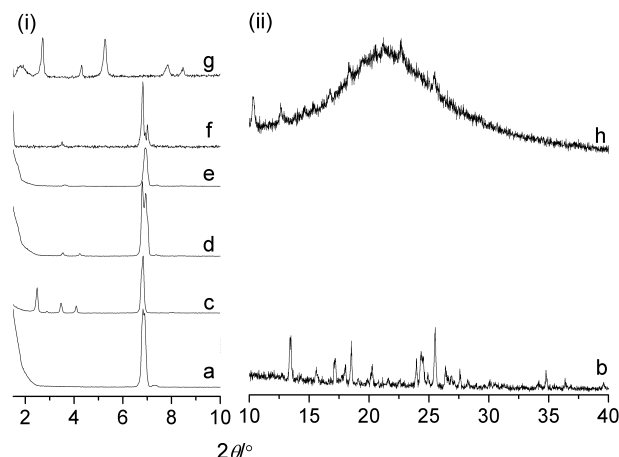


図 1. PREFER の膨潤処理前 (a と b) 及び各種溶媒中で膨潤処理した後 (c-h) の粉末 X 線回折パターン。処理溶媒 : c, water; d, dichloromethane; e, ethanol; f, 4-methylmorpholine N-oxide; g と h, N,N-dimethylformamide.

## 参考文献

1. Corma, A. *et al.*, *Nature* **1998**, 396, 353.
2. Corma, A. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2804.
3. Wu, P. *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19126.
4. Maheshwari, S. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1507.
5. Ogino, I. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3288.
6. Eilertsen, E. A.; Ogino, I. *et al.*, *Chem. Mater.* **2011**, in press.

\*荻野 勲, iogino@eng.hokudai.ac.jp

オギノイサオ、ステイシーゾーンズ、アレクサンダーキャッツ

# スズ含有層状ゼオライトの合成と層間拡張処理による構造変換

(東工大資源研) ○今井裕之・横井俊之・野村淳子・辰巳 敬\*

## 1. 緒言

ゼオライトの骨格中に Al, Ga, B, Fe などの三価の金属カチオンを同型置換することで酸触媒特性が現れ、また四価金属カチオンである Ti によって同型置換することで  $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤に用いた酸触媒特性が現れることが知られている。四価金属カチオンの一つである Sn の同型置換も研究され、Corma らは、ベータゼオライトを Sn で同型置換した触媒が  $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤とした Baeyer-Villiger 反応や Meerwein-Ponndorf-Verley 反応においてルイス酸触媒として有効であることを見出している<sup>1),2)</sup>。

層状ゼオライトの一つである MWW 型ゼオライトでは、Al で同型置換した MCM-22 が酸触媒として工業的にも広く用いられている。また、Ti を同型置換した Ti-MWW は  $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤とした種々のオレフィンのエポキシ化反応において、TS-1 (MFI) や Ti-beta (\*BEA) とは異なる触媒反応特性を示すことが知られている<sup>3)-5)</sup>。本研究では、Sn で同型置換した MWW 型ゼオライトの合成検討を行った。

## 2. 実験

Sn 含有 MWW 型ゼオライトの調製は以下の手順で行った。ピペリジン (PI) と *N,N,N*-トリメチルアダマンタンアンモニウムヒドロキシド (TMAdOH) の混合物を構造規定剤 (SDA) に使い、アルカリ源として  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を、スズ源として  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を、Si 源としてヒュームドシリカを用いた。これらの原料を蒸留水に加え、均一になるように室温下で攪拌した。混合ゲルの組成比は、1  $\text{SiO}_2$  : 0.025  $\text{SnO}_2$  : 0.15  $\text{K}_2\text{O}$  : 0.20 TMAdOH : 0.48 PI : 30  $\text{H}_2\text{O}$  とした。シードとして純シリカの MWW 型ゼオライトを 5wt% 加えた混合ゲルをオートクレーブに移し、150°C で 7 日間水熱合成を行った。得られた生成物は洗浄、乾燥後、600°C で 10 時間焼成した。生成したサンプルは XRD, UV-vis, ICP,  $\text{N}_2$  吸脱着, SEM 測定により構造の評価を行った。

## 3. 結果と考察

図 1 に  $\text{K}_2\text{CO}_3$  の混合量を変えて水熱合成したサンプルの XRD パターンを示す。K/Si 比が 0.30 で合成したサンプルは MWW 型層状前駆体 (MWW(P)) の XRD パターンを示した。K/Si 比を半分にしても MWW(P) が得られたが、ややブロード化した。更に半分にすると (K/Si = 0.075), アモルファスのみ得られた。ここで得られた MWW(P) を 600°C で焼成す

ると、いずれも結晶性の良い MWW 型ゼオライトになることを XRD 測定により確認している。また、アルカリ源として  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いても MWW(P) が結晶化することを確認している。さらに、TMAdOH および PI の量を変化させて合成検討を行ったところ、単一の SDA では結晶相が得られなかった。これらのことから、Sn 含有 MWW 型ゼオライトの合成には、混合ゲル中にアルカリ金属イオン、TMAdOH と PI の混合 SDA の存在が不可欠であることが分かった。K/Si = 0.30 で合成したサンプルは ICP 測定より Si/Sn 比が 39,  $\text{N}_2$  吸脱着測定より BET 比表面積が 284  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

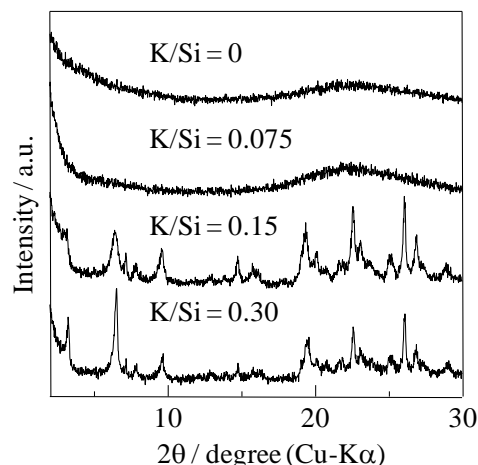


図 1 カリウム量を変化させて合成した生成物の XRD パターン。

## 参考文献

- 1) A. Corma, L.T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature*, **412**, 423 (2001).
- 2) A. Corma, M.E. Domine, L. Nemeth, S. Valencia, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3194 (1998).
- 3) P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.*, **214**, 317 (2003).
- 4) P. Wu, Y. Liu, M. He, T. Tatsumi, *J. Catal.*, **228**, 183 (2004).
- 5) P. Wu, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 748 (2002).

-----  
\*辰巳 敬 Fax: 045-924-5282

e-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

いまいひろゆき・よこいとしゆき・のむらじゅんこ・  
たつみたかし

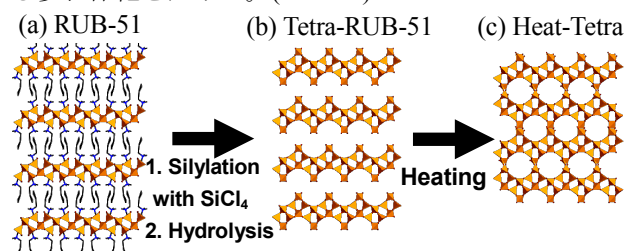


# 層状ケイ酸塩 RUB-51 の $\text{SiCl}_4$ によるシリル化反応

(早大理工<sup>A</sup>・阪府大ナノ科学材料セ<sup>B</sup>・早大材研<sup>C</sup>)  
○朝倉裕介<sup>A</sup>・阪本康弘<sup>B</sup>・黒田一幸<sup>\*AC</sup>

**【緒言】**ゼオライトの機能は、骨格構造に大きく依存しており、<sup>1)</sup>機能と構造の相関の理解、より精密な機能の制御の実現のため、正確にデザインされることが求められてきた。層状ケイ酸塩は、表面に規則的に配列した  $\text{Si-O/Si-OH}$  基が反応性を持つことから、ケイ酸塩の結晶構造のデザインに有効である。<sup>2)</sup> Sodalite ケージの半分が連なった層骨格を有する層状ケイ酸塩 RUB-51 層表面を 2 官能性のシリル化剤で修飾すると、1 つのシリル化剤が層表面の 2 つの  $\text{Si-O/Si-OH}$  基と反応(bidentate な反応)することを最近我々は報告した。<sup>3)</sup> これは、以前層状オクトシリケートのシリル化反応において報告された反応<sup>4)</sup>と同様の反応である。bidentate なシリル化反応は、シリル基をケイ酸塩層表面に規則的に修飾することができる。本研究では、RUB-51 を出発物質とし、テトラクロロシラン( $\text{SiCl}_4$ )でシリル化反応後、熱処理することにより、多孔体の作成を目指した。

