

# 無孔質シリカ骨格形成によるメソポーラスシリカナノ粒子のメソ孔の閉塞

(早稲田大理工<sup>A</sup>・早稲田大材研<sup>B</sup>) ○永田皓也<sup>A</sup>・大西健太<sup>A</sup>・浦田千尋<sup>A</sup>・本間光将<sup>A</sup>・武岡真司<sup>A</sup>・和田宏明<sup>A</sup>・下嶋敦<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>\*AB</sup>

## 1. 緒言

メソポーラスシリカナノ粒子は高比表面積や生体適合性といった特徴から様々な応用が期待されている。なかでも、コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子 (CMS) は、薬物輸送の高効率化などコロイド状態に起因する種々の機能発現が期待できる。そこで、コロイド状態を維持しつつ機能性物質をメソ孔内に封入することが求められている。従来、機能性物質封入に向けて無機ナノ粒子やポリマー等を用いたメソ孔の被覆処理が行われてきた。<sup>1),2)</sup>しかし、これらの手法は表面被覆の不均一性によるゲスト種の担持量の低下や、表面被覆操作に伴う粒子の凝集などが懸念される。本研究では tetraethoxysilane (TEOS) の添加により、コロイド状態を維持しつつ CMS 外表面付近を無孔質のシリカ骨格の被覆により閉塞することで、ゲスト種をメソ孔内に封入する手法を見出したので報告する。

## 2. 実験

既報<sup>3)</sup>を参考に、鋳型である界面活性剤 cetyltrimethylammonium bromide を含み、pH を弱塩基性に調整した溶液を作製し、シリカ源として tetrapropoxysilane を添加することでコロイド状メソ構造体シリカナノ粒子を作製した。その後、透析操作によって鋳型除去を行い、CMS を得た。得られた CMS 分散液の pH を調整後、TEOS を添加することでメソ孔の閉塞を試みた (試料名: CMS\_TE)。また、CMS 分散液に対して Rhodamine B (RB) を混合し、TEOS 添加を行うことで粒子内部空間への機能性物質の封入を試みた (試料名: CMS-RB\_TE)。

## 3. 結果と考察

作製した CMS がメソ構造を有し、その粒径が 180 nm 程度であることを TEM により観察した (Fig. 1(a))。また、窒素吸脱着等温線よりメソ孔の存在が確認された (Fig. 1(c))。これらのことから、オープンポアを

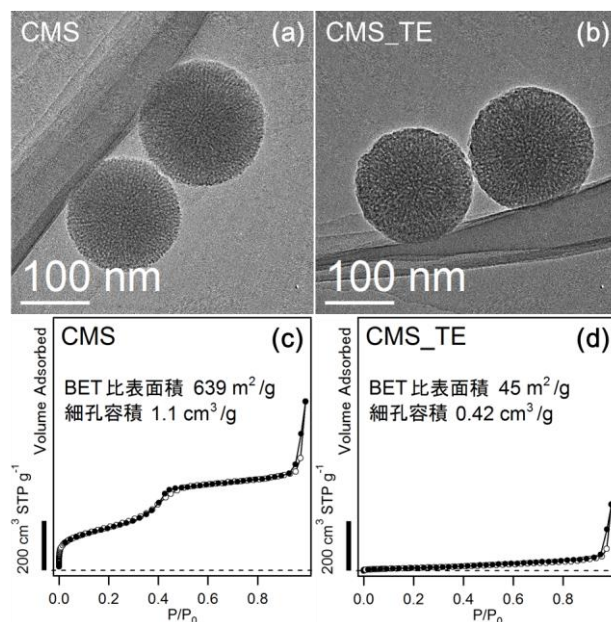


Fig. 1 CMS および CMS\_TE の(a,b) TEM 像、(c,d) 窒素吸脱着等温線

有する粒子の作製を確認した。CMS\_TE の TEM 観察により、粒径がほとんど変化しないこととメソ構造が保持されていることが確認された (Fig. 1(b))。CMS\_TE の窒素吸脱着等温線からはメソ孔由来の立ち上がりの消失が示された (Fig. 1(d))。これらのことから、メソ孔が閉塞されたことを確認した。

CMS-RB\_TE においてもメソ構造を有した粒子を観察し、窒素吸脱着等温線からメソ孔の閉塞を確認した。また、紫外可視吸光・蛍光光度分析により RB の存在を確認した。これらのことから、TEOS 添加により粒子内部空間への機能性物質の封入を達成した。

## 4. 参考文献

- 1) C. Lai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 4451 (2003).
- 2) R. Liu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 14418 (2008).
- 3) C. Urata *et al.*, *Chem. Commun.*, 5094 (2009).

\*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp

○ながたこうや・おおにしけんた・うらたちひろ・ほんまみつまさ・たけおかしんじ・わだひろあき・しもじまあつし・くろだかずゆき

# 中空構造を保持した高分散メソポーラス有機シリカナノ粒子の 粒径制御および生成メカニズムの検討

(東大院工<sup>A</sup>・早大理工<sup>B</sup>) ○小池 夏萌<sup>A</sup>・Watcharop Chaikittisilp<sup>A</sup>・

下嶋 敦<sup>B</sup>・大久保 達也<sup>A\*</sup>

**【緒言】** 中空シリカ系ナノ粒子は高比表面積、大細孔容量を持ち、触媒や吸着材、DDS キャリア等様々な応用が期待されている。有機修飾アルコキシシラン( $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$  ( $R, R' =$  有機基)の加水分解・重縮合により得られる有機シリカは、有機基  $R$  に架橋された骨格を有し、 $R$  の選択により誘電率や屈折率、機械的強度向上など多様な性質、機能を付与することが出来る<sup>[1]</sup>。

従来のブロックコポリマーミセル等ソフトテンプレートを用いた合成手法<sup>[2]</sup>では、単分散性を保持し粒径が特に 50nm 以上で制御された中空有機シリカナノ粒子合成は課題であった。近年我々は、粒径制御が容易かつ簡便であるシリカナノ粒子(SNS)<sup>[3]</sup>をハードテンプレートとして用い、シリカと有機シリカとの塩基性水溶液中での溶解度の違いを利用した中空有機シリカナノ粒子の合成法を開発した<sup>[4]</sup>。本発表では、同手法に関して、合成可能な粒径範囲の拡大および生成メカニズムの検討、さらに特徴的な吸着特性について報告する。

**【実験】** 鋳型 SNS は、我々が開発した TEOS-水(塩基)からなる油水二相系の反応により合成した<sup>[3]</sup>。その SNS 分散液に、有機シリカ源として 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane ( $(EtO)_3Si-C_2H_4-Si(OEt)_3$ )、触媒として塩基性アミノ酸アルギニンを加え 60 °C で攪拌、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型粒子分散液に NaOH 水溶液を加え pH を約 13 に上昇させ、鋳型 SNS 溶出を行った。中空粒子の粒径やシェル厚を変化させるため、鋳型 SNS の粒径および粒子濃度、有機シリカ源添加量を調整した。生成物評価は走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、Ar 吸脱着、固体  $^{29}Si$  MAS NMR などを用いた。

**【結果と考察】** 鋳型として直径 12、60、170 nm の SNS を用いて得られた中空有機シリカナノ粒子 TEM 像を図(a)-(c)に示す。有機シリカが数 nm サイズの微粒子状にシェルを形成し、中空構造を持っていることが確認された。IR および固体  $^{29}Si$  MAS NMR により、シリカの除去と有機シリカの残存が確認された。SNS 表面に生成した有機シリカ微粒子の間隙から、鋳型 SNS が塩基処理により溶出、中空構造が形成したと考えられる。

本系の特徴の1つは微粒子状に形成されるシェルであるが、鋳型 SNS 濃度が低い条件において溶液中に新たな有機シリカ微粒子核生成が起き、微粒子はシェルと

して生成しないことが分かった。構造を制御するファクターとして、SNS 表面積密度(反応溶液単位体積あたりに存在する SNS 表面積)を定義した。その結果、SNS 表面積密度が一定値より高い場合のみ、溶液中の核生成が起こらず微粒子状シェルが形成されることが分かった。SNS 表面積は有機シリケート種がアクセス可能なシラノール基量に対応するため、SNS 表面積密度は SNS 表面における有機シリカ縮合速度に比例するといえる。有機シリカ源加水分解速度がそれを上回った場合に、合成溶液中のシリケート濃度が上昇し新たな有機シリカ微粒子核生成が起こってしまったと考えられる。

中空有機シリカナノ粒子分散液を乾燥し  $N_2$  及び Ar 吸脱着測定を行ったところ、2 段階の脱着等温線(新 IUPAC ヒステリシスタイプ H5<sup>[5]</sup>)を示すことが分かった。乾燥試料は中空粒子同士の間隙(Open pore)及び中空内部(Closed pore)の 2 種の細孔からなっており、前者が 1 段目、後者が 2 段目の脱着に対応すると考えられる(図(d))。発表では図(d)に示すヒステリシススキャン測定等を用いたより詳細な分析を報告する。

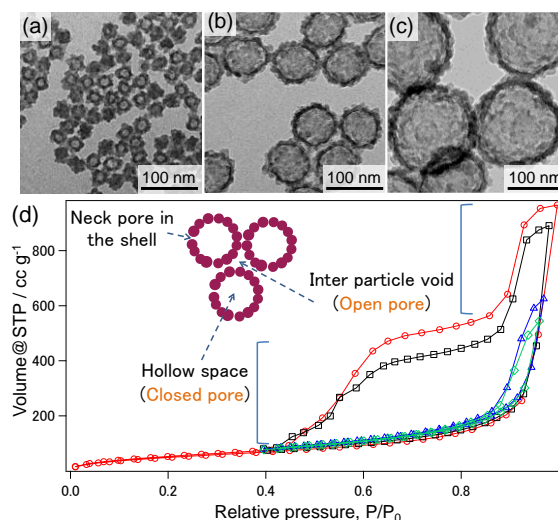


図 鋳型として直径(a)12、(b)60、(c)170 nm の SNS を用いた中空有機シリカナノ粒子 TEM 像 (d)中空有機シリカナノ粒子の Ar 吸脱着スキャン曲線

**引用文献** [1] Y. Lu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5258. [2] J. Liu *et al.*, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4268. [3] T. Yokoi *et al.*, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 3719. [4] N. Koike *et al.*, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 4998. [5] M. Thommes *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, 87, 1051

\*大久保達也, [okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp)  
こいけなつめ・わっちゃろっぷちやいきつていすいん・しもじまあつし・おおくぼたつや

# 芳香族ホスフィン酸を用いた金属ホスフィネートの合成と吸着

(東農工大院工) ○永田将人・新井里奈・近藤篤・前田和之\*

## 1. 緒言

有機ホスホン酸配位子  $\text{RPO}(\text{OH})_2$  と金属種からなる金属ホスホネートの研究が盛んに行われており、当研究室でも層状構造を持った金属ホスホネートの合成やそのナノシート化について報告している<sup>1)</sup>。一方で P-H 結合を持つ有機ホスフィン酸配位子  $\text{RPHO}(\text{OH})$  を用いた金属ホスフィネートはホスフィン酸が 1 価のアニオンとして 2 座配位子となりうる点でカルボン酸に類似しており、金属イオン間を架橋可能な配位子を用いることで open-framework の形成が期待できる。しかしながら P-H 部位の熱的、化学的安定性が低いため金属ホスフィネートの研究報告はほとんどない。金属ホスフィネートは骨格内に反応性の高い P-H 結合を含むため、骨格形成後に官能基修飾を行うことで、骨格構造を維持したまま機能性を付与できる可能性がある。本研究では rigid なベンゼン環を有する芳香族ホスフィン酸配位子である 4,4'-biphenyldiphosphinic acid ( $\text{H}_2\text{BPDPi}$ ) 及び 1,3,5-tris(4-phosphinophenyl)benzene ( $\text{H}_3\text{TPiPB}$ ) を用いて種々の金属種との反応を行い、金属ホスフィネートの合成を試みた。

## 2. 実験

1  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 1  $\text{H}_2\text{BPDPi}$  : 1111  $\text{H}_2\text{O}$  及び 1  $\text{ZrCl}_4$  : 2  $\text{H}_2\text{BPDPi}$  : 1111 N,N-dimethylformamide (DMF) の仕込み比で solvothermal synthesis を 100 °C で 3 日間行い粉末の  $\text{NiBPi-1}$  および  $\text{ZrBPDPi}$  を得た。また 1  $\text{ZrCl}_4$  : 0.75  $\text{H}_3\text{TPiPB}$  : 1111 DMF の仕込み比で solvothermal synthesis を 120 °C で 3 日間行い粉末の  $\text{ZrTPiPB}$  を得た。これらを用いて各種のキャラクタリゼーションを行った。SPRING-8 で測定した  $\text{NiBPi-1}$  のシンクロトン X 線回折データを用いて、Simulated Annealing 法により構造モデルを推定した。 $\text{ZrTPiPB}$  については 30% 過酸化水素水溶液を用いて P-H 結合部位の酸化を行った。

## 3. 結果と考察

XRD 測定の結果より  $\text{NiBPi-1}$  は高い結晶性を持ち、FT-IR より構造内に P-H 結合を有することが確認された。TG-DTA 等から組成は  $\text{NiP}_2\text{O}_4\text{C}_{12}\text{H}_{10} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  と決定された。推定構造モデル(Fig. 1)から Ni と BPDPi からなる層が水素結合とビフェニル間の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって c 軸方向に積層した密な構造であることが示され、非細孔体に特有の吸着等温線を示した  $\text{N}_2$  ガス吸着測定の結果と一致した。これらの結果は密なピラードレイヤー構造をとりやすい金属ジホスホネートとの構造類似性を示すものと考えられる。 $\text{ZrBPDPi}$

の XRD では結晶性が低く構造モデルを推定できなかったものの、 $\text{NiBPi-1}$  と似た回折パターンを示した(Fig. 2)。XRD から  $\text{ZrBPDPi}$  は  $\text{NiBPi-1}$  と同様に金属ジホスホネートと類似した密なピラードレイヤー構造となっていると考えられる。しかし  $\text{N}_2$  ガス吸着測定では低圧部での立ち上がりが見られる吸着等温線を示し、マイクロ細孔を持つことがわかった。類似の Zr-ジホスホネート<sup>2)</sup>でもマイクロ多孔性が報告されており、そこで提唱されているように無機層内の欠陥によってマイクロ細孔性が発現していることが推測される。

$\text{ZrTPiPB}$  についても結晶性は低いながら、マイクロ多孔性が示された。過酸化水素処理後の試料の XPS より P 2p の結合エネルギーが高エネルギー側にシフトしており、ホスホン酸への酸化が進行したと推定される。また処理後の  $\text{N}_2$  ガス吸着測定ではマイクロ細孔性が失われていた。 $\text{Zr}$  と  $\text{H}_3\text{TPiPB}$  類似のトリホスホン酸より低角の同様の位置に回折線を与える closed-pore を有する構造が得られているが<sup>3)</sup>、 $\text{ZrTPiPB}$  も類似した構造をとっていて、P-OH 結合が P-H 結合に置換されたことで細孔が open になりマイクロ細孔性が発現したのではないかと推測される。

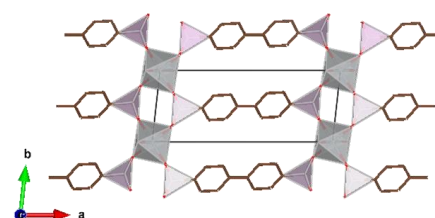


Fig. 1 Structure model of  $\text{NiBPi-1}$  along the c axis.  $\text{PHO}_2\text{C}$  and  $\text{NiO}_6$  units are drawn as polyhedral and organic moieties as sticks.

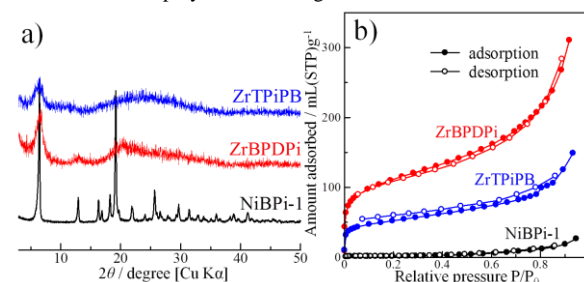


Fig. 2 (a) XRD patterns and (b)  $\text{N}_2$  adsorption isotherms (77 K) of  $\text{NiBPi-1}$ ,  $\text{ZrBPDPi}$  and  $\text{ZrTPiPB}$ .

- 1) T. Araki *et al.*, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 552.
- 2) A. Clearfield, *Dalton Trans.*, **2008**, 6089.
- 3) M. Taddei *et al.*, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 5737.

