

# 加熱構造分解したゼオライト A からの $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系ゼオライトの合成

(栃木県産技セ) ○松本 泰治\*・(龍谷大) 後藤 義昭

## 1. 緒 言

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  組成ゼオライトには ABW と EDI の 2 つの構造が知られており、これらは、コンクリートのアルカリシリカ反応に優れた抑制効果を示す<sup>1)</sup>。筆者らは、種々の出発物質からこれらの合成を行い、より高温では ABW が、低温では EDI が生成するが、Li 交換ゼオライト A (以下、Li-A) からは、25℃においても ABW が生成することを見出した<sup>2)</sup>。これは、LTA 構造が ABW の結晶化を促進しているためと推察し、本研究ではゼオライト A の結晶構造を加熱分解した試料を用いて  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  系におけるゼオライト合成を行い、前報<sup>2)</sup>の Li-A からの結果と比較した。

## 2. 実 験

Li-A はゼオライト A (東ソー:A-4) を  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の  $\text{LiNO}_3$  水溶液により数回イオン交換して調製した。Li-A は加熱分解温度と  $\beta$ -ユークリプタイト ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) の結晶化温度が極めて近く、加熱による非晶質化が困難であるため、本研究では  $\text{NH}_4$  交換ゼオライト A (以下、 $\text{NH}_4\text{-A}$ ) を加熱し非晶質試料とした。 $\text{NH}_4\text{-A}$  は、ゼオライト A を  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液により数回イオン交換して調製した。加熱により非晶質化した  $\text{NH}_4\text{-A}$  にバッチ組成が  $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$  になるよう、 $\text{LiOH}$  水溶液を加えテフロン製密閉容器に封入し、25℃で所定時間、反応後、ろ過洗浄し生成物を得た。生成物は XRD によって同定し、形態を SEM により観察した。

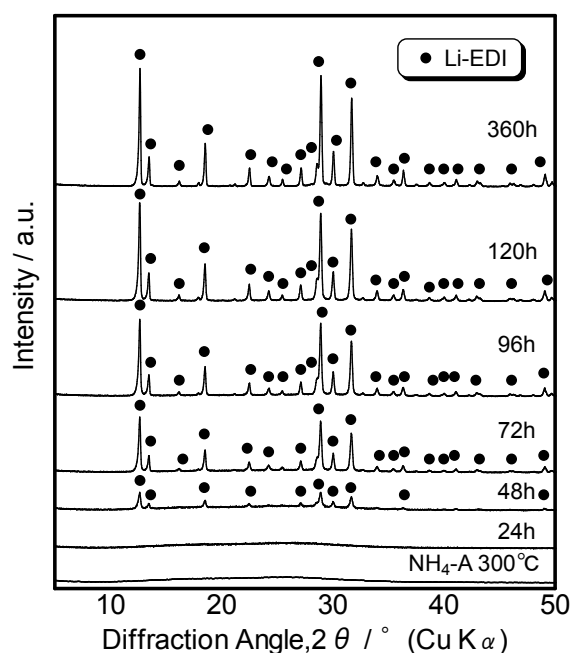


Fig.1 XRD patterns of products obtained from  $\text{NH}_4\text{-A}$  heated at 300℃ for various times by reaction at 25℃ in the composition of  $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$ .

## 3. 結果及び考察

300℃で加熱した  $\text{NH}_4\text{-A}$  から得られた生成物の XRD パターンを Fig.1 に示す。 $\text{NH}_4\text{-A}$  は 300℃の加熱により非晶質化した。なお、TG-DTA の結果より、300℃で  $\text{NH}_3$  は脱離することが確認された。反応時間 48h から EDI の生成が認められ、時間とともに生成量が増大した。同じ合成条件において Li-A では 240h から最初の生成相として ABW が生成したが、300℃加熱  $\text{NH}_4\text{-A}$  からは、反応時間 240h を超えても ABW は生成しなかった。また、この 300℃加熱  $\text{NH}_4\text{-A}$  からの EDI 生成過程は、同じ組成をもち、やはり非晶質であるメタカオリンを出発物質とした時とほぼ同じであった。

Li-A からの ABW の生成は、ゼオライトの溶解による溶液からの析出である<sup>2)</sup>。そこで、Li-A と 300℃加熱  $\text{NH}_4\text{-A}$  の反応過程における溶解状態を調べるために SEM 観察を行った。Fig.2 に反応時間 24h における SEM 像を示す。Li-A の粒子表面には LTA 構造の  $\langle 100 \rangle$  面から形成される結晶ステップとテラスが観察された。この結果は、Li-A の  $\text{T}(\text{Si}, \text{Al})-\text{O}$  結合には、 $\text{LiOH}$  溶液に対する安定性に違いがあり、切断されやすい結合が選択的に切断するため、結晶ステップとテラスを形成したと考えられる。また、この結果は溶解する化学種がモノマーでなく員環構造などのユニット単位である可能性を示している。一方、300℃加熱  $\text{NH}_4\text{-A}$  の粒子表面はランダムに溶解しており、かつ Li-A と比較して溶解量が多いことが分かる。この時の Si の溶存量は、Li-A:  $17.7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、300℃加熱  $\text{NH}_4\text{-A}$ :  $46.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  であり、SEM の結果と一致した。出発原料の違いにより  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  組成ゼオライトの生成物が異なる理由は、出発物質の溶解性と溶解する化学種の違いによると推察される。

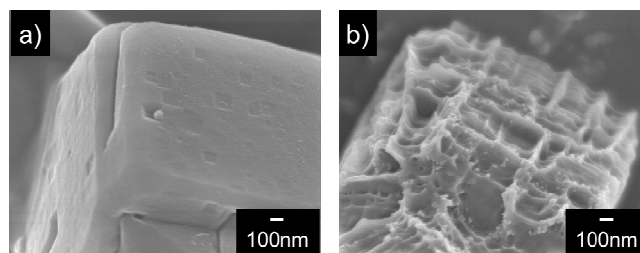


Fig.2 SEM images of products obtained from a) Li-A and b)  $\text{NH}_4\text{-A}$  heated at 300℃ by reaction at 25℃ for 24h in the composition of  $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$ .

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、493-500 (2011)

2) 松本ら、第28回ゼオライト研究発表会予稿集、p9 (2012)

\*松本泰治 E-mail : matsumotot04@pref.tochigi.lg.jp

まつもと たいじ、ごとう よしあき

# 高シリカゼオライト及びポリシリケートを出発源としたソルボサーマル合成

(産総研) ○長瀬多加子\*・池田卓史・阿部千枝・日吉範人

1. 緒言 我々の研究グループは、low-シリカゼオライトを出発源として、ソルボサーマル合成によって、水熱環境下では得難かった-LIT 型ゼオライトの合成に成功した。<sup>1)</sup> 本発表では、high-シリカゼオライトやポリシリケートを出発源としてソルボサーマルを行った結果について報告する。

2. 実験 合成の出発源として H-Y ゼオライト(東ソー 350HUA, 360HUA), 未焼成のシリカライトナノ結晶<sup>2)</sup>, 層状ケイ酸塩である H-ilerite, H-PLS-1<sup>3)</sup>を用いた。これらについて、-LIT 合成の場合と同様に Na, K, 及び Cs エトキシドで室温攪拌処理した後、其々テフロン内筒型 SUS オートクレーブに移して 200℃ にて 96~168 h ソルボサーマル合成を行った。同様に、-LIT 合成条件や、-LIT 組成と Al-free 組成の中間組成になるように Al イソプロポキシドを室温予攪拌時に添加して、合成を行った。合成後は濾過水洗を行い、60℃ で乾燥して、XRD, SEM-EDX, FT-IR, UV-vis, XPS 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に各々の合成条件と結果を示す。表のように、生成物は出発物質の Si/Al 比とアルカリ組成に強く依存しており、Al-free の出発物質に関しては、構造の種類や含有テンプレート種に関わらず、Na, K エトキシド処理時は kanemite (もしくは K-LDS)構造、Cs エトキシド処理した場合は、LDS-1<sup>4)</sup> 構造が得られた。また、中間的な Si/Al 比を有する H-Y ゼオライトを Cs エトキシドで処理すると生成物は pollusite と LDS-1 の2相となり、中間的な構造を有する相は得られなかった。-LIT の生成モデルにおいて、-LIT 構造が, kalsilite, K-LDS 構造の中間的な構造であるとみなすこともでき、Si/Al 比と Al の分布が、重要であると考えられたため、high-シリカ H-Y ゼオライトに Al イソプロポキシドを添加して-LIT の出発合成用の組成比 Si/Al=2.8 になるよう合わせた系で合成を行ったが-LIT が生成することはなかった。同様にポリシリケートに Al イソプロポキシドを添加して合成を行うと Al が結晶表面に高担持された K-LDS が生成した。一方、Si/Al=5 の H-Y ゼオライトを出発としても、ジオキサン添加によって、-LIT が晶出した。これらの結果から、ソルボサーマル合成の過程で Al を別添加すると、アルカリと炭酸塩等を形成し易く、合成したゼオライトの骨格中には Al 原子が入りにくいことが示唆された。図1(a)は H-ilerite の CsETX 処理物からソルボサーマル合成(200℃, 120h)によって得られた LDS-1 である。文献 4)で報告されている固相合成で得られた結晶が、数 μm から数十 μm サイズの繊維状結晶であるのに対して、ソルボサーマル法で得られた結晶は大きいもので 2 μm サイズと微粒子であり、結晶性が高く、500℃で 24 時間焼成しても構造の変化は認められなかった。同条件で、ソルボサーマル処理の代わりに水熱処理を同時に行うと、図1(b) のような別種の新規構造を持つシリケートが晶出した。

表1. ハイシリカゼオライト及びポリシリケートのソルボサーマル処理条件と生成物\*

Starting materials	A <sup>**</sup> -Si-Al molar ratio	Alkali sources	Additives	Time (h)	Products
320HOA	0.71-1.0-0.36	KOH	-	72	-LIT
1 360HUA	0.79-1.0-0.36			96	amorphous
2 H-silicalite <sup>†</sup>	0.68-1.0-0.36	KOH	Al-isopropoxide	168	K-LDS(KHSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
3 H-ilerite	0.68-1.0-0.36				-LIT
4 350HUA	0.70-1.0-0.20			168	KHSiO <sub>3</sub> +kalsilite(KAlSi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> )
5 360HUA	1.60-1.0-0.14	KOH	dioxine	168	LDS-1+pollusite(CsAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )
6 360HUA	0.64-1.0-0.14	CsOH	-	168	LDS-1(CsHSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
7 H-silicalite	0.69-1.0	CsOH	-	120	kanemite(NaHSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
8 HPLS-1 <sup>‡</sup>		NaOH	-		K-LDS
9		KOH	-	120	LDS-1
10 H-ilerite	0.69-1.0	CsOH	-		
11					

\*合成温度: 200℃, 溶媒: EtOH, \*\*A: アルカリイオン, †含 TPA イオン, ‡含 TMA イオン

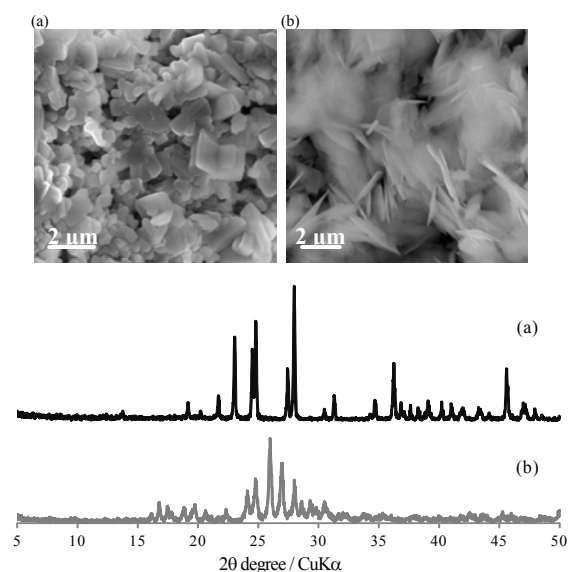


図1. H-ilerite を出発としたソルボサーマル合成物(a:LDS-1)と水熱合成物(b)

## 引用文献

- (1) T. Nagase, T. Ikeda, C. Abe, Y. Hasegawa, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, *CrysGrowth Des.*, 12 (2012), pp. 1752.
- (2) A.E.Persson, B.J.Schoeman, J.Sterte, J.E.Otterstedt, *Zeolite*, 14, (1994), pp. 557.
- (3) T. Ikeda, Y. Oumi, Y. Akiyama, A. Kawai and F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, (2004) pp.4892.
- (4) T. Ikeda, T. Nishide, H. Nakajima, A. Kawai, Y. Kiyozumi, T. Kodaira, F. Mizukami, *New J. Chem.*, 32 (2008) pp. 2053.

(本研究の一部は科研費(24350110)の助成を受け行われた。)

\*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・あべ ちえ・ひよしのりひと

# 種結晶添加法による高 Si/Al 比を有する HEU 型及び CHA 型ゼオライトの合成

(成蹊大) ○富塚悠馬・渡部賢志・秋山 智・霜田直宏・里川重夫\*

## 1. 緒言

ユニークな楕円形の 10 員環細孔を持つ HEU 型ゼオライトは、天然には大量に存在するものの、人工的な合成例は少なく、Si/Al 比 5 以上のサンプルの合成例はほとんどない。また、有機構造規定剤(OSDA)を使用して合成した例も報告されていない。Methanol To Olefins (MTO)反応や NO<sub>x</sub> 選択還元反応用の触媒として期待される CHA 型ゼオライトは、OSDA を用いた高 Si/Al 比の合成例は報告されているが、OSDA フリーで Si/Al 比 3 以上の合成例はほとんどない。そこで本研究では種結晶添加法による OSDA フリーで高 Si/Al 比を有する HEU 型及び CHA 型ゼオライトの合成を試みた。

## 2. 実験方法

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特定の割合で混合し、透明な液になるまで加熱しながら溶解した。この混合溶液を反応用テフロン容器に移し、蒸留水、シリカ、種結晶を加え、室温で 1 時間攪拌した。容器をステンレス製オートクレーブに密閉し、恒温槽内で種々の反応温度、時間、攪拌条件で、水熱処理を行った。反応後のスラリーをろ過分離し、水洗(1 h)を 2 回行った後、110°C で一晩乾燥させ生成物とした。生成物の分析は、粉末 X 線回折(XRD)測定、比表面積測定、化学組成分析及び電子顕微鏡観察(FE-SEM)により行った。

## 3. 結果と考察

既報<sup>1)</sup>を参考に Si/Al=7、OH/Si=0.4 の原料組成に HEU 型ゼオライトの種結晶を 10wt%添加して 150°C、64 時間攪拌しながら水熱処理を行った。生成物は高純度な HEU 型ゼオライト(Si/Al=5.0)が得られたことを確認した。この生成物を種結晶として、Si/Al=25~100、OH/Si=0.4~0.6、種結晶添加率 1~10wt%の原料組成範囲で HEU 型ゼオライトを合成した。Si/Al=25~100、OH/Si=0.45、種結晶添加率 5wt%で高 Si/Al 比のときの生成物が比較的高収率で得られた。同様に既報<sup>2)</sup>を参考に FAU 型ゼオライトから CHA 型ゼオライトを転換合成した。この生成物(Si/Al=2.5)を種結晶として Si/Al=20~50、OH/Si=0.4~0.5、種結晶添加率 10wt%の原料組成範囲で 150°C、24 時間、静置下で水熱処理を行い、CHA 型ゼオライトを合成した。Si/Al=20~50、OH/Si=0.5 で高 Si/Al 比を有する生成物が得られた。

Table 1 に代表的な生成物の原料組成比、Si/Al 比及

び H<sup>+</sup>型にイオン交換したサンプルの比表面積を示す。合成条件を変化させることにより、HEU 型ゼオライトは Si/Al 比最大 9.8、CHA 型ゼオライトは Si/Al 比最大 5.0 の生成物が得られた。Fig. 1 に HEU 型ゼオライトの種結晶及び Si/Al=7.6 の生成物、CHA 型ゼオライトの種結晶及び Si/Al=5.0 の生成物の FE-SEM 像を示す。HEU 型ゼオライトの種結晶は薄板状の形態であったが、Si/Al=7.6 の生成物は厚く角張った結晶形態であった。また、CHA 型ゼオライトの種結晶は細かい粒子の凝集体であったが、Si/Al= 5.0 の生成物はなめらかな表面を有する形態が観察された。

Table 1 Synthesis conditions and properties of products.

Sample	Conditions		Properties	
	Si/Al	OH/Si	Si/Al	A*/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
HEU product	100	0.45	9.8	283
HEU seed	7	0.4	5.0	370
CHA product	30	0.5	5.0	458
CHA seed	-	-	2.5	510

\*A: Specific surface area obtained by N<sub>2</sub> adsorption (BET) after ion-exchanged to H<sup>+</sup> form.

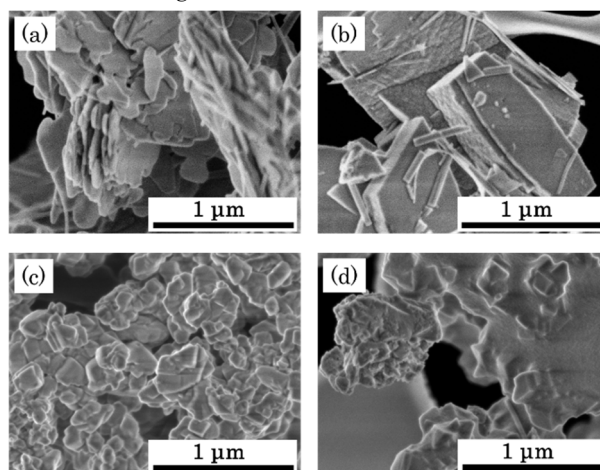


Fig. 1 FE-SEM of samples having (a) HEU seed (Si/Al=5.0), (b) HEU product (Si/Al=7.6), (c) CHA seed (Si/Al=2.5) and (d) CHA product (Si/Al=5.0).

<sup>1)</sup> S. Satokawa, K. Itabashi, *Micropor. Mater.* **8** (1997) 49

<sup>2)</sup> M. Bourgoigne, J.-L. Guth, R. wey, US Patent 4, 503, 024 (1985)

\*里川重夫 E-mail:satokawa@st.seikei.ac.jp

○とみつかゆうま・わたべさとし・あきやまさるとる・しもだなおひろ・さとかわしげお

# Rapid Synthesis of Crystalline Microporous Aluminophosphate by Combining Fasting Heating with Seed-Assisted Method

(東大院工 A・三菱化学科学技術研究センター B) ○劉 振東 A・脇原 徹 A  
・武脇 隆彦 B・大島 一典 B・西岡 大輔・大久保 達也 A\*

## Introduction

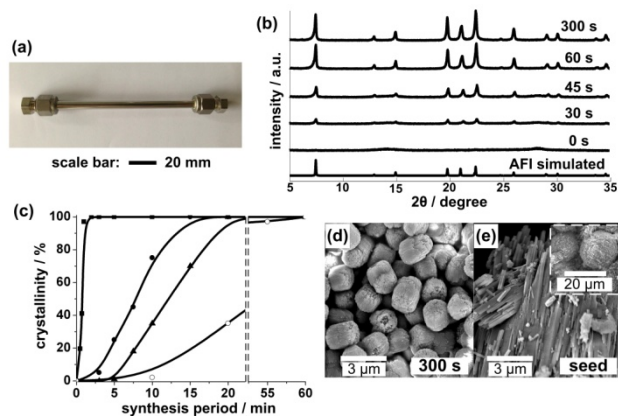
Crystalline microporous materials are typically synthesized by hydrothermal treatment over several hours or even several days to weeks depending on the targeted framework with specific properties.<sup>1</sup> Due to slow crystallization rate, the development of a method for the fast synthesis is still a challenge. In this work, we report an ultrafast route for the synthesis of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , one of the representative crystalline microporous aluminophosphates that has been extensively studied since the 1980s.<sup>2</sup> The rapid synthesis was achieved by combining fast heat transfer with a seed-assisted method, both of which were found to be crucial. This new route can be used to prepare  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  in one minute, and is thus the fastest known for the preparation of crystalline microporous materials.

## Experiments

To achieve fast heating, a simple tubular autoclave (316L type stainless steel; o.d.= 1/4 inch; shown in Figure 1-(a)) was used in this work, and an oil bath was used as the heating medium.  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  was synthesized using a gel with the composition of 1  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1 TPAOH: 50  $\text{H}_2\text{O}$ . In the seed-assisted synthesis, 10 wt%  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  seed based on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was added. The  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  seed was synthesized in a conventional Teflon-lined autoclave (Parr #4749, inner volume = 23ml) using the same recipe.