**【実験】**反応前に RUB-51 を  $120^\circ\text{C}$  で 3 時間減圧乾燥した。シリル化反応は、溶媒に脱水ジクロロメタン、反応中に生成する酸のトラップ剤としてトリエチルアミンを用い、過剰量の  $\text{SiCl}_4$  と室温で 1 日反応させた。反応終了後、反応溶液を遠心分離することにより固体を得た。その後、 $\text{H}_2\text{O}$  とジメチルスルホキシド(DMSO)の混合溶媒(体積比 1 : 1)で残存した  $\text{Si-Cl}$  基を加水分解した。さらに、 $400^\circ\text{C}$ 、5 時間熱処理し、層間縮合による多孔体化を試みた。(Scheme)



Scheme RUB-51 を出発物質としたマイクロポーラス物質の合成プロセス

**【結果と考察】**シリル化反応後、加水分解した試料(Tetra-RUB-51)では、XRD パターンは結晶性を示した(Fig. 1b)。(204)面などケイ酸塩層の周期性に関わるピークが残存し、層状の骨格が残存していることが示された。Tetra-RUB-51 を他の有機溶媒で処理すると、膨潤することから、加水分解時に層間の縮合は起きていないことが示唆された。Tetra-RUB-51 の層間には加水分解時に用いた DMSO が残存しており(TG-MS により

確認)、この DMSO が加水分解後の層間縮合を抑えていると考えられる。<sup>29</sup>Si MAS NMR 測定で Si 原子の存在状態を確認すると、出発物質である RUB-51 は  $\text{Q}^3$  と  $\text{Q}^4$  環境の積分比が 2 : 1 を示すが、Tetra-RUB-51 では  $\text{Q}^3$  環境の積分比が大きく減少し、新たに  $\text{Q}^2$  環境に帰属できるシグナルを示した。層間縮合していないことから、若干残存する  $\text{Q}^3$  環境のシグナルが RUB-51 の未修飾部に由来するとして積分比から計算すると、以前の報告<sup>4)</sup>と同様、bidentate なシリル化反応が進行していることが示され、シリル化率は約 8 割と判断できた。

Tetra-RUB-51 の熱処理生成物(Heat-Tetra)の XRD パターンも結晶性を示した(Fig. 1c)。そのパターンは、シリル化された RUB-51 の積層が a 軸方向に単位格子の半分だけスライドした XRD のシミュレーションパターン(Fig. 1d)とおおよそ一致し、構造は Scheme (c)のように多孔体化していると考えられる(Heat-Tetra)。<sup>29</sup>Si MAS NMR 測定では、 $\text{Q}^2$  環境のシグナルはすべて消滅し、 $\text{Q}^3$  と  $\text{Q}^4$  環境のシグナルのみが存在し、層間縮合が示された。 $\text{Q}^3$  と  $\text{Q}^4$  環境のシグナル比から RUB-51 の結晶構造が若干崩壊していることが示唆された。また、Heat-Tetra の  $\text{CO}_2$  吸着測定から、内部にウルトラマイクロ孔が存在していることが示された。

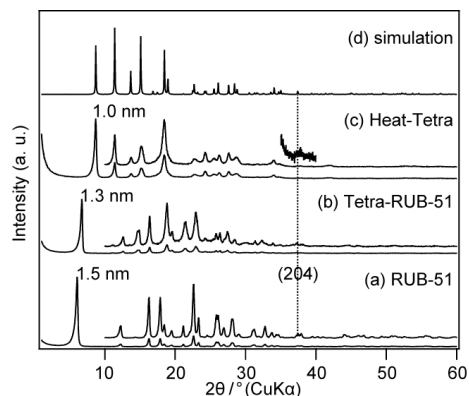


Fig.1 生成物とシミュレーションの XRD パターン

## 【参考文献】

- 1) M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- 2) N. Takahashi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14336 (2011).
- 3) Y. Asakura *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 968 (2011).
- 4) D. Mochizuki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12082 (2002); *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7183 (2005).

\*黒田一幸 E-mail : kuroda@waseda.jp

TEL/FAX : 03-5286-3199

○あさくら ゆうすけ・さかもと やすひろ・くろだ かずゆき



# 新規層状ケイ酸塩HUS-1の合成と 海水からの $\text{Ni}^{2+}$ イオンの選択的吸着

(広大院工) ○津野地直・本田昂太郎・井出裕介・

定金正洋・佐野庸治\*

## 1. 緒言

層状ケイ酸塩はイオン交換能を有し、さらに、特定のイオンを選択的にイオン交換することもある事からから吸着材として注目されている[1,2]

最近、我々は、ゼオライトを出発原料に用いた多孔質材料の合成について検討しており[3]、FAU と\*BEA の2種類のゼオライト、テトラメチルアンモニウム(TMAOH)とベンジルトリメチルアンモニウムの2種の構造規定剤を用い新規層状ケイ酸塩 HUS(Hiroshima University Silicate)-1 の合成に成功した[4]。出発ゼオライトの構造とHUS-1 の構造との間に因果関係があることが期待されたが、この条件で合成した HUS-1 中にはアルミニウムが存在しないこと、 $\text{TMA}^+$ のみが層間に存在していることがわかり、アモルファス原料と TMAOH を用いた合成の可能性が示唆された。そこで、本研究では  $\text{SiO}_2$ -TMAOH-NaOH- $\text{H}_2\text{O}$  系での新規層状ケイ酸塩 HUS-1 のより簡便な合成方法を検討した。さらに、HUS-1 と様々なイオン交換体を用いて海水からの  $\text{Ni}^{2+}$ 吸着実験を行ったところ、HUS-1 は用いた吸着材の中で最も高い  $\text{Ni}^{2+}$ 吸着量を示すとともに、 $\text{Ni}^{2+}$ を選択的に吸着することが明らかとなったため併せて報告する。

## 2. 実験

湿式法シリカ(Nipsil)、TMAOH 水溶液および NaOH を混合し、所定の組成の出発水性ゲルを調製した。調製した水性ゲルを 30 mL のオートクレーブに加え、静置条件下、所定温度・時間で水熱処理を行い、生成物を XRD、SEM、TG-DTA、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR および  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR により評価した。海水からの  $\text{Ni}^{2+}$ の吸着は天然の組成を模して調製した海水に、吸着材を入れ、混合液を 72 時間振とう後、吸引濾過により固液分離した上澄みを ICP-OES により分析することで行った。

## 3. 結果・考察

水熱合成におけるアルカリ源の検討を行った結果、NaOH でのみ HUS-1 が単一相で得られ、 $\text{Na}^+$ が HUS-1 の形成において重要な役割を果たしていることがわかった。しかし、HUS-1 中には  $\text{Na}^+$ は存在しておらず、その役割の詳細については不明である。合成温度を検討した結果、125-140 °C で合成可能であることがわかった。Fig. 1 に出発ゲル中の NaOH/ $\text{SiO}_2$  比と TMAOH/ $\text{SiO}_2$  比で整理した HUS-1 の合成領域を示す。なお、合成温度は 140 °C、合成時間は 7 days とした。図からわかるように広範囲で HUS-1 が得られ、新規層状ケイ酸塩 HUS-1 は  $\text{SiO}_2$ -TMAOH-NaOH- $\text{H}_2\text{O}$  系から容易に合成可能であることが明らかとなった。さらに、合成日数の検討を行ったところ、HUS-1 の粒径は合成日数に依存して増大した。

粒径の異なる HUS-1、Na 型マガディアイト、Na 型モルデナイトおよび Na 型モンモリロナイトの海水からの

$\text{Ni}^{2+}$ 吸着等温線を Fig. 2 に示す。HUS-1 の吸着等温線はすべて H 型を示し、 $\text{Ni}^{2+}$ との間に強い親和性が示唆された。さらに HUS-1 の  $\text{Ni}^{2+}$ 吸着量は吸着材中で最も高く、粒径が小さいほど  $\text{Ni}^{2+}$ 吸着量は増大した(0.3 mmol/g)。吸着後分離した吸着材を、酸水溶液(1.0 M)で洗浄しその溶出液を ICP で分析したところ約 90 mol %は  $\text{Ni}^{2+}$ であり、HUS-1 が海水から  $\text{Ni}^{2+}$ を選択的に吸着したことが明らかとなった。

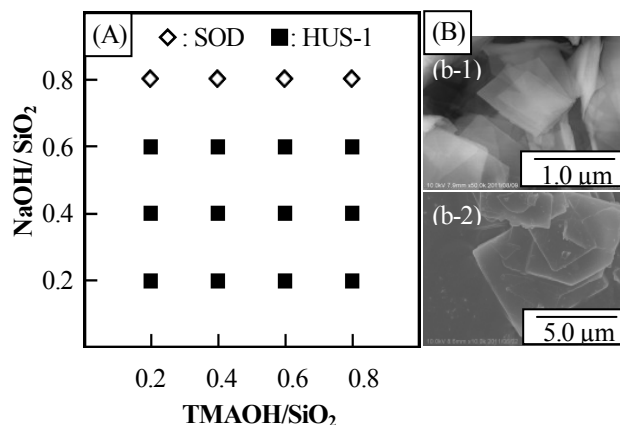


Fig. 1 (A) Phase diagram of HUS-1 obtained at  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ratio of 5.5 and temperature 140 °C for 7 days. (B) SEM image of HUS-1 prepared with different synthesis days: (b-1) 3 days, (b-2) 21 days.