\*前田和之 E-mail : k-maeda@cc.tuat.ac.jp

ながたまさと・あらいりな・こんどうあつし・まえだかずゆき



# 親疎水性が制御された細孔空間を持つ結晶性ナノ多孔体

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

## 1. 緒言

表面親疎水性の制御や新しい機能の賦与を目的とした、多孔質シリケート材料の有機-無機ハイブリッド化は様々な手法により行われている。2 つのケイ素原子を有機基が繋ぐ架橋型有機シランを原料とする直接合成的手法はそのひとつであり、理想的には構造欠陥を作ることなく多くの有機基を導入できるという利点がある。Shea, Loy らにより合成された非晶質ミクロ多孔体 bridged silsesquioxane<sup>1</sup>を嚆矢として、稲垣らによる規則性メソ多孔体 mesoporous benzene silica<sup>2</sup>や辰巳らによる有機骨格含有ゼオライト ZOL<sup>3</sup>など、特徴的な多孔質材料がこの手法により合成されてきた。この架橋型有機シランに加えアルミニウムを骨格元素として用いることにより、Eni の研究者らは ECS<sup>4</sup>を合成した。すでに多くの ECS 物質が報告されているが、それらは層状アルミノシリケートを有機基が架橋した構造を共通して持っており、一部は多孔性物質であることがわかっている。

我々は、架橋型有機シランである bis(triethoxysilyl)-benzene(BTEB)とともに TEOS をケイ素源とし、アルミニウム源とともに自己組織化させることにより、非常に特異な細孔空間を持つ、結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体 KCS-2<sup>5-7</sup>を得ることに成功した。この KCS-2 は、Q<sup>2</sup>ケイ素により架橋されたシリケート層とフェニレン基により架橋されたシリケート層が交互に積層してできており、これら 2 つのシリケート層を 12 員環大細孔が垂直に貫いている(Figure 1)。これにより、親水的な内表面を持つナノ空間と疎水的な内表面を持つナノ空間が交互に積層しているという、これまでに

類を見ないユニークな細孔が形成されており、水に対しても有機分子に対しても高い親和性を示すことがわかっている。

本発表では、この結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体 KCS-2 の構造と物性の特徴をまとめるとともに、その合成条件について発表する。

## 2. KCS-2 の合成

水酸化ナトリウム水溶液中で BTEB を 2 日間加水分解させたものに、TEOS を加えさらに 2 日間加水分解させ、最後にヒュームドアルミナ粉を加えたものを前駆体とし、これを 100 °C で 7 日間、静置下で水熱処理することにより KCS-2 (Figure 2a)が得られる。この 2 段階での加水分解は KCS-2 結晶化のために必要な過程であり、BTEB と TEOS を同時に加水分解させた場合(Figure 2b)や、アルミナを含めたすべての出発物質を混合してから加水分解させた場合(Figure 2c)には KCS-2 は得られない。これは、BTEB の加水分解速度が TEOS のそれに比べかなり遅いことに起因すると考えられる。BTEB の加水分解生成物は、フェニレン基を重ねながら、その疎水部を内側に、シラノール基を含む親水部を外側にして、脂質二重層のような会合体をつくと推測できる。この会合体の外側にある親水部と TEOS の加水分解生成物、アルミナが結晶化してアルミノシリケート層を形成し、KCS-2 の積層構造を構築するのだとすると、水熱条件下での結晶化の前に脂質二重層のような会合体をつくる必要がある、つまり BTEB を十分に加水分解させる必要があるのだと考えられる。

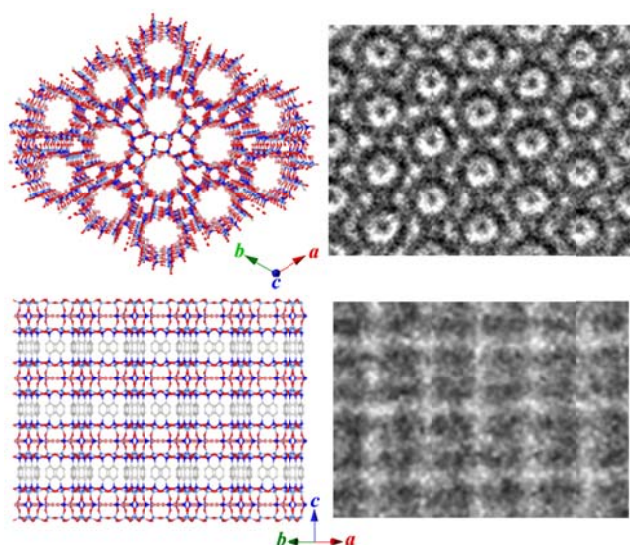


Figure 1. 結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体 KCS-2 の結晶構造モデル(左)および TEM 像(右)。

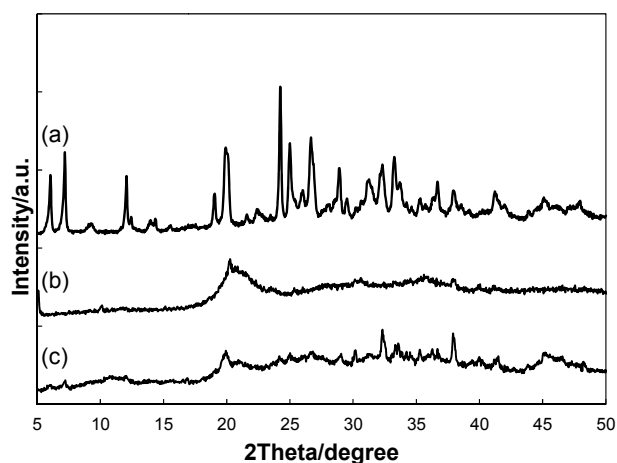
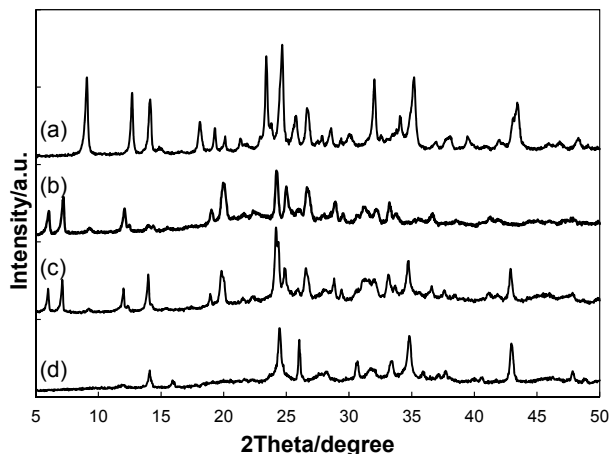


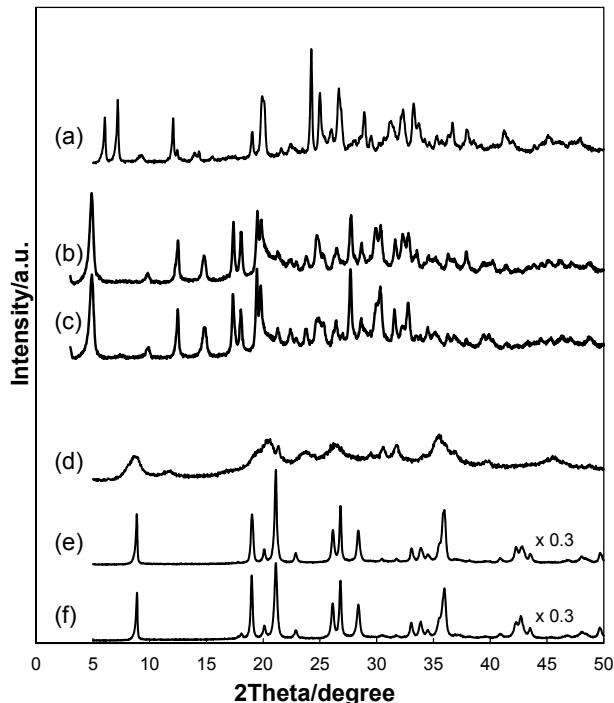
Figure 2. 生成物の X 線回折パターン。(a) ケイ素源を 2 段階で加水分解したもの(KCS-2)、(b) BTEB と TEOS を混合してから加水分解させたもの、(c) BTEB, TEOS, アルミナを混合してから加水分解させたもの。0.475BTEB : 0.05TEOS : 0.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1.0NaOH : 15H<sub>2</sub>O, 100 °C, static, 7 days.



KCS-2は、前駆体中のBTEBに由来するケイ素( $\text{Si}_{\text{BTEB}}$ )とTEOSに由来するケイ素( $\text{Si}_{\text{TEOS}}$ )の比が、 $\text{Si}_{\text{BTEB}} : \text{Si}_{\text{TEOS}} = 0.95 : 0.05$ のときに得られ(Figure 3b)、BTEBのみからはECS-2<sup>4</sup>が得られる(Figure 3a)。様々なキャラクタリゼーションや結晶構造解析の結果から示唆されるKCS-2の組成が $[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}(\text{OH})_{12}(\text{C}_6\text{H}_4)_6]$ であることを考えると、前駆体中の理想的な比は $\text{Si}_{\text{BTEB}} : \text{Si}_{\text{TEOS}} = 0.67 : 0.33$ と思われるが、 $\text{Si}_{\text{TEOS}}$ を0.05から0.1に増やすとKCS-2とともに無機シリケート相であるソーダライトが不純物として生成し始め、0.2まで増やすとKCS-2は得られなくなる。これはTEOSがBTEBと複合化されず単独で結晶化していることを意味しており、現在の合成条件でもBTEBは完全には加水分解しておらず、KCS-2の結晶化に寄与していないBTEBが多く残っていると考えられる。



**Figure 3.** BTEBとTEOSの混合比を変化させながら合成した生成物のX線回折パターン。(a)  $\text{Si}_{\text{BTEB}} : \text{Si}_{\text{TEOS}} = 1 : 0$ , (b)  $0.95 : 0.05$ , (c)  $0.9 : 0.1$ , (d)  $0.8 : 0.2$ .  $1.0\text{Si} : 0.2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.1\text{NaOH} : 11\text{H}_2\text{O}$ ,  $100^\circ\text{C}$ , static, 7 days.



**Figure 4.** (a) KCS-2.  $0.475\text{BTEB} : 0.05\text{TEOS} : 0.2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{NaOH} : 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $100^\circ\text{C}$ , static, 7 days; (b) BTEBの代わりにBTEbPを用いたもの。NaOH/Si=1.5; (c) ケイ素源を混合してから加水分解させて合成した(b); (d) NaOHをLiOHに置き換えて合成したもの; (e) LiOH/Si=4.0,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=60$ として合成した(d); (f) TEOS, アルミナを用いずに合成した(e).

### 3. 他の生成相への展開

BTEBの代わりに、より大きな架橋有機基を持つbis(triethoxysilyl)biphenyl (BTEbP)を用いるとKCS-3が得られる。KCS-3はKCS-2と同じ合成条件でも得られるが、より高いNaOH/Si比で合成したときに結晶性の良い生成物が得られる(Figure 4b)。また、ケイ素源を同時に加水分解させた前駆体からも結晶性の良いKCS-3が得られる(Figure 4c)。KCS-3の結晶構造は未だわかっていないが、スリット状の細孔を持つことが吸着測定から示唆されている。TEMおよび電子線回折からKCS-2とは異なる対称性を持つことが示され、単純にKCS-2の層間を拡張した構造ではないと考えられる。

KCS-2合成ゲルの水酸化ナトリウムを水酸化リチウムに置き換えた場合には結晶性物質は得られない(Figure 4d)。ここから、ナトリウムイオンはKCS-2が持つゼオライトに類似したアルミノシリケート層の結晶化に寄与していると思われる。ここで、Li/Si比を1.0から4.0に、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ 比を15から60にすると、結晶性の高い物質KCS-4が得られる(Figure 4e)。KCS-4はKCS-2に比べ吸着能が低く、TEOSおよびアルミニウムを含まない前駆体からも得られる(Figure 4f)ことも明らかになっている。

**謝辞** 本研究の一部は旭硝子財団(研究奨励)の助成を受けて行われた。

### 参考文献

1. K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6700.
2. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **2002**, *416*, 304.
3. K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, *Science*, **2003**, *300*, 470.
4. G. Bellussi, A. Carati, E. D. Paola, R. Millini, W. O. Parker Jr., C. Rizzo, S. Zanardi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *113*, 252.
5. K. Yamamoto, A. Irida, M. Kawano, T. Ikeda, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 376.
6. 池田, 中岡, 山本, 日吉, 小平, 松浦, 第30回ゼオライト研究発表会, 東京, **2014**, C28.
7. T. Ikeda, N. Hiyoshi, S. Matsuura, T. Kodaira, T. Nakaoka, A. Irida, M. Kawano, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 7994.

\*山本勝俊, katz@kitakyu-u.ac.jp

やまもとかつとし・いけだたくじ・ひよしのりひと・なかおかたくま・いりさあみ・かわのみき

# SAPO-18 骨格に対する Si の導入過程に関する検討

(早大先進理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>・JST-CREST<sup>C</sup>) 松方正彦<sup>A,B,C\*</sup>・

○石黒創之介<sup>A</sup>・本倉奎<sup>A</sup>・瀬下雅博<sup>A</sup>

## 1. 緒言

膜分離は蒸留に代わる省エネルギーなプロセスとして注目される。本研究では、膜素材としてシリコアルミノリン酸塩系ゼオライト SAPO-n に着目した。なかでも 8 員環 3 次元細孔を有する SAPO-18 は、0.38 nm の細孔による分子ふるい作用および親水性により、脱水膜として高い水透過性に期待される。一方、水/酢酸のような酸性溶液脱水用の膜素材には高い耐酸性が求められる。SAPO-18 結晶の耐酸性は、結晶中の Si 濃度分布や配位状態に影響を受けると考えられる。そこで本研究では、SAPO-18 結晶に対する Si の導入過程について検討した。

## 2. 実験

SAPO-18 結晶は水熱合成法により調製した。組成  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.9\text{P}_2\text{O}_5 : z\text{SiO}_2 : 1.6\text{DIPEA} : 100\text{H}_2\text{O}$  ( $z = 1.2, 0.6$ <sup>1)</sup>) の前駆体ゲルをオートクレーブ内にて 453 K,  $t = 2, 4, 24, 72, 168$  h ( $z = 0.6$  では  $t = 24$  h) 結晶化した。

各条件にて合成した SAPO-18 結晶に対して、XRD および FE-SEM, EDX, 固体 NMR 等によるキャラクタリゼーションを行った。

## 3. 結果および考察

既往の研究<sup>1)</sup>と比較して Si 源を過剰に加えた前駆体ゲル組成  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.9\text{P}_2\text{O}_5 : 1.2\text{SiO}_2 : 1.6\text{DIPEA} : 100\text{H}_2\text{O}$  で結晶化時間を変化させて SAPO-18 結晶の合成を行った。XRD 測定および FE-SEM 観察を行った結果、結晶化開始 2 h 後より SAPO-18 の AEI 構造を示す回折線が確認され、直方体状の結晶の生成がみられた。

得られた SAPO-18 結晶を用いて EDX 測定を行ったところ、結晶化時間を増加させるにつれ SAPO-18 結晶中の Si 濃度の増加がみられた。 $t = 168$  h の結晶は  $\text{Si}/(\text{Al}+\text{Si}+\text{P}) = 0.15\sim0.25$  程度を示し、これは従来報告されている SAPO-18 結晶<sup>2)</sup>と比較して大きな値である。 $t = 168$  h で合成した粉末中の複数の単一の結晶に関して電子の加速電圧を変化させて EDX 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。加速電圧が小さくなる、すなわち SAPO-18 結晶表面からの特性 X 線の脱出深度が小さくなるにつれ、得られる Si 濃度が増加することがわかった。したがって、今回  $t = 168$  h にて得られた結晶は、結晶表面に近づくにつれ Si 濃度が高くなるような構造を有していると考えられる。今回用いたゲル組成では前駆体ゲルの pH は 8 程度と中性付近であることから、合成初期には Si 濃度の低い SAPO-18 結晶の核発生が起こりやすい。一方、結晶化時間が長くなると、比較的 Si 濃度の高い SAPO-18 結晶のドメインが新たに結晶表面に形成されたと考えられる。最後に、 $z = 1.2, t = 24$  h および 168 h で得られた SAPO-18 結晶、および、比較として既往の研究<sup>1)</sup>

と同一の  $z = 0.6, t = 24$  h で得た生成物の  $^{29}\text{Si}$  固体 NMR 測定結果を Fig. 2 に示す。 $z = 1.2$  で結晶化時間を増加させると、低化学シフト側のピーク(点線で囲んだ部分)にみられるようにシリカのドメインの割合が増加することが観察された。一方、従来の  $\text{SiO}_2$  組成を用いて合成した結晶には上記のピークが観察されない。以上の結果、本研究の合成条件では、結晶化時間を経るにつれ徐々に SAPO-18 結晶表面にシリカのドメインが形成されたと考えられ、耐酸性に期待することができる。

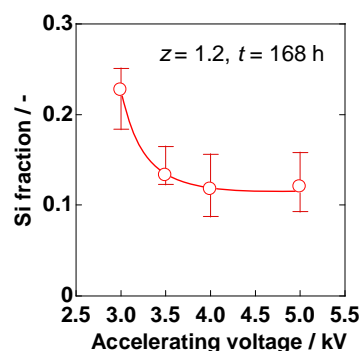


Fig. 1 EDX measurement results with different accelerating voltages for SAPO-18 crystals synthesized with  $z = 1.2$  and  $t = 168$  h.