## Results and Discussions

Fast crystallization could be achieved in the tubular autoclave due to the fast heat transfer. After 30 s of hydrothermal treatment in the tubular autoclave, the Bragg diffraction due to AFI structure was recognized as shown in Fig 1-(b), and the fully crystallized  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  was successfully obtained within 1 min. A comparison of the different synthesis conditions in the tubular autoclave (Fig 1-(c)) reveals that both the fast heating and the seeding were crucial for the rapid synthesis of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ . The product prepared using this fast route showed almost the same BET surface area ( $409 \text{ m}^2/\text{g}$ ) as the seed ( $410 \text{ m}^2/\text{g}$ ). However, the morphology of the product (Figure 1-(d))



**Figure 1.** Fast synthesis of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  in the tubular autoclave. (a) photograph of the tubular autoclave. (b) Powder X-ray diffraction patterns of the samples synthesized over 0 s, 30 s, 45 s, 60 s and 300 s (with seed, heated in oil bath). (c) Crystallinity curves for the syntheses in the tubular autoclave under different conditions: ■ - with seed and heated in oil bath; ● - without seed and heated in oil bath; ▲ - with seed and heated in oven; ○ - without seed and heated in oven. (d) SEM micrograph of the  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  crystals synthesized in the tubular autoclave. (e) SEM micrograph of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  seed.

was significantly different from that of the seed (Figure 1-(e)).

It was found that the fast synthesis of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  could not be achieved using the Parr autoclave although the same amount of seed was used. Meanwhile, a byproduct of VPI-5 was formed in the autoclave at the early stage of synthesis due to slow heating rate. In the tubular autoclave, however, the formation of the byproduct was eliminated, probably owing to the quick increase in temperature, thus resulting in a rapid synthesis of pure  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

## Conclusion

By combining fast heating in the tubular autoclave with the seed-assisted method, a rapid synthesis route was developed, which can result in the preparation of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  within minutes.

## References

- 1, M. Davis, *Nature*, 2002, **417**, 813-821
- 2, S. Wilson, et al, *JACS*, 1982, **104**, 1146-1147.

\*大久保達也 FAX: +81-3-5800-3806

Email: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

りゅうしんとう、わきはらとおる、たけわきたかひこ、おおしまかずのり、にしおかだいすけ、おおくばたつや



# FAU-CHA型ゼオライト転換に及ぼす有機構造規定剤の影響

(広大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>)

○山中直樹<sup>A</sup>・清住嘉道<sup>B</sup>・定金正洋<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

8員環細孔(3.8×3.8 Å)を有する高シリカCHA型ゼオライト(SSZ-13)は、酢酸水溶液の脱水膜やSCR触媒などへの展開が期待されている。通常、SSZ-13は有機構造規定剤(OSDA)として高価な*N,N,N*-トリメチルアダマンタアンモニウムカチオン(TMAda<sup>+</sup>)を用いて合成されるが、我々は安価なベンジルトリメチルアンモニウムカチオン(BTMA<sup>+</sup>)存在下で、FAU型ゼオライト転換により高シリカCHA型ゼオライトが得られることを見出した<sup>1)</sup>。また、本高シリカCHA型ゼオライトはSSZ-13に比べ高い耐酸性を有していること、およびその膜は酢酸/水系の浸透気化分離において高い分離性能と耐久性を示すことも明らかにした<sup>2, 3)</sup>。そこで本研究では、この耐酸性の違いを明らかにすることを目的に、FAU-CHA型ゼオライト転換に及ぼすOSDAの影響について検討した。

## 2. 実験

SiおよびAl源としてのFAU型ゼオライト(Si/Al = 14–67)、OSDAとしてのBTMAOHまたはTMAdaOH、蒸留水および種結晶(2–10 wt%)を用いて出発水性ゲルを調製した。また、比較のためアモルファスSiO<sub>2</sub>/Al(OH)<sub>3</sub>も出発原料に用いた。得られた水性ゲルを30 mlのオートクレーブに仕込み、静置条件下、125 °Cで所定の時間、水熱処理を行った。得られたCHA型ゼオライトは600 °Cで焼成後、各種酸水溶液を用いて耐酸性試験を行うとともに、XRD、SEM、ICP、FT-IR、<sup>27</sup>Al MAS NMRおよび<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 1に合成した3種類のCHA型ゼオライトの5 M 硫酸処理結果を示す。なお、サンプル名はCHA(原料,OSDA)と表記する。CHA(FAU,BTMA)は、CHA(FAU,TMAda)およびCHA(Am., TMAda)に比べ硫酸処理後の相対結晶化度は高く、また脱Alの進行によるSi/Al比の増大が小さかった。このことは、用いるOSDAによりCHA型ゼオライトの耐酸性が大きく異なることを示している。そこで、この耐酸性の差をAl分布の違いおよび格子欠陥の量の観点から検討した。

Fig. 1にCu<sup>2+</sup>でイオン交換したCHA型ゼオライト(Si/Al = 16, Cu/Al = 0.77)のRietveld解析を示す。Cu<sup>2+</sup>イオンは、用いたOSDAに依らず二重六員環ユニット(D6R)の中心に位置していることがわかった。このことは、AlはD6R内に分布していることを示唆しており、Al分布の違いはないことが明らかとなった。

そこで次に、格子欠陥(シラノール基)量に関する知見を得るためFT-IR測定を行った。Fig. 2に、焼成後およびH<sup>+</sup>交換後のサンプルのFT-IRスペクトルを示す。孤立シラノール基、架橋水酸基Si(OH)Alおよび

シラノールネストに帰属されるピークが3740 cm<sup>-1</sup>、3610 cm<sup>-1</sup>および3500 cm<sup>-1</sup>付近に観察された。孤立シラノール基に基づく3740 cm<sup>-1</sup>のピーク強度には大きな違いはなかったが、3500 cm<sup>-1</sup>のピーク強度には大きな違いが観察された。すなわち、OSDAにTMAda<sup>+</sup>を用いて得られたCHA型ゼオライトは、格子欠陥が多く、このことが耐酸性の低さの原因になっていると考えられる。また、架橋水酸基に基づく3610 cm<sup>-1</sup>のピーク強度は、TMAda<sup>+</sup>を用いて合成したサンプル(焼成品)は非常に小さく、骨格内Alの電荷補償は主にNa<sup>+</sup>により行われている。このことは、BTMA<sup>+</sup>とTMAda<sup>+</sup>存在下でのFAU-CHAゼオライト転換の機構が異なることを示している。すなわち、BTMA<sup>+</sup>存在下ではNa<sup>+</sup>と相互作用していない構造ユニットがゼオライトの再構築に用いられている可能性を示唆している。

Table 1 Acid treatment of CHA-type zeolites in 5 M sulfuric acid solutions<sup>a</sup>.

Sample	Si/Al ratio	Na <sup>+</sup> /Al ratio	After acid treatment	
			Relative crystallinity / %	Si/Al ratio
CHA(FAU, BTMA)	16	0.11	61	22
CHA(FAU, TMAda)	15	0.28	19	53
CHA(Am., TMAda)	17	0.35	23	68

<sup>a</sup> Treatment conditions: 75 °C, 5 days

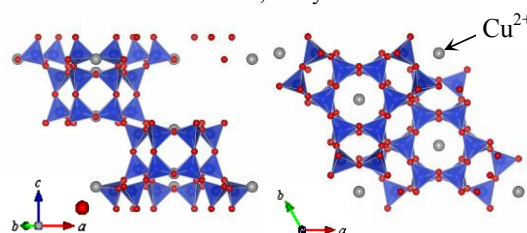


Fig. 1 Location of copper ions in CHA-type zeolite synthesized from FAU-type zeolite in the presence of BTMAOH.

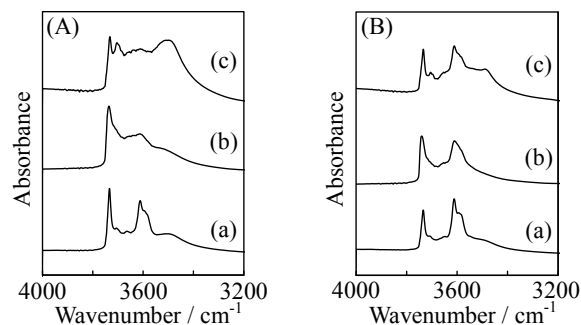


Fig. 2 FT-IR spectra of (A) calcined and (B) protonated CHA-type zeolites. (a) CHA(FAU, BTMA), (b) CHA(FAU, TMAda), and (c) CHA(Am., TMAda).

- 1) M. Itakura et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* 144 (2011) 91.
- 2) N. Yamanaka et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* 158 (2012) 141.
- 3) N. Yamanaka et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.

\*佐野庸治 Fax: 082-424-7606, E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp  
やまなかなおき・きよすみよし・みち・さだかねまさひろ・さのつねじ

# テトラエチルホスホニウムカチオン存在下での FAUゼオライト転換によるAEIゼオライト合成

(広大工<sup>A</sup>・広大院工<sup>B</sup>) ○圓尾俊博<sup>A</sup>・山中直樹<sup>B</sup>・園田拓志<sup>B</sup>・津野地直<sup>B</sup>・  
定金正洋<sup>B</sup>・佐野庸治<sup>B\*</sup>

## 1. 緒言

我々は、ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成、ゼオライト転換により、FAU、\*BEA および LEV ゼオライトからの\*BEA、CHA、LEV、RUT および MFI 等の様々なゼオライト合成に成功した<sup>1)</sup>。アモルファスゲルを原料に用いる通常のゼオライト合成と比べ、これらのゼオライトを出発原料に用いた場合には結晶化速度が増大した。この結晶化速度の増大は、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である構造ユニット(ナノパーツ)が他のゼオライトへ再構築されたためだと考えている。したがって、出発ゼオライトと最終生成物であるゼオライト間の構造類似性がゼオライト転換を決める極めて重要な因子である。

ところで最近、Corma らのグループにより、N の代わりに P を含有する有機化合物が構造規定剤(SDA)として有効であることが示された<sup>2,3)</sup>。そこで本研究では、FAU ゼオライト転換に及ぼす P 含有 SDA の影響について検討したところ、テトラエチルホスホニウムカチオン(TEP<sup>+</sup>)存在下で、CHA ゼオライトと類似した結晶構造を有する 8 員環 AEI ゼオライトが得られたので報告する。なお、Cu イオン交換 AEI(Cu-AEI)は、Cu-CHA より NOx 除去触媒として優れていることが明らかにされている<sup>4)</sup>。

## 2. 実験

Si 及び Al 源に FAU ゼオライト、SDA に TEPOH を用い、所定のモル組成(TEPOH/SiO<sub>2</sub> = 0.2、H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 5、NaOH/SiO<sub>2</sub> = 0.05-0.2)を有する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、所定の時間・温度で水熱処理を行った。また、比較として Si 源に Cab-O-Sil M5、Al 源に Al(OH)<sub>3</sub> を用いて合成を行った。得られた生成物は蒸留水で中性になるまで洗浄し、70 °C で一晩乾燥した後、XRD、ICP、SEM、TG-DTA、<sup>13</sup>C CP/MAS、<sup>29</sup>Si、<sup>27</sup>Al、<sup>31</sup>P MAS NMR 及び N<sub>2</sub> 吸着によりキャラクターゼーションを行った。

## 3. 結果と考察

TEPOH 存在下での FAU ゼオライト転換条件および結果を Table 1 に示す。ゼオライト転換は出発 FAU ゼオライトの Si/Al 比に大きく依存し、Si/Al = 16 および 11 のときのみ AEI ゼオライトが単一相で得られた (Sample nos.2, 4)。比較のためアモルファス原料を用いて合成を行なったが、AEI ゼオライトは生成せず MFI ゼオライトが得られた (Sample nos.5, 6)。なお、アルカリ源に NaOH の代わりに KOH を用いた場合にも

MFI ゼオライトの副生が観察された (Sample no. 3)。本結果は、合成範囲は極めて狭いものの、SDA として N,N-dimethyl-3,5-dimethyl piperidinium cation のような環状 4 級アミン化合物を用いない AEI ゼオライトのはじめての合成法である。

Fig. 1 に Si/Al 比 16 の FAU ゼオライト転換により得られた生成物の XRD パターンの経時変化を示す。合成時間 15 時間経過後から AEI ゼオライトに基づく回折ピークが観察され始め、合成時間 1 日で AEI ゼオライトが単一相で得られている。合成時間 7 日のものと比較しても、XRD ピーク強度および結晶形態に変化がなかったことから (Fig. 2)、FAU-AEI ゼオライト転換が 1 日で終了していることがわかる。

Table 1 Synthesis conditions of AEI zeolite from FAU zeolite in the presence of TEP<sup>+</sup> cation<sup>a</sup>

No.	Synthesis conditions			Products			
	Si/Al	MOH /SiO <sub>2</sub>	Temp. /°C	Phase	Yield <sup>b</sup> /%	Bulk Si/Al <sup>c</sup>	Bulk P/Al <sup>c</sup>
1	21	0.05(NaOH)	150	MFI+AEI			
2	16	0.05(NaOH)	150	AEI	90	13.2	1.21
3	16	0.05(KOH)	150	MFI+AEI			
4	11	0.05(NaOH)	150	AEI	90	11.1	0.94
5	16 <sup>d</sup>	0.05(NaOH)	150	MFI	75	18.2	1.12
6	11 <sup>d</sup>	0.05(NaOH)	150	MFI	57		

<sup>a</sup>H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=5, TEPOH/SiO<sub>2</sub> = 0.2, Time = 7 d, <sup>b</sup>Based on starting FAU, <sup>c</sup>Determined by ICP-AES, <sup>d</sup>Amorphous SiO<sub>2</sub>/Al(OH)<sub>3</sub> was used instead of FAU.

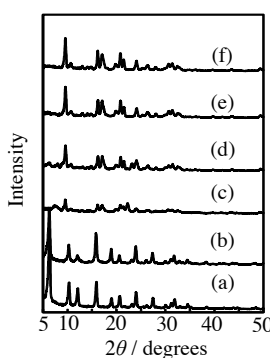


Fig. 1 XRD patterns of products obtained from FAU after various hydrothermal treatment times. (a) Starting FAU, (b) 12 h, (c) 15 h, (d) 18 h, (e) 1 d and (f) 7 d.

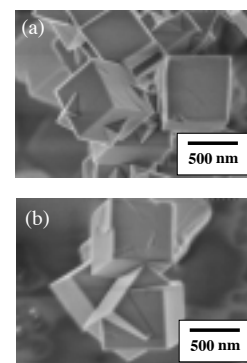


Fig. 2 SEM images of as-synthesized AEI zeolites obtained after (a) 1 and (b) 7 d of hydrothermal treatment.

- 1) T. Sano et al., J. Jpn Petrol. Inst., **56**, 183 (2013).
- 2) D. L. Dorest et al., J. Am. Chem. Soc., **128**, 8862 (2006).
- 3) A. Corma et al., J. Am. Chem. Soc., **130**, 16482 (2008).
- 4) M. Moliner et al., Chem. Commun., **48**, 8264 (2012).

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

まるおとしひろ・やまかなおき・そのだたくし・  
つのじなお・さだかねまさひろ・さのつねじ

# FAU 型ゼオライト相転移による SDA フリーゼオライト合成

(日揮触媒化成) ○山口陽子・鶴田俊二・中島昭\*

## 1. 諸言

近年、ゼオライトの構造は多様化しているが、工業的に使用されているゼオライトの種類は限られている。これらの中でも、今後工業的に利用が期待されているゼオライトとして、8 員環細孔を有する CHA 型ゼオライトがあげられる。これは自動車排ガス浄化用の触媒として検討されているためであり、また耐水熱性を向上するため高  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比ゼオライトが望まれている。現在、このゼオライトは有機構造規定剤 (Structure-directing agent, SDA) 存在下で合成されており、SDA による有機物含有廃液処理やゼオライト中の有機物除去工程などが必要となり、高コストの原因となっている。このため、安価で環境負荷の少ないゼオライト合成法が求められており、SDA フリー合成法が検討されている。

本検討では FAU 型ゼオライトを原料とし高  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比の CHA 型ゼオライトをゼオライト転換法を用いて合成することを目的とした。ゼオライト転換法は出発ゼオライトを分解することにより生成したナノパーツが目的とするゼオライトの結晶成長を進行させると考えられている。そこで、原料として種々の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 FAU 型ゼオライトを物理的にビーズミル粉砕しナノパーツ化させ、CHA 型ゼオライトへの転換法の検討を行った。

## 2. 実験方法

### FAU 型ゼオライトの粉砕

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比=5~25 の FAU 型ゼオライトを調製し、それぞれのゼオライトと純水を混合し、混合スラリーを調製した。その後、ビーズミルを用いて混合スラリーを粉砕した。

### CHA 型ゼオライト合成

原料に上記で粉砕した FAU 型ゼオライトスラリー、アルカリ源に水酸化カリウムを用い、モル組成で  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比=5~25、 $\text{KOH}/\text{SiO}_2$  比=0.3~1.1、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比=29.2 の調合スラリーを調製し、静置条件の下、95℃-48 時間水熱処理をした。なお、シードは用いなかった。得られた生成物は洗浄後、XRD、SEM、ICP による組成分析等を行った。

## 3. 結果と考察

原料ゼオライトに  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比=7.7 の FAU 型ゼオライトを用い、ビーズミル粉砕したときの XRD パターン変化を図 1 に示す。ビーズミル粉砕時間が長くなることで非晶質化が促進されることが確認できた。これらを原料として用い、合成したゼオライトの XRD パターンを図 2 に示す。未粉砕の FAU 型ゼオライトを原料とした場合、CHA

型ゼオライトは結晶化しなかったが、原料を粉砕しナノパーツ化させることで CHA 型ゼオライトが単一相で得られた。また、表 1 に合成したゼオライトの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比を示す。高  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 FAU 型ゼオライトを原料として用いることにより報告されている  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比=5.18 の FAU 型ゼオライトを用いて合成した場合に比べて高  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 CHA 型ゼオライト得られた。これらの結果より、FAU 転換法による高  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 CHA 型ゼオライトの合成には原料ゼオライトを物理的に粉砕しナノパーツ化することが有効であると考えられた。

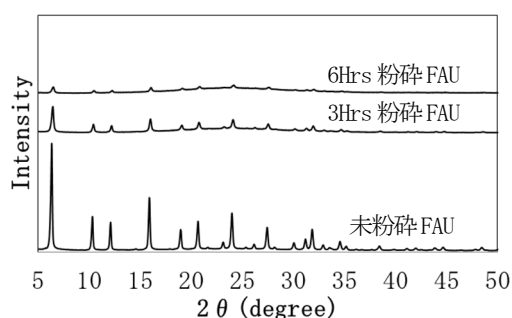


図 1. 原料 FAU の粉砕時間の変化 (XRD)

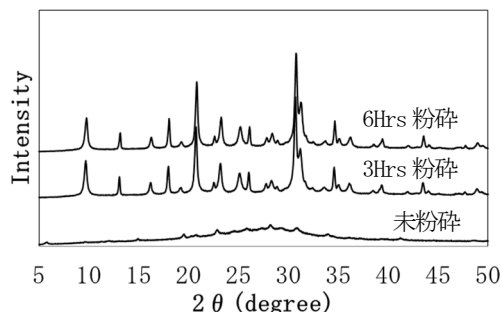


図 2. 合成したゼオライトの原料粉砕時間の影響 (XRD)

表 1 : 合成ゼオライトの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 ( $\text{KOH}/\text{SiO}_2=0.78$ )

粉砕時間	合成後 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比
未粉砕	Am.
3Hrs	5.74
6Hrs	5.50

## 4. 参考文献

- T. Sano et al., J. Jpn. Petrol. Inst., 56, 4 (2013)
- M. Bourgoigne et al., US Patent 4, 503, 024 (1985)

\*中島昭 Email:nakashima.akira@jgccc.com  
Tel : 093-751-9821

やまぐちようこ・つるたしゅんじ・なかしまあきら

# 逐次的インターグロースによる階層構造 MFI ゼオライトの合成

(東大院工<sup>A</sup>・住友化学<sup>B</sup>) ○Watcharop Chaikittisilp<sup>A</sup>・鈴木優貴<sup>A</sup>・  
Rino R. Mukti<sup>A</sup>・鈴木達也<sup>B</sup>・杉田啓介<sup>B</sup>・板橋慶治<sup>A</sup>・  
下嶋敦<sup>A</sup>・大久保達也<sup>A\*</sup>

## 1. Introduction

The presence of pore apertures only at the micropore length scale (< 2 nm) in zeolites sometimes limits the applications of zeolites pertinent to diffusion of bulky molecules. The fabrication of hierarchically organized zeolites is among the most promising solutions to overcome such molecular transport problems as the hierarchical zeolites will provide multidimensional spatial networks at different length scales with improved characteristics relevant to diffusion of molecules and ions.<sup>1,2</sup>

Creation of hierarchical zeolites by a soft-template route commonly utilizes large organic molecules as pore-generating agents (porogens). As is widely known, epitaxial and rotational intergrowths are present in many zeolites. Therefore, we have expected that by engineering the zeolite intergrowths, hierarchically organized zeolites can be realized without the need for porogens. In particular, we have focused on MFI zeolite since the 90° rotational intergrowths, in which substantial (*h*00) faces are epitaxially overgrown on the (0*k*0) faces, are often formed during the MFI zeolite synthesis.