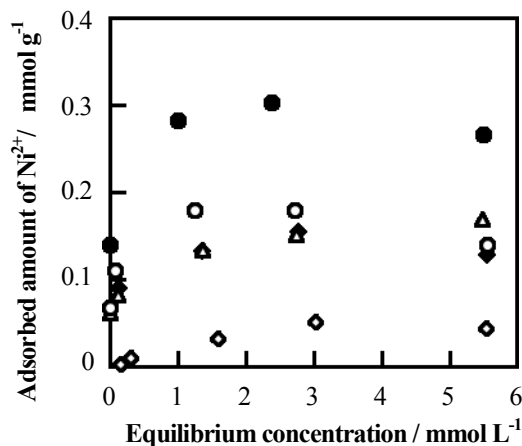


Fig. 2 Adsorption isotherms of  $\text{Ni}^{2+}$  from seawater on HUS-1 synthesised for (●) 3 and (○) 21 days, (◆) magadiite, (Δ) montmorillonite and (◇) mordenite.

1. S. Komarneni et al., *Nature* **1982**, 299, 707.
2. Y. Ide et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 654.
3. 板倉ら、ゼオライト **2010**, 27, 74.
4. T. Ikeda et al., *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2294.

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606, E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp  
つ の じ な お ・ ほ ん だ こ う た ろ う ・ い で ゆ う す け ・ さ だ か ね  
ま さ ひ ろ ・ さ の つ ね じ

# 層状亜鉛—1, 3, 5-ベンゼントリホスホネートのカチオン交換による層間架橋構造形成

(東農工大院工) 高松良平・川和佳奈子・望月美希・近藤篤・○前田和之\*

## 1. 緒言

我々は、1,3,5-ベンゼントリホスホン酸(BTP)と亜鉛から構成される2Dシートが4,4'-ビピリジニウムカチオン(bpy)と交互に積層した構造を有するZBP-bpyを報告した<sup>1)</sup>。ZBP-bpyは層構造を保持したままカチオン性界面活性剤をインターカレートすることができ、有機溶媒に分散することにより層剥離も可能である。また、アルカリ金属イオンともイオン交換が可能であり、XRDより元の層構造を保持していることが推測されていた。しかしながら、イオン交換体の粉末X線結晶構造決定を行ったところ、ZBPの層構造が基本的に保持されているのみならず、層間を新たな亜鉛原子が架橋することで3Dオープンフレームワーク構造に変化していることがわかったので報告する。

## 2. 実験

ZBP-bpyは既報<sup>1)</sup>に従い水熱合成法により合成した。ZBP-bpy 0.1 gを1M MCl (M=K, Rb, Cs)水溶液15 mL中に室温で5日間分散後、ろ過、洗浄、風乾してZBP-Mを得た。さらにZBP-Kを1M塩化アンモニウム水溶液中で同様に処理してZBP-NH<sub>4</sub>を得た。Spring-8にて透過法によりこれらの試料の高分解能XRDを測定し、直接法による初期構造モデル決定及びRietveld法による精密化を行った。

## 3. 結果と考察

ZBP-M (M=K, Rb, Cs)及びZBP-NH<sub>4</sub>のXRDパターンはいずれも斜方晶で指数付けされ、単一相であることが確認された。Fig. 1及びFig. 2にZBP-KのRietveldプロット及び結晶構造を示す。ZBP-Kの組成はKZn<sub>2</sub>[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]・1.5H<sub>2</sub>Oの式で表される。空間群はIba2で、a軸に平行なジンコホスホネート1次元鎖がベンゼン環によりb軸方向に架橋されることで、原料のZBP-bpyと同じシート構造が形成されている。ZBP-bpyの層表面は、亜鉛と結合していないホスホネート酸素原子により覆われているが、ZBP-Kにおいては隣接するZBP層が互いにa/2ずれることで、上下の層表面の4つのホスホネート酸素が正四面体状に配置されるようになる。この中心にZnが入ったZnO<sub>4</sub>四面体により層間架橋構造が形成されていることがわかった。新たに亜鉛源を添加しているわけではないので、ホスホン酸の酸性により一部のZBP層が溶解し、放出されたZn<sup>2+</sup>が層間に入ったと考えられる。その結果、層間にはジンコホスフェートと同様の8MR細孔が形成され、細孔内にカリウムイオンと水分子が保持されている。ZBP-Rb及びZBP-Csについても同様の層間架橋構造モデルが推定されるが、空間群は異なっておりアルカリカチオンの配置が異なると考えられる。

ZBP-NH<sub>4</sub>については、CHN分析及びEDXよりK<sup>+</sup>イオンがNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンと交換されていることを確認した。また、ZBP-Kと同じ空間群による構造モデルでRietveld法による精密化に成功し、8MR細孔内にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが保持されていることがわかった。空气中でZBP-NH<sub>4</sub>の熱処理を行ったところ、400°Cでは構造が崩壊してアモルファスとなるものの、350°Cまでは骨格構造を保持していた。TG-DTA (Fig. 3)の350~400°Cの重量減少はアンモニアの脱離によるものと考えられ、またベンゼン環部位の熱分解温度はZBP-Kよりも100°C程度低い。これはNH<sub>4</sub>型ゼオライトと同様に熱処理によりH<sup>+</sup>が生成し、結晶構造の崩壊やベンゼン環部位の熱分解を促進するためと考えられる。

近年層状シリケートの層間架橋によるゼオライト合成が注目されているが、本研究により金属ホスホネート系における同様のアプローチの可能性が示された。

1) K. Maeda *et al*, *Chem. Lett.*, **40**, 215 (2011).