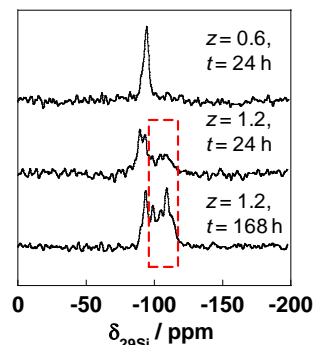


Fig. 2  $^{29}\text{Si}$  solid-NMR spectra of SAPO-18 crystals synthesized with different  $\text{SiO}_2$  compositions and synthesis periods.

## 4. 結論

Si 源を過剰に加えて SAPO-18 結晶の合成を行った。その結果、まず Si 濃度の低い SAPO-18 結晶が生成し、結晶化時間を経るにつれ徐々に結晶表面にシリカのドメインが形成されるということが考えられた。

1) J. Chen *et al.*, *Catal. Lett.*, **28** (1994) 241-248.

2) M. Moliner *et al.*, *J. Catal.*, **319** (2014) 36-43.

\*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp

まつかたまさひこ・いしぐろそうのすけ・  
もとくらけい・せしもまさひろ

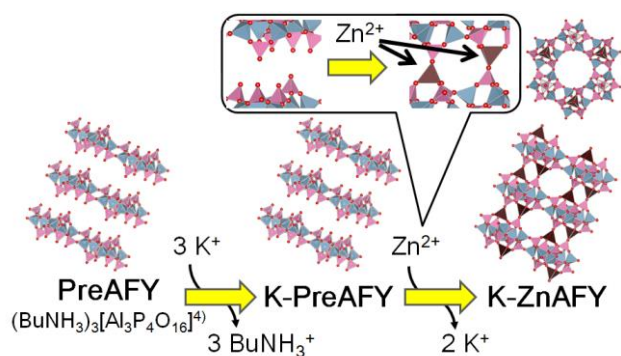
# 層状 ALPO 前駆体の層間カチオン交換による AFY 型 MeAPO への転換

(東農工大院工) ○涌井健太郎・近藤篤・前田和之\*

## 1. 緒言

Metalloaluminophosphate (MeAPO) は、Aluminophosphate (ALPO) の骨格 Al の一部が金属イオンで置換されたゼオライト類縁物質である。中でも、AFY 型構造をとる MeAPO-50 (Me = Zn, Mn, Mg, Co) は、12 員環と 8 員環による 2D 細孔を有する興味深い材料であるが、有機テンプレート除去により構造が崩壊するためガス吸着等の報告はこれまでない。<sup>1)</sup>

近年、層状シリケートを前駆体とした有機シラン架橋<sup>2)</sup>や、K<sup>+</sup>交換における層状 Zn ホスホネートの Zn イオンによる架橋<sup>3)</sup>など、層状前駆体のトポタクティク架橋による多孔体合成が報告されている。しかし、このようなアプローチを ALPO 系の合成に応用した例はこれまでない。我々は構造モデルによる検討で、AFY 型構造の一部と既報の層状 ALPO (BuNH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[Al<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>]<sup>4)</sup>の層構造が一致することを見出し、層間への架橋金属カチオンの挿入による AFY 構造への転換を着想した。本研究では、(BuNH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[Al<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>] を前駆体 (PreAFY と呼ぶ) とし、層間有機アミンと金属カチオンの交換により有機テンプレートフリーな AFY 型 MeAPO への転換を試みた。(Scheme 1)



Scheme 1. Synthesis scheme of AFY-type MeAPO via topotactic conversion.

## 2. 実験

既報に従い合成した PreAFY を K(CH<sub>3</sub>COO) のメタノール溶液に加え、室温で 20 h 静置して K 交換体 (K-PreAFY) を得た。さらに、K-PreAFY を ZnCl<sub>2</sub> のメタノール溶液に加え、オートクレーブ中で 100℃、5 日間の加熱により生成物 (K-ZnAFY) を得た。

## 3. 結果

PreAFY のカチオン交換は、ZnCl<sub>2</sub> のメタノール溶液では進行せず、K と Zn カチオンを含む混合溶液では K カチオン交換のみが進行した。よって、Scheme 1 の二段階の交換による PreAFY の転換を検討した。各段

階の試料の XRD (Fig. 1) から求めた層方向 (*hk*0)、積層方向 (*00**l*) とみられる回折線の *d* 値は、(*00**l*) では大きく変化するものの、(*hk*0) では常に近い値を示したため、PreAFY の層構造が概ね保持されていると考えられる。K-ZnAFY は MnAPO-50 とよく似た XRD パターンを示し、250℃、1 h の焼成処理による脱溶媒時にも結晶構造を保持したことから、Zn カチオンによる層間の架橋による AFY 構造の形成が示唆された。熱重量分析 (Fig. 2) では、200-400℃ でみられた PreAFY の層間 BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> 由来の重量減少が K-PreAFY 及び K-ZnAFY では見られず、K カチオンによって層間 BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> が交換されたことが示された。K-ZnAFY の構成元素比は、予想される理想組成式 K[ZnAl<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>] に近いことが EDX より確認された。さらに、結晶の形態は 2 段階のカチオン交換前後でほとんど変化していないことが SEM よりわかった。これは、結晶構造の変化がカチオン交換による PreAFY のトポタクティクな変化によるものであることを裏付けている。以上より、二段階のカチオン交換によって、PreAFY が Zn カチオンによるトポタクティクな架橋により AFY 型 MeAPO に転換されたものと考えられる。

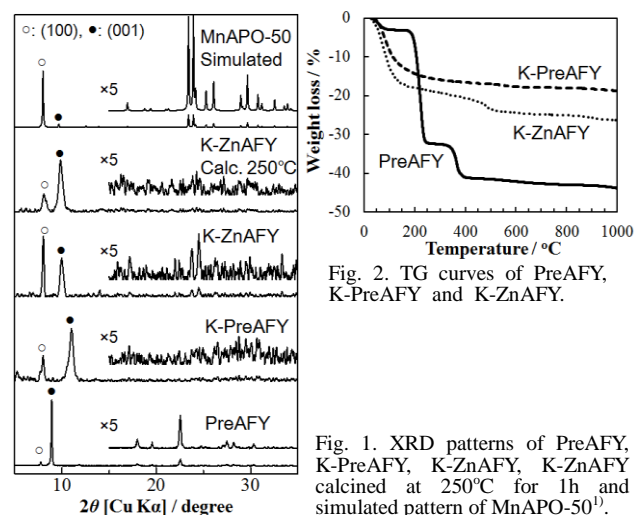


Fig. 1. XRD patterns of PreAFY, K-PreAFY, K-ZnAFY, K-ZnAFY calcined at 250℃ for 1h and simulated pattern of MnAPO-50<sup>1)</sup>.

- 1) N. N. Tušar et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 37, 303.
- 2) N. Takahashi et al., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 14336.
- 3) K. Maeda et al., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 20424.
- 4) A. M. Chippindale et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 24, 2639.

\*前田和之 TEL/FAX: 042-388-7040

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

わくいけんたろう・こんどうあつし・まえだかずゆき



# 新規層状ケイ酸塩 HUS-7 のピラー化による 高活性チタノシリケート触媒の設計

(広大院工<sup>A</sup>, 物材機構<sup>B</sup>) ○薬研地祐也<sup>A</sup>・津野地直<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

チタノシリケート触媒はシリカ中に四配位の孤立したチタン種を有し、安価な酸化剤である過酸化水素を用いたアルケンのエポキシ化や、溶存酸素による光照射下でのシクロヘキサンの選択的酸化等の反応に対して優れた活性を示す有望な触媒である[1]。

当研究室では、メソポーラスシリカや層状ケイ酸塩などのシリカ担体を用いて優れたチタノシリケート触媒の設計を試みている。最近、チタニウム(IV)アセチルアセトナートを層状ケイ酸塩やメソポーラスシリカ表面へグラフティングすることで、既存の触媒(TS-1 や Ti-MCM-41)と比較して、高い活性を有するチタノシリケート触媒の設計に成功した[2], [3]。

本研究では、我々が合成に成功した新規構造を有する層状ケイ酸塩 HUS-7 への Ti 種の固定化の条件を最適化し、層間をピラー化することで、更なる高性能を示すチタノシリケート触媒の合成を試みた。

## 2. 実験

HUS-7 の層間をヘキサデシルトリメチルアンモニウム( $C_{16}$ TMA)カチオンにより拡張させたイオン交換体を前駆体として用いた( $C_{16}$ TMA-HUS-7)。 $C_{16}$ TMA-HUS-7 をシクロヘキサン溶液中で超音波処理、室温で攪拌することにより膨潤処理を行ったサンプルを得た(HUS-7(swelling))。HUS-7(swelling)にチタニウム(IV)アセチルアセトナートや四塩化チタン等の Ti 錯体を添加することで層表面に Ti 種を固定化したサンプルを得た( $TiR_4$ -HUS-7,  $R = Cl, acac$ )。 $TiR_4$ -HUS-7 をシクロヘキサン溶液中で再分散させ、オルトケイ酸テトラエチル等のシリカ源を添加することで層間をピラー化処理したサンプルを得た( $TiR_4$ - $SiX_4$ -HUS-7)。焼成は 500 °C、6 時間の条件で行った。調製したサンプルの触媒性能は、溶存酸素を酸化剤として用いた擬似太陽光照射によるシクロヘキサン(CHA)の酸化反応により評価した。

## 3. 結果と考察

XRD 測定より、イオン交換後  $C_{16}$ TMA-HUS-7 の基本面間隔が増大し、層間が拡張していることを確認した。元素分析および  $^{13}C$  CP MAS NMR 測定の結果から、HUS-7 の層間の BTMA カチオンが定量的に  $C_{16}$ TMA カチオンと交換していることも確認した。イオン交換体および膨潤処理後のサンプルの TEM 像を Fig. 1(A)に示す。HUS-7 は層状結晶特有の板状結晶の形態であるが、HUS-7(swelling)はシクロヘキサン分散前と比較して、その形態が大きく変化し、厚さ数ナノメートルのシートが凝集した様子が観測された。HUS-7(swelling)を用いて調製したサンプル

の多孔性を調査するため、500 °C、6 時間で焼成を行った後、 $N_2$  吸脱着測定を行った(Fig. 1B)。HUS-7 の比表面積は  $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であったが、 $TiCl_4$ -HUS-7 では  $452 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であった。また  $TiCl_4$ - $Si(OC_2H_5)_4$ -HUS-7 の比表面積は  $404 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  と変化はなく、Ti や Si によるピラー化により比表面積が増大したことが示唆された。さらに高相対圧領域で吸着量の急激な増加が観察され、シリケートシートの膨潤、剥離に起因するメソ孔の存在が示唆された。

Table 1 に CHA の酸化反応の反応結果を示す。酸化チタン P25 は  $44.1 \mu\text{mol}$  と最も高い部分酸化物の収率を示したが、大量の  $CO_2$  ( $30.5 \mu\text{mol}$ ) が生成した。また、四配位の Ti 種のみから構成される Ti 含有ゼオライト TS-1 はほぼ 100 % の部分酸化物選択性を示したが、 $1.2 \mu\text{mol}$  と低い部分酸化物の収率を示した。一方で、 $TiCl_4$ -HUS-7 は約 97 % の部分酸化物選択性を示し、著しく高い部分酸化物の収率を示した( $24.7 \mu\text{mol}$ )。さらに、シリカ源でピラー化処理したサンプル  $TiCl_4$ - $Si(OC_2H_5)_4$ -HUS-7 は部分酸化物の収率が  $30.7 \mu\text{mol}$  と向上し、高い選択性を維持しつつ、高活性を示すチタノシリケート触媒の開発に成功した。

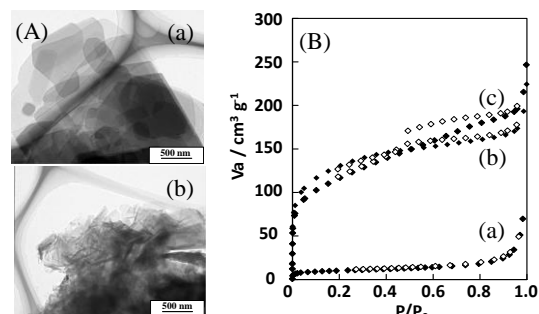


Fig. 1 (A) TEM images of (a) HUS-7, and (b) HUS-7(Swelling). (B)  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of (a) calcined HUS-7, (b) calcined  $TiCl_4$ -HUS-7, and (c) calcined  $TiCl_4$ - $Si(OC_2H_5)_4$ -HUS-7.

Table 1 Photocatalytic reaction of Ti-incorporated HUS-7<sup>a</sup>

Sample No.	Yield / $\mu\text{mol}$			Sel. / %
	Cyclohexanone	Cyclohexanol	$CO_2$	
$TiCl_4$ -HUS-7	10.0	14.7	4.4	> 97.1
$TiCl_4$ - $Si(OC_2H_5)_4$ -HUS-7	13.4	17.3	5.6	> 97.0
$TiCl_4$ - $Si(OC_2H_5)_4$ -HUS-7-cal	18.7	11.5	11.8	> 93.9
$Ti(acac)_4$ - $Si(OC_2H_5)_4$ -HUS-7-cal	3.4	2.6	0.0	> 99.9
TS-1	0.6	0.6	0.0	> 99.9
P25	36.2	7.9	34.0	> 88.6

<sup>a</sup> Reaction conditions : Catalyst, 30 mg ;  
Cyclohexane/Acetonitrile solution, 20 mL (v/v = 1/9) ;  
Under solar simulator irradiation, 24 h

- [1] P. Wu et al., *ACS Catal.*, **4**, 23(2014).  
[2] N. Tsumoji et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4616(2014).  
[3] M. Fukuda et al., *J. Mater. Chem. A*, **3**, 15280(2015).

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606, E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp  
やげんじゅうや・つのじなお・いでゆうすけ・  
さだかねまさひろ・さのつねじ

## 1. 緒言

酸化ジルコニウム(ジルコニア,  $\text{ZrO}_2$ )は触媒材料として広く注目されている。 $\text{ZrO}_2$  は温度領域により大きく分けて三種類の結晶構造を有し、室温から 1170°C では単斜晶、1170~2370°C は正方晶、さらに高温になると立方晶に相転移する。低温域で正方晶を安定化させるために  $\text{ZrO}_2$  に酸化イットリウムや酸化セリウムを添加し、室温においても正方晶や立方晶を安定化させることが検討されている<sup>1)</sup>。これまで我々は、 $\text{Ag}/\text{ZrO}_2$  触媒が MeOH 酸化反応に高い活性を示すことを報告している<sup>2)</sup>。従来、 $\text{ZrO}_2$  は天然鉱石であるジルコンからアルカリ溶融法を用いて合成されるが、比表面積は  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  程度で結晶相は単斜晶と正方晶の混晶となる。そこで本研究では、規則的な細孔を持つメソポーラスシリカ(KIT-6)を鋳型とし、細孔内で  $\text{ZrO}_2$  を合成することで、従来よりも高比表面積を有する  $\text{ZrO}_2$  を合成し、その燃焼触媒特性について検討した。

## 2. 実験方法

鋳型となる KIT-6 は既報<sup>3)</sup>に従い合成した。 $\text{ZrO}_2/\text{KIT-6}$  複合体の合成はハードテンプレート法により行い、Zr 源には硝酸ジルコニル二水和物を用いた。KIT-6 に対して  $\text{ZrO}_2$  の含有量が 50 wt.% になるように Zr 源を導入し、減圧下 70°C で保持後、110°C で乾燥、400, 600, 800°C で 4 時間空气中焼成して  $\text{ZrO}_2/\text{KIT-6}$  複合体を合成した。その後、2 M の KOH 水溶液に 50°C で 16 時間浸漬することによって KIT-6 成分を除去した  $\text{ZrO}_2$  試料とした。以下、 $tZ(T)$  と表記する。 $t$  はハードテンプレート法、Z は  $\text{ZrO}_2$ 、T は焼成温度を示す。比較試料として、KIT-6 と複合化せずに Zr 源のみを焼成することで  $\text{ZrO}_2$  試料を合成した。以下、 $rZ(T)$  と表記する。合成した各  $\text{ZrO}_2$  試料の触媒特性を MeOH 酸化分解反応により評価した。活性評価は固定層流通式反応装置を用いた。150~250  $\mu\text{m}$  に分級した  $\text{ZrO}_2$  を石英反応管に充填し、900ppm MeOH/合成空気混合ガスを  $W/F = 1.02 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mL}^{-1} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  の条件で流通して活性評価を行った。反応後ガスの組成分析は FID-GC を用い、MeOH 転化率を算出した。

## 3. 結果と考察

合成した  $\text{ZrO}_2$  の XRD パターンを Fig. 1 に示す。 $rZ(T)$  の場合、 $rZ(400)$  は正方晶と単斜晶の混晶  $\text{ZrO}_2$  が生成し、 $rZ(600)$  は正方晶  $\text{ZrO}_2$  の回折ピークがやや小さく、主に単斜晶  $\text{ZrO}_2$  が生成した。 $rZ(800)$  はほぼ単斜晶  $\text{ZrO}_2$  のみが確認された。 $tZ(T)$  の場合、 $tZ(400)$  は回折ピークが確認されず、 $tZ(600)$  では結晶性の低い正方晶  $\text{ZrO}_2$ 、 $tZ(800)$  では結晶性の高い正方晶  $\text{ZrO}_2$  の生成が確認された。各試料の比表面積は、 $rZ(T)$  の中では  $rZ(400)$  が最

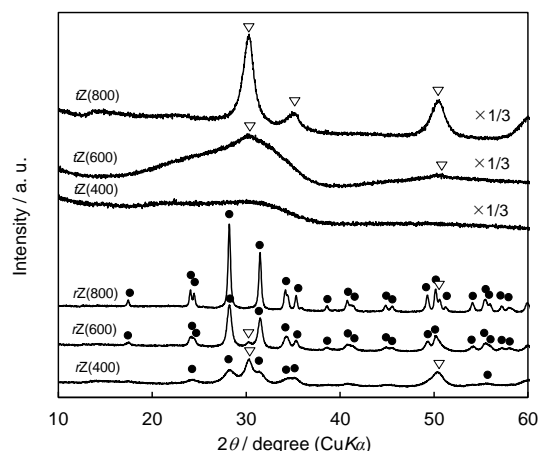


Fig. 1. Wide-angle XRD patterns of various zirconia samples: (●)  $\text{ZrO}_2$ -monoclinic, (▽)  $\text{ZrO}_2$ -tetragonal.