In this talk, we describe the construction of hierarchically organized MFI zeolites by sequential intergrowth using a simple organic structure-directing agent (OSDA), diquat-C5 (see Fig. 1a), without any meso- or macroporogens.

## 2. Experimental

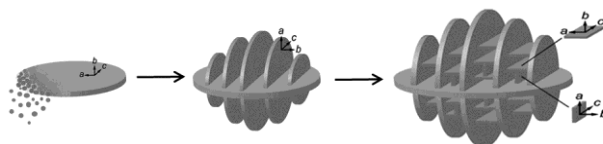
The synthesis mixture was prepared with a molar composition of 8SiO<sub>2</sub>:*x*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.55OSDA:3KOH:1600 H<sub>2</sub>O:32EtOH (*x* = 0–0.4). In a typical synthesis, first, a specified amount of diquat-C5 diiodide was dissolved in an aqueous potassium hydroxide solution. Then, aluminum hydroxide (if necessary) and TEOS was added to the stirred alkali solution. The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h before

it was transferred into Teflon-lined autoclaves. The autoclaves were heated under rotation (20 rpm) at the prescribed temperatures for several days. The solid products were recovered by filtration, washed, and dried before subsequent characterizations.

## 3. Results and Discussion

As shown in Fig. 1b,c, the resulting zeolites possess an unusual intergrown organization because of the 90° rotation of the adjoining faces. To our knowledge, this is the first observation of such a complex morphology for MFI zeolite. The SEM, TEM, and nitrogen physisorption results indicate that the obtained MFI zeolite has a hierarchical structure with three classes of porosity in one structure: the intrinsic microporosity of the zeolite framework together with mesoporosity existing within the zeolite plates and macroporosity stemming from the complex intergrown structure.<sup>2</sup>

Observation of the materials formed during the course of crystallization suggests that the 90° rotational intergrowths develop in a sequential manner. First, the single-crystalline MFI zeolite plates were formed from nanoparticle aggregates; then the nanoparticles and the soluble species in solution together supply the precursors for crystal growth, evolving into the hierarchical structure (Fig. 2).



**Fig 2.** Proposed formation scheme of the hierarchically organized MFI zeolite.

The selection of an appropriate OSDA that is imperfectly fitted to the zeolite framework, yet can direct its formation, and the optimized synthesis conditions that can form plate-like zeolites with enhanced rotational intergrowths seems to be a key to achieving a hierarchical structure. This concept would be applicable to other zeolite frameworks and related porous crystalline materials that can form such rotational intergrowths.

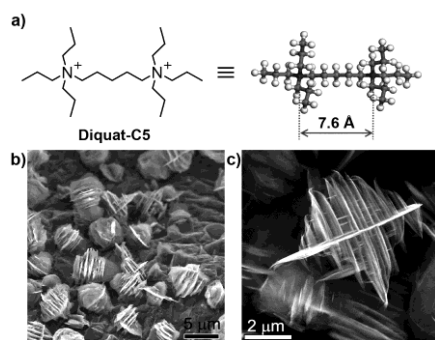
## References

- 1) X. Zhang *et al.*, *Science* **2012**, 336, 1684.
- 2) W. Chaikittisilp *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3355.

\*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

Email: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

わっちゃん・つぷちゃん・きつてい・すいん・すずきゆうき・りのああるむくてい・すずきたつや・すぎたけいすけ・いたばしけいじ・しもじまあつし・おおくばたつや



**Fig 1.** a) Optimized molecular configuration of diquat-C5 OSDA. b) FE-SEM and c) SE images of the hierarchically organized MFI zeolites synthesized at 130 °C for 264 h.

# MTW 型フェリシリケートの合成と特性評価 (北大院工) ○谷口太一・米田敬太郎・渡部岳・中坂佑太・多湖輝興\*・増田隆夫

**1.緒言** 結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトは分子篩能, 固体酸性などの機能を有しており, 触媒や吸着剤として幅広く用いられている. さらに Al 原子以外のヘテロ原子をゼオライト骨格内へ導入させることは, 新規ゼオライト特性を発現させる手法として注目されている. 一方, 12 員環細孔を有するゼオライトは, その比較的大きい細孔径と形状選択性からトルエンやナフタレンなどの形状選択的メチル化反応への応用が検討されている. そこで, 本研究では 12 員環細孔を有するゼオライトとして, MTW 型を採り上げ, Fe 原子を骨格内に導入した MTW 型フェリシリケート (Fe-MTW) の合成を実施し, Si/Fe 比と OSDA 種が結晶形態に及ぼす影響を検討した.

**2.実験** コロイダルシリカ(Si 源), 硝酸鉄九水和物 (Fe 源), 水酸化ナトリウム(アルカリ源およびカチオン源), と OSDA として, メチルトリエチルアンモニウムクロリド(MTEACl), もしくはテトラエチルアンモニウムブロミド(TEABr), を含む水溶液を調製した. この溶液を水熱処理(150°C, 6 日)することでゼオライトを合成した. 得られた試料の結晶サイズおよび結晶構造は, それぞれ走査型電子顕微鏡(SE-SEM), X 線回折装置(XRD)を用いて評価した. また, 試料中の Fe 種の配位状態を NH<sub>3</sub>-TPD 測定及び UV-vis 測定により分析した.

**3.結果と考察** Si/Fe 比が 100~500 の条件下において, OSDA に MTEACl, もしくは TEABr を使用してゼオライト合成を実施した. その結果, 得られた全ての試料の XRD パターンは MTW 型ゼオライトに起因するピークを示した. Si/Fe 比が 100 の条件下で得られた試料の SEM 画像を Fig.1 に示す. OSDA に TEABr を用いて合成した試料では, 100~200 nm のナノサイズの結晶が凝集し, 1 µm 程度の球状の二次粒子を形成していることが確認された. 一方, MTEACl を用いて合成した試料は, 角柱状の 3.0~5.0 µm のマクロサイズの結晶であることが確認された. 以上より, MTW 型ゼオライト結晶の合成と OSDA 種による結晶形態の制御が可能であることが示された.

Fig.2 に Fig.1(a)に示した試料の NH<sub>3</sub>-TPD プロファイルを示す. 比較のため, Al-MTW(Si/Al = 100)の NH<sub>3</sub>-TPD プロファイルも示した. Fe-MTW において, 弱酸点と強酸点に由来する二つの NH<sub>3</sub>の脱離ピークが観測された. Fe-MTW が強酸点を有していることから, Fe 原子が MTW 型ゼオライト骨格内に導入されていることが示唆された. さらに, 強酸点に由来する 550K 以上の NH<sub>3</sub>の脱離ピーク位置が Al-MTW と比較して低温側にシフトしていることが確認された. また, UV-vis 測定により, 200~300 nm の波長間でのみピークが観測されており, 300 nm 以上の波長において, ピークはほとんど検

出されなかった. これより, 得られた試料中の Fe 種の大部分は, ゼオライト骨格内に四配位の Fe<sup>3+</sup>として固定化されており, 酸化鉄等の凝集体は存在していないことが示された<sup>1)</sup>.

次に, 反応温度が 450°Cの条件下で, Fig1(a)に示した試料を用い, 2-メチルナフタレン (2-MN) のメチル化反応を, 常圧流通式反応器にて実施した. Tab.1 に反応初期における 2-MN 転化率と生成物選択率を示す. 比較のため, Al-MTW の結果も示す. 無触媒反応と比較し, MTW 型ゼオライトを用いることで 2-MN 転化率が大幅に向上していることが確認できる. また, Al-MTW と比較して, Fe-MTW を用いることで, 2-MN 転化率は低下するが, 副生成物である 1-MN の選択率が減少し, DMN の選択率が大幅に向上していることが確認された. これは, 酸強度が弱まったことにより, 2-MN の異性化反応が抑制されたことに起因していると考えられる.

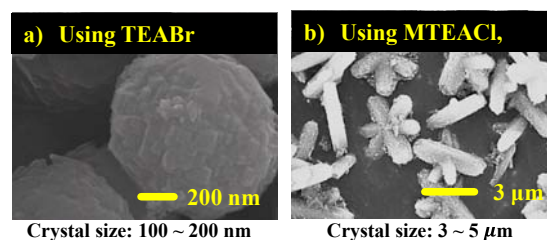


Fig.1 合成した試料の SEM 画像

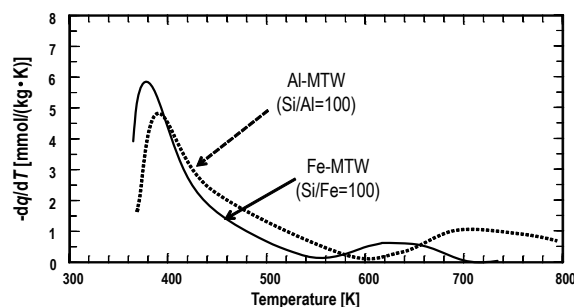


Fig.2 NH<sub>3</sub>-TPD プロファイル

Tab. 2-MN のメチル化反応における  
2-MN 転化率と生成物選択率

	2-MN 転化率 [mol%]	生成物選択率 [mol%]		
		1-MN	DMN	TMN
無触媒	0.3	100	0	0
Al-MTW	20.0	57.8	35.9	6.2
Fe-MTW	15.8	25.1	64.6	10.3

[1] Javier Perez-Ramirez, *J. Cat.*, **227** (2004) 512

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

たにぐちたいち・よねたけいたろう・わたなべがく・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお



# メカノケミカル法を用いたマンガン骨格含有ゼオライトの合成

(東大院工) ○飯田剛之・脇原徹\*・(千葉大院理) 沼子千弥  
(東北大金研関西センター) 佐藤充孝・(大阪府大工) 中平敦・(東大院工) 大久保達也

## 1. 緒言

ヘテロ金属原子を骨格内に含んだゼオライトは、酸化反応のためのルイス酸としての不均一触媒としての利用が期待されている<sup>[1]</sup>。既往の研究では、主に金属アルコキシドや金属塩などをヘテロ金属源として合成ゲル中に加えることで骨格内への導入を行っている。しかし、この手法では例えば Ti や V など骨格中に入りにくい金属原子の場合、骨格への導入量に上限が存在する (~2 wt%) が課題として挙げられる。

ヘテロ金属を骨格内に含んだゼオライトの新たな合成手法として、メカノケミカル法を利用する方法が開発されている。この方法では、シリカ源とヘテロ金属酸化物 (TiO<sub>2</sub> など) を機械的応力により原子レベルで混合してヘテロ金属酸化物-シリカ複合体を作製し、それを原料としてゼオライトを合成する。この手法を用いることでこれまでに山本らによりチタノシリケート (\*BEA<sup>[2]</sup>, Silicalite<sup>[3]</sup>) やアルカリ土類金属を含んだ層状シリケート<sup>[4]</sup>の合成が報告されている。

本研究では、メカノケミカル法を用いた場合、ヘテロ金属が水熱処理前から非晶質原料に組み込まれた状態で結晶化することが期待されるため、金属アルコキシド等を利用する場合とは異なった導入方法が可能であることに着目した。本発表ではアルカリ溶液中に低溶解性で骨格への導入が困難である Mn に着目し、Mn 骨格含有ゼオライトの合成を試みた。

## 2. 実験

Mn/(Si+Mn) = 0.06, 0.1 となるように Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とヒュームドシリカを混合し、遊星ボールミルを用いて 24 時間メカノケミカル処理を行った。得られた複合体を用いて Ren ら<sup>[5]</sup>の報告を参考にシリカライトを合成した。実験パラメーターとして H<sub>2</sub>O/T (T = Mn, Si) を変化させた。生成物の評価を XRD、ラマン、UV-VIS、SEM、高エネルギー X 線回折 (HEXRD)、XAFS を用いて行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 メカノケミカル法による Mn-SiO<sub>x</sub> 複合体の調製

生成物の UV-VIS 測定から Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由来の吸収ピークが消失したことから、メカノケミカル処理による配位状態の変化が確認された。XRD パターンでは処理前には存在していた Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由来のピークも確認されなくなった。HEXRD を用いて生成物を分析した結果、メカノケミカル処理により局所構造の変化が見られた。Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造から計算された動径分布関数との比較から、

Mn-SiO<sub>x</sub> 複合体の形成が示唆された。

### 3.2 Mn-Silicalite の合成

生成物の XRD 測定 (図 1) から MFI 型ゼオライトの結晶成長を確認した。対照実験としてメカノケミカル処理を行わずに、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> の粉体混合物を用いてゼオライト合成を試みたが、生成物の回折パターンから Silicalite とは異なる Mn 系不純物のピークが確認されたため、単一層の Silicalite の合成には成功しなかった。ラマンスペクトル (図 2) からは 380 cm<sup>-1</sup> 付近のラマンシフトが Silicalite に比べて大きく減衰していることが確認された。このラマンシフトは MFI 骨格中の 5 員環由来であると考えられており、骨格内の Si が Mn<sup>3+</sup> に置換され、振動が阻害されたため強度が減少したものと考えられる。以上のことから Silicalite 骨格中へ Mn が導入されたと推察される。

### 3.3 合成過程における Mn の挙動

メカノケミカル処理、水熱処理中における Mn の価数、配位数の状態を分析するために XAFS による分析を行った。メカノケミカル処理前は Mn は三価の状態であることが確認されたが、粉碎処理を行うにつれて二価への還元が起こることが確認された。また、水熱処理を 1 日行った後では Mn の酸化がみられていたが、水熱処理を 3 日間に伸ばした場合二価への還元がみられた。これらのことからメカノケミカル法を利用した合成法では遷移金属の価数の変化が起こることが確認された。

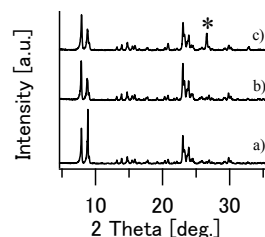


図 1 XRD パターン

a) Silicalite-1、b) Mn-Silicalite  
メカノケミカル処理あり c)  
Mn-Silicalite メカノケミカル  
処理なし (単純混合)

\*: Dense phase

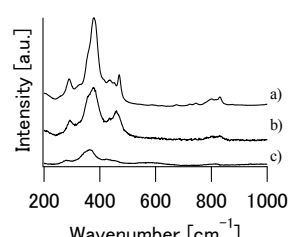


図 2 ラマンスペクトル

a) Silicalite b) Mn-Silicalite  
メカノケミカル処理あり c)  
Mn-Silicalite メカノケミカル  
処理あり

## 引用文献

- [1] J. M. Thomas; *Proc. R. Soc. A*, **468**, 1884–1903 (2012). [2] S. Borjas Garcia *et al.*; *J. Mater. Sci.*, **43**, 2367–2371 (2007). [3] K. Yamamoto *et al.*; *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**, 90–96 (2007). [4] K. Yamamoto *et al.*; *Cryst. Growth Des.*, **12**, 1354–1361 (2012). [5] L. Ren *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15173–6 (2012).

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

いいだたかゆき・わきはらとおる・ぬまこちや・さとうみつた  
か・なかひらあつし・おおくぼたつや



# ゼオライトナノ粒子の高収率合成を目指した粉碎-再結晶化プロセスの検討

(東大院工) ○脇原徹\*・(横国大院環境情報) 天野勇太・阿部哲・多々見純一

## 1. 緒言

現在、各種特性向上を目的としたゼオライトナノ粒子合成が注目されている。しかし、水熱法によるゼオライトナノ粒子の合成は希薄アルミノシリケート溶液(溶液に対するゼオライトの収量: ~5wt%)中で行われることが多く生産性が低いという問題がある。そこで本研究ではミクロンサイズの原料ゼオライトをビーズミルによる粉碎と少量のアルカリ溶液を用いた再結晶化を組み合わせた手法により、溶液に対するゼオライト収量を 50wt%以上にし、高収率化を図ることを目的とした。

## 2. 実験

原料粉末として Y 型ゼオライト (FAU, Si/Al=2.8, Cation: Na<sup>+</sup>)を用いた。この原料と分散剤をエタノール中に添加して得られたスラリーを、φ 300 μm の ZrO<sub>2</sub> ビーズを用いて回転数 3000rpm、処理時間 120min の条件でビーズミル処理した。また、オートクレーブ中に 120min 粉碎ゼオライト 0.5g、2mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 0.34g を投入し、これを 110℃、2h で再結晶化した。得られたサンプルに対して、FE-SEM、XRD、窒素吸着装置によりそれぞれ微構造観察、結晶性の確認、吸着特性の確認を行った。

## 3. 結果と考察

0.5g 仕込んだゼオライトのうち、再結晶化処理後(洗浄後)、平均で 0.45g の固形分を回収した。すなわち、仕込み量あたりの収量は、 $100 \times 0.45 / (0.5 + 0.34) = 54\%$ であった。原料ゼオライト、ビーズミル処理後サンプル、再結晶化処理後サンプルの XRD プロファイルを図.1<sup>[1]</sup>に示す。Fig.1 より 120min 粉碎したゼオライトのピークは減少し、一部非晶質化することがわかった。一方、再結晶化したサンプルは回折ピークが原料ゼオライトと同程度まで回復していることから結晶性が向上していることが確認できた。さらに、既往の研究<sup>[1]</sup>で希薄アルミノシリケート溶液を用いて再結晶化したサンプルの回折強度と同程度であることも確認できた。

FE-SEM による微構造観察結果を図.2 に示す。Fig.2よりビーズミル粉碎により粒径が原料のおよそ5分の1になっていることが確認できた。また、再結晶化処理後も粒成長していないことが確認できた。希薄アルミノシリケート溶液を用いて再結晶化させたサンプルと比較しても同程度の粒径であったことから、本研究の結果が既往の研究の結果と遜色ないものであると考えられる。

窒素吸着測定の結果より 120min 粉碎したゼオライト

の吸着量は原料ゼオライトよりも減少していることが確認できた。これは、粉碎により細孔が座屈・非晶質化したためである。一方、再結晶化サンプルは原料と同程度の吸着量まで回復していることから、ゼオライトの結晶性が向上したことにより、ミクロ孔容積が原料と同程度まで回復したことを示唆している。

## 3. 結果と考察

アルカリ溶液と粉碎ゼオライトを混合・加熱することにより Y 型ゼオライトナノ粒子の作製に成功した。バッチの仕込み量に対するゼオライトナノ粒子収量は 54wt%を達成した。以上、ビーズミル粉碎とアルカリ溶液による再結晶化を組み合わせる手法は、ゼオライトナノ粒子を高収率で調製する手法として有望であると考えられる。

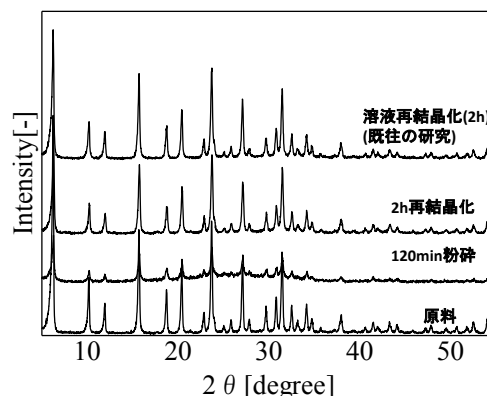


Fig.1 XRD プロファイル

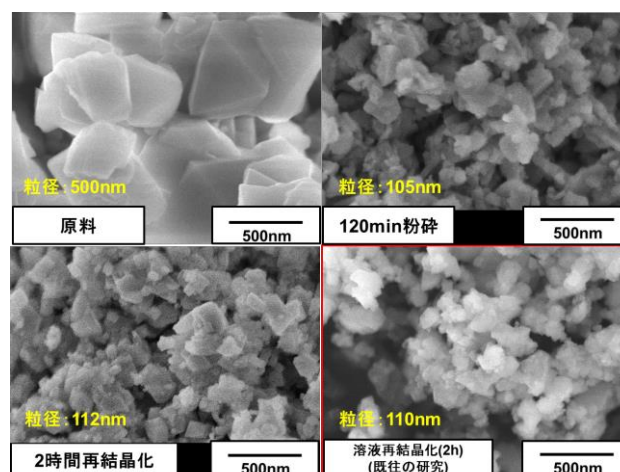


Fig.2 FE-SEM 画像

引用文献 [1] Wakihara et al.; *Cryst. Growth Des.*, 11, 955 (2011).