\*前田和之 Fax: 042-388-7040

E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

たかまつりょうへい、かわわかなこ、もちづきみき、  
こんどうあつし、○まえだかずゆき

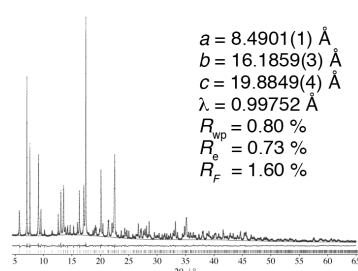


Fig. 1 Rietveld plot of ZBP-K

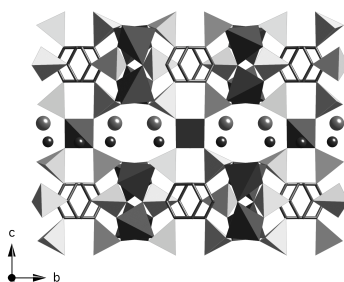


Fig. 2 Crystal structure of ZBP-K

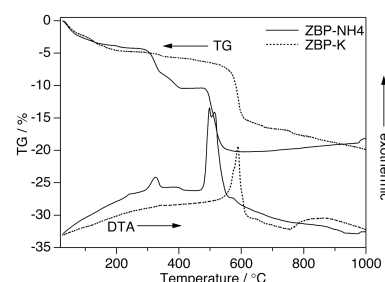


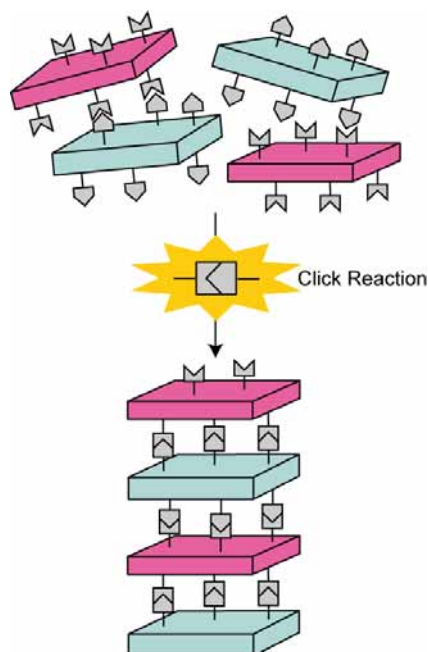
Fig. 3 TG-DTA curves

# 層状遷移金属酸化物のクリック反応を利用したナノ複合体合成とその触媒応用

(東工大院理工) 望月大・熊谷慎・米谷真人・和田雄二

## 1. 緒言

複数の金属酸化物種をナノメートルスケールで精密に配置すると、機能の向上や新たな機能の発現が期待できる。層状金属酸化物は多様な元素種から構成可能であり、層間剥離によりナノシートが生成する。金属酸化物ナノシートを用いてナノ構造を構築する方法として layer-by-layer 法がある<sup>1)</sup>。この方法により複数の金属酸化物の配置を制御することができるが、1 step で多層構造を構築する方法は実現していない。本研究では、チオール-エン反応を利用して 1 step で二種ナノシートの交互積層体を合成する。チオール-エン反応ではアルケン基とアルキルチオール基がラジカル付加により容易に安定な結合を形成する。副反応は無視できるほど少ないため、異種の反応物を選択的につなぐことができる。得られた交互積層体を光触媒として利用するため、二種金属酸化物として酸化チタンと酸化タングステンをを用いた。



## 2. 実験

オクチルアミンにより層間拡張した層状チタン酸と層状タングステンを、アリルトリメトキシシラン、(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシランでそれぞれ修飾した。修飾した層状金属酸化物はN,N-ジメチルホルムアミドに分散させ剥離させた後、ラジカル開始剤を加えて 80 ℃ に加熱し、チオール-エン反応により交互積層体を合成した。

得られた交互積層体をメチレンブルー(MB)の

エタノール溶液に分散し、層間に吸着させた。MB を吸着した試料に波長 290 nm 以上の光を照射し、光分解による光触媒活性を評価した。

## 3. 結果

X 線回折では  $d=1.58$  nm に、層に垂直な方向の規則構造に由来するピークが確認できた。このピークは有機修飾したチタン酸あるいはタングステン酸単独の層構造とは異なる位置にあらわれた。よって、有機修飾した層状金属酸化物は剥離し、交互積層して新たな層構造を構築したと推測される。さらに、ナノシートに水平な方向の規則構造に由来するピーク(図 2 (c))は反応前後でそのまま残っており、ナノシートの結晶構造は壊れていないと言える。SEM 観察では数百 nm のサイズのナノシートが積層している様子が見られた。TEM 観察でも層構造が確認でき、EDX では Ti と W が約 1 対 1 のモル比で含まれるとわかった。また、IR,  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR で、チオール-エン反応後、アルケン基のピークが減少し、目的の反応が進行していることが確認できた。

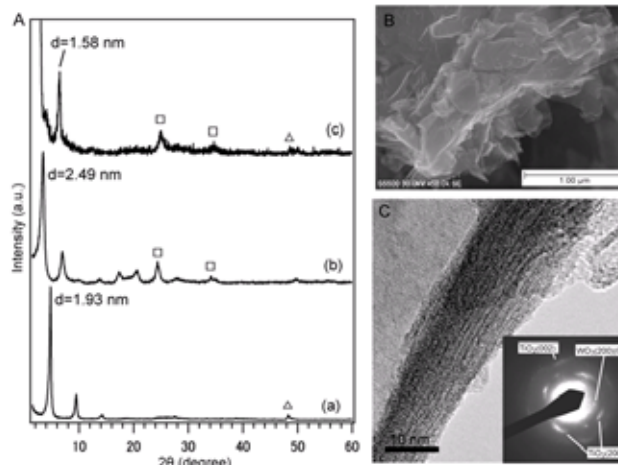


図 2. (A) XRD パターン (a)アルケン修飾チタン酸, (b)チオール修飾タングステン酸, (c)クリック反応生成物。クリック反応後の SEM 像(B)と TEM 像(C)

MB の分解反応では、チタン酸のみ、タングステン酸のみ、およびそれらを混合したサンプルと比較して、クリック反応生成物では光触媒活性の向上が確認できた。

## References.

1) N. Sasaki, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, *112*, 5197.

\* 望月大 FAX: 03-5734-2879 E-mail: daim@apc.titech.ac.jp

もちづきだい くまがいこずえ まいたにまさ  
と わだゆうじ\*

# フッ化物法で調製したゼオライトベータでの Al 含有量が親疎水性に与える影響

(横浜国大院工)○稲垣怜史・新村正和・窪田好浩\*

## 1. 緒言

ゼオライトは Al 含有量に応じて親・疎水性を大きく変えることができる。例えばゼオライト膜を用いた水・エタノールの分離では、Al 含有量の多い A 型ゼオライト(LTA)膜は強い親水性を発揮するため、高い水透過選択性を示す<sup>1)</sup>のに対して、silicalite-1 (MFI) 膜ではその疎水性に由来してエタノールが選択的に透過する<sup>2)</sup>。一方、ハイシリカゼオライトであっても、構造内にシラノールが多く含まれる場合には親水性を発揮することも知られている。このように Al 含有量とシラノール含有量がゼオライトの親疎水性を制御する因子であることは知られているが、この 2 つの因子がゼオライトの親疎水性に与える影響について系統的に調べられた報告例は少ない。そこで本研究では、フッ化物法で得られる Al-beta について、Si/Al = 15~∞の範囲で変えて調製した Al-beta と、Si/Al = 18 程度の Al-beta を塩酸で脱 Al 処理することで Al 含有量を制御した Al-beta をそれぞれ調製し、これらのゼオライトの親疎水性を比較・検討した。

## 2. 実験

Al-beta は Et<sub>4</sub>NOH を構造規定剤 (SDA) としてフッ化物法で合成した。Et<sub>4</sub>NOH (35 wt%水溶液), Si(OEt)<sub>4</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, HF (46 wt%水溶液) を順次混合し、原料ゲルを得た。原料ゲルの組成はモル比で 1.0 SiO<sub>2</sub>-x Al(OH)<sub>3</sub>-0.56 TEAOH-0.56 HF-7.5 H<sub>2</sub>O (x=0, 0.005, 0.010, 0.017, 0.033, 0.067) とした。結晶化は 20 rpm の回転条件下で 150 °C, 4 日間行った。次いでろ過・洗浄・乾燥を行い、白色粉末を得た。580 °C で 4 時間、焼成することで SDA を除去した。この手法で調製した Al-beta を本稿では Al-beta-F (Si/Al 比) と表す。また最も Al 含有量の多い Al-beta-F (18) は焼成後に、0.1~4.0 M 塩酸中で 80 °C, 24 時間処理することで脱 Al 処理を行い、Al 含有量の異なる Al-beta を調製した。脱 Al 処理を経た Al-beta は deAl-beta-F (Si/Al 比) と表す。

固体生成物のキャラクタリゼーションとして、XRD, ICP-AES 分析, 窒素吸脱着測定, 水蒸気吸着測定, <sup>29</sup>Si MAS NMR, <sup>27</sup>Al MAS NMR, FE-SEM 観察を行った。

触媒反応は cyclohexanone の Baeyer-Villiger 酸化を実施した。触媒として Al-beta を 50 mg, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (31 wt%水溶液) を 2.5 mmol, cyclohexanone を 5.0 mmol, MeCN 溶媒を 4.0 mL 混合した後、75 °C で 10 分間、触媒反応を行った。反応後の生成物は GC を用いて定性・定量した。未反応の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は Ce 塩滴定法により定量した。

## 3. 結果・考察

XRD より、調製した試料はいずれも\*BEA 構造をもつこと、また酸処理後も\*BEA 構造を保つことを確認した。また調製

した Al-beta-F の粒子径は 1 μm 程度であり、酸処理後も粒子径は変わらなかった。

Fig. 1 に各 Al-beta-F, deAl-beta-F の水蒸気吸着等温線を示す。Al-beta-F では、Al 含有量が増加するにつれて水蒸気の吸着量が増加した。相対圧 0.9 付近での水蒸気の吸着量を比べると、Al を含まない Si-beta-F (∞) では 1.5 mmol g<sup>-1</sup> 程度であるのに対して、Al-beta-F (18) では 13 mmol g<sup>-1</sup> となった。これは骨格内 Al に由来する架橋水酸基の量が増加することで、Al-beta の親水性が高まったためと考えられる。一方、deAl-beta-F では Al 含有量によらず、deAl-beta-F (18) とほぼ同等の形状である水蒸気吸着等温線が得られ、いずれの deAl-beta-F も高い親水性を示すことがわかった。この親水性は骨格内 Al が酸処理により抜けて形成するシラノールネストに起因すると考えられる。