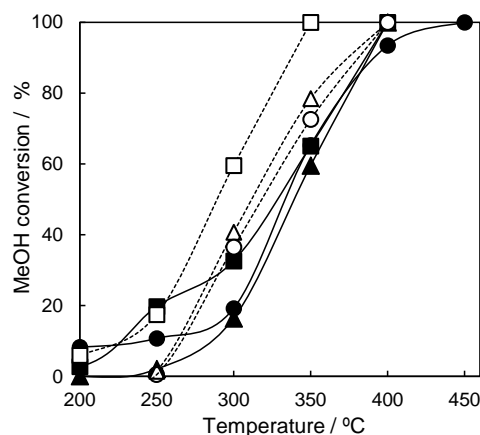


Fig. 2. Catalytic activity of various zirconia for methanol oxidation: (△)  $tZ(400)$ , (○)  $tZ(600)$ , (□)  $tZ(800)$ , (▲)  $rZ(400)$ , (●)  $rZ(600)$ , (■)  $rZ(800)$ .

大で  $82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であったのに対し、 $tZ(T)$  の中では  $tZ(400)$  が最大で  $301 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であった。つまり、KIT-6 の細孔内に Zr 源を導入してから焼成することによって高比表面積で正方晶のみを有する  $\text{ZrO}_2$  を合成することができた。合成した  $\text{ZrO}_2$  を用い、MeOH 酸化反応を行った結果を Fig. 2 に示す。 $tZ(T)$  の方が高い活性を示し、どちらの  $\text{ZrO}_2$  においても焼成温度が高いほど高い活性を示した。このことから、 $\text{ZrO}_2$  の燃焼触媒活性はその比表面積と結晶性が影響するのではないかと考えられる。

- 1) セラミックス工業ハンドブック 応用編, 技報堂, (2002)
- 2) N. Shimoda *et al.*, *Appl. Catal. A*, 507 (2015) 56
- 3) F. Kleitz *et al.*, *Chem Comm.* (2003) 2136

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

○しもだなおひろ・なかやまきょうこ・さとかわしげお

# CON 型ゼオライトの Al 位置制御と触媒反応特性

(東京工大資源研) ○吉岡真人・辰巳敬・横井俊之\*

## 1. 緒言

近年のプロピレン、ブテンの需要の高まりを受け、メタノールから低級オレフィン合成する Methanol To Olefins (MTO) 反応が注目を集めている。我々は大細孔 3 次元ゼオライトである Al 含有 CON 型ゼオライトが本反応に対し高いプロピレン選択率と比較的長い寿命を示すことを報告している<sup>1)</sup>。本研究では異なる合成手法を用いて Al 位置の異なる CON 型ゼオライトを調製し、それらの <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルと MTO 反応特性との相関性を検討した。

## 2. 実験

既報をベースに結晶化温度 170 または 200 °C で Al と B を含む CON 型ゼオライト([Al,B]-CON) の合成を行った。また、異なる原体を用いて、ポスト処理により Al の導入を行った。得られた試料は各種キャラクタリゼーションのほか、MTO 反応に用いて性能を評価し、<sup>27</sup>Al MAS NMR との相関性を検討した。

## 3. 結果と考察

水熱合成時の仕込み Si/B 比が低い場合に粒子径が小さく比較的性能の良い[Al,B]-CON が得られていることが分かっている。Fig. 1 には低 Si/B 比(Si/B = 10)で直接合成法により合成した[Al,B]-CON の MTO 反応結果を示す。W/F = 1.7 g · h/mol の条件では TOS = 6 h 程度で転化率の低下および DME の生成が確認され、TOS = 10 h ではほぼ低級オレフィンの生成が見られなくなった。

最も長寿命を示したのは[Zn,B]-CON を原体としてポスト処理により合成した試料であった。試料の調製には、原体として[Zn,B]-CON を酸処理した試料を用いた。ICP の測定結果から、ポスト処理後の試料は酸処理により生成した欠陥サイトに Al が導入されたと考えられる。本試料を用いた触媒反応においては反応開始直後から活性の低下は見られるものの、それは極めて緩やかで、TOS = 40 h 程度ではほとんど DME の生成は見られなかった(Fig. 2)。一方、仕込み Si/B 比 25 の[B]-CON を原体として同様にポスト処理した試料では、短時間で転化率が低下する結果となり、Al の導入サイトの違いにより触媒寿命が大きく変化することが分かった。

本発表ではその他の手法で調製した Al 含有 CON 型ゼオライトの <sup>27</sup>Al MAS NMR 測定の結果と触媒性能との比較を行うことにより、本反応に適した Al 分布について報告する。

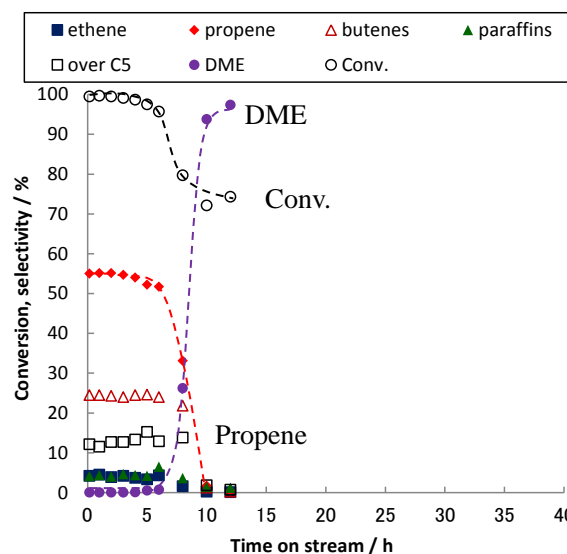


Fig. 1 MTO reaction over [Al,B]-CON synthesized by direct synthesis method.

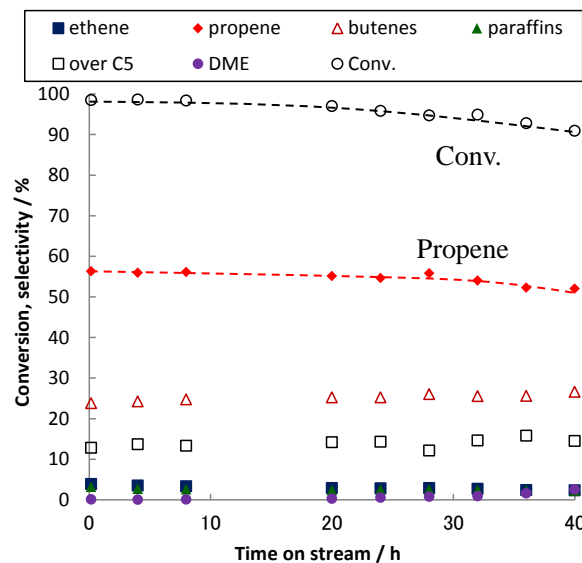


Fig. 2 MTO reaction over [Al]-CON synthesized by post synthesis method using [Zn,B]-CON as parent.

Reaction conditions: cat. 50 mg, temperature: 500 °C, 50 % MeOH diluted in He, W/F = 1.7 g · h/mol

この成果は国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」の委託業務の結果得られたものです。

1) M. Yoshioka, T. Yokoi, T. Tatsumi, ACS Catal. 5 (2015) 4268

\*横井俊之 E-mail: yokoi.t.ab@m.titech.ac.jp

よしおかまさと・たつみたかし・よこいとしゆき



# 薄片状 AEI 型ゼオライトの合成と DTO 反応への応用

(阪大院基工<sup>A</sup>・JST さきがけ<sup>B</sup>・阪大院理<sup>C</sup>)

○山田麻由佳<sup>A</sup>・廣田雄一朗<sup>A</sup>・内田幸明<sup>A, B</sup>・阪本康弘<sup>B, C</sup>・西山憲和<sup>A, \*</sup>

## 1. 諸言

リン酸系ゼオライトの一種である SAPO-18(構造コード; AEI)は、低級オレフィン合成<sup>[1]</sup>等の触媒能や  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分離にみられる分子ふるい能<sup>[2]</sup>を有する。

ゼオライトのような微細な細孔構造を持つ多孔性物質を、触媒や膜、吸着剤として利用する場合、結晶のサイズや形状、構造欠陥やメソ孔の存在は物質の結晶内拡散性に関与するため、非常に重要な要素となる。

しかし、SAPO-18の結晶サイズや形状の制御法は確立されていない。したがって、本研究では Si 種の原料に有機シランを使用することにより、SAPO-18の結晶サイズ・形状や、微細構造を制御する手法を開発することを目的とする。

## 2. 実験

### 2.1 薄片状 SAPO-18 (Me-SAPO) の合成

Al 源にアルミニウムイソプロポキシド、P 源に85 wt% リン酸水溶液、Si 源にメチルトリエトキシシラン ( $\text{Me-Si}(\text{OEt})_3$ )、有機構造規定剤に35 wt% テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH)を用いて、 $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : x\text{SiO}_2 : 2\text{TEAOH} : 50\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.3, 0.45, 0.6$ ) のモル比で前駆溶液を調製した。60°C で1 h 攪拌した後、この前駆溶液を90°C で乾燥させた。得られた前駆ゲルに高温高圧下で水蒸気を供給するドライゲルコンバージョン(DGC)法により、180°C で結晶化を行い、有機シランを用いた SAPO-18 ( $x\text{-Me-SAPO}$ ) を得た。その後、550°C で6 h 空気焼成し、構造規定剤を除去した。また、比較のため従来法<sup>[1]</sup>の水熱合成により SAPO-18の合成を行った (HT-SAPO)。

### 2.2 Dimethyl ether to Olefin (DTO) 反応試験

大気圧固定床型反応器を用い、触媒充填層にジメチルエーテル (DME) 0.7 ml/min とヘリウム7 ml/min の混合ガスを流し、生成物をガスクロマトグラフ (Shimadzu GC-14B FID) で検出した。反応温度を400°C、 $W_{\text{cat}}/F_{\text{DME}}$  を26.7 g<sub>cat</sub>/h/mol、DME の分圧  $P_{\text{DME}}$  を9.21 kPa とした。

## 3. 結果と考察

XRD 測定の結果、全てのサンプルで AEI 構造を示すピークが確認できた。HT-SAPO の SEM 像及び0.3-Me-SAPO の TEM 像を Fig. 1に示す。HT-SAPO は数ミクロン程度のサイズの直方体結晶であるのに対し、0.3-Me-SAPO は  $c$  軸方向に薄い薄片状の結晶であることが分かった。また、電子線回折像からは、高い結晶性が確認できた。0.45, 0.6-Me-SAPO も0.3-Me-SAPO とほぼ同様の薄片状粒子であった。窒素吸着測定の結果からは、AEI 構造由来の細孔より若干大きいミクロ孔の増加が確認できた。これは、有機基の導入により生じた構造欠陥が細孔を連結したことによると考えられる。さらに、アンモニア TPD により、DTO 反応に寄与するブレンステッド酸点の強度と量を測定した。Me-SAPO は Si 仕込み量に関わらず、HT-SAPO に比べて酸強度が弱いことが分かった。一般にブレンス

テッド酸強度は、酸点付近の結合距離や角度に影響を受けると言われている。したがって、本研究の Me-SAPO は、酸点の発現点である Si の周囲の結合状態が、有機基を導入したことにより変化したため弱酸化したと考えられる。酸量は、Si 仕込み量の増加に伴い増えたが、大きな差は見られなかった。これは、添加した Si が全てブレンステッド酸点の生成に関与するのではなく、-Si-O-Si-結合のような酸点を生成しない Si の導入が起こることによると思われる。

Fig. 2 に示す DTO 反応では、HT-SAPO と比較して、 $x=0.3, 0.45, 0.6$ 全てのサンプルにおいて、触媒寿命の向上が見られた。特に、Si 仕込み量を増やしたことで、ブレンステッド酸点が増加した0.45, 0.6-Me-SAPO において0.3-Me-SAPO よりも高い低級オレフィン収率が確認できた。以上より、SAPO-18結晶の薄片化による物質の粒子内拡散性の向上、及びブレンステッド酸点の弱酸化によるコーク生成の抑制の2点が、DTO 反応の失活速度を減少させたと考えられる。

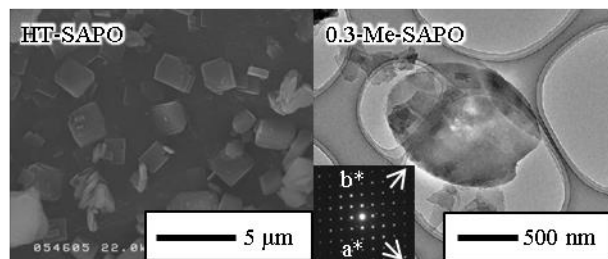


Fig. 1 SEM and TEM images of SAPO-18.

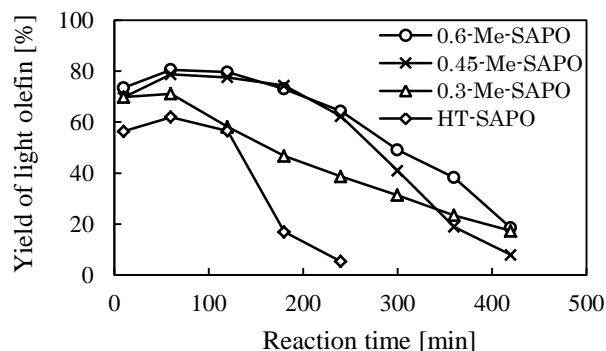


Fig. 2 Yield of light olefin in DTO reaction.

## 4. 謝辞

本研究は、JST-CREST の支援を受けたものである。

## 参考文献

- 1) Jiesheng Chen, *et al.*, Catalysis Letters, **28**, 241-248 (1994).
- 2) Dong Fan, *et al.*, Journal of Materials Chemistry, **22**, 6568-6574 (2012).