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

わきはらとおる・あまのゆうた・あべさとし・たみじゅんいち

# 種結晶添加法による VET 型ゼオライトの OSDA-free 合成とその反応機構

(東大院工) ○伊與木健太・板橋慶治・Shanmugam Palani Elangovan・脇原徹・大久保達也\*

## 1. 緒言

ゼオライト合成において有機構造規定剤 (organic structure-directing agent; OSDA) は重要な役割を担ってきた。しかしながら、OSDA の利用に伴う生産コストの増大、プロセスの煩雑化、高環境負荷などは不可避であり、OSDA を用いない合成法の開発が望まれている。

近年、OSDA を含まない反応混合物にゼオライト種結晶を添加して水熱合成を行うことによる OSDA 無添加 (OSDA-free) 合成が盛んに研究されている<sup>[1-3]</sup>。我々は、種結晶の構造と、種結晶を添加しなかった場合に反応混合物を水熱処理して得られるゼオライトの構造との間に相関があることをアルミノシリケートゼオライトについて示し、合成のための「CBU 仮説」を提唱してきた<sup>[4]</sup>。また、種結晶はその表面が結晶成長に寄与していると考えられ、液相を介したアルミノシリケート種の供給により結晶成長していると考えられる<sup>[5,6]</sup>。

本研究では、他の系への拡張として、VET 型ジンコシリケートゼオライトの OSDA-free 合成を検討した。VET 型ゼオライトは特徴的な「風車型 (pinwheel)」の構造単位を持っており、その合成には OSDA の他、Zn および Li が不可欠であることが知られている<sup>[7]</sup>。このようなゼオライトの OSDA-free 合成を検討することにより、種結晶添加法の汎用性を示すのみならず、その反応機構解明により結晶化過程の貴重な知見が得られると考えられる。

## 2. 実験

純水に水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、酢酸亜鉛、コロイダルシリカを加え、さらに OSDA を用いて合成した VPI-8 種結晶<sup>[8]</sup> (VET 型ジンコシリケート、焼成品) を添加し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 150–160 °C、静置法により水熱処理し、OSDA-free 合成を行った。生成物の評価は XRD、FE-SEM、ICP-AES、NMR、高エネルギー XRD、紫外・可視分光法、ラマン分光法、窒素吸脱着測定を用いて行った。

## 3. 結果と考察

生成物の XRD パターン (図 1(a)) より、VET 型ゼオライトの結晶成長を確認した。FE-SEM 像 (図 1(b)) からは、生成物が棒状結晶であることがわかる。VET 型ゼオライトは 1 次元細孔を有しており、細孔方向に沿って結晶成長していると考えられる。窒素吸脱着測定において、H 型の生成物は焼成後の種結晶と比較して同等の細孔特性を有していた。Zn 原子がゼオライト骨格へ取り込まれていることを <sup>29</sup>Si MAS NMR および紫外・可視分光スペクトルにおい

て確認した。また、生成物の SiO<sub>2</sub>/ZnO 比は 13–18 であった。また、Y 型ゼオライトをシリカ・アルミナ源とすることで、VET 型ジンコアルミノシリケートゼオライトも合成可能であることが示された。

VET 型ゼオライトの結晶成長は、種結晶添加時のみ起こり、種結晶無添加時には層状ケイ酸塩であるマガディアイトおよびケニヤイトが得られた。これらは、その合成に Zn および Li イオンを必要としない純シリカ相である。Zn, Li イオンは VET 型ゼオライトの結晶成長時に選択的に取り込まれていることが組成分析より確かめられた。反応中のシリケート種の構造変化過程を高エネルギー XRD、ラマン分光法、および NMR により解析したところ、反応途中までの生成物は種結晶の有無にかかわらず同一であり、5 員環を含んでいることが示唆された。

マガディアイトの仮定構造<sup>[9]</sup>と VET 型ゼオライトの間には、2 つの 5 員環が稜共有により繋がった共通構造 (SBU: 5-3 unit, in IZA data base) を見出すことができる。SBU である 5-3 ユニットの形成により、VET 型の結晶化が起こっていると考えると、実験結果とよく整合することがわかった。

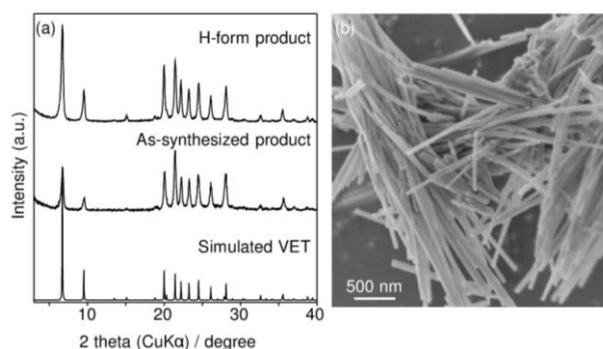


図 1. (a) 生成物の XRD パターンと (b) SEM 像

## 引用文献

- [1] B. Xie, *et al.*; *Chem. Mater.*, **20**, 4533–4535 (2008). [2] K. Iyoki, *et al.*; *Chem. Asian J.*, **8**, 1419–1427 (2013). [3] K. Iyoki, *et al.*; *Microporous Mesoporous Mater.*, in press. [4] K. Itabashi, *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11542–11549, (2012). [5] Y. Kamimura, *et al.*; *J. Phys. Chem. C*, **115**, 744–750 (2011). [6] Y. Kamimura, *et al.*; *Microporous Mesoporous Mater.*, **147**, 149–156 (2012). [7] C. C. Freyhardt, *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7299–7310, (1996). [8] M. Yoshikawa, *et al.*; *Microporous Mater.*, **11**, 127–136 (1997). [9] J. M. Garcés, *Clays Clay Mineral.*, **36**, 409–418 (1988).

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

いよきけんた・いたばしけいじ・しゃんむがむむばらにえらんごばん・わきはらとおる・おおくぼたつや

# SDA を用いずに合成したベータ型ゼオライトの構造と特性

(東大院工) ○大久保達也・板橋慶治

## 1. 緒言

ゼオライト合成の歴史は、20 世紀半ばの天然ゼオライトの生成条件を実験室で再現したことにはじまる。以後、準安定相として合成する方法や有機構造規定剤(organic structure-directing agent, OSDA)を用いる合成法の開発により、ゼオライトの種類は飛躍的に拡大し、今日では現代社会を支える基幹材料としての地位を固めるに至っている。

合成法の開発により、ゼオライト及び関連物質のフレームワークタイプは 200 種を超えたものの、最近の合成は複雑な OSDA、Ge などのヘテロ金属、硬化剤としてのフッ素イオンの利用など、実用化の困難な方向に展開している。最初の合成から半世紀を経て、ゼオライト合成法を抜本的に見直す時期に来ているものと考ええる。

我々は 2007 年に「実用に供するゼオライトの合成」を掲げ、東京大学における共同での研究を開始した。とりわけ、「フッ素イオンを用いずにアルミノシリケートにこだわる」こととした。これらの一連の研究の中で、種結晶を利用することにより OSDA を用いずに MTW 型ゼオライトを合成できることを見出した<sup>1)</sup>。同時期に他のグループからも関連した合成例が報告された<sup>2-4)</sup>。以後、我々はベータ型ゼオライト(以下 Beta)をはじめとする一連の OSDA フリー合成の研究開発に従事してきた<sup>5-11)</sup>。

これらのゼオライトの中で、とりわけ注目を集めたものは社会的なニーズの大きな Beta である。そこで、本総合講演では OSDA フリー条件で合成した Beta の構造と特性を中心に報告する。

## 2. 構造

Beta を合成する場合の OSDA としては、TEAOH がよく知られている。TEAOH を用いて合成した場合と OSDA フリー条件で合成した場合の生成物の SEM 像を Figure 1 に示す。TEAOH を用いて合成した場合の生成物は自形の不明確な結晶の凝集体である。一方 OSDA フリー条件で合成した Beta は、ベータ型構造を有する天然ゼオライト Tschernichite に類似した、自形の明確な 100nm 程度の結晶である(種結晶の添加量に

より、結晶サイズは制御可能)。また特定の面に特有の凹凸構造が観察されることがわかる。このような形態の Beta は、これまでは専らフッ素イオンを硬化剤として利用した場合に報告されている。

結晶の形態は各結晶面の表面エネルギーと結晶成長速度により決定される。一般にゼオライト合成は、速度論に支配され、生成物は準安定相として得られる場合が多い。そのため、明確な自形を有する結晶を得るためには、結晶成長を十分に進める必要がある。これらの視点で Figure 1 を見ると、OSDA を用いて合成した結晶は相対的に結晶成長に依る割合が小さいこと、すなわち核生成過程に最終生成物の構造が支配されているものと考察される。一方、OSDA フリー条件で合成した場合には、種結晶を添加し、核生成過程を経ずに生成物が得られるため<sup>6)</sup>、結晶成長過程により最終生成物の構造が支配されているものと結論できよう。

次に結晶の内部構造を TEM により検討した。JFCC の佐々木らが観察した高分解 TEM 像を Figure 2 に示す。従来の報告と同様に BEA と BEB の intergrowth により結晶が構成され、これが凹凸構造の形成に関与していることがわかる。本系のとりわけ特徴的な点は、上述の intergrowth 以外の欠陥が観察されない点にある。産総研の池田による Si 固体 NMR ならびに赤外分光での評価からも、通常のベータに比べ、シラノール基が極めて少ないことが明らかになっている。

水蒸気 10%を含む空気流通下で加熱後、HC トラップ特性により水熱安定性をテストした。OSDA を用いて合成したものは、800℃あたりから吸着量が低下したが、OSDA フリーで合成した Beta は後述するように Si/Al 比(SAR)が低いにも関わらず、吸着量が高温域まで OSDA を用いて合成したものの吸着量を上回った。

## 3. 特性

OSDA フリーで合成した Beta は SAR が小さい。すなわち Al をより多く含み、骨格がより負に帯電しており、大きなイオン交換容量を有するという特徴がある。A 型ゼオライトはこの特徴を

有するものの耐熱性、耐酸性が低いため、触媒等への応用は困難であった。東大生研の小倉らは触媒応用を念頭に、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンの特異的な NO 吸着性に着目して研究を進めており、一連の研究の中で本系の検討を行った。その結果、 $\text{SAR}=4.7$  のものに関して、NO と特異的に高いアフィニティが観察された。

FCC プロセスは世界最大の触媒プロセスであるが、この実現の背景にはシンプルな触媒調製法、すなわち Y 型ゼオライトの OSDA フリー合成法と後処理としての脱アルミ法の確立がある。本 Beta を実用に供するためには、目的に応じた SAR を実現する後処理工程が不可欠である。横国大の窪田らはアンモニウムイオン交換後に水蒸気処理を施し、最終的に酸処理することにより、OSDA フリーで合成した Beta の SAR を $\sim 200$  までの範囲で制御する方法を確立した。SAR を調整した Beta の触媒性能をヘキサンのクラッキングで評価したところ、従来法で合成したものや市販品に比べて、失活の抑制やプロピレン収率向上等の優れた特性が確認された。

#### 4. まとめ

OSDA フリー条件下で種結晶を用いて合成した Beta 型ゼオライトは、従来法で合成したものとは構造的にも異なった特徴を有し、応用面において有益な特性を示すことがわかってきた。最新の成果は当日発表する。

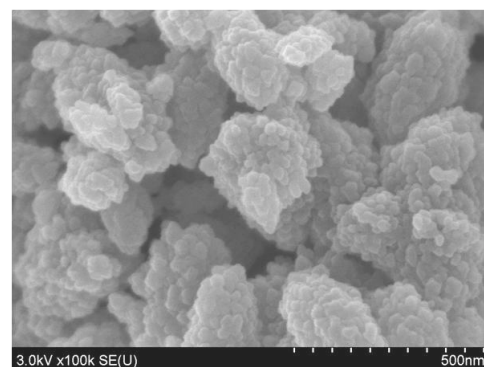
謝辞：本研究の成果は本文中に述べた皆さんとの共同研究の一部です。この場を借りて感謝の意を表します。

#### 引用文献

- 1) K. Iyoki *et al.*, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 730
- 2) B. Xie *et al.*, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4533
- 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) Y. Kamimura *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2010**, 5, 2182
- 6) Y. Kamimura *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 443
- 7) Y. Kamimura *et al.*, *MMM*, **2012**, 147, 149
- 8) Y. Kamimura *et al.*, *MMM*, **2012**, 163, 282
- 9) K. Itabashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 11542
- 10) K. Iyoki *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 1419
- 11) K. Iyoki *et al.*, *MMM*, **2013**, in press.
- 12) A. Ogawa *et al.*, *MMM*, under review.

\*大久保達也, e-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp  
 おおくぼ たつや・いたばし けいじ

(a)



(b)

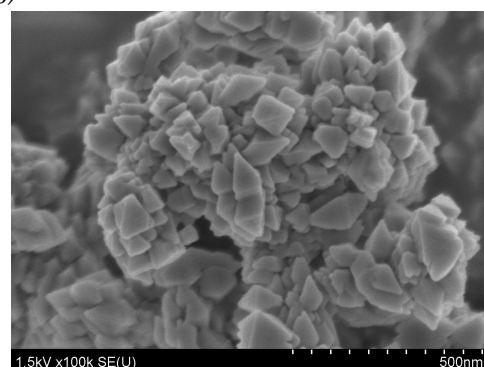


Figure 1 SEM Images of Zeolite Beta Synthesized (a) with and (b) without using OSDA

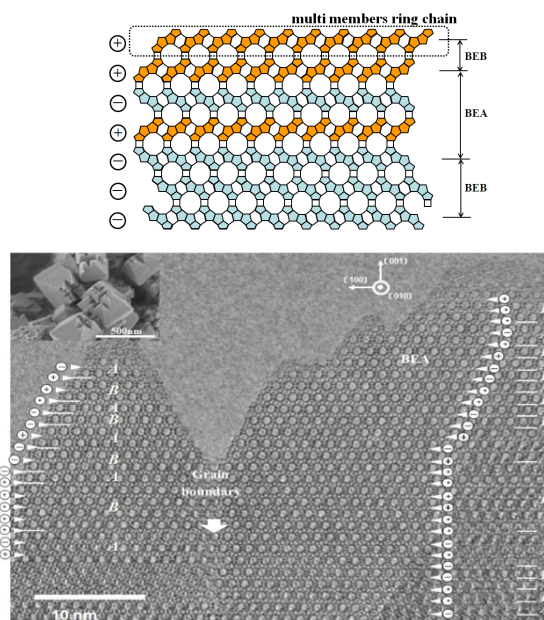


Figure 2 HRTEM Image of Zeolite Beta Synthesized without using OSDA



# ピリジン系三座配位子を含む新規銅配位高分子の合成

(東農工大院工)○矢代大樹・近藤篤・前田和之\*

## 1. 諸言

金属イオン又は金属酸化物クラスターを有機配位子で架橋した配位高分子(coordination polymer, CP)は精密に細孔空間を制御して形成できるため、ゼオライトと同様に、吸着や触媒作用など優れた機能が報告されている。この構造体をなす金属と配位子の組み合わせにより無数の構造が考えられ、特に配位子の選択は構造内ナノスペースの構築や物性・応用などを考える際には重要なファクターとなる。本研究で注目した2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine(図1、以下tpt)はトリアジン環の2, 4, 6 位にピリジン環が結合した分子であり、広い $\pi$ 共役系と $C_3$ 対称性を持ち、空隙率の高い構造体を形成することが期待される。本研究では tpt とテトラフルオロホウ酸銅(II)六水和物  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を原料に種々の合成法から生成した物質の構造解析と物性評価を行った。

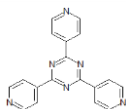


図1. 配位子 tpt

## 2. 実験

配位子 tpt のベンジルアルコール溶液、メタノール/ベンジルアルコール混合液(1:1 v/v)及び  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のメタノール溶液を調製した。これら三種の溶液によって液相界面をつくり室温で静置(界面合成)することで濃紫色の単結晶 **1** を得た。また solvothermal 合成では  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と tpt を 2:1 の物質質量比で加え、アセトニトリル中、140℃で 72 時間反応させ暗赤褐色の単結晶 **2** を得た。得られた単結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行い、あわせて TG、IR、粉末 XRD、元素分析などを行った。

## 3. 結果および考察

界面合成により生成した結晶 **1** を構造解析した結果、結晶系は立方晶、空間群  $Fm\bar{3}m$  であり、格子定数  $a = 36.592 \text{ \AA}$ 、 $V = 48994 \text{ \AA}^3$  と対称性が高く大きな単位胞をもつことが分かった。 $\text{Cu}(\text{II})$ イオンはすべて等価であり、エクアトリアル位に 4 つの tpt、アキシヤル位に 2 つの  $\text{BF}_4$  アニオンが配位した六配位八面体の局所構造をしていた。8 つの tpt と 12 個の  $\text{Cu}(\text{II})$ イオンからなるケージを構成単位としており、そのケージの開閉部は一辺約12Åの正方形で、内部 cross section は  $20 \text{ \AA} \times 26 \text{ \AA}$  の広がりを持つ(図2左上)。結晶 **1** の結晶構造より見積もられた空隙率は73% ( $35529 \text{ \AA}^3$ )であり、例えばX型ゼオライトの空隙率52%と比較するとかなり高い。結晶構造からフレームワークは  $\text{Cu}_3(\text{tpt})_4(\text{BF}_4)_6$  の組成であると考えられるが、元素分析の結果からはベンジルアルコールを主成分とするゲストの存在が示唆された。得られた単結晶に対し 30 分程度室温真空処理( $< 10^2 \text{ Pa}$ )を施したサンプルを用いて

SPRing-8 で XRD パターンを測定し、得られた結果を基に指数づけを行ったところ、合成時と同一の空間群で近い格子定数を示したことから、真空処理を行っても構造を維持していると考えられる。

Solvothermal 合成で得られた結晶 **2** の単結晶構造解析の結果、原料として二価の銅源を用いたにもかかわらず四面体構造をとる一価の銅イオンに還元されていることが分かった。上下に tpt が張り出し凹凸をなすシートがスタッキングし、シートに規則的に空いた孔にアニオンが入り込んだ構造であった。また結晶構造、元素分析よりフレームワーク組成は  $\text{Cu}(\text{tpt})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{BF}_4)$  であった(図2下)。各配位子の頂点には  $\text{Cu}(\text{I})$ イオンがあり、このうちシートの凹凸の頂点にあたる  $\text{Cu}(\text{I})$ イオンにはアセトニトリル2分子が配位していた。得られた結晶構造モデルからは空隙の存在が認められず窒素吸着測定(77 K)でもマイクロ孔の存在を確認できなかったが、二酸化炭素吸着測定(273 K)では低圧部で急激な立ち上がりを見せるI型の吸着等温線を示した。二酸化炭素吸着等温線を用いて DR 解析を行った結果、吸着熱は  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、マイクロ孔容量は  $0.050 \text{ mL g}^{-1}$  と見積もられた。これは  $\text{Cu}(\text{I})$ イオン1つあたり二酸化炭素 0.6 分子が吸着していることに相当する。これらの結果より、二酸化炭素の吸着によって構造変化が生じていると考えられる。

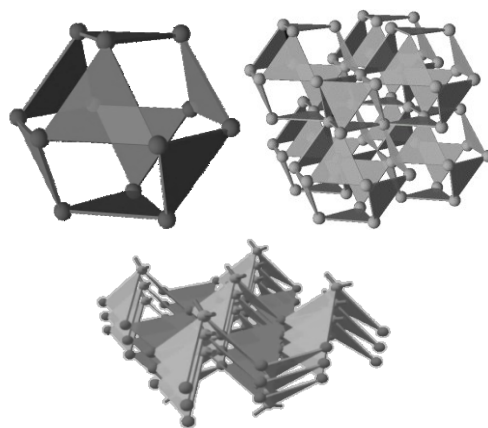


図2. 結晶 **1**(上)及び結晶 **2**(下)の構造模式図

結晶 **1** のケージ部(左上)及び全体像(右上)