Al-beta-F (220) と deAl-beta-F (164) をそれぞれ触媒として Baeyer-Villiger 反応を行ったところ、シクロヘキサノンの転化率(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 基準)はいずれも 60%程度でほぼ同等であった。一方、マテリアルバランスは deAl-beta-F (164) では 60%と比較的高い値となったが、Al-beta-F (220) では 40%程度と低かった。Al-beta-F (220) では、deAl-beta-F (164) に比べて活性点近傍が疎水的な環境であるため、ε-caprolactone の開環重合および 6-hydroxycaproic acid の脱水縮合が進行してしまい、マテリアルバランスが顕著に低かったと考えられる。従って、Al-beta を触媒とした Baeyer-Villiger 酸化では、重合を抑制して生成物の収率を向上するには触媒自身の適度な親水性が求められることが示唆された。

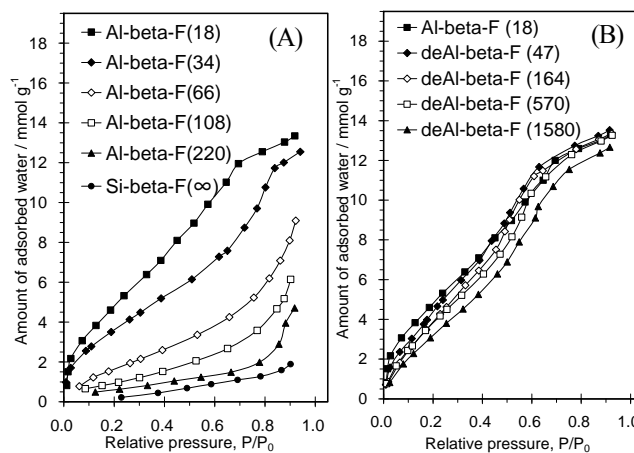


Fig. 1 H<sub>2</sub>O adsorption isotherms (25 °C) of (A) Al-beta-F samples with various Al contents, and (B) deAl-beta-F samples with various Al contents.

1) 例えば, H. Kita *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1103 (1995)

2) 例えば, T. Sano *et al.*, *Chem. Lett.*, 2413 (1992)

\*窪田好浩, kubota@ynu.ac.jp, いながきとし・にいむらまさかず・くぼたよしひろ

# 高比表面積ケイ酸カルシウム水和物 およびシリカゲルの合成と性質

(日大理工<sup>A</sup>・クリオン<sup>B</sup>) ○柴田 哲也<sup>A</sup>・梅垣 哲士<sup>A</sup>・植松 純<sup>B</sup>・  
川名 竜二<sup>B</sup>・小嶋 芳行<sup>A\*</sup>

## 1. 緒 言

ケイ酸カルシウム水和物(CSH)は 100℃以下の液相反応で容易に合成でき、イオン交換能または層間構造を有する。演者らは、CSH の高機能化を目的とした研究を行っており、すでに CSH を母体結晶とした蛍光体の合成とその蛍光特性について報告している。また、本報告では CSH の高比表面積化について検討した。一方、二酸化炭素ガスおよび希塩酸を用いて CSH から  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを除去することにより、シリカゲルが得られる。このシリカゲルは、ケイ酸イオンのネットワーク構造を保持したまま多孔質化することにより高比表面積となることが予測される。本研究では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -フュームドシリカ系反応による高比表面積CSHおよびシリカゲルの合成を目的とし、この時の合成条件について検討した。

## 2. 方 法

石灰原料として水酸化カルシウム、ケイ酸原料としてフュームドシリカを用いた。各試薬を Ca/Si 原子比が 0.2~1.2 となるように秤量し、純水に加え 80℃、2 時間で攪拌した。得られた懸濁液をろ過、乾燥して、CSH を得た。つぎに、CSH を 1mass% となるように純水中に懸濁させ、窒素-二酸化炭素混合ガスを  $0.5\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  で吹き込み炭酸化を行った。得られた懸濁液のろ過、乾燥を行いシリカゲルと炭酸カルシウムの混合物を得た。この混合物を、 $0.4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の塩酸を水/個体重量比:600 となるように調整した溶液に 30 分間浸漬させ、炭酸カルシウムを除去して、シリカゲルを得た。

## 3. 結 果

高比表面積のCSHの合成条件について検討した。Ca/Si 原子比の増加に伴い比表面積は増大し、Ca/Si 原子比 0.6 で最大の比表面積となり、それ以上の原子比では減少し

た。温度および時間の最適条件は 2 時間および 80℃であり、このときの比表面積は  $460\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。つぎに、炭酸化について検討した。まず、混合ガスの吹き込み時間について検討した。時間の経過に伴い炭酸カルシウムの析出量が増加し、質量の約 15%が炭酸カルシウムとして析出した。X 線回折より、析出した炭酸カルシウムはカルサイトおよびアラゴナイトで、Ca/Si 原子比により析出する形態が異なった。つぎに、炭酸カルシウム除去のため、試料の塩酸処理を行った。X 線回折より生成物にはブロードの回折ピークのみが確認された。比表面積は Ca/Si 原子比 1.0 の CSH で最大となり  $1073\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。図 1 に最適条件で得られた試料の窒素吸着等温線を示す。炭酸化および塩酸処理後の試料の等温線およびヒステリシスループを IUPAC の分類に従うと、それぞれ IV 型、H4 型に近い形状であり、メソ細孔量の大幅な増加が確認できた。

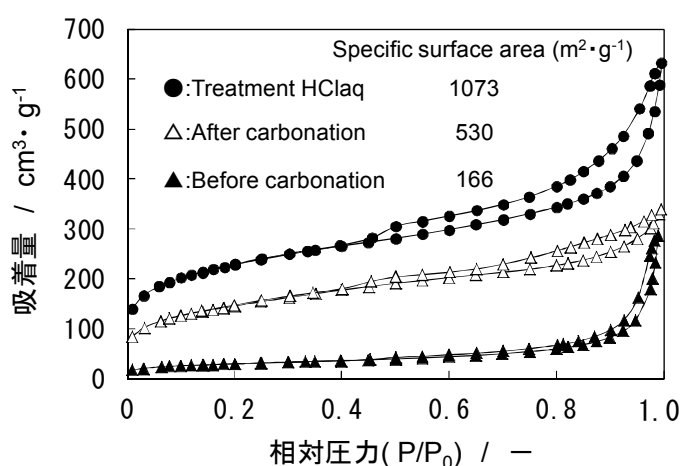


図 1 窒素吸着等温線

小嶋 芳行 Email:ykojima@chem.cst.nihon-u.ac.jp  
しばたてつや うめがきてつお うえまつじゅん かわな  
りゅうじ こじまよしゆき



# 系中で発生させたリンタングステートとアンモニウムカチオンとの反応によるマイクロ細孔を有するリンタングステン酸アンモニウム合成

(広大院工) ○佐廣浩一・井出裕介・佐野庸治・定金正洋\*

## 1. 緒言

ポリオキシメタレート(POMs)は2種類以上の無機酸素酸が縮合して生成した化合物の総称である。その中で最もよく知られているKeggin型構造 $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$  ( $X=P, Si, Ge, M=Mo, W$ )を持つ化合物は、高い熱安定性や強酸性を持つことから触媒として利用されている。

また、POMsは対カチオンを交換することで物性および形態を大きく変化させることが可能であり、Keggin型リンタングステン酸 $H_3[PW_{12}O_{40}]$ を炭酸水素アンモニウム、又は尿素と反応させることにより、マイクロ細孔を有するリンタングステン酸アンモニウムが生成することはよく知られている(中和法による合成) [1, 2]。当研究室では、水中で発生させたリンタングステートとアンモニウムカチオンとの反応によりマイクロ細孔を有するリンタングステン酸アンモニウムが容易に得られることを見出した。さらに、原料に含まれるP/W比を変化させることで、リンタングステン酸アンモニウムの細孔容積およびその形態を制御できることを見出したので報告する。