\*西山憲和 nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

やまだ まゆか・ひろた ゆういちろう・うちだ  
よしあき・さかもと やすひろ・にしやま のりかず

# Ultrafast and Continuous Flow Synthesis of High-Silica Zeolite SSZ-13 for NO<sub>x</sub> removal

(東大院工<sup>A</sup>・三菱化学科学技術研究センター<sup>B</sup>) ○劉振東<sup>A</sup>・脇原徹<sup>A</sup>・大島一典<sup>B</sup>  
西岡大輔<sup>B</sup>・堀田悠介<sup>B</sup>・Watcharop Chaikittisilp<sup>A</sup>・松尾武士<sup>B</sup>・武脇隆彦<sup>B</sup>・大久保達也<sup>A\*</sup>

## Introduction

Conversion of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) into N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through ammonia selective catalytic reduction (NH<sub>3</sub>-SCR) on metal-exchanged zeolites was found to be a promising technique to abate the NO<sub>x</sub> emission from the diesel-fueled engines. This prospect has motivated intensive studies on SSZ-13, a zeolite proved to be a superior candidate for the use as an NH<sub>3</sub>-SCR catalyst. However, synthesis of SSZ-13 takes a considerably long time (typically longer than 6 days).<sup>[1]</sup> The development of an efficient route to synthesize the high-silica zeolite SSZ-13 is therefore of high significance. Recently, we have reported the one-minute synthesis of aluminosilicate AlPO<sub>4</sub>-5 and succeeded in its continuous flow preparation.<sup>[2,3]</sup> Herein, we present an ultrafast route to synthesize high-silica zeolite SSZ-13.<sup>[4,5]</sup>

## Experiments

A tubular reactor made of stainless steel was used for the ultrafast synthesis (Figure 1a). The synthesis gel had a composition of 20 H<sub>2</sub>O: 0.04 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 SiO<sub>2</sub>: 0.12 NaOH: 0.2 TMAdaOH. Prior to synthesis, the synthesis gel was aged at 95 °C for 48 h; subsequently, 1.5 ml synthesis gel was transferred to the tubular reactor, which was then sealed and immersed in an oil bath pre-heated at 210 °C. After a specific synthesis time, the tubular reactor was quenched. For continuous flow synthesis, a two-stage flow reactor was designed to tackle the hydrodynamics issue, the details of which were described elsewhere.<sup>[4]</sup>

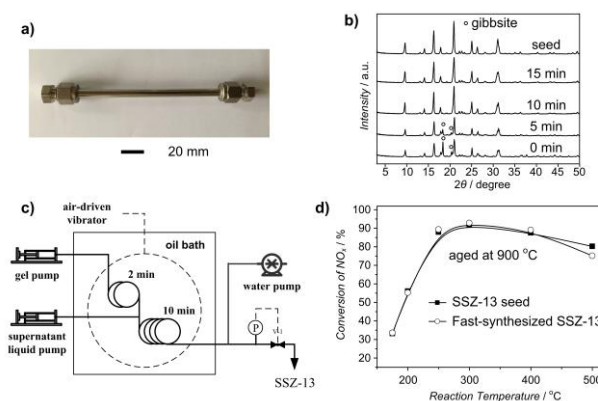
## Results and Discussions

A comprehensive strategy was adopted to achieve the ultrafast synthesis of SSZ-13. The addition of a SSZ-13 seed bypasses the slow kinetics of spontaneous nucleation, a prime bottleneck in the zeolite formation. Further, the choice of effective starting gels together with the high temperature allows extremely fast crystal growth on the surface of the seed. The synergistic effect of these factors was found to be effective in easing the bottlenecks encountered in the overall crystallization, resulting in an

ultrafast synthesis within 10 min (Figure 1b).

A two-stage continuous flow system was also designed to continuously synthesize SSZ-13 (Figure 1c). The product flowing out of the flow reactor proved to be fully crystallized SSZ-13.

NH<sub>3</sub>-SCR activity test shows that the fast-synthesized SSZ-13 exhibited the same performance on NO<sub>x</sub> removal as did the SSZ-13 seed, even after being hydrothermally aged at 900 °C for 1 h (Figure 1d).



**Fig 1.** Ultrafast and continuous flow synthesis of high-silica zeolite SSZ-13. a), Photographic illustration of the tubular reactor. b), XRD patterns the samples synthesized over 0 min, 5 min, 10 min and 15 min, and the SSZ-13 seed (the circles denote peaks due to gibbsite, all other peaks are due to CHA). c), Flow diagram of the two-stage continuous flow synthesis of SSZ-13. d), Conversion of NO<sub>x</sub> on the Cu-SSZ-13 catalysts hydrothermally aged at 900 °C for 1 h.

## Conclusions

We demonstrated a method to achieve ultrafast and continuous flow synthesis of SSZ-13, which represents the most advanced technique to prepare this NH<sub>3</sub>-SCR catalyst, and we anticipate that our method can be applied to the production of other important zeolites in the future.

## References

- [1] S. I. Zones, US Patent 4,544,538 (1985). [2] Z. Liu *et al.*, Chem. Comm., 2014, **50**, 2526. [3] Z. Liu *et al.*, Chem. Mater., 2014, **26**, 2327. [4] Z. Liu *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 127, 5775. [5] Z. Liu *et al.*, Chem. Comm., 2015, 51, 12567.

\*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、おおしま かずのり、にしおか だいすけ、ほった ゆうすけ、わっちゃろつぶ ちやいきつていすいん、まつお たけし、たけわき たかひこ、おおくぼ たつや

# 新規層状ケイ酸塩HUSを活用した 吸着剤、多孔体および触媒の設計

(広大院工)○津野地直\*・定金正洋・佐野庸治\*

## 緒言

層状ケイ酸塩は架橋水酸基構造 ( $\text{SiOH}$  と  $\text{SiO}$  基のペア) を持つアニオン性シリケートシートと層間の交換性カチオンから成る結晶性の層状化合物である。シリカの 3 次元のネットワークから構成されるゼオライトやメソポーラスシリカが剛直な構造を持つのにに対し、2 次元構造を有する層状ケイ酸塩は、その柔軟な修飾性と機械的、熱的に安定な結晶性骨格の寄与によって、機能設計の母体として優秀である。

層状ケイ酸塩の層表面に存在する架橋水酸基はアルコールや有機シランに代表されるゲスト種と共有結合を形成することが可能である。この作用を活用し、分子認識的な吸着場の創生に代表される特異的な機能創生がなされてきた[1, 2]。一方で、ゼオライトとの高い構造類似性から、架橋水酸基の脱水縮合（幾何学的固相転換：Topotactic conversion）や層間シリル化を経由した新規ゼオライト合成に関する研究も精力的に行われてきた[3]。このような層状ケイ酸塩を用いた材料設計の可能性を鑑みると、新規な構造を持つ層状ケイ酸塩の合成は、それらを活用した材料設計の出発地であり、機能設計を拡大させていくために最も有効なファクターであるといえる。

この観点から、我々は新規層状ケイ酸塩の合成を精力的に行い、その結果、様々な構造を持つ層状ケイ酸塩群 Hiroshima University Silicates (HUSs) の合成に成功した[4]。本公演ではこれら HUSs の合成および機能材料としての応用例を紹介する。

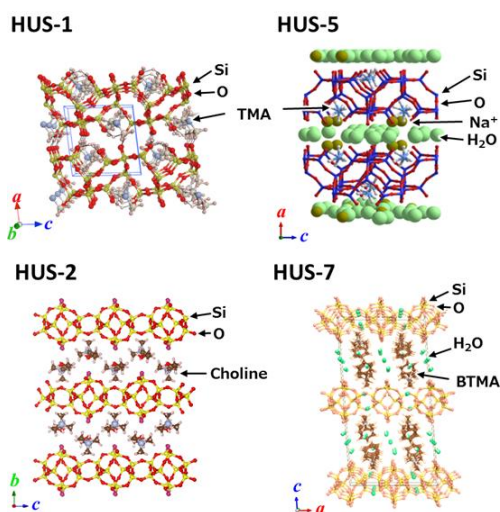


Fig. 1 層状ケイ酸塩 HUSs の結晶構造

## Hiroshima University Silicate (HUSs) の合成

我々は層状ケイ酸塩構築の必要条件が構造規定剤 (structure-directing agent, SDA) の構造でなく水熱合成の別のパラメータにあると考え、水性ゲル中の水量 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比) に着目し、極めて水が少ない系 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比 5.5 の条件) での新規層状ケイ酸塩の合成を試みた。

Fig. 1 に層状ケイ酸塩 HUSs の結晶構造を示す。いずれの構造規定剤を用いた条件でも多量の水存在下では、生成物は得られなかった。このことは低い  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比という水熱合成条件が層状ケイ酸塩 HUSs を得るために極めて重要なファクターであることを示している。HUS の構造については公演にて解説する。

## HUS-7 の可逆的かつ選択的なフェノール吸着挙動

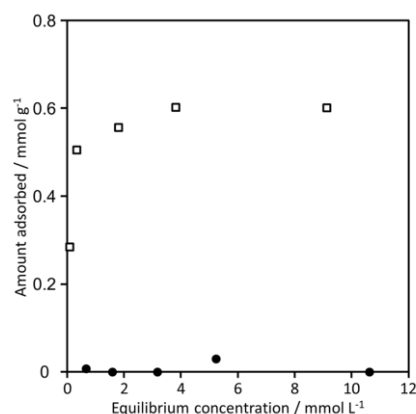


Fig. 2 HUS-7 への (●) ベンゼンおよび (□) フェノールの吸着等温線

層状ケイ酸塩 HUS-7 の層間には BTMA カチオンの集合体からなるピラーと層表面の架橋水酸基が交互に配列している。そこで、HUS-7 層間の特異的な分子配列が有機分子の吸着に与える影響を調査した。吸着させる有機分子にはベンゼンとフェノールを選択し、アセトニトリル中で混合系および単成分の吸着実験を行った。Fig. 2 の吸着結果からフェノールの吸着等温線は低濃度でも高い吸着量を示し、選択的な吸着挙動が確認できた。吸着後の HUS-7 を XRD, MAS NMR, CHN 元素分析により評価したところ、HUS-7 は吸着後も層間距離を維持しており、結晶中にフェノールと BTMA カチオンの存在も確認されたことから、この選択的吸着挙動は BTMA 以外の層間分子、つまり水分子との交換により進行してい



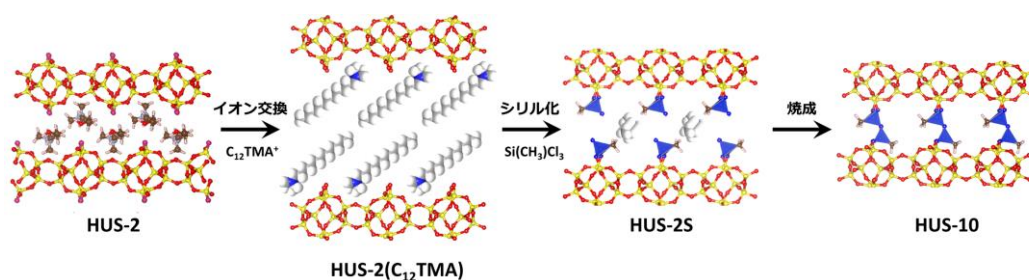


Fig. 3 層状ケイ酸塩 HUS-2 からマイクロ多孔質シリカ HUS-10 への転換過程

ることが明らかとなった。この特異的なフェノール吸着挙動は BTMA と表面水酸基が空間的に配置された HUS-7 の特徴的な結晶構造に由来していると考えている。

### シリル化によるマイクロ多孔質シリカ HUS-10 の設計

層状ケイ酸塩 HUS-2 は今までにないシリケート骨格構造を持つ新規の層状ケイ酸塩であり、多段階の処理を行うことで、規則的マイクロ細孔を有する新規多孔体 HUS-10 へと転換可能である。

Fig. 3 には層状ケイ酸塩 HUS-2 から HUS-10 への構造転換過程を示す。まず、HUS-2 のイオン交換体をトリクロロメチルシランでシリル化する。導入されたシリル化剤由来の四面体ユニットは層表面の水酸基二つと共有結合 (Si-O-Si 結合) を形成し、層表面の四面体ユニット上にメチル基と、クロロ基の水和の結果生じたシラノール基が残存する。この残存シラノール基を焼成によって脱水縮合させることで、層間で四面体ユニット同士を共有結合 (ピラー形成) させ、HUS-10 を得る。HUS-10 の BET 面積、平均細孔径は、それぞれ約  $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  および  $0.5 \text{ nm}$  であった。XRD,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, CHN 元素分析から得た基礎物性を元にした DFT 計算によって HUS-10 の構造を予測した。想定された構造は 12 員環と 8 員環が交錯した 2 次元細孔構造であり、細孔の交差部分の 12 員環には四面体ユニット由来のメチル基または焼成時にその加水分解によって生じた水酸基が存在する。

### 層状ケイ酸塩 HUS-2 を用いたチタノシリケート触媒の設計

層状ケイ酸塩のポスト処理の一つであるグラフティングに着目し、ホスト種である層状ケイ酸塩 HUS-2 と固定するゲストであるチタニウムアセチルアセトナートを組み合わせることで、高チタン含有量のチタノシリケート触媒の設計を試みた。

グラフティング前の HUS-2 の  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR には、 $-100 \text{ ppm}$  付近に架橋水酸基に由来する  $Q^3$  ピークがはっきりと観察されたが、グラフティング処理後にそのピークの強度が著しく減少し、層表面での縮合

反応による Si-O-Ti 共有結合の形成が確認された。UV-vis スペクトルには 4 配位状態のチタン種に由来する吸収バンドが  $220 \text{ nm}$  にはっきりと観察され、XPS スペクトルおよび TEM 観察からはチタニアの生成はほとんど観察されなかった。また、チタン含有量は約 8 wt% と既存のチタノシリケート触媒 (TS-1, 約 2 wt%) と比較して極めて高かった。本触媒を溶媒中の飽和酸素を酸化剤とする疑似太陽光照射下のシクロヘキサンの酸化反応に応用したところ、完全酸化物である二酸化炭素をまったく生成せずに、その高いチタン含有量が反映され、TS-1 の 4 倍もの部分酸化物収率を示した。

### まとめ

様々な骨格構造を持つ新規層状ケイ酸塩 HUSs の合成に成功し、吸着剤、多孔体および触媒としての応用を行った。層状ケイ酸塩はその修飾性に注目するだけでも優れた材料といえるが、安定な骨格と柔軟な修飾性を併せ持つ層状ケイ酸塩のうま味を最大限生すためには、材料設計目標に則した最適なシリケートシートの合成、選択が今後重要になると考えている。

### 謝辞

本研究を進めるにあたって、様々な方々にご協力頂いた。中でも、HUSs の構造解析に関しては池田卓史博士 (産総研) に多大なご助力を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。本研究は JSPS 特別研究員奨励費 25・1966 の助成を受けて行われた。

### 参考文献

- [1] N. Takahashi et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 14336 (2011).
- [2] T. Okada et al., *Chem.-Asian J.*, **7**, 1980 (2012).
- [3] Ikeda et al., *Angew. Chem.*, **116**, 5000 (2004).
- [4] 津野地ら, ゼオライト vol. 32, No. 4 (2015).

\*津野地直 Fax:082-424-7606

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

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606

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

つのじなお・さだかねまさひろ・さのつねじ

# AEI型およびAFX型小細孔ゼオライトの新規合成法の開発

(横浜国大院工) ○中澤直人・稲垣怜史・窪田好浩\*

## 1. 緒言

近年, 小細孔ゼオライトが工業触媒として注目されている. 特にCHA型ゼオライトおよび同トポロジーを有するSAPO-34はmethanol-to-olefin (MTO) 反応およびNO<sub>x</sub>のselective catalytic reduction (SCR)の触媒として優れた性能を示し, さかんに研究開発が行われている. 小細孔ゼオライトには他にもAEI, AFX, LEV型ゼオライトなどがあるが, CHA型ゼオライトと比べてSi/Al組成や粒子形態のコントロールが難しい.

AEI型ゼオライトは, 優れたSCR触媒性能を示すことで最近特に注目されている<sup>1</sup>. しかし通常の水熱合成法では低シリカな組成 (Si/Al < 10) でしか得られず, 複雑でコストのかかるOSDAを用いるか, あるいは環境負荷が大きいフッ化物法に頼らなければ高シリカなものは得られなかった<sup>2,4</sup>. 一方でAFX型ゼオライトは低シリカな組成 (Si/Al < 6) のものがSCR用触媒として<sup>5</sup>, 高シリカなもの (Si/Al > 16) がMTO反応で検討されており<sup>6</sup>, そのポテンシャルは見出されている. しかし粒子径は1 μm以上のものに限られ, さらに中間的なSi/Al組成 (6 < Si/Al < 16) のものはいまだに直接合成されていないなど, 合成技術の課題が多い.

本研究ではAEI型およびAFX型ゼオライトに着目し, その新規合成法を検討した. その結果, 粒子形態およびSi/Al組成などの観点でいままでにない特徴を有するゼオライトを得ることに成功したので, 報告する.

## 2. 実験

### 2-1 高シリカAEI型ゼオライト微粒子の合成

1,1,3,5-Tetramethylpiperidinium hydroxide (TMP<sup>+</sup>OH, Fig. 1)を有機構造規定剤 (OSDA)として用いた. まずLudox AS-40, TMP<sup>+</sup>OH, NaOH, H<sub>2</sub>Oを混合し, 攪拌しながら加熱することで所定量のH<sub>2</sub>Oを蒸発させた. つぎにFAU結晶 (Si/Al = 10.3)

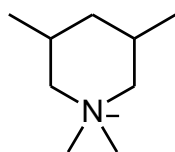


Fig. 1 TMP<sup>+</sup>.