正三角形は tpt、球は  $\text{Cu}$  イオンを表し、

$\text{Cu}(\text{I})$ イオンから延びる円柱(下)はアセトニトリルを示す。

\*前田和之 Tel/Fax: 042-388-7040

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

やしろたいき・こんどうあつし・まえだかずゆき

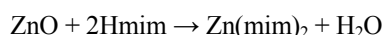
# メカノケミカル法を利用したゼオライト型錯体結晶の調製

(関西大工) ○田中 俊輔\*・来田 康司・長岡 卓弥・三宅 義和

## 1. 緒言

ゼオライト様トポロジーを有するイミダゾレート構造体 (Zeolitic Imidazolate Framework; ZIF) は、金属イオンと有機配位子が交互に架橋してできる PCP/MOF の発展材料である。それらの合成は、架橋配位子と金属イオン間の配位結合・錯形成を基本とするため、液相からの固体析出が一般的である。

一方、本研究では、酸化亜鉛 (ZnO) と 2-メチルイミダゾール (Hmim) の物理的混合物に機械的エネルギーを加えることで、メカノケミカル的に ZnO から ZIF-8 へ結晶転換することを見出した<sup>1)</sup>。本手法では、溶媒を必要とせず、副生成物も水のみで ZIF を簡便かつ量的に製造することができる (Scheme 1)。



**Scheme 1** Reaction scheme for the mechanochemical dry conversion of ZnO to ZIF-8, [Zn(mim)<sub>2</sub>].

## 2. 実験

一次粒子径の異なる ZnO ( $D_{\text{av}} = 24, 373 \text{ nm}$ ) を用いた。転動ボールミル (500 ml  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製容器、 $\phi 10 \text{ mm}$  YTZ<sup>®</sup> ボール 100 個、100 rpm) を用いて、ZnO 8.1 g と Hmim 16.4 g (Hmim/ZnO モル比 = 2) を混合した。

## 3. 結果と考察

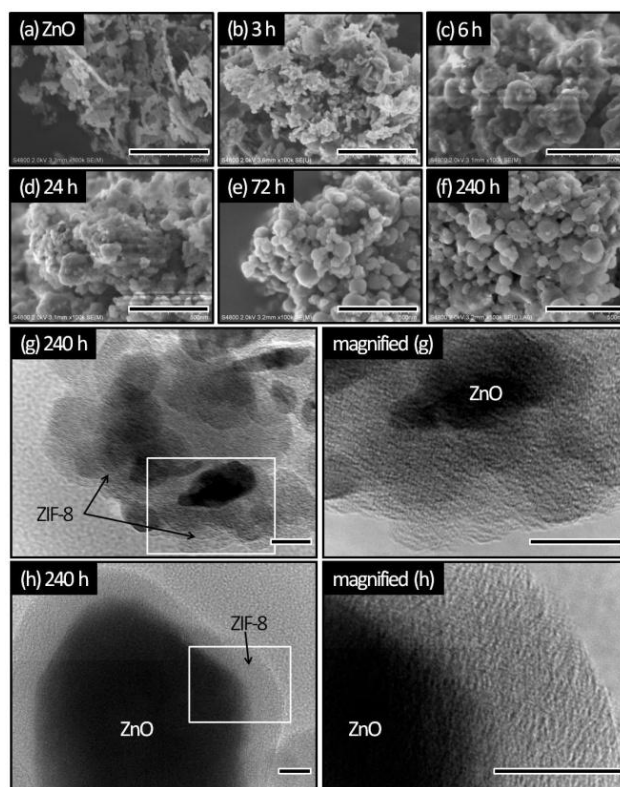
ZnO と Hmim のミリングで得られる生成物は PXRD によりソーダライト型の ZIF-8 であることが確認された。また、ミリングの時間とともに非多孔性の ZnO から ZIF-8 への多孔質化が進行することを確認した (Table 1)。ナノサイズ ( $D_{\text{av}} = 24 \text{ nm}$ ) の ZnO を用いることにより、ZnO の ZIF-8 への転化率は、およそ 80% まで到達した。これに対して、サブミクロン ( $D_{\text{av}} = 373 \text{ nm}$ ) の ZnO を用いると、その転化率は 15% 程度であった。固相反応で ZIF-8 への転化が進行するため、転化率は出発原料 ZnO の外表面積に大きく依存する。

**Table 1** Structure characteristics of the products.

	$S_{\text{BET}}^a$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_L^b$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{micro}}^c$ /cc g <sup>-1</sup>	$V_{\text{total}}^d$ /cc g <sup>-1</sup>	$Y^e$	
					TGA	$V_{\text{micro}}/0.66$
ZnO	30	35	< 0.01	0.37	0	0
3 h	390	460	0.15	0.47	36.3	22.7
6 h	610	670	0.24	0.44	49.5	36.4
24 h	840	960	0.33	0.71	62.5	50.0
48 h	950	1060	0.35	0.76	67.1	53.0
72 h	1060	1180	0.40	0.85	74.3	60.6
120 h	1200	1310	0.46	0.94	78.0	69.7
240 h	1180	1290	0.45	0.76	81.8	68.1
ZIF-8 <sup>f</sup>	—	1947	0.66	—	—	100

<sup>a</sup>BET and <sup>b</sup>Langmuir surface area. <sup>c</sup>Micro and <sup>d</sup>total pore volume. <sup>e</sup>Yield of ZIF-8, based on TGA and nitrogen sorption measurements. <sup>f</sup>Calculations based on the free volume routine of CERIU<sup>2</sup> software.<sup>2)</sup>

ZnO ( $\rho = 5.61 \text{ g cm}^{-3}$ ) と ZIF-8 ( $\rho = 0.95 \text{ g cm}^{-3}$ ) の密度差から、ZnO の ZIF-8 への転換は、およそ 6 倍の体積変化を伴う。また、サブミクロンの ZnO 結晶表面に平均およそ 20 nm の ZIF-8 相が形成される (Figure 1h) ことから、ZnO 結晶表面から深さ方向およそ 10 nm まで ZIF-8 の転換が進行すると考えられる。一方、ZnO の ZIF-8 への転換反応の進行とともに、二次粒子径の増大が観察され (Figure 1a–f)、多結晶体として ZIF-8 が得られることがわかった。ナノサイズの ZnO を用いた場合においても、比較的大きな凝集粒子は、生成する ZIF-8 に被覆されることにより、ZIF-8 への転換が抑制されると考えられる (Figure 1g)。



**Figure 1** FESEM (a–f, scale bar; 500 nm) and TEM (g and h, scale bar 20 nm) images of the products prepared using nano-sized ZnO (a–g) and submicron ZnO (h) particles.

参考文献 1) S. Tanaka et al., *Chem. Commun.* **49** (2013) 7884.  
2) O. M. Yaghi et al., *PNAS USA* **103** (2006) 10186.

謝辞 本研究の一部は、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 S1201026 ならびに JSPS 科研費 25790019 の支援により行われました。

\*TEL : 06-6368-0851 E-mail : shun\_tnk@kansai-u.ac.jp  
たなかしゅんすけ・きだこうじ・ながおかたくや・みやけよしかず



# メソポーラスシリカ(KIT-6)・チタニア複合体の合成と反応性

(成蹊大) ○山下 美穂・霜田 直宏・里川 重夫\*

## 1. 緒言

メソポーラスシリカ (KIT-6) は比表面積が大きく、可変細孔直径 (4~12nm)、大きな細孔容積、規則的に配列したキュービック (*Ia3d*) 構造を持っている<sup>1)</sup>。その特徴として、3次元的に2つの細孔が相互に入り組んだ共連続構造であるという点が挙げられる。これにより、細孔内に金属酸化物前駆体の導入や容易な3次元的なガス拡散に貢献する触媒材料として期待されている<sup>2)</sup>。一方で、チタニアは光触媒、顔料、電子材料、水素貯蔵など幅広い分野で利用される<sup>3)</sup>そこで、本研究では KIT-6 細孔内にチタニアを担持させ、両者の特性を活かした高比表面積を有する新規機能性材料を合成することを目的とした。

## 2. 実験

メソポーラスシリカ (KIT-6) の合成は既法<sup>4)</sup>に従い調製した。調製したサンプルを 200℃で前処理し、窒素雰囲気下でチタニウムテトライソプロポキシド (TTIP) とエタノールの混合溶液に投入し、熱でエタノールを蒸発させ、その後 600℃で4時間の焼成を行った。また、TTIP と KIT6 の重量比は 1 : 1 (KIT6-Ti1) 2 : 1 (KIT6-Ti2)、3 : 1 (KIT6-Ti3) となるように調製した。分析評価は XRD 測定、窒素吸脱着測定により行った。

試料の光触媒活性はアセトアルデヒドの酸化分解による CO<sub>2</sub>生成速度から評価した。試料を反応器内に設置し、暗所保持後、Xe ランプを照射した。生成ガスは GC-FID で分析した。比較試料として市販の光触媒の Degussa 製 P25 を使用した。

## 3. 結果および考察

XRD 測定より、合成した KIT-6 の X 線パターンは低角領域でキュービック (*Ia3d*) 構造の特徴を示すピークが見られた。各サンプルの窒素吸脱着測定の結果を図 1 に示す。横軸は原料から算出した TiO<sub>2</sub> 重量比である。KIT6 の BET 比表面積は 795 m<sup>2</sup>/g、細孔容積は 1.00 cm<sup>3</sup>/g であった。KIT-6 と比べていずれの KIT6-Ti の比表面積、細孔容積ともに低下し、その傾向は TTIP 導入量が多い方がより顕著であった。また、KIT6-Ti の BET 比表面積は、KIT6 の高比表面積を維持しているといえる。BJH 法を用いて求めた各サンプルの細孔径分布曲線を図 2 に示す。KIT6 では 8.2 nm、KIT6-Ti は 8.2 nm と 4.9 nm にピークが見られる。これより、8.1 nm と推察される細孔径は KIT6 の細孔に起因し、4.9 nm の細孔径は KIT6 の細孔内にコートされたチタニアによるものと考えられる。

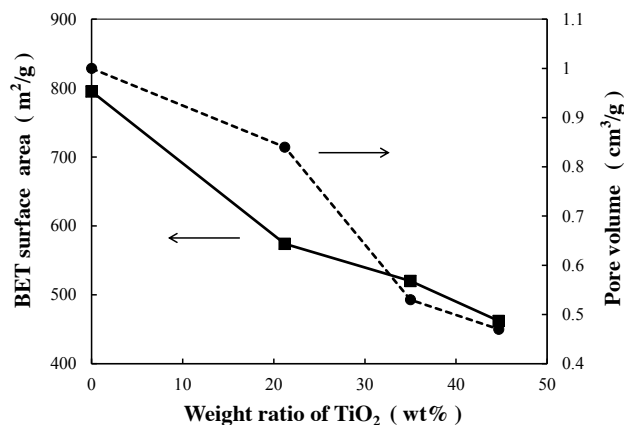


Fig. 1 BET surface areas and pore volumes depend on weight ratio of TiO<sub>2</sub>.

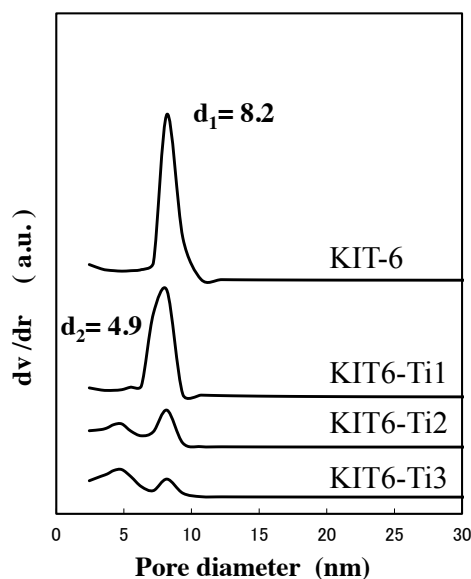


Fig. 2 BJH Pore size distribution from N<sub>2</sub> adsorption isotherm.

反応試験の結果、KIT6-Ti は暗所保持中に対象物の著しい吸着を示し、P25 と比較して吸着濃縮作用により分解効率が高いことが分かった。

- 1) L. Qian, *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **213** (2012) 186.
- 2) J. H. Parkl, *et al.*, *J. Nanosci. Nanotech.*, **13** (2013) 423.
- 3) X. Chen, *et al.*, *Chemical Reviews.*, **107** (2007) 2893.
- 4) F. Kleitz, *et al.*, *Chem Comm.*, (2003) 2136.

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

やましたみほ・しもだなおひろ・さとかわしげお

# 低分子量フェノール樹脂を骨格とする規則性メソポーラス薄膜の炭化過程

(産総研) ○木村辰雄\*

## 1. 緒言

フラーレンやナノチューブのようなナノメートルオーダーで精密合成された炭素系材料は高度な電子デバイス開発に欠かせない存在になりつつある。このような観点から、エネルギー貯蔵技術の開発や電池、キャパシターの高性能化に向けた先端材料として規則性メソポーラスカーボンも関心を集めている。電極部材として広範に適用するには薄膜化が求められるが、多くの成功例があるわけではない。最近までは、オルト酢酸トリエチルを添加した溶液中でレゾルシノールとホルムアルデヒドを反応させた前駆溶液からの合成が唯一の成功例として紹介されていた<sup>1)</sup>。

本研究では、低分子量のフェノール樹脂を含む前駆溶液からの合成に着目した。同様の前駆溶液から規則性メソポーラスカーボンの粉末試料が合成できることは既に報告されていたが、薄膜化の可能性については触れられていなかった。<sup>2)</sup> 後に、別の研究グループが薄膜化を報告したが、ポリマー薄膜 (400 °C 処理) の構造評価だけが記載されており、メソポーラスカーボン薄膜を得るには至っていなかった。<sup>3)</sup> 我々の予備実験では、更に高温で炭化処理を行うと薄膜が消失してしまうことが確認できたが、その工程を工夫するとある程度高温での炭化処理が可能になることを見出した。<sup>4)</sup> 本研究では、簡便で再現性の高い合成法の開発を目指し、多孔性カーボン薄膜のメソ構造制御を実現するとともに炭化過程での構造変化について詳細な評価を行ったので報告する。

## 2. 実験

既報<sup>2)</sup> に従い、低分子量のフェノール樹脂を予め合成し、界面活性剤 (Pluronic F127) を含むエタノール溶液と混合して前駆溶液を得た。界面活性剤の含有量を幅広く変化させて調製した前駆溶液を各種基板 (石英、シリコン等) 上にスピンコートし 100 °C でポリマー化した。<sup>4)</sup> 炭化過程でのメソ構造並びに骨格構造の変化を各種分析により評価し、ガス吸着測定から算出した多孔性についても議論した。

## 3. 結果と考察

炭化処理は、窒素流通下で、350 °C 及び 800 °C (昇温速度: 1 °C min<sup>-1</sup>) で行った。800 °C 処理の際には、薄膜 2 枚を面合わせで管状炉内にセットした。図 1 に示すように、成膜後は無色透明だが、350 °C 処理後は薄い茶色 (透明)、800 °C では黒色へと変化した。800 °C 処理後の薄膜で周囲が多少消失している様子が確認され炭化処理法には課題が残った。



図 1. 低分子量フェノール樹脂を骨格とするメソ構造体薄膜及び炭化処理後の薄膜の実物写真

界面活性剤量を変えて得られた薄膜の典型的な透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を図 2 に示す。前駆溶液中の界面活性剤量を変えることで 2 種類のメソ構造の生成が確認された。界面活性剤量が少ない場合は立方構造 ( $Im-3m$ )、多くすると六方構造 ( $p6mm$ ) が生成した。更に界面活性剤を増やすと六方構造の規則性が低下する傾向が観察された。炭化過程では、異方収縮による空間群の明らかな変化が確認され、シリンダー状メソ孔はスリット状細孔へと変化した。ガス吸着測定等から、ケージ状メソ孔の場合も含め、炭化処理後も高いアクセス性を保持していた。

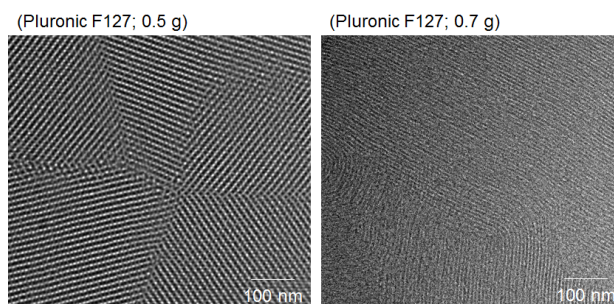


図 2. 異なる量の界面活性剤を含む前駆溶液から合成したメソポーラスカーボン薄膜 (800 °C 処理) の TEM 写真

炭化過程での骨格構造並びに組成の変化を UV-Vis、FT-IR 及び XPS により追跡した結果、800 °C 処理後もまだ多くの酸素が骨格に残存 (約 25 mass %) していた。低分子量のフェノール樹脂 (平均分子量約 260、GPC 分析) からなるポリマー骨格は、炭化処理の温度が上昇するにつれて、酸素含有量が減少し多環芳香族の生成しており、徐々にカーボン化が進行することが確認されている。

1) S. Tanaka et al., *Chem. Commun.*, 2005, 2125.

2) Y. Meng et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7053.

3) J. Schuster et al., *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 5754.

4) T. Kimura et al., *J. Mater. Chem. A*, DOI:10.1039/C3TA13026F.

\* 木村辰雄 Fax: 052-736-7397

E-mail: t-kimura@aist.go.jp

きむらたつお

# 高分散性有機修飾メソポーラスシリカナノ粒子の創製

(早大理工・東大院工) ○下嶋 敦<sup>\*,A</sup>・生野敬明<sup>B</sup>・石井大貴<sup>B</sup>・  
小池夏萌<sup>B</sup>・大久保達也<sup>B</sup>

## 1. 緒言

メソポーラスシリカナノ粒子 (MSN) はその高い比表面積や大細孔容積により、触媒、吸着剤をはじめ、薬剤キャリア、低誘電率 (low- $\epsilon$ ) 材料、低屈折率 (low- $n$ ) 材料等幅広い応用が期待されている<sup>1)</sup>。これらの応用においては、粒径やメソ構造の精密制御、各種媒体への分散性の確保が重要となる。MSN を有機シランで修飾することにより有機成分に由来する機能付与はもちろん、有機溶媒への分散性向上、粒子の不可逆的な凝集の抑制、骨格の安定化なども見込まれ、合成・応用に関する多くの研究が展開されている。

講演者らは、ケイ酸塩のトリメチルシリル(TMS)化法として知られるレンツ法を適用することによって、シリカー界面活性剤メソ複合体ナノ粒子からの界面活性剤の除去と表面シラノール基の有機修飾を同時に行い (Fig. 1)、アルコールへの分散やメソ構造の長期安定化に成功している<sup>2)</sup>。得られた有機修飾 MSN をシリカマトリックス中に導入することによって、優れた反射防止膜の作製が可能であることも示した。一般に、MSN の空隙率の増加は、薬剤などの担持量の増加や膜の低屈折率化などに寄与すると考えられるが、単に細孔径を拡大するだけでは内包物の放出や、外部からのマトリックスの侵入が起りやすくなるといった問題がある。そこで、上記の TMS 修飾型 MSN のコア-シェル化や中空化について検討を行ってきた。さらに、より低コストで簡便なプロセス開拓の一環として、球状シリカナノ粒子を鋳型として用いた界面活性剤フリーの中空有機シリカナノ粒子の合成についても取り組んできた。本講演ではこれらの研究成果について紹介する。

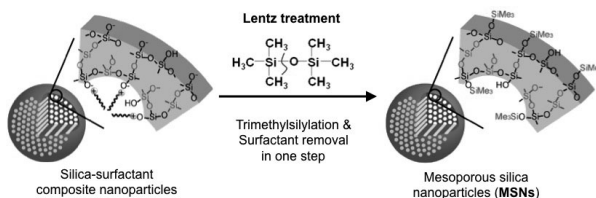


Fig. 1. Scheme of formation of organically-modified MSNs by the Lentz method.

## 2. 再成長法によるコア-シェル型 MSN の合成

テトラエトキシシラン (TEOS)-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES)-界面活性剤 (CTAB)-水-EG-アンモニア系における 2D ヘキサゴナル構造の MSN 合成に関す

る講演者らの報告<sup>3)</sup>に基づき、再成長法によるコア-シェル粒子の合成を行った。シリカー界面活性剤メソ複合体ナノ粒子を合成した後、分散液中にさらにシリカ源を添加することによって粒径が連続的に増加することが確認された。粒径分布が比較的揃っていることから、新たな粒子の生成よりも粒子成長が主に進行したと考えられた。

次に、シェルの細孔径をコアよりも相対的に小さく、あるいは逆に大きくするために、コアまたはシェルの形成過程で膨潤剤としてトリメチルベンゼン (TMB) を添加した。TMB を添加しない場合と同様に粒子成長が優先的に起こった。シェルにおける細孔の配列は不規則であったが、その細孔径はコアと比較して小さい、あるいは大きいことが窒素吸着測定により明らかとなった (Fig. 2)。このような細孔径の異なるコア-シェル MSN は粒子内外からの分子やポリマーの拡散制御の点で有用であると考えられる。

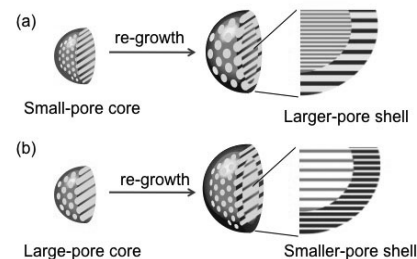


Fig. 2. Structural images of core-shell MSNs with different combinations of pore sizes.