## 2. 実験

メタタングステン酸アンモニウム $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$  (1.28 g, 5 mmol)を1.5 mlの水、85%リン酸とともに反応容器に入れ、120℃で16時間水熱処理した。反応後、反応器を流水で冷却した。沈殿した不溶性生成物を吸引濾過後、濾液が中性になるまで水で洗浄し、その後70℃で乾燥した。得られた白色沈殿物のキャラクタリゼーションはXRD、FT-IR、TG-DTA、TPD、窒素吸着、元素分析、SEM、および $^{31}P$  MAS NMRを用いて行った。

## 3. 結果・考察

反応に用いる $H_3PO_4$ の量をW量に対して0.2~3等量に変化させて水熱合成を行った。得られた沈殿物の収率、窒素吸着から求めたマイクロ細孔容積およびBET比表面積をTable 1に示す。得られたすべてのサンプルのXRDパターンから立方晶Keggin型リンタングステン酸塩に基づくピークが観測された。さらにFT-IR、 $^{31}P$  MAS NMRと元素分析の結果から、高純度なKeggin型リンタングステン酸アンモニウム $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ が得られたことが明らかになった。また、反応溶液中のP/W比が大きくなるに従い、収率は向上した。

さらに、SEM観察の結果から、P/W比の増大とともに $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ の形状が球状になることが明らかになった(Fig. 1)。

得られた $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ の窒素吸着等温線はいずれもFig. 2に示すようにI型を示し、マイクロ孔が存在することが確認できた。さらに、反応溶液中のP/W比の増大とともに $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ の低相対圧での立ち上がりは大きくなり、マイクロ細孔容積およびBET比表面積は大きくなっ

た(Table 1)。この細孔容積および比表面積の値は中和法で得られた $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ よりも大きい。さらにP/Wが最も大きいサンプル(Sample no.5)では、窒素吸着等温線にメソ孔の存在を示すヒステリシスも見られ、これまで $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ では見られなかったメソ孔を導入できることが分かった。

Table 1 P/W ratio, Yield,  $V_{pore}$ , and BET surface area of obtained  $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$

Sample no.	P/W ratio	Yield (W base) [%]	$V_{pore}$ (t-prot) [ $\times 10^2$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	BET surface area [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
1	0.2	38	2.3	50
2	0.4	89	4.0	83
3	1.0	91	5.6	115
4	2.0	85	7.1	139
5	3.0	76	8.7	152
6*	—	—	3.9	86

\* $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$  was obtained by neutralizing  $H_3PW_{12}O_{40}$  with  $NH_4HCO_3$

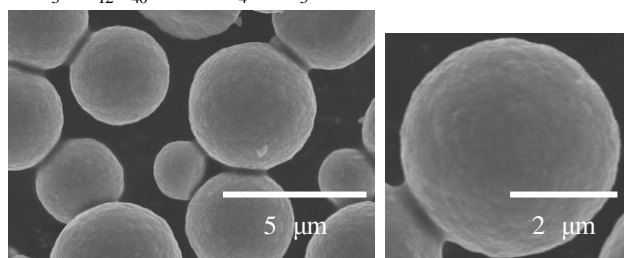


Fig. 1 SEM image of obtained  $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$  particles (Sample no.5)

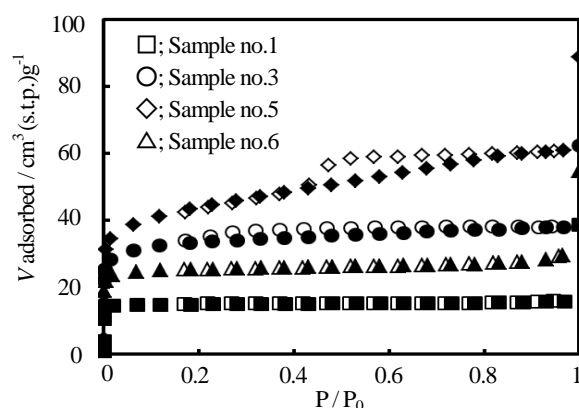


Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption isotherms of obtained  $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$

[1] K. Inumaru, *Catal. Surv. Asia*, **2006**, 10, 151-160

[2] K. Okamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7378-7384.

\*定金正洋 Fax:082-424-4456,

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

さひろ こういち・いで ゆうすけ・さの つねじ・さだかね まさひろ



# かご型シルセスキオキサンのイミン形成反応による 多孔性ネットワークの構築

(東大院工) ○神野 一輝・Watcharop Chaikittisilp・鳴瀧 彩絵・下嶋 敦・大久保 達也\*

## 1. 緒言

かご型シルセスキオキサンは、多面体構造のシロキサン骨格の頂点 Si に有機基が結合した化合物であり、各種無機-有機ハイブリッド材料の合成に利用されている。近年、二重四員環 (D4R) 構造のかご型シルセスキオキサンをビルディングユニットとして、これらを有機基を介して連結することによる多孔体の合成が注目されている [1]。我々は、ハロゲン化アリール基を有する D4R ユニット間の C-C 結合形成により 3 次元ネットワークを構築し、高比表面積を有する多孔体を得ることに成功した [2]。しかしながら、このような手法により得られる多孔体は一般に不規則な構造を有しており、細孔形状や細孔径分布の精密制御の観点から、規則的な骨格形成が重要な課題となっている。一方、有機分子をビルディングユニットとして用いた系においては、共有結合形成反応に進行させることにより、様々な規則性の有機骨格の形成が報告されており、特に、イミン形成反応を用いた系では 3 次元の多孔性ネットワークの構築が達成されている [3]。本研究では、規則性無機-有機ハイブリッド多孔性骨格の構築を目指して、イミン形成反応により D4R ユニットと有機分子(有機リンカー)の 3 次元連結(図 1)を試みた。また、イミン形成反応によって得られる生成物の構造と、反応条件との関連性について検討した。

## 2. 実験

イミン形成反応の前駆体として、D4R の 8 つの頂点にフェニル基を介してアルデヒド基が結合した化合物 (*m*-formyl OPS) (図 1) を既往の報告 [4] に従い合成した。*m*-formyl OPS と 1,4-フェニレンジアミンを 1:4 のモル比で 1,4-ジオキサンに溶解し、水および酸触媒として酢酸を添加した。所定の温度で静置した後、析出した固体をろ過、洗浄、乾燥し褐色粉末状の生成物を得た。生成物は粉末 X 線回折(XRD)、赤外分光(FT-IR)、窒素吸脱着測定、固体  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR、熱重量分析(TG)、TEM 観察により評価した。

## 3. 結果と考察

生成物の FT-IR、 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルにおいて、C=N 結合に由来するピークが観測されたことから、アミノ基とアルデヒド基間でのイミン結合形成反応(図 1)が進行したことが分かった。また、固体  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定により、イミン結合形成反応に伴うシロキサン (Si-O-Si) 結合の開裂はなく、反応後も D4R 骨格が保持されていることが確認された。さらに、生成物は XRD パターンにお

いてブロードな回折ピークが観測されたことから何らかの周期構造を有しており、また窒素吸脱着測定により多孔体であることが分かった。TEM 像からは、ミクロ孔の存在が確認されたが、その配列には明確な規則性は見られなかった(図 2)。

FT-IR スペクトルからは、生成物中に原料である *m*-formyl OPS と 1,4-フェニレンジアミンの官能基 (C=O, NH<sub>2</sub>) が一部未反応のまま残っていることが分かった。規則骨格の構築を達成するためには、これら未反応の有機基間の、イミン形成反応を進行させる必要があると考え、反応条件の探索を行った。イミン形成の反応速度に関わる添加物(水、酢酸)、原料濃度の影響について検討した結果、原料濃度の低い条件や、酢酸を添加しない条件では比表面積が低い構造となる一方で、逆反応を促進すると考えられる水を添加せず酢酸のみを添加した場合、比較的高比表面積、大細孔容量を有する生成物が得られた。

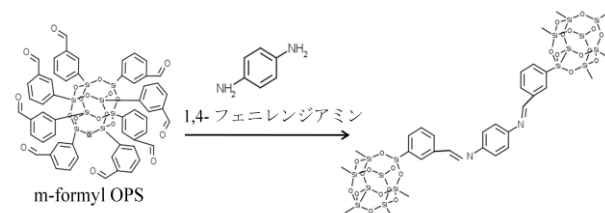


図 1 イミン結合形成反応スキーム

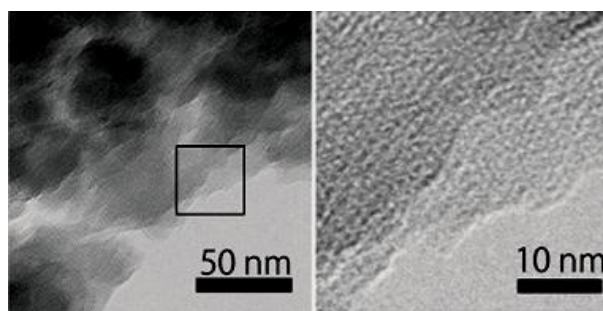


図 2 生成物の TEM 像

## 参考文献

- [1] David, B. *et al. Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081
- [2] Chaikittisilp, W. *et al. Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4841
- [3] Fernando, J. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 4570
- [4] Kawakami, Y. *et al. Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1082.