を加え, よく分散させた. 得られた混合液の組成は1.0 SiO<sub>2</sub>-0.017 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.17 TMPOH-0.18 NaOH-3.3 H<sub>2</sub>Oとなった. 水熱合成はオートクレーブを用いて160°C, 92時間, 静置条件で行った. 生成物は遠心分離により回収し, 100°Cで一晩乾燥させた. その後マッフル炉を用いて空气中で600°C, 10時間焼成した.

### 2-2 TEBOP<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>を用いたAFX型ゼオライトの合成

N,N,N',N'-Tetraethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidinium dihydroxide (TEBOP<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>, Fig. 2a)を既報に従い調製した<sup>7</sup>. 次にNaOH水溶液, TEBOP<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>水溶液を混合し, その溶液にFAU結晶 (Si/Al = 5.3)を加えた. 調製した混合液の組成は1.0 SiO<sub>2</sub>-0.049 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.10

TEBOP<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>-0.10 NaOH-20 H<sub>2</sub>Oとなった. 水熱合成はオートクレーブを用いて160°C, 10日間, 静置条件で行った. 生じた固体はろ過で回収し, 80°Cで一晩乾燥したのち600°Cで2時間焼成した.

### 2-3 [Dab-4]<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>を用いた低シリカAFX型ゼオライト微粒子の合成

1,1'-Tetramethylenebis(1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octane) dihydroxide ([Dab-4]<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>, Fig. 2b)水溶液に, NaOH水溶液, H<sub>2</sub>O, ケイ酸ナトリウム水溶液を順次加え, ついでFAU結晶 (Si/Al = 2.8)を加えた. 得られた混合液の組成は1.0 SiO<sub>2</sub>-0.033 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.09 [Dab-4]<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>-0.55 NaOH-20 H<sub>2</sub>Oとなった. これをオートクレーブを用いて140°Cで43時間静置した. 生じた固体は遠心分離で回収し, 100°Cで一晩乾燥したのち, 520°Cで3時間焼成した.

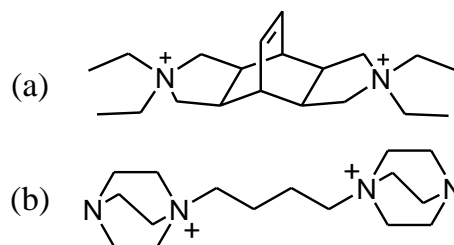


Fig. 2 (a) TEBOP<sup>2+</sup>, (b) [Dab-4]<sup>2+</sup>.

## 3. 結果と考察

### 3-1 高シリカAEI型ゼオライト微粒子の合成

Table 1に各Si/Al比のAEI型ゼオライトの合成方法と, その結果を示す. Entry 1は従来の合成法であるが, これと比較してNaOHおよびH<sub>2</sub>Oを減らすことで, 高シリカなAEI型ゼオライトをTMP<sup>+</sup>OHを用いて初めて合成した<sup>8</sup>. また, 生成物が高シリカ化するにつれ収率も向上した. 粒子径は高シリカになるにつれ小さくなり, Fig. 3に示すようにSi/Al = 7.8では4 μmほどであったが, Si/Al = 16.4では約0.3 μmにまで小さくなった. これはいままでに報告されているAEI型ゼオライトの中ではもっとも小さい.

今回の合成においては, 合成液中のNaOHの減少によりsilicateの溶解度が下がることによる固体生成物の高シ

Table 1. Synthesis of AEI-type zeolites with various Si/Al ratios

Entry	Synthetic conditions <sup>a</sup>			Product			
	Si/Al <sup>b</sup> of FAU	NaOH /SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O /SiO <sub>2</sub>	Phase	Yield <sup>c</sup> (%)	Si/Al <sup>b</sup>	Particle [μm] <sup>d</sup>
1	3.6	0.45	20.0	AEI	39	7.8	4
2	5.3	0.30	8.0	AEI	56	12.7	0.4
3	10.3	0.18	3.3	AEI	69	16.4	0.3

<sup>a</sup>Input Si/Al molar ratio is 30.

<sup>b</sup>Si/Al molar ratio of the product was determined by ICP-AES.

<sup>c</sup>Mass of as-synthesized product over that of SiO<sub>2</sub> used in the synthesis.

<sup>d</sup>Estimated by FE-SEM observation.

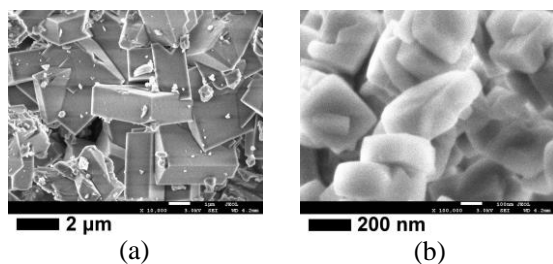


Fig. 3 FE-SEM images of the AEI-type zeolites with (a) Si/Al = 7.8 and (b) Si/Al = 16.4.

リカ化を期待した。また、AEI 型ゼオライトを単相で得るには原料 FAU を溶かす必要があるため、アルカリ濃度を一定以上に保つことを意図して H<sub>2</sub>O も減少させた。さらに、H<sub>2</sub>O を減らすのは silicate と OSDA 間の疎水性相互作用を促すという点でも有効であったと考えている。

焼成体の高シリカ AEI 型ゼオライトの <sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルを Fig. 4 に示す。従来の AEI 型ゼオライトには見られなかった Q<sup>3</sup>(OAl) に由来するピークが顕著に現れた。これは OSDA の電荷を補償するために生じた site defect によるものと推察した。実際、このスペクトルから概算した欠損率は 6% であり、(site defect + Al) と (Na + OSDA) の量はほぼ一致した。Site defect を多く含むこのようなゼオライトは直接合成またはポスト処理によりヘテロ金属原子を導入できるポテンシャルを有すると考える。

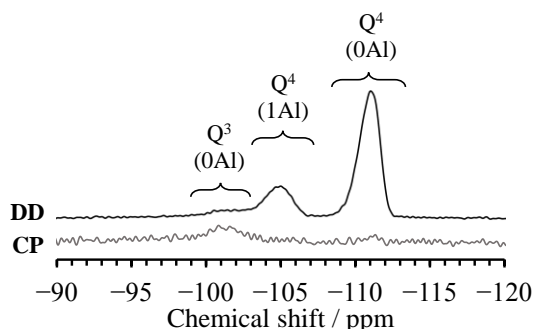


Fig. 4 <sup>29</sup>Si DD and CP MAS NMR spectra of the calcined high-silica AEI-type zeolite. A framework Si/Al ratio was calculated to be 16.2, which is almost consistent with the bulk Si/Al ratio (16.4).

### 3-2 TEBOP<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub> を用いた AFX 型ゼオライトの合成

TEBOP<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub> を用いて合成した AFX 型ゼオライトの組成は 6 < Si/Al < 10 となった。これは従来法では達成できなかった高シリカな領域である。また Fig. 5a の FE-SEM 像に見られるように、特徴的な六方両錐型の粒子が確認された。

[Dab-4]<sup>2+</sup> のような柔軟な炭化水素鎖をもつジカチオンと比べ、TEBOP<sup>2+</sup> はその剛直さが特徴的である。我々の合成系で OSDA として TEBOP<sup>2+</sup> の代わりに [Dab-4]<sup>2+</sup> を用いると AFX の結晶化は全く確認されなかった。したがって、TEBOP<sup>2+</sup> の剛直さが AFX 構造への強い structure-direction の因子の 1 つとして寄与していると考えられる。

AFX 生成の経時変化を調べたところ、まず AFX の結晶化の前に原料 FAU の高シリカな骨格が低シリカな骨格へ

と変化することがわかった (after 14 h)。また、AFX 相が生成した直後 (after 24 h) のサンプルの FE-SEM 像を Fig. 5b に示す。結晶化の初期段階では AFX 粒子は FAU 粒子との凝集体として存在することがわかった。これにより、AFX は FAU の表面近傍で核生成していることが示唆された。

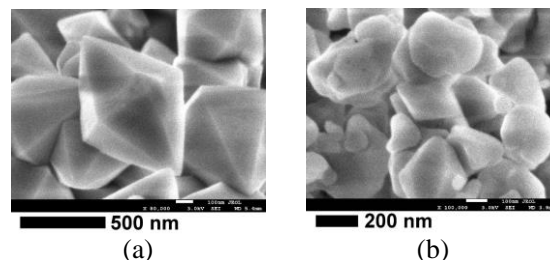


Fig. 5 FE-SEM images of (a) the AFX-type zeolite with Si/Al = 6.1 obtained after 236 h and (b) the sample obtained after 24 h (mixture of FAU and AFX crystals).

TEBOP<sup>2+</sup> を用いて得られた AFX 型ゼオライト (Si/Al = 8.4) と従来の [Dab-4]<sup>2+</sup> を用いて得られた AFX 型ゼオライト (Si/Al = 4.4) にそれぞれ硝酸 (0.2 mol/L) 処理を施したところ、前者のほうが耐酸性が高いことがわかった。

### 3-3 [Dab-4]<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub> を用いた低シリカ AFX 型ゼオライト微粒子の合成

[Dab-4]<sup>2+</sup> を用いて得られる従来の AFX 型ゼオライトは低シリカなものに限られるが、Al が多いゼオライトはイオン交換容量が高いという利点があり、たとえば銅イオン交換体の SCR 触媒としての応用には価値がある。組成制御は難しいことがわかっているが<sup>9)</sup>、粒子径制御はまだ検討の余地があり、これまでに微粒子 (< 1 μm) の AFX 型ゼオライトは登場していない。

従来、[Dab-4]<sup>2+</sup> はもっぱら Br<sup>-</sup> 体が使われてきたが、我々は初めて OH<sup>-</sup> 体を用いた。その結果得られた AFX の FE-SEM 像を Fig. 6 に示す。粒子径は約 100 nm であり、いまままでに報告例のない微粒子であった。合成系から Br<sup>-</sup> を除くことで silicate と OSDA 間の相互作用が促され、AFX の核生成頻度が増加したことが一因と考えられる。

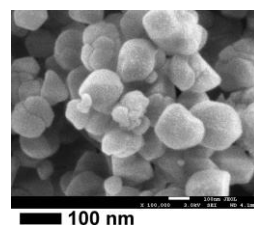


Fig. 6 FE-SEM image of AFX nanocrystals.

- 1) M. Moliner *et al.*, *Chem. Commun.*, **48**, 8264 (2012)
- 2) S.I. Zones *et al.*, US Patent, 5 958 370 (1999)
- 3) T. Sonoda *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 857 (2015)
- 4) G. Cao *et al.*, Eur. Patent, 1 701 915 B1 (2012)
- 5) D.W. Fickel *et al.*, *Appl. Catal., B: Environ.*, **102**, 411 (2011)
- 6) Y. Bhawe *et al.*, *ACS Catal.*, **2**, 2490 (2012)
- 7) M. Sasaki *et al.*, *ACS Catal.*, **4**, 2653 (2014)
- 8) 中澤ら, 第 30 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A5 (2014)
- 9) R.F. Lobo *et al.*, *Chem. Mater.*, **8**, 2409 (1996)

\*窪田 好浩 E-mail: kubota@ynu.ac.jp

なかざわ なおと, いながき さとし, くぼた よしひろ

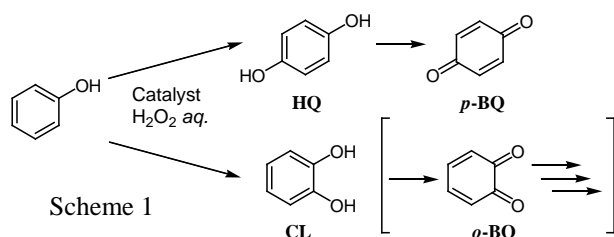


# Ti-含有 Al-MCM-68 の水熱合成条件の検討

(横国大院工) ○大野祐耶・池原悠哉・稲垣怜史・窪田好浩\*

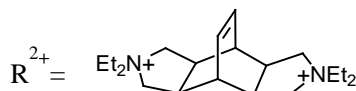
## 1. 緒 言

我々は、**MSE** 型のチタノリケートである Ti-MCM-68 が  $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤としたフェノールの酸化反応 (Scheme 1) において、TS-1 に比べて高い活性およびパラ選択性を示すことを見出している<sup>1,2)</sup>. Ti-MCM-68 は脱 Al-MCM-68 への  $\text{TiCl}_4$  の気相導入により得られるが、この調製過程で塩化水素の発生による配管等の腐食や、気相処理操作の煩雑さが問題となりうる。これらを回避するため、本研究では Ti 含有 Al-MCM-68 の直接合成<sup>3)</sup>を試み、フェノールの酸化反応により触媒特性を評価した。



## 2. 実 験

既報<sup>4)</sup>の Al-MCM-68 の合成法に従い原料を混合した後、 $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 wt% 水溶液) を加え、室温で攪拌した。混合液のモル組成は  $1.0\text{SiO}_2 - 0.1\text{R}^{2+}(\Gamma)_2 - 0.375\text{KOH} - 0.111\text{Al}(\text{OH})_3 - 0.01\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4 - 30\text{H}_2\text{O} - x\text{H}_2\text{O}_2$  ( $x = 0$  or  $0.088$ ) である。水熱処理はオートクレーブを用いて  $160^\circ\text{C}$ 、16 日間、静置条件で行った。合成条件は  $\text{H}_2\text{O}_2$  の有無により 2 通りの方法で行った。生成物である [Ti,Al]-MCM-68as および [Ti,Al]-MCM-68( $\text{H}_2\text{O}_2$ )as はろ過により回収し、 $80^\circ\text{C}$  オープンで一晩乾燥させた。その後、 $650^\circ\text{C}$  で 10 h 焼成を行ったサンプルをそれぞれ [Ti,Al]-MCM-68cal, [Ti,Al]-MCM-68( $\text{H}_2\text{O}_2$ )cal と表記する。次いで、濃硝酸 (13.4 mol/L) を用いて 24 h、還流条件下で酸処理 (AT) を行った (それぞれ [Ti,Al]-MCM-68cal\_AT および [Ti,Al]-MCM-68( $\text{H}_2\text{O}_2$ )cal\_AT と表記)。最後に、 $650^\circ\text{C}$ 、4 h の焼成を行った ([Ti,Al]-MCM-68cal\_AT\_cal, [Ti,Al]-MCM-68( $\text{H}_2\text{O}_2$ )cal\_AT\_cal)。



## 3. 結果と考察

XRD パターンより **MSE** が単相で得られたことがわかった。ICP-AES 分析の結果を Table 1 に示す。直接合成した Ti 含有 Al-MCM-68 に対して酸処理を行うと脱 Al が起こった。一方、Ti 含有量はほとんど変わらなかった。DR-UV-vis スペクトルより、[Ti,Al]-MCM-68( $\text{H}_2\text{O}_2$ )as は骨格内四配位 Ti に由来する

210 nm 付近のピークが見られたが、[Ti,Al]-MCM-68as では 210 nm 付近にピークが見られなかった。焼成体ではどちらも骨格内四配位 Ti に由来するピークが見られた。骨格外六配位 Ti に相当する 270 nm 付近ピークは  $\text{H}_2\text{O}_2$  の有無に関わらず、as-made 体および焼成体で見られた。酸処理体は両サンプルとも、骨格外六配位 Ti に帰属されるピークが顕著に減少するのに対して、骨格内四配位 Ti 由来のピークが明瞭に見られるようになった。酸処理後にさらに焼成したサンプルは酸処理体と同様なスペクトルを与えた。

フェノールの酸化反応の結果を Table 2 に示す。直接合成した Ti 含有 Al-MCM-68 の酸処理体は、焼成を行うことで TON が増加し、パラ選択率も増加した。さらに、Ti 含有 Al-MCM-68 の酸処理体および酸処理後に焼成したサンプルは、合成時に  $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えた場合の方が加えない場合よりも高い TON を示した。

Table 1 ICP-AES analysis

Sample	Si/Al molar ratio	Si/Ti molar ratio
[Ti,Al]-MCM-68cal	11	115
[Ti,Al]-MCM-68cal_AT	366	102
[Ti,Al]-MCM-68( $\text{H}_2\text{O}_2$ )cal	11	115
[Ti,Al]-MCM-68( $\text{H}_2\text{O}_2$ )cal_AT	534	112

Table 2 The oxidation of phenol with  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>a</sup>

Catalyst	Time (min)	Ti content (mmol/g)	TON <sup>b</sup>	Yield (%) <sup>c</sup>	p-Sel. (%) <sup>d</sup>
[Ti,Al]-MCM-68( $\text{H}_2\text{O}_2$ )cal_AT_cal	60	0.150	325	23.4	54.9
[Ti,Al]-MCM-68cal_AT_cal	60	0.149	185	13.2	53.9
[Ti,Al]-MCM-68( $\text{H}_2\text{O}_2$ )cal_AT	60	0.146	72	5.0	23.4
[Ti,Al]-MCM-68cal_AT	60	0.160	29	2.2	26.1
$\text{TiCl}_4$ (g)-Ti-MCM-68cal	10	0.217	377	39.1	81.3

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4.25 mmol; temperature,  $100^\circ\text{C}$ .