## 3. 酸化鉄ナノ粒子を鋳型とした中空 MSN の合成<sup>4)</sup>

中空シリカ系ナノ粒子の合成ではブロックコポリマーミセルやポリマー粒子を用いた報告例があるが、合成プロセスの簡略化や、鋳型除去に伴う粒子の凝集抑制が課題である。そこで、鋳型として酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )ナノ粒子に注目した。酸性条件下においてシリカは比較的安定であるが  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は溶解するため、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ナノ粒子を鋳型としてその表面にシリカー界面活性剤メソ複合体を形成すれば、酸性条件下でのレンツ処理の過程で中空化が可能であると考えた。そこで、既往の報告に従って合成した粒径 20–60 nm の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノ粒子の分散液中に CTAB と TEOS を添加しシェル形成を行った後、レンツ処理を試みた。得られた粒子はエタノールに分散可能であった。

シェル形成により粒径が 50–150 nm に増大し、コア-シェル構造を有することが確認された。レンツ処理前の粒子の XRD パターンにおいては、メソ構造によるピークおよび

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に帰属されるピークが見られたが、レントツ処理後は後者による回折ピークが消失した。また、FT-IRにより界面活性剤の除去とTMS基の存在が示された。これらの結果から、界面活性剤の除去、TMS化、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の除去が同時に達成されたことがわかった (Fig. 3)。レントツ処理後の粒子のTEM観察により、ほとんどの粒子が中空構造を有していることが確認されている。

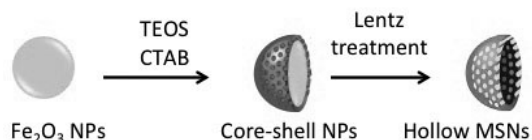


Fig. 3. Formation of hollow MSNs using  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles as template.

#### 4. 球状シリカナノ粒子を鋳型とした中空有機シリカナノ粒子の合成<sup>5)</sup>

架橋有機基を有する有機シリカ( $\text{O}_{1.5}\text{Si-R-SiO}_{1.5}$ )はシリカと比較して水溶液中での溶解性が低いこと知られている<sup>6)</sup>。そこで、TEOSと塩基水溶液からなる油水二相系の反応により調製した球状シリカナノ粒子(SNS)<sup>7)</sup>を鋳型として用いた。SNSの分散液に1,2-ビストリエトキシシリルエタン ( $(\text{EtO})_3\text{Si-C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{OEt})_3$ ; BTEE)、および塩基触媒としてアルギニンを加え60℃で数日攪拌し、有機シリカシェル形成を行った。その後、得られたコア-シェル粒子の分散液のpHを高めることでSNSを溶解し、透析によって除去した (Fig. 4)。

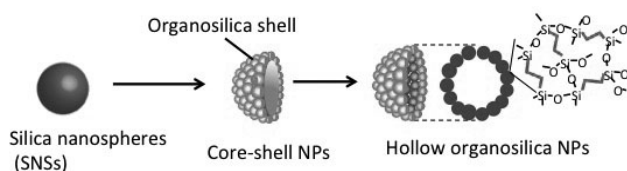


Fig. 4. Formation of hollow organosilica nanoparticles using silica nanospheres as template.

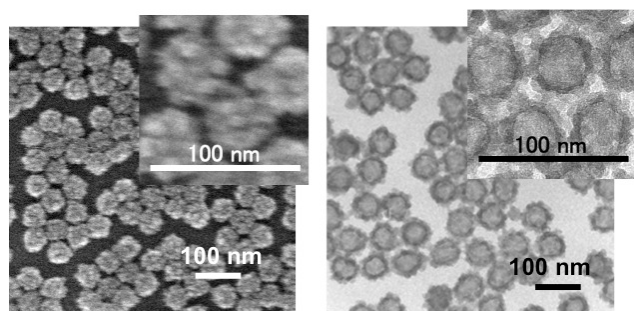


Fig. 5 (right) FE-SEM and (left) TEM images of hollow organosilica nanoparticles.

シェル形成やSNS除去過程で沈殿生成は見られず、DLS測定により粒子の単分散性は保たれていることが確認された。直径40 nmのSNSを用いて得られた試料のSEM、TEM像 (Fig. 5)からは、有機シリカが微粒子状にシェル

を形成し、中空構造を形成していることがわかる。固体 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRにより、コアのシリカがほぼ完全に除去されたことが確認された。また、窒素吸脱着測定より、SNSと比較して大幅な比表面積の増加 ( $118 \rightarrow 530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) が示された。BJH細孔径分布においては粒子間空隙に加えて中空径に対応したピークが見られた。

SNSの分散液にTEOSを添加してシェル形成を行った場合は比較的平滑な表面となるが、有機シリカの場合は数ナノメートルサイズの微粒子状に析出するのが特徴である。このため、界面活性剤などの鋳型剤を用いていないにも関わらずシェルには粒子間メソ孔が存在し、コアの除去を容易にしたと考えられる。添加するBTEEの量を変化させることによってシェルの厚さを変化させることが可能であるが、シェルが薄い場合はコア除去にともなって粒子が崩壊した。

ブロックコポリマーミセルなどのソフトテンプレートと比較して、SNSは合成が容易であり精密な粒径制御が可能であるという利点がある<sup>7)</sup>。SNSの粒径を15 nmや60 nmに変化させても、SNSのサイズに対応した中空ナノ粒子が得られることを確認している。さらに、架橋有機基の異なる1,4-ビストリエトキシシリルベンゼン ( $(\text{EtO})_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-Si}(\text{OEt})_3$ )を用いた場合も、ほぼ同様の形態を有する中空有機シリカ粒子が得られている。これらの結果は本手法の汎用性の高さを示しており、粒子サイズに加えて有機基の選択により多様な性質、機能の付与が期待できる。

#### 5. 参考文献

- 1) V. Valtchev and L. Tosheva, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 6734; I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, and V. S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 1225, and references therein.
- 2) Y. Hoshikawa, H. Yabe, A. Nomura, T. Yamaki, A. Shimojima, and T. Okubo, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 12.
- 3) J. Gu, W. Fan, A. Shimojima, and T. Okubo, *Small*, **2007**, 3, 1740.
- 4) T. Ikuno, K. Iyoki, A. Sugawara-Narutaki, T. Okubo, and A. Shimojima, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 316.
- 5) N. Koike, T. Ikuno, T. Okubo, and A. Shimojima, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 4998.
- 6) C. Urata, H. Yamada, R. Wakabayashi, Y. Aoyama, S. Hirose, S. Arai, S. Takeoka, Y. Yamauchi, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8102.
- 7) T. Yokoi, J. Wakabayashi, Y. Otsuka, W. Fan, M. Iwama, R. Watanabe, K. Aramaki, A. Shimojima, T. Tatsumi, and T. Okubo, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 3719.

\*下嶋 敦 Fax: 03-5286-3281

E-mail: shimojima@waseda.jp

しもじまあつし・いくのたかあき・いしいひろたか・  
こいけなつめ・おおくぼたつや



# 層状ケイ酸塩の層間環境制御による層間縮合

(早大理工<sup>A</sup>・早大材研<sup>B</sup>) ○朝倉裕介<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>\*A,B</sup>

## 1. はじめに

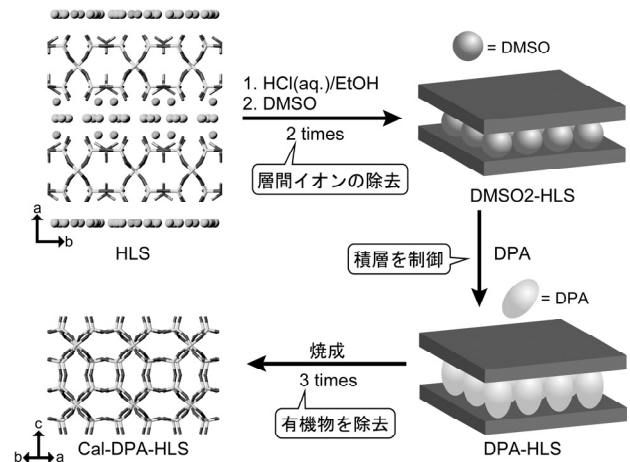
層状ケイ酸塩の層間縮合によるゼオライトの合成は、水熱法では得られない組成・構造・形態を得ることが可能であるため、新規ゼオライトを合成する上で有用な方法である。<sup>1)</sup> 層状ケイ酸塩は、 $\text{SiO}_4$ 四面体からなる負に帯電した層骨格を有し、その負電荷を層間の陽イオンが補償している。層状ケイ酸塩の層間縮合によるゼオライト合成では、(i)直接焼成する方法と(ii)層間環境を制御したのちに焼成する方法の2種類に分類できる。(ii)の手法は、直接焼成によりゼオライト化できない層状ケイ酸塩に対して適用され、焼成前に層間に存在する陽イオンを除去・交換させる。この処理において導入された有機種が層間を占有し、焼成前あるいは焼成中に隣り合う層のSi-OH基同士が向かい合うように積層を制御する。この層間環境を制御した後には焼成する手法は、単純な焼成によりゼオライト化が達成されない層状ケイ酸塩が未だに多数存在することを考えると、発展させるべき手法と言える。

我々は、層状ケイ酸塩層表面のSi-OH基と有機溶媒が水素結合することに注目して層間環境を制御し、層状ケイ酸塩の層間縮合を行ってきた。積層の制御に成功し、ゼオライトを始めとした結晶性シリカを得た例について報告する。

## 2. $\beta$ -Helix-layered-silicate のアミドによる層間環境制御を通じた板状AST型ゼオライトの合成<sup>2)</sup>

層状ケイ酸塩の層間縮合は、層状物質由来の形態を保持するため、得られるゼオライトは、水熱法で得られるゼオライトとは異なる形態を持つことがある。我々は、層状ケイ酸塩の一種である $\beta$ -helix-layered-silicate (HLS)がAST型のゼオライトの半分の層骨格を有することに注目し、層間にアミドを導入し層間環境を制御した後に焼成することで板状の形態を持つAST型ゼオライトの獲得を達成した(Scheme 1)。

HLSは、その層間にNaイオンとテトラメチルアンモニウム(TMA)イオンの2種類の陽イオンが存在する。HLSを塩酸/エタノール処理とジメチルスルホキシド(DMSO)処理し、その操作をもう一度繰り返すことで、層間の両陽イオンをすべて除去した。その後、ジメチルプロピオンアミドで処理することで、層間に残存しているDMSOをジメチルプロピオンアミド(DPA)と交換した。DPA導入体の焼成によりAST型ゼオライトを得た。その形態は、HLSと同様に薄いプレート状の形態を保っており、水熱法により合成されるAST型の



Scheme 1. HLSの層間縮合によるAST型ゼオライトの合成スキーム

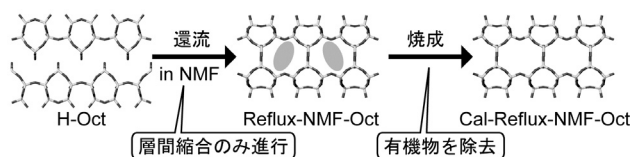
ゼオライトとは、異なる形態となった。アミドを用いて層間環境を制御しゼオライトを獲得した初めての例であり、積層の制御に対してアミド類が有効であることを初めて示すことができた。

詳しくは、A20をご覧ください。

## 3. 酸処理型層状オクトシリケートのN-methylformamide 中での還流による層間縮合

層状ケイ酸塩の層間縮合は、不完全な縮合や層内縮合、積層不整により欠陥ができやすいことが知られている。我々は、この原因が焼成中に層間を規定している有機物が脱離してしまうことにより、層間環境が変化しながら縮合が起こっていくことによると考えた。

層状オクトシリケートは、層間環境を制御後に焼成する方法で、RWR型のゼオライトに転換されているが、合成されたRWR型のゼオライトは、Si環境が不均一であることや層間縮合が不完全であることが示されている。<sup>3)</sup> 溶液中で層間縮合が起これば、層間環境の変化を抑えながら層間縮合のみを起こせると考え、還流条件による層間縮合を試みた。前述のHLSの層間縮合において、層表面のSi-OH基とアミドの相互作用によりアミドは積層制御に対して有効であることが示されたこと、および層間縮合する180-200℃程度で液体であることから、N-メチルホルムアルデヒド(NMF)を媒体として選択し、酸処理した層状オクトシリケート(H-Oct)を180℃で還流処理した。還流生成物(Reflux-NMF-Oct)は、細孔内にNMFが残存したまま、層間縮合のみが進行し、XRD測定よりRUB-24と同様の骨格を有することが示された。その後の焼成では、シリカ骨格の崩壊は起こらずに、有機物質の除去のみが起きていることが示された。したがって、層間縮合



Scheme 2. プロトン型オクトシリケートの NMF 中での還流による層間縮合

と有機物の除去のステップを分けることができたと言える(Scheme 2)。得られた物質は、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定より、 $\text{Q}^3$  環境に帰属できるシグナルがほとんど存在しないことから従来得られた RWR 型ゼオライトよりも層間の縮合度が高く、シグナルのシャープさから Si 環境が均一であることが示された。さらに、その物質は、NMF を室温で層間に導入し焼成した(層間縮合と有機物除去を同時に生じさせた)物質よりも熱安定性が高いことが示された。層状ケイ酸塩の層間縮合によりゼオライトへ転換する際、層間縮合と有機物除去の過程を分けることがゼオライトの構造および安定性に影響を与えることがわかった。

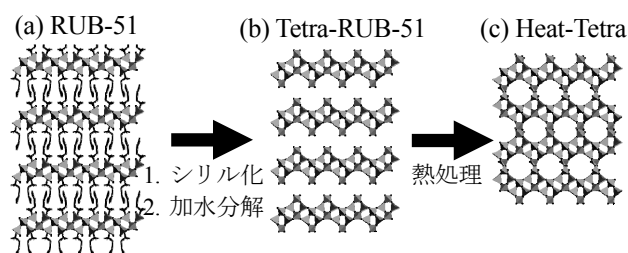
同手法の他の層状ケイ酸塩へ適用可能性を調べるために、層状ケイ酸塩の一種である Magadiite 酸処理物にも適用した。Magadiite の構造は解析されていないが、層間環境を制御することにより層間縮合が達成されている。<sup>4)</sup> NMF 中の還流後、層間縮合された状態は得られず、層状オクトシリケートの時とは異なり、層間縮合と有機物除去を分けることはできなかった。しかし、層状オクトシリケート同様に Magadiite を NMF 中で還流し、層間へ導入後焼成すると既報や常温で NMF を導入し焼成した物質よりも比較的良質の結晶性シリカを得ることが出来た。この層状オクトシリケートと Magadiite の挙動の違いは、層構造の違いに由来すると考えられる。

#### 4. 層状ケイ酸塩 RUB-51 の bidentate なシリル化反応を通じた層間縮合

層状ケイ酸塩の層表面に規則的に配列した Si-O/Si-OH 基は、シリル化反応が可能である。シリル化反応は、新たな Si 種を層表面に固定化し、層骨格を変化させる。固定化されたシリル基が OH 基を持つ場合、プロトン型の層状ケイ酸塩と同様に有機溶媒で層間を制御することができる。

我々は、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 Si-O/Si-OH 基と反応(bidentate な反応)することを報告している。<sup>5)</sup> RUB-51 を出発物質とし、テトラクロロシラン( $\text{SiCl}_4$ )によりシリル化反応し、水と DMSO の混合溶媒で加水分解を行った。この時、未反応の Si-Cl 基が Si-OH 基へと転換し、層表面に規則的に配列する。この Si-OH と DMSO の相互作用により層間に DMSO

が残存する。その後の熱処理で層間縮合することで、多孔体を合成した(Scheme 3)。



Scheme 3. 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

$^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定の結果より、RUB-51 と  $\text{SiCl}_4$  の反応は、シリル化率は 8 割程度であり、bidentate な反応が進行していることが示された。加水分解後生成物では、層間へ DMSO が残存していることにより層間縮合が抑えられている。熱処理生成物では、層間縮合が  $\text{Q}^3$  環境のシグナルの増加により確認できた。熱処理生成物の XRD 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とおおよそ一致し、構造は Scheme 3c のように多孔体化していると考えられる(Heat-Tetra)。層間縮合する温度まで層間に DMSO が残存し(TG-MS により確認)、層間縮合の際に積層を制御していると考えられる。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。

#### 5. まとめ

本稿では、我々が近年行ってきた層状ケイ酸塩の層間環境を制御することによる層間縮合について報告した。酸処理型の層状ケイ酸塩層間への有機溶媒の導入が積層制御に対して有効であることを示すことができた。また、層間環境 制御方法の違いにより得られる層間縮合体の結晶性や安定性が異なることが示された。

#### 6. 謝辞

本研究は、文部科学省委託業務元素戦略プロジェクトと独立行政法人日本学術振興会特別研究員(DC2)の補助を受けて行われた。ここに深謝する。

#### 【参考文献】

- 1) B. Marler *et al.*, *Eur. J. Mineral.*, **24**, 405–428 (2012).
- 2) Y. Asakura *et al.*, *Chem. Eur. J.*, *accepted*.
- 3) T. Ikeda *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **110**, 488 (2008).
- 4) Y. Oumi *et al.*, *J. Porous Mater.*, **16**, 641 (2008).
- 5) Y. Asakura *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 968 (2011).