\* 大久保 達也 E-mail: okubo@chemsys.tu-tokyo.ac.jp

じんの かずてる・わっちやろつぷ ちやいきつていすいん・なるたき あやえ・しもじま あつし・おおくぼ たつや

# フリーデルクラフツ反応を利用した高表面積有機シリカの合成

(東大院工) Watcharop Chaikittisilp・久保 優・茂木堯彦・○下嶋 敦

・鳴瀧彩絵・大久保達也\*

## 1. 緒言

有機シリカ系多孔体はその物性・機能の多様性から活発に研究されている。その合成には一般に有機ケイ素アルコキシドの加水分解・縮重合反応が用いられるが、より精密な構造制御の観点から、特定のシロキサン骨格からなるナノ構造単位を3次的に連結するアプローチ<sup>1)</sup>が最近注目を集めている。ケージ状シルセスキオキサン( $R_8Si_8O_{12}$ , R = 有機基)を構造単位として用いた場合、有機基間でのC-C結合形成により鑄型なしでのマイクロ多孔体化が可能であり、さらにケージの配列制御も達成されている<sup>2)</sup>。本研究では、クロロベンジル基がビニレン基を介して二重四員環(D4R)構造のシロキサンユニットに結合した化合物(CIBn-D4R, Fig. 1)を新たな構造単位として用い、フリーデルクラフツ反応によって高度に架橋することによって、高比表面積の有機シリカ系多孔体の構築<sup>3)</sup>について検討を行った。

## 2. 実験方法

CIBn-D4R は、ビニル基で修飾された D4R ユニット( $(H_2C=CH)_8Si_8O_{12}$ )と4-ビニルベンジルクロリドとのGrubbs 触媒存在下での反応により高収率(~90%)で得られた。CIBn-D4R の架橋反応は、ジクロロエタン溶媒中、ルイス酸触媒( $AlCl_3$  または  $FeCl_3$ )を用いたフリーデルクラフツアルキル化反応により行った。反応により析出した褐色固体を濾過により回収した後、各種有機溶媒で洗浄・乾燥して粉末状の生成物(PSN-5, Fig. 1)を得た。生成物の評価は、固体 $^{13}C$ 、 $^{29}Si$  NMR、TEM、元素分析、窒素吸着などにより行った。

## 3. 結果と考察

生成物の XRF 分析より、 $FeCl_3$  を触媒として用いた場合、~50%の塩化ベンジル基が未反応のまま残存していたのに対して、 $AlCl_3$  を用いた場合、Cl はほとんど検出されなかったことから、反応がほぼ完結していることが示唆された。これと $^{13}C$  CP/MAS NMR 測定の結果より、Fig. 1 に示すような架橋反応の進行が確認された。しかしながら、 $^{29}Si$  MAS NMR スペクトルにおいては、CIBn-D4R に由来する  $T^3$  環境の Si によるシグナルよりも  $T^2$  シグナル( $T^m$ :  $CSi(OSi)_2OH$ )が相対的に大きく( $T^3/(T^2 + T^3) = 0.34$ )観測されており、有機基の反応にともなって Si-O-Si 結合の開裂が起こったことが明らかとなった。この理由として、有機基の反応による骨格の歪みや、反応に用いたル

イス酸の影響が考えられる。

生成物の SEM 像からは不規則な形態を有する 3~10  $\mu m$  のサイズの粒子が観察され、また TEM 像からは粒子全体にわたってマイクロ孔が分布していることが示された。実際、窒素吸着測定により、 $AlCl_3$  を触媒として得られた生成物は極めて高い比表面積 (~2500  $m^2 g^{-1}$ ) と大細孔容積 (3.2  $cm^3 g^{-1}$ ) を有する多孔体であることが確認された。NLDFT 法によって求めた細孔径分布からは、1.4~1.7 nm 程度の比較的サイズの揃った細孔の存在のほかに、3~10nm 程度のブロードな細孔の存在が示された。一方、反応率の低い  $FeCl_3$  を用いた系では、比表面積、細孔容積ともに大幅に低下(~1580  $m^2 g^{-1}$ , 1.7  $cm^3 g^{-1}$ )したことから、有機基の高度な架橋が多孔体化に有効に働いていると考えられた。

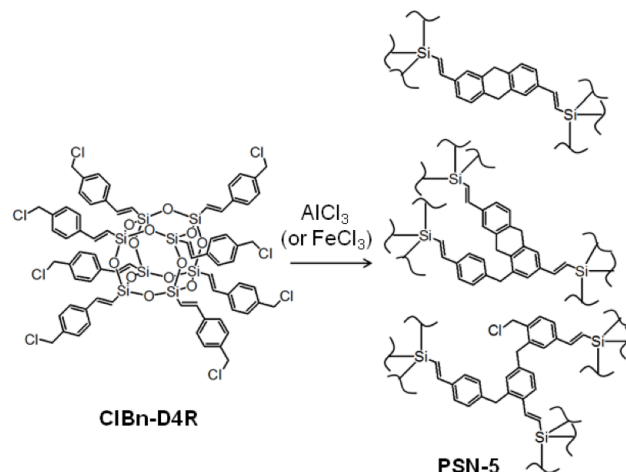


Fig. 1 Synthesis of PSN-5 from CIBn-D4R by Friedel-Crafts alkylation. Only some of the possible fragments of PSN-5 are shown as examples..

## 4. 参考文献

- 1) P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 14.
- 2) W. Chaikittisilp, A. Sugawara, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4841.
- 3) W. Chaikittisilp, T. Moteki, M. Kubo, A. Narutaki-Sugawara, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 13382.

\*大久保達也 Fax: 03-5800-3806

E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

わちゃろつぷちやいきつていすいん・くぼまさる・もてきたかひこ・しもじまあつし・なるたきあやえ・おおくぼたつや

# ケージ状構造単位の固相反応による多孔性シリカの合成

(東大院工) ○伊與木健太・下嶋敦・大久保達也\*

## 1. 緒言

ゼオライトやメソポーラスシリカなどのシリカ系多孔体の多くは、水熱合成をはじめとする液相反応を用いて合成されてきた。液相反応では、出発原料は一度溶解、もしくはコロイドとして分散した状態になる。そのため、反応開始時の原料の構造と最終生成物である多孔質構造との間に明確な関係性はない。加えて、生成物が準安定相として得られるため本質的に生成物の構造予測や設計が困難であるという問題点がある。

液相反応に対し、固相反応では、前駆体のマクロ形態や分子レベルでの配列を最終生成物に反映させることが可能であると考えられる。そのため、固相反応による多孔体合成には、細孔特性や形態の制御、および前駆体の分子配列を反映した結晶性多孔体の合成などの点で大きな利点が期待できる。これまでに、クロロシラン<sup>(1)</sup>、アルコキシシラン<sup>(2)</sup> 類の固相での縮重合反応によるシリカ系構造体合成の報告例はあるが、多孔体合成例はない。

二重四員環型構造 (double 4-membered ring, 以下 D4R と略、図1a) は LTA 型や ACO 型ゼオライトの構造単位としてゼオライト中に見出される他、単離可能な分子としても合成可能であることが知られている。分子として用いられる際にはシルセスキオキサン ( $R_8Si_8O_{12}$ ,  $R = H, CH_3, Ph$  など) などとして得ることが可能である。また、Si-H 末端の D4R は不飽和炭素へのヒドロシリル化やアルコールとの反応<sup>(3)</sup> 等により、様々な有機官能基を導入することが可能である。

これら有機修飾 D4R は安定な分子結晶として得られ、D4R ユニットが規則的に配列している。本研究では、鑄型となる有機基を修飾した D4R ユニット間を温和な条件下で連結させ、さらに鑄型除去による多孔体化を試みた。