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

c. After exhaustive acetylation of the products with excess  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{K}_2\text{CO}_3$ , the derivatized products were analyzed by GC (0.25 mm  $\times$  30 m  $\times$  1.00  $\mu\text{m}$  DB-1 column, internal standard: anisole, detector: FID).

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

- 1) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, **44**, 6224 (2008)
- 2) S. Inagaki *et al.*, *Green Chem.*, DOI: 10.1039/C5GC01237F
- 3) 窪田好浩, 稲垣怜史, 大野祐耶, 特願 2015-185499
- 4) D.C. Calabro *et al.*, *U. S. Pat.*, 60490418 (2000)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

おおの ゆうや, いけはら ゆうや, いながき さとし, くぼた よしひろ

# カーネギアイト、ネフェリンからの ABW型ゼオライトの合成

(栃木県産技セ) ○松本 泰治\*

## 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を、著者らは報告している<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、出発原料に  $\text{NaAlSiO}_4$  組成を持ち、結晶構造が異なる”dense phase”なアルミノケイ酸であるカーネギアイト及びネフェリンからの ABW 型ゼオライト (以下、ABW) の合成を行った。

## 2. 実 験

カーネギアイトは、ゼオライト A ( $\text{NaAlSiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) を  $850^\circ\text{C}$ 、4h、ネフェリンは、 $1150^\circ\text{C}$ 、1h 加熱し、それぞれ単相の試料を調製した。これらの試料に、バッチ組成が  $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$  になるよう、LiOH 水溶液を加え、テフロン製密閉容器に封入し、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 (SEM) により行った。

## 3. 結果及び考察

各出発物質から  $90^\circ\text{C}$  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。カーネギアイト及びネフェリンの両方から、ABW 型ゼオライトが生成した。しかしながら、カーネギアイトとネフェリンでは誘導時間と生成速度が異なった。カーネギアイトでは、反応時間 3h から ABW の生成が始まり、7h 反応によって ABW の単相が得られた。一方、ネフェリンからの合成は、誘導時間が 5h であり、また、48h 反応によっても、わずかにネフェリンが残存していた。ABW の生成過程は LiOH 溶液に出発物質が溶解し、その溶液中のアルミノシリケート種が出発物質粒子表面を結晶生成場として生成すると考えられる。反応時間 1h における、溶存 Si を分析した結果、カーネギアイト:  $24.4 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、ネフェリン:  $19.9 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  であったことから、カーネギアイトの方が溶解しやすいため、誘導期間が短く、かつ生成速度も速くなったと推察される。

得られた ABW の SEM 像を Fig.2 に示す。ABW は、斜方晶系であり、針状あるいは角柱状の自形結晶を生成することが知られている。本研究から得られた ABW も角柱状結晶であるが、出発物質によって、結晶粒径が異なった。カーネギアイトから得られた ABW は、一次粒子の結晶が小さく、幅  $0.5 \mu\text{m}$ 、長さ  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  程度である。また、凝集二

次粒子を形成し、その大きさは  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  程度であった。カーネギアイトは、前述のとおり誘導期間における溶解量が多いことから、多くの結晶核が生成することで、個々の結晶は小さくなったと考えられる。一方、ネフェリンから生成した ABW は、幅  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、長さ  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  程度と、カーネギアイトからの ABW と比べて、大きな結晶粒子が得られた。これは、誘導期間における溶液中の Si 及び Al の濃度が低く、生成する結晶数が少ないためと推察される。

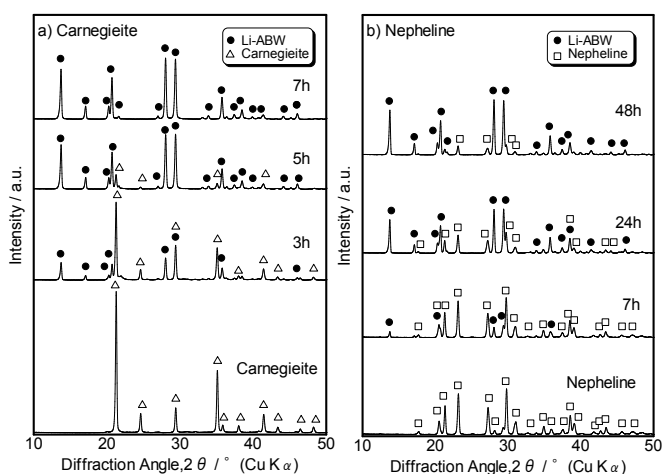


Fig.1 XRD patterns of products obtained from, a) camegieite for 7h and b) nepheline for 24h, at  $90^\circ\text{C}$  in the composition of  $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$ .

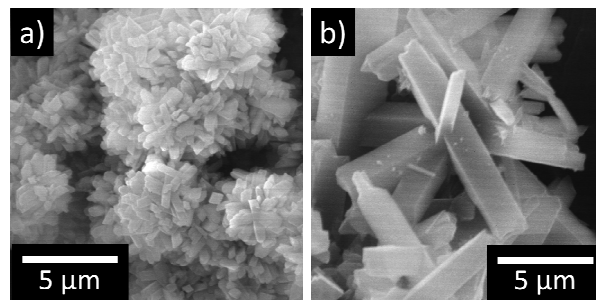


Fig.2 SEM images of products obtained from, a) camegieite for 7h and b) nepheline for 48h, at  $90^\circ\text{C}$  in the composition of  $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$ .

- 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、無機マテリアル学会第123回学術講演会予稿集、84-84 (2011)

\*松本泰治 E-mail : matsumotot04@pref.tochigi.lg.jp  
まつもと たいじ

# 新規アルミノシリケートの合成とその同定

(東ソー) ○檜木祐介\*・有賀耕

## 1. 緒言

相互に類似するゼオライト構造の中には、積層不整 (stacking disorder) による連晶構造を呈するものがある。広く知られている例としては、**BEA/BEB(\*BEA)**や**MFI/MEL**(pentasil family)が挙げられる。六方晶系のab面上に6員環が配置される、いわゆるABC-6 familyもまた連晶構造が知られており、これまでに**OFF/ERI**や**CHA/GME**などが報告されている。

ABC-6 familyには多数の構造が属し、いずれも6員環の積層構造で表現されるため構造類似性が高い。理論的には様々なエンドメンバー構造同士の組み合わせによる連晶構造を予測できる。そこで当社では、ゼオライト構造を更に多様化することによる新規用途開発や新規特性発現を目的に、従来報告されていない連晶構造、すなわち**AFX/CHA**連晶のゼオライト合成を試みた。

## 2. 実験

合成は**AFX**及び**CHA**構造をそれぞれ生成し得る有機構造指向剤を併用し、更に個々の有機構造指向剤を単独で用いた時に、それぞれが**AFX**及び**CHA**構造を生成可能な条件にて行った。

1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]-オクタン (DABCO) 20.00 gをメタノール 19.77 gに溶解し、得られた溶液を溶液 A とした。次に、1,4-ジブロモブタン 12.83 gをメタノール 6.6 gに加え、15 分間攪拌して得られた溶液を溶液 B とした。氷冷下、攪拌しながら溶液 A に溶液 B を滴下し、滴下後、2 時間攪拌することで白色沈殿を得た。白色沈殿にジエチルエーテル 100 mLを添加後、これを濾過し、ジエチルエーテルで洗浄した。洗浄後の白色沈殿を風乾し、50℃で真空乾燥して DABCO-C4-diquat Br<sub>2</sub>(DC4Br)を得た。これを水に溶解し 40%DC4Brとした。

3 号ケイ酸ナトリウム(SiO<sub>2</sub> 30%, Na<sub>2</sub>O 9.1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01%)、水、40%DC4Br、25%水酸化 N,N,N-トリメチル-1-アダマンタンアンモニウム (TMAdOH)、48%NaOH 及び市販の Y 型ゼオライト(東ソー株式会社製 HSZ-320NAA; Si/Al<sub>2</sub>=5.5)を用いて原料混合物を調製した。原料混合物の組成は次の通りであった; 29.7SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:11.5Na<sub>2</sub>O:1.43DC4Br:0.37TMAdOH:843H<sub>2</sub>O。これをステンレス製オートクレーブに密閉し、回転下 140℃で 37 時間水熱処理した。

生成物の解析をXRD、SEM、ICP-AES、窒素吸着測定により行った。生成相の同定をDIFFaXシミュレーションにより行った。

また連晶を生成しない条件での合成も行い、その結果

の差異について考察を行った。

## 3. 結果と考察

生成物を焼成し有機構造指向剤を除去した後の XRD 測定結果を図 1 の上段に示す。シャープなピークとブロードなピークが混在する特徴的な XRD パターンが得られた。これは**AFX**及び**CHA**構造の単独での XRD パターン、及びそれらの物理混合粉末の XRD パターンのいずれとも異なるものであった。**AFX/CHA**連晶比率を様々に変えたDIFFaXシミュレーションによる XRD パターンとの比較の結果、当該パターンは**AFX/CHA**比率が8:2の連晶構造のパターンと最も良く一致した(図1)。従来にない新規物質であると考えられたことから、当該**AFX/CHA**連晶をZTS-1(Zeolite Tosoh 1)と命名した。

ZTS-1の結晶形態は**AFX**及び**CHA**のいずれとも類似しない円盤状であった(図2)。積層不整のためにc軸方向に短い結晶として成長したと推測した。

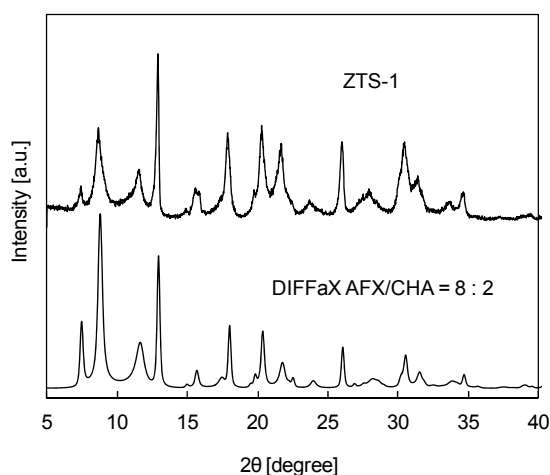


図1 生成物のXRD測定結果とDIFFaXシミュレーションとの比較

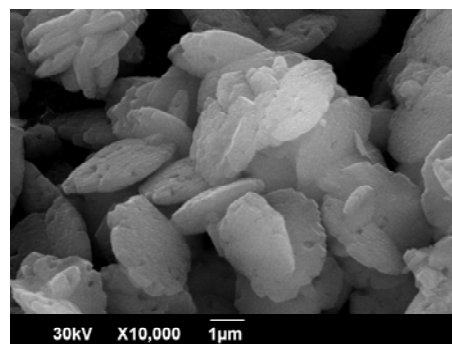


図2 生成物のSEM観察結果

\*檜木祐介, yuusuke-naraki-pu@tosoh.co.jp  
ならきゆうすけ・ありがとう

# テトラアルキルホスホニウムカチオンを構造規定剤かつリン修飾剤として活用した小細孔径ゼオライトの高機能化

(広大院工<sup>A</sup>・東ソー<sup>B</sup>) ○山崎義貴<sup>A</sup>・津野地直<sup>A</sup>・高光泰之<sup>B</sup>  
・定金正洋<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

8 員環細孔を有する CHA 型ゼオライトのような小細孔ゼオライトは、 $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  の選択的還元 ( $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ) 触媒への応用に期待されており、高い耐熱、耐水熱安定性が要求される[1]。これらを向上させるために、リン酸などを用いた含浸法によるリン修飾が行われているが[2]、小細孔ゼオライトへの細孔内部までのリン修飾剤の拡散には制限があり効率的なリン修飾は困難である。最近我々は、有機構造規定剤(OSDA)にホスホニウムカチオンを用いることにより、ゼオライト細孔内に取り込まれた OSDA の分解/酸化により生成するリン酸化物により、効率的なリン修飾が進行し、ゼオライトの耐熱性が著しく向上することを見出した[3]。しかし、適切なリン含有量の調整には真空中での焼成、温水洗浄など煩雑な操作を伴う。そこで、本研究ではホスホニウムカチオンを構造規定剤かつリン修飾剤として活用し、アンモニウムカチオンとの混合系での高耐熱性 CHA 型ゼオライトの合成、さらに Cu 担持触媒を調製し、 $\text{NH}_3\text{-SCR}$  活性を評価した。

## 2. 実験

有機構造規定剤(OSDA)として N,N,N-トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物(TMAdOH)およびテトラエチルホスホニウム水酸化物(TEPOH)を用いた。脱アルミニウム処理により調製した FAU 型ゼオライト、OSDA、水酸化ナトリウムおよび蒸留水より調製した所定のモル組成の出発水性ゲルをテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブに仕込み、 $150^\circ\text{C}$ 、7 日間水熱処理した。得られた生成物は蒸留水で中性になるまで洗浄し  $70^\circ\text{C}$  で乾燥した後、XRD、SEM、ICP、MAS NMR によりキャラクタリゼーションを行った。 $\text{NH}_3\text{-SCR}$  反応は、固定床流通式反応装置を用いて 1.5 wt% Cu 担持触媒 0.8 g、混合ガス組成(200 ppm  $\text{NO}$ , 200 ppm  $\text{NH}_3$ , 10%  $\text{O}_2$ , 3%  $\text{H}_2\text{O}$ , バランス  $\text{N}_2$ )、GHSV = 60,000  $\text{h}^{-1}$ 、反応温度  $500\text{--}100^\circ\text{C}$  の条件で行った。

## 3. 結果と考察

Table 1 に TMAdOH および TEPOH 存在下で FAU ゼオライト水熱転換を行った結果を示す。表から明らかなように出発ゲル中の TMAdOH/ $\text{SiO}_2$  比と TEPOH/ $\text{SiO}_2$  比の組成を調整することで CHA 型ゼオライト中の P/Al 比を容易に制御できることがわかった。 $^{31}\text{P}$  MAS NMR 測定より CHA 型ゼオライト中にはリン含有量に依存し、重合度の様々

Table 1 Synthesis conditions of P-modified CHA-type zeolites synthesized by using both TMAdOH and TEPOH as OSDAs.

Sample No.	Starting gel <sup>a)</sup>		Phase	Yield / %	Product(Calcined and protonated CHA zeolites)			
	TMAdOH /SiO <sub>2</sub>	TEPOH /SiO <sub>2</sub>			Chemical composition		Micropore volume <sup>b)</sup> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	BET surface area <sup>c)</sup> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
					Si/Al	P/Al		
1	0.30	0.00	CHA	99	12.1	0.00	0.35	933
2	0.25	0.05	CHA	93	12.1	0.02	0.35	943
3	0.20	0.10	CHA	89	11.0	0.05	0.34	887
4	0.15	0.15	CHA	88	10.8	0.06	0.33	893
5	0.10	0.20	CHA	85	10.9	0.12	0.32	863
6	0.05	0.25	CHA	85	10.6	0.19	0.32	855
7	0.03	0.27	CHA	86	11.1	0.51	0.28	737
8	0.00	0.30	AEI	90	—	—	0.23	604

a)  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 7.5$ ,  $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.1$ , Time = 7 days, Temp. =  $150^\circ\text{C}$ .

b) Determined by t-plot method. c) Determined by BET method.

なリン酸化物種が存在していることを確認した。

Fig. 1 に示す耐熱試験の結果を示す。CHA 型ゼオライトの耐熱性は P/Al 比の増大とともに著しく向上した。次に、これらの P/Al 比の異なる CHA 型ゼオライトに Cu イオンを担持し、 $\text{NH}_3\text{-SCR}$  活性を調査した。なお、10 %水蒸気雰囲気下、 $900^\circ\text{C}$  で様々な時間で水熱処理を行い、耐水熱安定性についても調査した。リンフリー触媒では水熱処理による著しい活性の低下が観察された。一方、リン含有 fresh 触媒ではリンフリー触媒と比べて NO 転化率は低かったが、8 時間の水熱処理後においても 80 %以上の NO 転化率を示した。このことはリン含有 OSDA を用いることにより CHA 型ゼオライトの耐水熱安定性を著しく向上できることを示している。

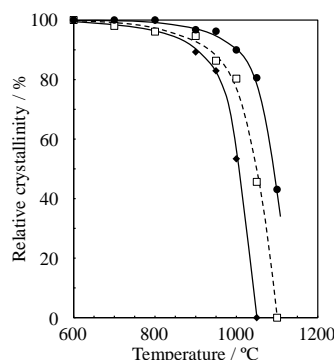


Fig. 1 Thermal stabilities of CHA zeolites with different P/Al ratios, (◆)P-free, (◻)P-free, (●)P/Al = 0.19 and (●)P/Al = 0.51.