\*黒田一幸 E-mail : kuroda@waseda.jp

TEL/FAX : 03-5286-3199

○あさくら ゆうすけ・くろだ かずゆき



# $\beta$ -Helix Layered Silicate の層間縮合と アミド分子が縮合に与える影響

(早大理工<sup>1</sup>・早大材研<sup>2</sup>) ○高山良介<sup>1</sup>・朝倉裕介<sup>1</sup>・渋谷俊道<sup>1</sup>・黒田一幸<sup>1,2\*</sup>

**【緒言】**ゼオライトの合成法の一つに層状ケイ酸塩からの層間縮合法がある。層状ケイ酸塩は、 $\text{SiO}_4$ 四面体のみからなる二次元層を有しており、隣接する層表面に存在する  $\text{Si-O/Si-OH}$  基同士が向かい合って縮合したときゼオライトに構造転換する。<sup>1)</sup> この手法では、従来の水熱法では合成されていない構造や組成、結晶形態のゼオライトを獲得できる可能性がある。<sup>2)</sup> 本研究では、 $\beta$ -Helix Layered Silicate (HLS)<sup>3)</sup>の層間縮合によるゼオライト化を検討した。HLS は  $4^6$  ケージの半分の構造が連なった層構造を有し、層間には  $\text{Na}^+$ が、半分のケージ内にはテトラメチルアンモニウムイオン ( $\text{TMA}^+$ )が存在する。HLS は層間縮合により AST 型ゼオライトを合成できると考えられるが、HLS を焼成してもゼオライト化は起こらない。そこで、 $\text{Si-O/Si-OH}$  基を向かい合わせるために層間環境を制御し、焼成することにより 3 次元化を試みた。

**【実験】**合成した HLS を  $\text{HCl/EtOH}$  溶液中で攪拌・分離し、続けて  $\text{DMSO}$  中で攪拌・分離した。この一連の操作をもう一度繰り返し、乾燥することで粉末試料 ( $\text{DMSO2-HLS}$ )を得た。さらに、 $\text{N,N}$ -ジメチルプロピオンアミド(DPA)中で  $\text{DMSO2-HLS}$  を攪拌・分離・乾燥し、この処理を 2 回行った( $\text{DPA-HLS}$ )。最後に  $800^\circ\text{C}$ 、3 時間焼成を 3 回繰り返すことで白色粉末 ( $\text{Cal-DPA-HLS}$ )を得た。

**【実験と考察】** $\text{DMSO2-HLS}$  層間に存在した  $\text{DMSO}$  は  $\text{DPA-HLS}$  では脱離し、代わりに DPA 分子が層間に導入された。このとき、 $d$  値の増大を XRD (Fig.1)より、

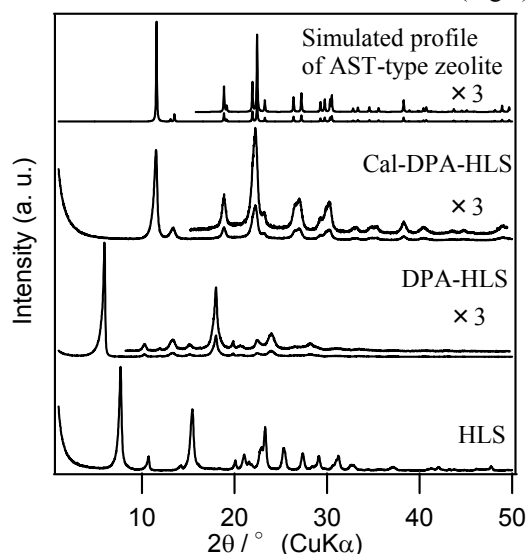


Fig.1 各試料の XRD パターン

層骨格の結晶性が保持されていることを  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR より確認した。

この試料を焼成処理した  $\text{Cal-DPA-HLS}$  の SEM 観察結果は、HLS と同様の板状形態の保持を示した。(Fig.2) さらに、XRD のパターンは AST 型ゼオライトの構造解析結果<sup>4)</sup>に基づくシミュレーションパターンと一致したことから (Fig.1)、層間縮合によるゼオライト化であることが確認された。

層間縮合初期過程の炭素量は、AST 型ゼオライトの 1 ケージあたり DPA 分子 1 個に相当したことから、DPA が焼成時に層表面の半分のケージを向かい合わせる役割を果たしたと推定される。

アミド分子が縮合に与える影響を、DPA と類似の構造を持つアミド分子を用いて調査した。 $\text{N}$ -メチルプロピオンアミド(MPA)、 $\text{N,N}$ -ジメチルアセトアミド(DAA)、 $\text{N,N}$ -ジメチルホルムアミド(DMF)を選択し、DPA と同様の条件で HLS 層間に導入した。DPA を含めたアミド分子の有効体積は  $\text{DPA} > \text{MPA} > \text{DAA} > \text{DMF}$  の順番になり、DPA と MPA の長径は  $4^6$  ケージとほぼ同じ大きさである。各アミド分子を層間に導入した HLS を  $800^\circ\text{C}$ で焼成したところ、DPA 以外の分子を導入した試料は全てアモルファスに構造転換した。 $500^\circ\text{C}$ 焼成では、DAA を導入した HLS のみ部分的なゼオライト化が示唆された。MPA より有効体積の小さい DAA を導入した HLS を焼成したサンプルが構造を保持したことから、層間縮合にはアミド分子の長さ・有効体積だけではなく、ジメチルアミド部位が  $\text{TMA}^+$ が存在していたカップ状ケージを占有することによる骨格の安定化が必要であることが示された。

## 【参考文献】

- 1) B. Marler *et al.*, *Eur. J. Mineral.* **2012**, 24, 405.
- 2) T. Moteki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15780.
- 3) Y. Akiyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1420.
- 4) L. A. Villaescusa *et al.*, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3966.

\*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp

FAX: 03-5286-3199

○たかやまりようすけ・あさくらゆうすけ・しぶえとしみち・くろだかずゆき

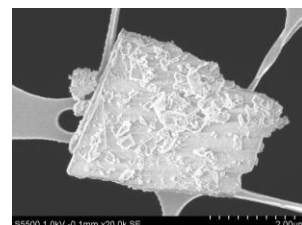


Fig.2  $800^\circ\text{C}$ 焼成後試料 ( $\text{Cal-DPA-HLS}$ )の SEM 像

# BTMA カチオンを層間に内包する層状ケイ酸塩 HUS-7 の粉末 X 線構造解析

産総研<sup>A</sup>・広大院工<sup>B</sup>

○池田卓史<sup>A</sup>・津野地 直<sup>B</sup>・定金正洋<sup>B</sup>・佐野庸治<sup>B</sup>

## 1. 緒言

結晶性層状ケイ酸塩(LS)は、2 次元的なナノ空間を持ちさらに高い自由度で修飾できること、熱安定性の良さといった性質を持つことから、ゼオライトと並んで幅広い用途があり、新材料としての研究が盛んに行われている。

これまで我々は、ゼオライト転換法を拡張してゼオライトとTMAOHを用いて、SODトポロジーに類似した新しいLSであるHUS(Hiroshima University Silicate)-1を、またやヒュームドシリカにCholineを組み合わせHUS-2を報告した。<sup>2)</sup> またHUS-1の前駆体として $\beta$ -HLSと等構造であるHUS-5の合成も報告している。<sup>2)</sup> 今回、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物 (BTMAOH,  $C_{10}H_{17}NO$ )をSDAに用いて、新しい結晶構造を持つHUS-7の水熱合成に成功した。本発表では、HUS-7の構造を粉末X線回折法を用いて決定したので報告する。

## 2. 合成と構造解析

Cab-O-Sil® M-5 をシリカ源に用い、仕込み組成比を $SiO_2:BTMAOH:biphenyl:NaOH:H_2O = 1.0:0.2:0.1:0.2:5.5$ として、125°C・7 日間の水熱合成を行うことでHUS-7が得られた。これについて粉末XRD、SEM観察、固体NMR測定( $^1H$ ,  $^{29}Si$ ,  $^{13}C$ )、TG-DTA測定を行った。解析は、まず直接法(EXPO2013)を用いて粉末X線回折データから初期構造を導出した。次に、実空間法(FOX)により層間内のBTMA分子の配列と分子配向を求めた。最大エントロピー法(Dynsomnia)とリートベルト法(RIETAN-FP)で構造精密化を行い電子密度レベルで構造モデルを得た。

## 3. 結果および考察

板状のモルフォロジーがSEM像から観察された。また $^{29}Si$ -NMR測定から、2本の $Q^3$ ピークと3つの $Q^4$ ピークが観測され、HUS-7が層状構造であることが強く示唆された。また $^1H$ -NMR測定からは、BTMA分子に由来するピークと、 $\equiv Si-O-H \cdots OSi \equiv$ で表される水素結合に起因する弱いピークが観測された。

*N-Treor* を用いた指数付けから、格子定数は  $a = 1.711$  nm,  $b = 0.739$  nm,  $c = 3.304$  nm,  $\beta = 85.589^\circ$  の単斜晶系と一義的に求まった。これに基づく消滅則から最も妥当な空間群は  $C2/c$  と定まった。最終的な結晶構造を図1に示す。レイヤー骨格は5つのSiサイトと11のOサイトから形成されており、 $^{29}Si$ -NMRの結果と合致した。また、HEUやBOG型ゼオライトの構造で見られる、10個のTサイトからなる $bre$ 型のCBU(composite building unit)を含んでいる(図2)。比較検討の結果、前回報告した

HUS-2の骨格構造と同等であることが判明した。格子の $c$ 軸方向に2枚のシリケート層が積層し、その層間にはHUS-2にくらべて遙かに広く(最大で1.25 nm)、その中には嵩高いBTMA分子が $c$ 軸方向に沿ってdimerを形成し $b$ 軸方向に傾斜しながら分布していることが分かった。精密化から、構造組成は  $Si_{10}O_{18} \cdot 2BTMAOH \cdot 1.3(H_2O)$  ( $Z = 4$ ) と求まった。

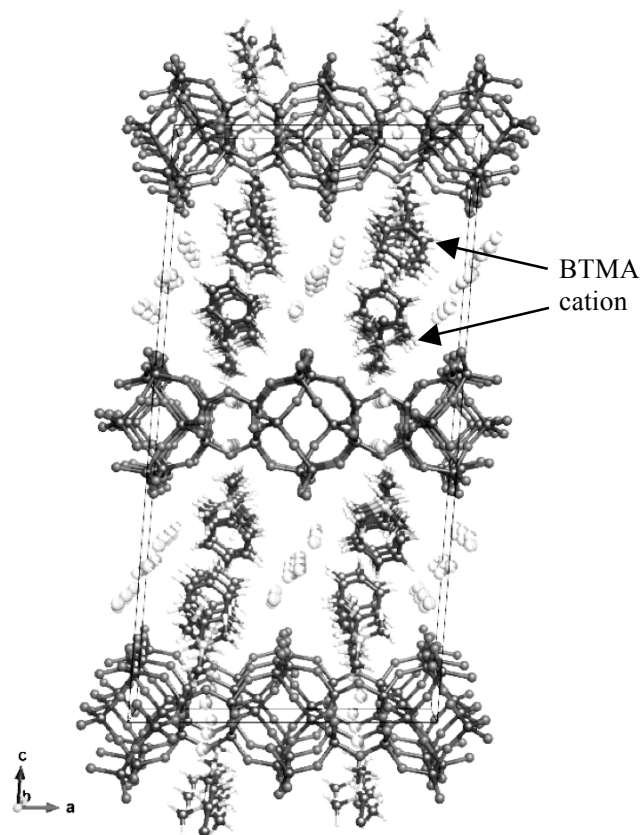


図1. HUS-7 の結晶構造モデル。

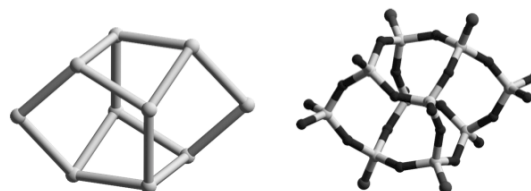


図2. HUS-7に含まれる $bre$ 型のCBUユニット。

## 参考文献

- [1] T. Ikeda, Y. Oumi *et al.*, *Inorg. Chem.*, **50**, 2294 (2011).
- [2] N. Tsunoji, T. Ikeda *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **22**, 13682 (2012).
- [3] N. Tsunoji, M. Fukuda *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **A1**, 9680 (2013).

\*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp  
いけだ たくじ・つのじ なお・さだかた まさひろ・さの つねじ

# 新規層状ケイ酸塩HUS-7の合成と吸着能評価

(広大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○津野地直<sup>A</sup>・池田卓史<sup>B</sup>・

定金正洋<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A\*</sup>

## 1.緒言

結晶性層状ケイ酸塩は、数ÅのSiO<sub>4</sub>四面体シートが積層した構造を有し、層間を自在に修飾できることから、高選択的な触媒や分子認識能に優れた新材料としての研究が積極的に行われている。層状ケイ酸塩は、多くのゼオライトと同様、有機アンモニウムやアルカリ金属などの構造規定剤(structure directing agent; SDA)を用いた水熱合成によって得られる。これまで、我々は合成時のゲルの水量(H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>比)に着目し、低H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>比条件下で分子構造の異なる様々なSDAを用いることで、多彩な構造を持った新規層状ケイ酸塩 HUS(Hiroshima University Silicate)の合成に成功し、吸着材や多孔体前駆体としての優れた特性を明らかにしてきた[1-3]。本研究では、低H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>比条件下において、様々な有機物の添加効果を検討した結果、ベンジルトリメチルアンモニウム(BTMA)水酸化物とビフェニルを共存させることにより、新規結晶構造を有する層状ケイ酸塩 HUS-7が得られたので報告する。また、HUS-7のアセトニトリル溶液中からのベンゼンおよびフェノールの吸着特性についても調査した。

## 2.実験

ヒュームドシリカ(Cab-o-M5)、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物、ビフェニルおよびNaOHを混合し、SiO<sub>2</sub>: 0.2-0.4 BTMAOH: 0.2 NaOH: 0-0.2 Biphenyl: 5.5-10.5 H<sub>2</sub>Oの組成の出発水性ゲルを調製した。得られた水性ゲルを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った。生成物のキャラクターゼーションはXRD、SEM、TG-DTA、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C CPおよび<sup>29</sup>Si MAS NMRにより行った。HUS-7を用いたアセトニトリル溶液からのフェノールの吸着実験は、吸着材を所定のフェノール濃度のアセトニトリル溶液に加え、12時間室温で振とうすることで行った。固液分離し得られた上澄みを高速液体クロマトグラフィーで、固体をXRD、UV-visおよび<sup>13</sup>C CP MAS NMRで分析した。

## 3.結果・考察

Table 1に合成条件および得られた生成物を示す。Fig. 1にこれらの層状ケイ酸塩のXRDパターンを示す。BTMAOH/SiO<sub>2</sub>比を0.2とし、有機物としてBTMAOHのみ添加した場合、結晶相は得られなかったが、ビフェニルを添加しBiphenyl/SiO<sub>2</sub>比を0.05とすることで新規層状ケイ酸塩 HUS-7が得られた。構造解析の結果、HUS-2は新しい結晶構造の層状ケイ酸塩であることが判明した(詳細はA21を参照)。Fig. 2のSEM像から明らかに、HUS-7は2-5 μm程度の板状の形態であった。HUS-7の収率はBiphenyl/SiO<sub>2</sub>比の増加により向上したが、BTMAOH/SiO<sub>2</sub>を0.4とすると異なる構造を有する層状ケイ酸塩 RUB-51が得られた[4]。

次に、光酸化反応における吸着材としての利用を念頭に入れ、HUS-7のアセトニトリルからのベンゼンおよび

フェノールの吸着挙動を調査した。Fig. 3に混合溶液からのベンゼンおよびフェノールの吸着等温線を示す。ベンゼンはHUS-7へほとんど吸着しなかったが、フェノールの吸着等温線はH型を示し、HUS-7とフェノール間での強い相互作用が示唆された。吸着実験後のHUS-7のXRDパターンは(Fig. 4)、2θ=15-30°に合成直後のHUS-7と異なる回折パターンが観察された。しかし、水洗することにより、サンプル中のフェノールの消失とともに(<sup>13</sup>C CP MAS NMRで確認)、吸着前と同様の回折パターンとなった。さらに、水洗後のサンプルはフェノールを再び吸着した。このことは層間の水分子がフェノールと選択的に置換することで、吸着が進行していることを示している。

Table 1 Synthesis conditions of crystalline layered silicates

No.	Synthesis conditions <sup>a</sup>		Product	Yield /%
	BTMAOH/SiO <sub>2</sub>	Biphenyl/SiO <sub>2</sub>		
1	0.2	-	Amorphous	39
2	0.2	0.05	HUS-7	80
3	0.2	0.1	HUS-7	88
5	0.4	0.1	RUB-51	100

<sup>a</sup> H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=5.5, NaOH/SiO<sub>2</sub>=0.2, Time=7 days, Temp.=150 °C

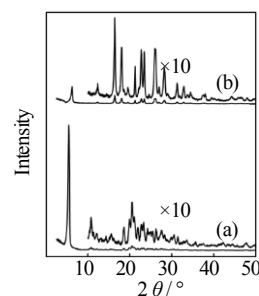


Fig. 1 XRD patterns of (a) HUS-7 and (b) RUB-51.

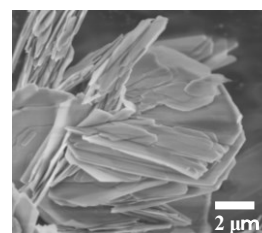


Fig. 2 SEM image of HUS-7.

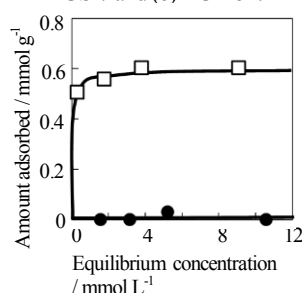


Fig. 3 Adsorption isotherms of (●) benzene and (□) phenol on HUS-7 from acetonitrile containing benzene and phenol.

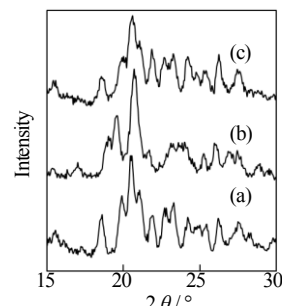


Fig. 4 XRD patterns of (a) as-synthesized HUS-7, (b) HUS-7 treated with acetonitrile containing phenol and (c) (b) washed with water.

- [1] Y. Ide, et al., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7073.
- [2] T. Ikeda et al., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2294.
- [3] N. Tsunoji et al., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 13682.
- [4] Z. Li et al., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1896.

\*佐野庸治 Fax: 082-424-7606, E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp  
つのだち・いけだたくじ・さだかねまさひろ・さのつねじ

# ポリオキソメタレート導入による層状ケイ酸塩HUS-2の多孔化

(広大院工)

○高橋啓太・津野地直・佐野庸治・定金正洋\*

## 1. 緒言

ヘテロポリ酸とは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り、強酸性と酸化力を兼ね備えた有用な触媒として、均一系および不均一系触媒として幅広く利用されている。ヘテロポリ酸を用いた固体触媒の研究例として、対カチオンのプロトン $\text{Cs}$ で部分置換した $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ や、メソポーラスシリカ、有機金属構造錯体(MOF)といった高比表面積を有する担体にヘテロポリ酸を担持した触媒が挙げられるが、反応溶媒中へのヘテロポリ酸の溶出や担体の安定性といった課題が残されている。層状ケイ酸塩は、高い熱安定性および化学安定性を有するとともに、層表面に規則的に配列した架橋水酸基へシリル化やエステル化を行う事で、緻密な表面設計を行う事が可能である[1]。そこで本研究では、当研究室で合成に成功した新規層状ケイ酸塩HUS-2[2]を用いて、シリル化を経由した層状ケイ酸塩とヘテロポリ酸との複合化を検討した。

## 2. 実験

界面活性剤(ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド)を用いて HUS-2 の層間を拡張させた後に、トリエトキシアミノプロピルシランを用いて HUS-2 ヘシリル化を行った。その後、Keggin 型リンタングステン酸( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ )または Preyssler 型リンタングステン酸( $\text{H}_{14}\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}\text{Na}$ )を含む水溶液にシリル化後のサンプル(HUS-2( $\text{NH}_3^+$ ))を加え、イオン交換によってヘテロポリ酸の導入を行い、その後ろ過、乾燥を行った。得られた複合体を以下それぞれ HUS-2(Keggin)および HUS-2(Preyssler)と表記する。複合体のキャラクターゼーションは、XRD、 $\text{N}_2$  吸着測定、SEM-EDX、ICP、FT-IR、 $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR、および  $^{31}\text{P}$  MAS NMR により行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1に、HUS-2(Preyssler)のSEM像および元素マッピング結果を示す。Fig. 1(A)より、ヘテロポリ酸導入後もHUS-2由来の板状結晶が観測され、元素マッピング結果よりWが結晶内に均一に分散していることから、ヘテロポリ酸が層間に存在していることが示唆された。Fig. 2に複合体の $^{31}\text{P}$  MAS NMRを示す。HUS-2(Preyssler)のスペクトルには(Fig. 2(a))、-10 ppm付近にPreyssler型リンタングステン酸由来のピークのみが観測されたことから、Preyssler型リンタングステン酸はHUS-2に導入後もその構造を保持していることが明らかとなった。Fig. 3(b)に示すHUS-2(Preyssler)の $\text{N}_2$  吸着等温線より、HUS-2(Preyssler)は、HUS-2( $\text{NH}_3^+$ )(Fig. 3(a))と比較して、低相対圧領域で吸着量の急激な増加が観測され、ヘテロポリ酸が層間に導入されピラーとなることでマイクロ孔が形成されていることが示唆された。

一方、HUS-2(Keggin)の $^{31}\text{P}$  MAS NMRスペクトルには(Fig. 2(b))、-15.5 ppm付近にKeggin型リンタングス

テン酸由来のピークが観測されると共に、-10から-15 ppmの領域にWユニットが脱離した欠損種由来と思われるピークが観測された。このことは、Keggin型リンタングステン酸が一部分解していることを示している。しかし、同サンプルを $400^\circ\text{C}$ で6 h焼成を行うと、欠損種由来のピークが大幅に減少し、Keggin型由来のピーク強度の増大が観測された(Fig. 2(c))。ICP測定結果から焼成前後でWの担持量がほぼ同程度であったことから、焼成によってKeggin型リンタングステン酸が再形成されたことが示唆された。

Fig. 3(c)に示す $\text{N}_2$ 吸着等温線より、HUS-2(Keggin)はHUS-2(Preyssler)と同様に、ヘテロポリ酸が層間に導入されることでマイクロ孔が形成されていることが示唆された。さらに、焼成後のサンプルは焼成前と比較してBET比表面積がさらに増大した(Fig. 3(d))。これは、層間に存在していたアミノプロピル基の焼成に起因すると考えられる。

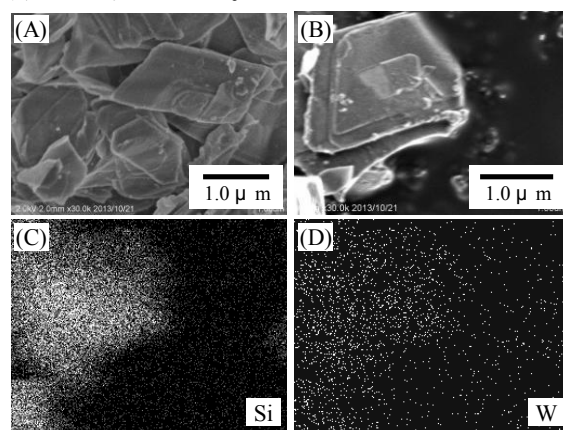


Fig. 1 SEM images (A and B) and corresponding elemental mapping((C);Si and (D);W) of HUS-2(Preyssler)

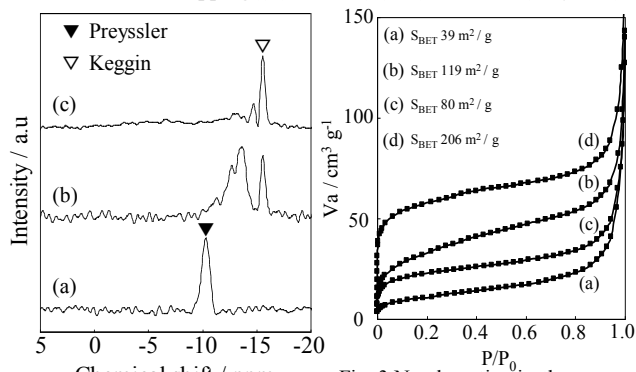


Fig. 2  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of (a)HUS-2(Preyssler) and HUS-2(Keggin) (b)before and (c)after calcination

Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption isotherms of (a)HUS-2( $\text{NH}_3^+$ ) (b)HUS-2(Preyssler) and HUS-2(Keggin) (c)before and (d)after calcination

[1] K. Kuroda et al., *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 14336.