## 2. 実験

窒素雰囲気下で H 末端の D4R ( $H_8Si_8O_{12}$ ) と 1-アダマンタノール (AdOH) を当量比 1:1 で反応させた後に、メタノール (MeOH) を加え、前駆体分子 (D4R: AdOH: MeOH = 1:1:7, 白色粉末) を得た。

得られた前駆体分子の粉末を、濃度を変化させた各種酸の中に分散させ、室温下、固相での加水分解・縮重合反応を行なった。さらに、焼成により有機物を完全に除去することで、最終生成物とした。

前駆体分子、縮合後の生成物および焼成後の最終生成物について核磁気共鳴分析 (NMR)、粉末 X 線回折 (XRD)、赤外分光分析、熱分析および窒素吸脱着測定を用いて評価した。

## 3. 結果と考察

固体  $^{13}C$  および  $^{29}Si$  MAS NMR スペクトルより、反応の進行を確認した。酸処理により MeO 基が大幅に減少し、縮合反応が進んでいたのに対し、AdO 基は残存しており、焼成を行うことで完全な除去と多孔体化が達成された。

得られた各サンプルについて、窒素吸脱着等温線を図 1c に示す。酸処理と焼成を行ったサンプルは BET 比表面積が  $740\text{ m}^2/\text{g}$  と高い値を示している。焼成により微細孔容積が顕著に増加しているほか、メソ孔を有することが分かった。微細孔は細孔径が約  $1\text{ nm}$  であり分布が狭いのに対し、メソ孔はブロードな分布を示した。メソ孔は酸処理により、微細孔は鑄型の除去により形成されたと考えられる。鑄型となる有機基を持たない前駆体分子 (D4R: MeO = 1:8) を用いた場合には、同様の操作後に微細孔は見られなかった。

XRD パターンの変化より、酸処理、焼成と反応を進めるにつれて前駆体の長周期構造が失われることが確認された。しかしながら、酸処理に用いる酸の種類を変えることによりわずかではあるが XRD パターンに変化が見られた。条件の最適化により結晶性多孔体の合成も可能であると考えられる。詳細は当日報告する。

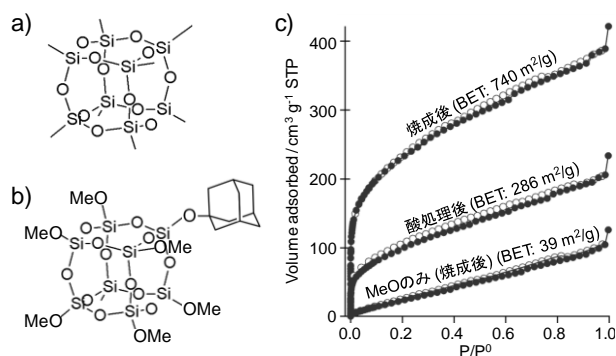


図 1 a) D4R ユニット、b) 前駆体分子、c) 窒素吸脱着等温線

## 引用文献

- (1) B. Boury *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2853.
- (2) H. Muramatsu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 854.
- (3) A. R. Bassindale and T. Gentle, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 521, 391.

\*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

いよきけんた・しもじまあつし・おおくぼたつや

# 架橋型有機シランを用いた有機-無機ハイブリッド型シリケート材料の合成

(北九大<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>)○入佐亜美<sup>A</sup>・河野美季<sup>A</sup>・山本勝俊<sup>A,\*</sup>・池田卓史<sup>B</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトのような結晶性多孔質シリケートの骨格の有機基置換<sup>1)</sup>は、細孔径や表面疎水性のコントロールが可能となるだけでなく、新規構造を持つ物質の合成も期待できるため注目されている。これらの有機骨格導入では、2つのケイ素原子を有機基で架橋した構造を持つ、架橋型有機シラン化合物がシリカ源として用いられることが多く、Eniの研究者らはそのような有機シランからECS(Eni Carbon Silicate)と呼ばれる結晶性有機-無機ハイブリッド型アルミノシリケートを合成している。<sup>2)</sup>

本研究では、同様の架橋型有機シラン物質をケイ素源として用い、新規な結晶性有機-無機ハイブリッド型シリケート材料の合成を試みた。

## 2. 実験

本研究では、1,4-bis(triethoxysilyl)benzene (BTEB)をケイ素源として使用した。原料を混合して得られた母ゲルをステンレス製オートクレーブ中、100℃で7日間、静置下で水熱処理した。生成物は、吸引ろ過・風乾した後、XRD・固体NMR・熱重量分析などにより分析した。

## 3. 結果および考察

Eniの研究例を参考に、Si:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:NaOH:H<sub>2</sub>O=1:0.2:1.5:10のモル比を持つ母ゲルから水熱合成した場合、図1のXRDパターンを示す結晶性物質が再現性良く得られた。この物質の窒素吸着測定を行ったところ、マイクロ孔に起因すると考えられる吸着が見られ、そのBET表面積は190 m<sup>2</sup>/gと見積もられた。熱重量分析では有機物の燃焼に起因すると見られる重量減少が見られ、500℃まで加熱した後は物質の結晶構造は失われていた。これらのことから、この物質はECSと同様に、層状アルミノシリケートが有機基により架橋された構造をとり、層間にマイクロ孔が形成されていると考えられる。

一方、Si:KF:(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH:1-PrOH=1:0.5:0.5:50のモル比を持つ母ゲルからは、結晶性の良い生成物は得られなかった(図2)。しかしこの物質はより大きな窒素吸着容量を持ち、その窒素吸着等温線(図3)には、マイクロ孔に起因すると考えられるP/P<sub>0</sub>=0付近の吸着と、ヒステレシスループを持つメソ孔起因の吸着の両方が見られた。BJHプロットから細孔半径は約7 nmと見積もられ、BET表面積は340 m<sup>2</sup>/gと、より大きな値を示した。

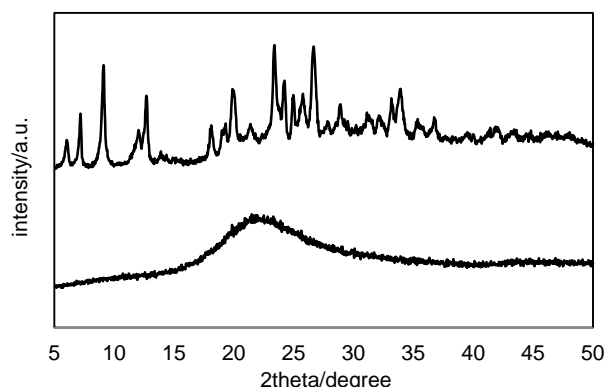


図1. BTEBをシリカ源として得られた物質(上)、およびそれを500℃で熱処理したもの(下)のXRDパターン。

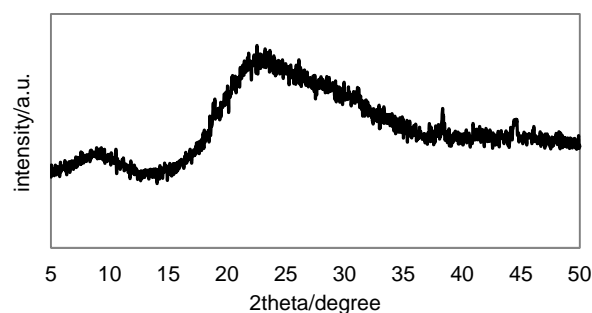


図2. Si:KF:(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH:1-PrOH=1:0.5:0.5:50の組成を持つ母ゲルから得られた物質のXRDパターン

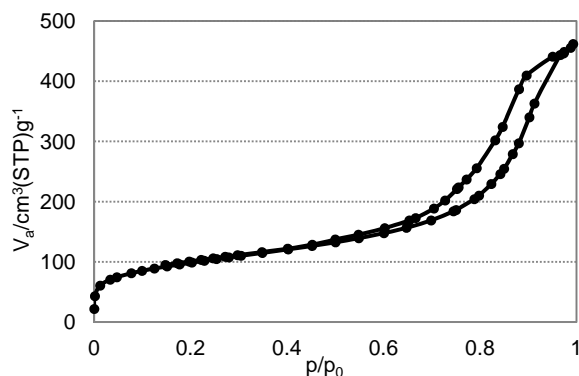


図3. 図2の物質の窒素吸着等温線

## 参考文献

- 1) K. Yamamoto et al., *Science* **300**, 470, 2003.
- 2) G. Bellussi et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* **113**, 252, 2008.

\*山本勝俊, E-mail:katz@env.kitakyu-u.ac.jp

いりさあみ・かわのみき・やまもとかつとし・いけだたくじ