[2] N. Tsunoi et al., *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 13682.

\*定金 正洋 Fax: 082-424-7606, E-mail: sadakane09@hiroshima-u.ac.jp  
たかはしけいた・つのじなお・さのつねじ・さだかねまさひろ

# 層状ケイ酸塩HUS-2分離膜の調製

(広大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○津野地直<sup>A</sup>・清住嘉道<sup>B</sup>・  
 定金正洋<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A\*</sup>

## 1.緒言

近年、省エネ型の蒸留代替技術である膜分離法(浸透気化分離法: PV および蒸気透過分離法: VP)への適応を目指し、無機膜が活発に研究されている。その中でもゼオライト膜は、結晶構造中に存在する均一な分子レベルのマイクロ孔に起因する分離係数の高さから注目されている。無機膜の成膜技術は近年急速に進歩してきたが、石油精製、化学工業等の分野における分離対象は多岐に及び、様々な混合物系の分離に適した分離膜の設計はますます切望されている。

ところで、ゼオライトと類似した骨格構造を有する層状ケイ酸塩は、熱安定性および耐薬品性に優れていることに加え、イオン交換、シリル化およびグラフティングなどによりシリケートの層間を自在に修飾できることから、高選択的な触媒や吸着材としての研究が積極的に行われている[1,2]。しかし、その成膜に関する報告例はほとんどない。層状ケイ酸塩の成膜が可能となれば、様々な分離用途に適した層状ケイ酸塩膜の設計が期待される。そこで本研究では、当グループで合成に成功した層状ケイ酸塩 HUS-2 に着目し[3]、 $\alpha$ -アルミナおよびムライト支持体上での成膜を試みた。

## 2.実験

**支持体:**  $\alpha$ -アルミナチューブ支持体は、自家製の紡糸装置で作成した(直径2 mm $\phi$ 、内径1.6 mm $\phi$ 、気孔率( $\epsilon$ ) 40.2 %、平均細孔径 0.15  $\mu$ m)。ムライト支持体は、ニッカト<sup>®</sup>製 PM<sup>®</sup>チューブを使用した。

**層状ケイ酸塩 HUS-2 膜の成膜:** ディップコーティング法によって HUS-2 の種結晶を  $\alpha$ -アルミナおよびムライト支持体の外表面に付着させた。ヒュームドシリカ (Cab-O-Sil<sup>®</sup> M-5)、コリン水酸化物、水酸化ナトリウムおよび水から水性ゲルを調製した。支持体を水性ゲルに浸漬し、所定の時間、温度で水熱処理を行い、水洗、乾燥させることで層状ケイ酸塩 HUS-2 膜を合成した。得られた層状ケイ酸塩膜の評価は XRD 測定および SEM 観察により行った。

**透過試験:** HUS-2 膜の成膜状態を水の浸透気化試験により評価した。測定にはバッチ式の浸透気化試験装置を使用し、水の透過流束  $Q$ (kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)を求めた。また、比較として成膜を行っていない支持体と支持体表面を PTFE にによって完全にシールしたものの透過流束も測定した。

## 3.結果・考察

Table 1 に層状ケイ酸塩 HUS-2 膜の調製条件および浸透気化試験により測定した水の透過流束を示す。HUS-2 の結晶内には分子の吸着は起こらないため、緻密な成膜が進行すれば、水の透過流束はゼロとなる。種結晶を塗布せずアルミナ支持体のみで成膜を行った場合、透過流束

はアルミナ支持体のみ値よりも減少した。水熱合成前に支持体へ HUS-2 を種結晶として塗布したところ、透過流束は劇的に減少し、PTFE でシールした支持体とほぼ同等の値を示した。アルミナ支持体と同様の手法でムライト支持体表面への成膜を試みたが透過流束はそれほど低くならなかった。しかし、種結晶の塗布を種結晶懸濁水溶液中で支持体内部からの吸引により行うことで、透過流束の低い膜の合成が可能となった。

成膜状態を確認するため、透過流束の最も低かった層状ケイ酸塩 HUS-2 膜(膜 No. 4)の SEM 観察を行った (Fig. 2)。表面の SEM 像より 2 $\times$ 5  $\mu$ m 程度の板状結晶が積層している様子が観察された。また、断面からは、板状結晶はアルミナ支持体表面と平行に堆積していることが分かった。成膜後の XRD 測定により、HUS-2 の基本面に由来する回折が他の回折と比べ非常に強く観察され、HUS-2 が層の積層方向に高い配向性で成膜されていることが明らかとなった。

Table 1 Preparation condition<sup>a</sup> and water fluxes of layered silicate HUS-2 membrane

No.	Number of dippings	Support	Flux of water /kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
1 <sup>b</sup>	-	$\alpha$ -alumina	199.82
2 <sup>c</sup>	-	$\alpha$ -alumina	0.09
3	0	$\alpha$ -alumina	11.65
4	3	$\alpha$ -alumina	0.13
5	3	mullite	73.56
6 <sup>d</sup>	-	mullite	0.62

<sup>a</sup> H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=5.5, NaOH/SiO<sub>2</sub>=0.2, CholineOH/SiO<sub>2</sub>=0.4, Temp.=150 °C, Times = 2 days.

<sup>b</sup> Used only  $\alpha$ -alumina.

<sup>c</sup> Completely sealed with PTFE.

<sup>d</sup> Seed crystals were deposited on the surfaces of support from water containing 8 wt % of seed crystals under evacuation.

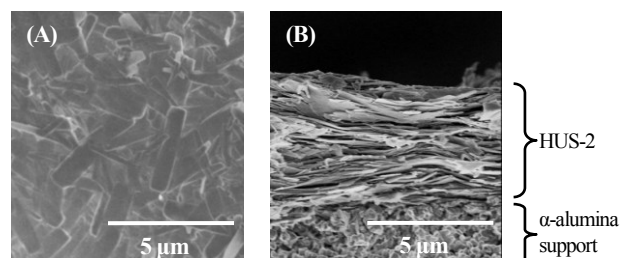


Fig. 2 SEM images of (A) outer surface and (B) cross section of a layered silicate HUS-2 membrane.

[1] N. Takahashi et. al., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 14336.

[2] T. Okada et. al., *Chem. Asian. J.*, **2012**, 7, 1980.

[3] N. Tsunoji et al., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 13682.

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606, E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp

つのじ なお・きよすみ よしみち・さだかね まさひろ・さの つねじ

# 層状ケイ酸塩 HUS-5 からの新規ナノポーラスシリカ HUS-6 の合成と機能評価

(広大院工<sup>A</sup>, JFCC<sup>B</sup>, 産総研<sup>C</sup>, 物材機構<sup>D</sup>) ○福田未来<sup>A</sup>・津野地直<sup>A</sup>・吉田要<sup>B</sup>・佐々木優吉<sup>B</sup>・池田卓史<sup>C</sup>・井出裕介<sup>D</sup>・定金正洋<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

結晶性層状ケイ酸塩はイオン交換やグラフティングに反応性を持つシリケート層からなり、層間の拡張および自在な修飾が可能であることから、固体触媒や吸着剤への応用が期待されている。また、層状ケイ酸塩は多孔体前駆体としても利用されており、酸処理や焼成による層間の脱水縮合およびシリル化によってミクロ孔やメソ孔の構築が可能である[1]。最近我々は、SOD ケージが半分に割れたカップ構造を持つ新規層状ケイ酸塩 HUS-1 の合成に成功した[2]。さらに HUS-1 と異なる結晶構造を持つ層状ケイ酸塩 HUS-5 ( $\beta$ -HLS) が HUS-1 の合成過程で得られることを明らかにした。イオン交換により層間を拡張した HUS-5 を前駆体として酸処理による多孔体への転換を試みたところ、比表面積が約  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔径が約  $1.5 \text{ nm}$  の多孔体 HUS-6 が得られた[3]。本研究では、ナノポーラスシリカ HUS-6 の形成機構の考察および、特有の細孔径を利用した吸着能および触媒能の評価を行ったので報告する。

## 2. 実験

HUS-1 および HUS-5 は、ヒュームドシリカ(Cab-o-sil M5)、テトラメチルアンモニウム水酸化物(TMAOH)および水酸化ナトリウム(NaOH)を  $\text{SiO}_2$ : NaOH: TMAOH:  $\text{H}_2\text{O}$ =1.0: 0.2: 0.6: 5.5 の組成で混合した出発水性ゲルを所定の時間、温度で水熱処理することで合成した。その後得られた固体を中性になるまで水で洗浄することで HUS-1 を、0.1 M NaOH 水溶液で洗浄することで HUS-5 を得た。HUS-6 はヘキサデシルトリメチルアンモニウム( $\text{C}_{16}\text{TMA}$ )を用いてイオン交換し層間を拡張した HUS-5 ( $\text{C}_{16}\text{TMA}$ -HUS-5)の水懸濁液に、酢酸水溶液を滴下して攪拌後、固液分離し得られた固体を  $550^\circ\text{C}$ 、6 時間焼成することで調製した。固体生成物のキャラクタリゼーションは XRD、SEM/EDX、TG-DTA、 $\text{N}_2$  吸着、 $^{13}\text{C}$  CP および  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR により行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に HUS-5、 $\text{C}_{16}\text{TMA}$ -HUS-5、酸処理を行った  $\text{C}_{16}\text{TMA}$ -HUS-5 および HUS-6 の XRD パターンを示す。酸処理することで、高角度領域のピークは消失し低角度領域にブロードな 1 本のピークが観察され、このピークは焼成することでよりシャープになった。Fig. 2 に HUS-6 の窒素吸着等温線を示す。BET 法より得られた HUS-6 の比表面積は  $1059 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であり、BJH 細孔径分布より平均細孔径は  $1.6 \text{ nm}$  であった。また TEM 観察からも約  $1.6 \text{ nm}$  の微小な細孔構造が確認された(Fig. 3)。

次に、HUS-6 のトルエン吸着後の脱着挙動を調査した。比較として Silicalite-1 (平均細孔径  $0.6 \text{ nm}$ ) および MCM-41 (平均細孔径  $2.6 \text{ nm}$ )を用いた。各サンプルのペレットを IR セルに封入し、真空処理した後、トルエン蒸気で  $1 \text{ h}$  処理した。その後真空脱気処理を行い、トルエンの脱離挙動を C-H 伸縮振動に基づく  $3030 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度によって調査した。Fig. 4 に各サンプルにおけるピーク強度と真空脱気時間の関係を示す。真空脱気時間の増加に伴ってピーク強度は減少し、トルエンの脱離が観察された。HUS-6 は、ミクロ孔を有する Silicalite およびメソ孔を有する MCM-41 と比較して中間的な脱着挙動を示した。

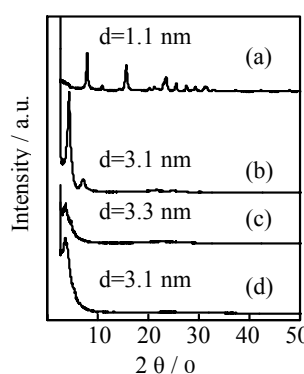


Fig. 1 XRD patterns of (a) HUS-5, (b)  $\text{C}_{16}\text{TMA}$ -HUS-5, (c)  $\text{C}_{16}\text{TMA}$ -HUS-5 after acid-treatment and (d) HUS-6.

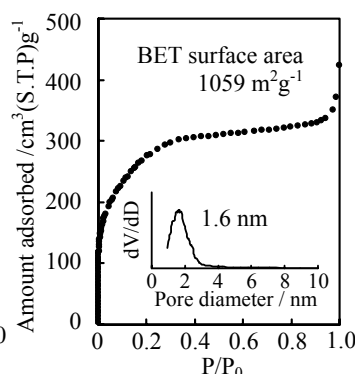


Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption isotherm and pore size distribution of HUS-6.

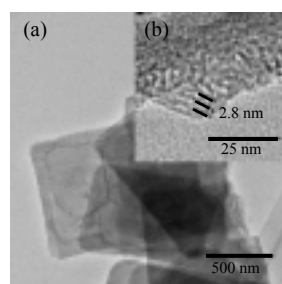


Fig. 3 TEM images of HUS-6 at (a) low and (b) high magnification.

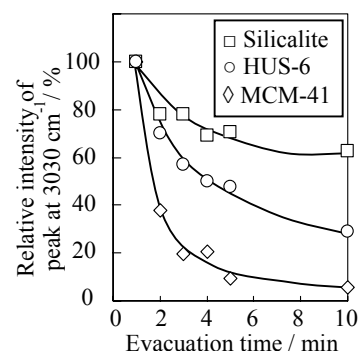


Fig. 4 Relationship between relative intensity peak at  $3030 \text{ cm}^{-1}$  and evacuation time.

- [1] T. Kimura, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3855.  
[2] T. Ikeda, et. al., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2294.  
[3] N. Tsunoji, et. al., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 9680.

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

ふくだみき・つのじなお・よしだかなめ・ささきゆう  
うきち・いけだたくじ・いでゆうすけ・さだかねまさ  
ひろ・さのつねじ



# 層状チタン酸塩の水熱処理による

## 新規ナノポーラス物質の合成と光学特性

(広大院工<sup>A</sup>, 物材機構<sup>B</sup>) ○服部秀哉<sup>A</sup>・井出裕介<sup>B</sup>・定金正洋<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A\*</sup>

### 1. 緒言

我々は、目的のゼオライトの純度や結晶化速度の向上の観点から、ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成法、ゼオライト転換法に注目している。本手法において、穏和な条件でゼオライト転換を行うことで、出発ゼオライトと構造類似性を有するゼオライトが得られる[1, 2]。つまり水熱条件下において、出発ゼオライトの分解により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)が生成し、それらが他のゼオライトへと再構築される。したがって、アルミノシリケートに限らず、他の無機ナノ構造体においても同様の転換反応が進行し、ゼオライトとは組成、物性の異なる多孔体の合成が期待できる。そこで本研究では、層状チタン酸塩の1種である二チタン酸カリウム[3]を原料に用いた水熱処理により、新規多孔体の合成を試みた。

### 2. 実験

二チタン酸カリウム( $K_2Ti_2O_5$ )、テトラプロピルアンモニウム水酸化物(TPAOH)、フッ化アンモニウム( $NH_4F$ )および水から調製した水性混合物を170度で7日間水熱処理した。得られた乾燥ゲル状の固体はイオン交換水で洗浄後、70度で乾燥し、生成物とした(以下KTO MCNFと略す)。KTO MCNFはXRD, SEM, TEM および  $N_2$  吸着測定により評価した。また二チタン酸カリウムの分解により生成したナノパーツを確認するため、乾燥ゲルの水抽出液をUV-visにより分析した。

### 3. 結果と考察

板状の層状結晶  $K_2Ti_2O_5$  を水熱処理することで、長さ~数100 nm、幅数 nm のナノファイバー状の固体生成物 KTO MCNF が得られた(Figs. 1, 2)。KTO MCNF の XRD パターンは  $K_2Ti_2O_5$  の面内構造に由来する(020)面の回折ピークが確認できた。Fig. 3 に示した  $N_2$  吸脱着等温線より、KTO MCNF はミクロ孔を有しており、また Fig. 4 の高分解能 TEM 像より、KTO MCNF は幅 0.9 nm の一次元チャンネルを有するナノファイバーであることが確認できた。TEM-EDX より、生成物中には TPAOH や  $NH_4F$  に由来する N や F 原子が組み込まれていないことが明らかとなった。

ところで、KTO MCNF の Ti 当たりの収率はおよそ 76 % であり、乾燥ゲル水抽出液には 24 % の Ti 種が含まれることになる。乾燥ゲル水抽出液の UV-vis スペクトルには、分子サイズのチタニアに由来する 270 nm 付近の吸収ピークが観測された(Fig. 5)。しかし、この抽出液を乾燥させた固体の SEM-EDX 観察では、チタニア粒子は観察されなかった。したが

って UV-vis スペクトルで観測されたピークは、 $K_2Ti_2O_5$  由来のチタニアナノパーツに帰属でき、本転換反応はゼオライト転換と同様に、ナノパーツを経由した反応であると考えた。

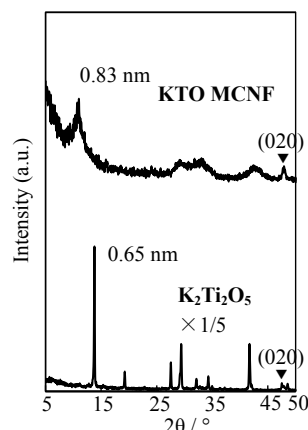


Fig. 1 XRD patterns of  $K_2Ti_2O_5$  and KTO MCNF.

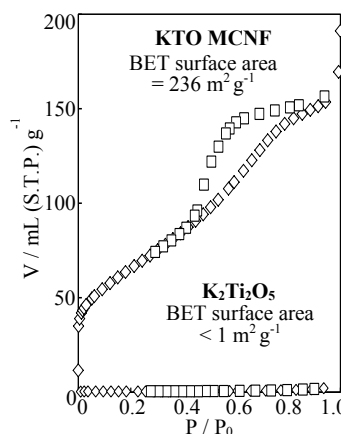


Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of  $K_2Ti_2O_5$  and KTO MCNF.

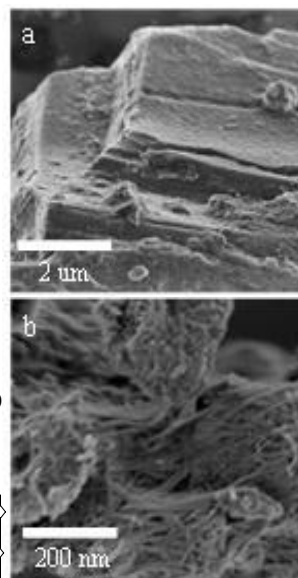


Fig. 2 SEM images of (a)  $K_2Ti_2O_5$  and (b) KTO MCNF.

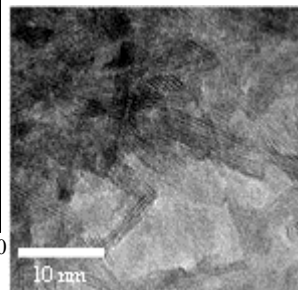


Fig. 4 TEM image of KTO MCNF.

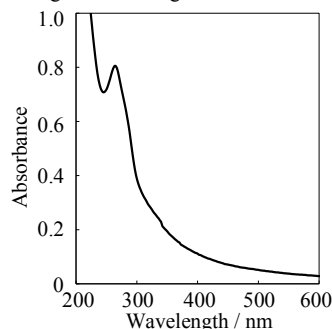


Fig. 5 UV-vis spectrum of supernatant solution after hydrothermal synthesis of KTO MCNF.

[1] H. Jon et al., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4135.

[2] K. Honda et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2013**, 13, 3020.

[3] S. Andersson et al., *Nature*, **1960**, 187, 499.

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

はっとりひでや・いでゆうすけ・さだかねまさひろ・さのつねじ