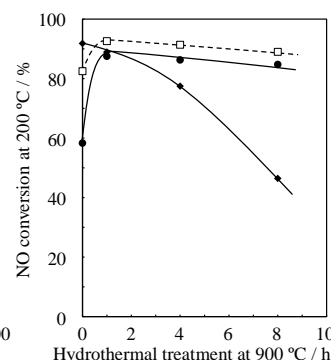


Fig. 2 NO conversion over Cu-loaded CHA catalysts at  $200^\circ\text{C}$ , (◆)P-free, (◻)P-free, (●)P/Al = 0.22 and (●)P/Al = 0.51.

- [1] M. Moliner *et al.*, *Chem. Commun.*, **50**, 8445 (2012).  
[2] T. Blasco *et al.*, *J. Catal.*, **237**, 267 (2006).  
[3] T. Sonoda *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 3857 (2015).

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

やまさきよし・つじな・たかみつやすゆき・さだかねまさひろ・さのつねじ



# ゼオライトベータの結晶化における テトラエチルアンモニウム集合体の構造規定効果

(東京大院工) ○Watcharop Chaikittisilp・生野敬明・脇原徹・大久保達也\*

## 1. 緒言

一般的にゼオライトは水熱条件下で化学反応が複雑に逐次・連鎖して生成するため、その骨格構造を制御することは容易ではない。ゼオライトの結晶化機構を明らかにすることにより、その構造を戦略的に制御できるものと考えられる。有機構造規定剤 (organic structure-directing agent, OSDA) の導入により新規構造を持つゼオライト<sup>[1]</sup>や、従来の合成方法では実現不可能だった組成比を持つゼオライト<sup>[2]</sup>が合成されるようになった。ゼオライトの結晶化機構に関してもこれまで多くの研究がなされてきた<sup>[3]</sup>が、分子レベルの相互作用まで検討し、詳細な結晶化機構が提唱されている系は非常に限られている。多くの場合 OSDA は単分子/カチオンとして機能するが、ゼオライトベータは OSDA であるテトラエチルアンモニウムカチオン (TEA<sup>+</sup>) の集合体がゼオライトの構造形成に関与していると考えられている<sup>[4]</sup>。しかしながら、ゼオライトベータのように分子集合体がゼオライトの構造形成に寄与する系の結晶化機構は依然明らかにされていない。

本研究では、OSDA として TEA<sup>+</sup>を用いたゼオライトベータ合成系において、総合的な結晶化機構を検討する。特に、TEA<sup>+</sup>-アルミノシリケート複合体の構造及び組成の変化を詳細に解析し、TEA<sup>+</sup>の構造規定効果を明らかにする。

## 2. 実験

既報<sup>[5]</sup>に基づいて反応混合物を調製し、140 °C で 0–240 時間水熱合成を行った。反応混合物組成は 1SiO<sub>2</sub> : 0.25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.5TEAOH : 16 H<sub>2</sub>O であった。反応後、遠心分離にて固液を分離し、純水で洗浄を行った。洗浄後、80 °C で乾燥して固体生成物を得た。生成物は必要に応じて焼成により有機物を除去し、XRD、ICP-AES、CHN 元素分析、TG-DTA、ラマン分光、高エネルギーX線全散乱 (HEXTS)、固体 NMR、SEM、TEM、アルゴン吸脱着測定により評価した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. TEA<sup>+</sup>-アルミノシリケート複合体の生成

24 時間の水熱合成によって反応原料の溶解が確認された。この時、Al 原子とほぼ同数の TEA<sup>+</sup>が固相に取り込まれており TEA<sup>+</sup>と骨格中の Al サイトの相互作用が TG-DTA によって確認されたことから、TEA<sup>+</sup>-アルミノシリケート複合体の生成が確認された。IR により、この複合体はゼオライトベータ中に存在するアルミノシリケート 5 員環の構造単位を有することが観察された<sup>[6]</sup>。

### 3.2. 結晶生成以前の誘導期

76 時間までの水熱合成によって、XRD 及び IR においては生成物の構造変化は確認されなかったが、固体 NMR によって構造の規則性及びアルミノシリケートの重合度が向上していることが観察された。この間もほぼ同数の TEA<sup>+</sup>と Al 原子が固相中に存在していることが元素分析によって確認された。Ar 吸脱着測定によって OSDA を除去した非晶質アルミノシリケートがマイクロ孔を有することが確認され、マイクロ孔容積の増加とともに TEA<sup>+</sup>と骨格中の Al サイトの相互作用がより強固になっていることが TG-DTA によって観察された。さらに、マイクロ孔容積及び TEA<sup>+</sup>と Al サイトの相互作用の増加に従って、*tt* の立体配座の割合が増加し、一方 *tg* が減少していることがラマン分光によって確認された。TEM によって、水熱合成 72 時間後の生成物がゼオライトベータに類似の局所的な周期構造を持つことが観察された。これらの結果から、TEA<sup>+</sup>が集合体を形成し、Al サイトとの相互作用が強まるように立体配座を変化させることがゼオライトベータへの構造規定において重要な役割を果たしているものと考えられる<sup>[6]</sup>。

### 3.3. ゼオライトベータの核生成及び結晶成長

XRD 及び IR により、水熱合成 80 時間後にゼオライトベータの結晶が確認され、82 時間後にはゼオライトベータに特有の XRD ピークが見られた。この間に、アルミノシリケート 4 員環の割合が減少し、より規則的な 5 員環の構造の生成が見られた。また、結晶の生成と同時に固相中の Al 量が減少していることから、固相から Al 原子が放出された考えられる。結晶の生成と共に TEA<sup>+</sup>の *tt* の立体配座の割合は約 95%に達し、マイクロ孔径及びマイクロ孔容積も増加していることから、TEA<sup>+</sup>の立体配座の変化がマイクロ孔の形成に大きく寄与していることが強く示唆された。また、TEM 及び種結晶を添加した実験によって、結晶成長はアルミノシリケートの大きいオリゴマーと OSDA の複合体ナノ粒子を主な成長単位として起こることが示唆された<sup>[6]</sup>。

[1] C. S. Blackwell *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1737. [2] A. Corma *et al.*, *Nature*, **2004**, 431, 287. [3] P. P. E. A. de Moore *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2083. [4] M. Matsukata *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2002**, 56, 1. [5] W. Chaikittisilp *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, 116, 188. [6] T. Ikuno *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, In Press.

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

わっちやろっぶちやいきつていすいん・いくのたかあき・わきはらとおる・おおくぼたつや

# 有機構造規定剤を用いない RHO 型ゼオライト膜の合成法の検討

(早大先進理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>・JST-CREST<sup>C</sup>)

酒井 求<sup>A</sup>・丹地 真理<sup>A</sup>・松方正彦<sup>\*A,B,C</sup>

## 1. 緒言

膜分離は省エネルギーな分離技術として期待されている。そして、分離膜に用いる素材として耐熱性、耐薬品性、機械的強度に優れたゼオライトに注目した。RHO は 8 員環 3 次元の細孔を有したゼオライトで、その細孔径は  $0.36 \times 0.36 \text{ nm}$  と小さい。水や  $\text{CO}_2$  は RHO の細孔に進入できるものの IPA や酢酸や  $\text{CH}_4$  は RHO の細孔に進入することができないため、脱水やガス分離の膜としての利用が期待できる。これまでも当研究室では RHO 型ゼオライト膜の合成を試みてきた<sup>1)</sup>。本研究では、より高い分離性能を有する RHO 型ゼオライト膜の合成法を検討した。

## 2. 実験方法

本研究では、種結晶を用いた二次成長法にて RHO 型ゼオライト膜を合成した。まず、多孔質管状  $\alpha$ -アルミナ支持体上に RHO の種結晶を dip-coating 法にて担持した。次に、種結晶を担持した支持体に対して二段階の結晶化を行うことで RHO 膜を得た。一段目は  $10.8\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 3\text{Na}_2\text{O} : 0.4\text{Cs}_2\text{O} : 110\text{H}_2\text{O}$  の組成で調製した原料ゲルに浸し、オートクレーブ中にて水熱合成法で 353 K で 120h 合成した。二段目では一段目で合成した RHO 膜を  $10.8\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 3\text{Na}_2\text{O} : 0.4\text{Cs}_2\text{O} : 200\text{H}_2\text{O}$  の組成で調製した原料ゲルに浸し、オートクレーブ中にて 353 K にて 168 h 水熱合成した。得られた RHO 膜について水/IPA の蒸気透過試験を行った。原料の供給分圧は水/IPA = 45/56 kPa、膜温度は 383 - 443 K で行った。

## 3. 結果・考察

Fig. 1 に得られた RHO 膜の FE-SEM 画像を示す。(a) (c) には一段階結晶化後の膜の画像を、(b) (d) には二段階結晶化後の膜の画像を示す。一段階結晶化後には既に RHO の結晶層 (3.5  $\mu\text{m}$ ) が支持体の表面を一様に覆っており、二段階結晶化後の RHO 膜ではより厚い結晶層 (4.9  $\mu\text{m}$ ) が形成されていることが分かった。また、表面像より二段階結晶化後の膜の方が結晶が大きく成長していることが観察された。このことから二段合成を行うことで RHO の結晶層がより大きく、厚く成長するということが分かった。

Fig. 2 に水/IPA 混合蒸気に対する蒸気透過試験を示す。(a) には一段階結晶化後の膜、(b) には二段階結晶化後の膜の試験結果を示す。一段階結晶化後の時点で 383 K では分離係数 103 と比較的高い水選択性を示した。しかし温度上昇に伴い、IPA の透過度が増加するとともに分離係数が低下し、443 K での分離係数は 25.5 であった。この結果より、一段階結晶化後の RHO 膜には IPA が透過できる空隙が多く存在することが示唆された。低温域では水が優先的に吸着されることによって空隙が閉塞されたため、IPA の透過が抑制され、高い選択性を発現したが、高温域では水が脱着したため空隙が閉塞されず、分離係数が低

下したと考えられる。一方 Fig. 2 (b) を見ると 383 K では分離係数 102 と一段階結晶化後の膜とあまり性能に違いは無いが 443 K では分離係数 78.3 と高い選択性を維持していた。二段階結晶化後の膜と比べて温度上昇に伴う IPA の透過度の上昇が抑えられており、より緻密な膜が得られたことが示唆された。

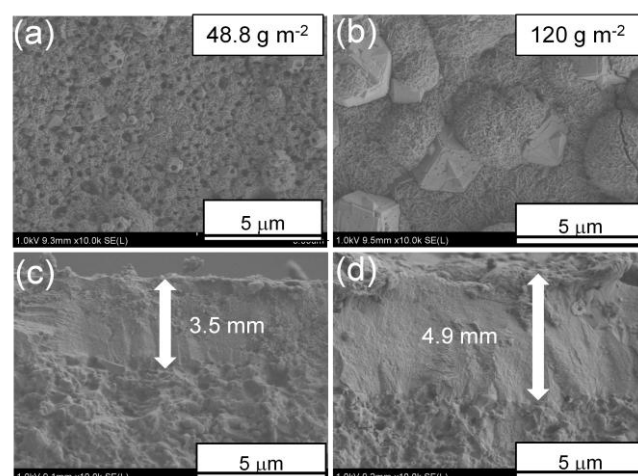


Fig. 1 typical FE-SEM images of (a, b) surface and (c, d) cross section of RHO membranes synthesized by (a, c) one step and (b, d) two steps.

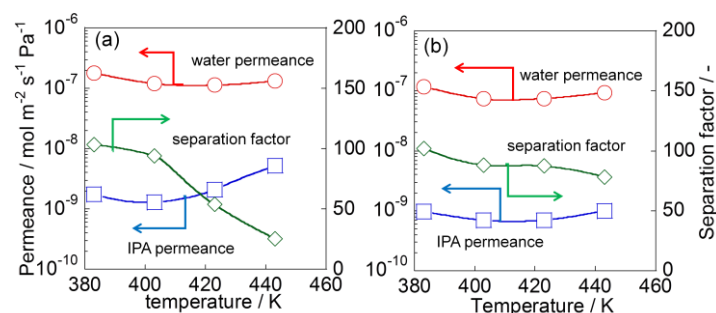


Fig. 2 Results of vapor permeation tests (water/IPA=45/56 kPa, 383, 403, 423, 443 K) for RHO membranes synthesized via (a) one step and (b) two steps.

## 4. 結論

二段階の結晶化を行うことで、一段階結晶化後の RHO 膜と比較して、より大きく、より厚い結晶層を有する RHO 膜を合成することができた。また、二段階の結晶化によって得られた RHO 膜は一段階結晶化後の膜と比較して IPA 透過度が少ないことから、二段合成によってより緻密な膜が得られたことが分かった。

\*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, [mmatsu@waseda.jp](mailto:mmatsu@waseda.jp)

さかいもとむ・たんじまさみち・まつかたまさひこ

1) 酒井ら, 日本膜学会第 37 年会, P-10S, (2015).

# FAU ゼオライト水熱転換による CHA ゼオライトの高機能化

(広大院工<sup>A</sup>, 東ソー<sup>B</sup>) ○高田知佳<sup>A</sup>・津野地直<sup>A</sup>・高光泰之<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 ゼオライトは、低級オレフィン合成触媒、NO<sub>x</sub> 除去触媒およびゼオライト脱水膜などへの応用が期待されている。これまで、合成法に関する研究に加え、高機能化を目指した形態制御や金属導入に関する研究も盛んに行われている。ところで、我々は既存の容易に入手できるゼオライトを出発原料に用いることで、通常のゼオライト合成に用いられるアモルファス原料よりも速く高純度で目的のゼオライトが得られるゼオライト水熱転換法を開発した<sup>1,2)</sup>。本研究では、FAU ゼオライト水熱転換法を用いた CHA ゼオライトの高機能化として、(1)CHA ゼオライトナノ結晶の合成、および(2) CHA 型メタロシリケートの合成を検討したので報告する。

## 2. 実験

CHA ゼオライトナノ結晶の合成には Si/Al 比 15~114 の FAU ゼオライトを、金属導入 CHA 型メタロシリケートの合成には Post-synthesis 法により調製した様々な Si/Al 比および Si/M 比(M: Ti, Fe, Ga)を有する M-FAU ゼオライトを出発原料に用いた。また、有機構造規定剤(OSDA)には N,N,N-トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物(TMAdaOH)を用いた。所定のモル組成を有する出発水性ゲルを内容量 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、所定の温度で 2 日間水熱処理を行った。その後、蒸留水で中性になるまで十分洗浄し、70 °C で一晩乾燥することで各種 CHA ゼオライトを得た。

## 3. 結果と考察

### (1)CHA ゼオライトナノ結晶の合成

合成温度 125 °C という穏和な条件では、Si/Al 比が 15 から 114 の FAU ゼオライトいずれを用いた場合でも結晶性の高い CHA ゼオライトが単一相で得られた。その粒子径は出発 FAU ゼオライトの Si/Al 比に大きく依存し、Si/Al = 23~60 の範囲で 100 nm 程度のナノ結晶が得られた。次にナノ結晶が得られる Si/Al 比の FAU ゼオライトを用いて 150 °C 及び 170 °C で合成を行った。その結果、合成温度によらず高結晶性の CHA ゼオライトが得られた。Fig. 1 には 150 °C および 170 °C で得られた CHA ゼオライトナノ結晶の SEM 像を示す。SEM 像からいずれの合成温度でも球状に近い形態の 100 nm 程度の CHA ゼオライトナノ結晶が得られた。

次に、これら CHA ゼオライトに Cu イオンを含浸担持し、NH<sub>3</sub>-SCR 活性を調査した。Fig. 2 には、CHA ゼオライトナノ結晶および SSZ-13 を用いて調製した Cu 担持フレッシュ触媒および 900 °C で 4 時間水蒸気処理後の触媒の 300 °C における NO 転化率

を示す。水蒸気処理前のフレッシュ触媒では、両触媒間の活性に大きな違いはなかったが、水蒸気処理後の NO 転化率には大きな差が観察された。すなわち、Cu 担持 SSZ-13 触媒は Cu 担持 CHA 触媒に比べて著しい活性の低下が観察された。以上の結果から、NH<sub>3</sub>-SCR においてゼオライト水熱転換法で合成した CHA ゼオライトナノ結晶は SSZ-13 よりも高い耐水熱性を有することが明らかとなった。

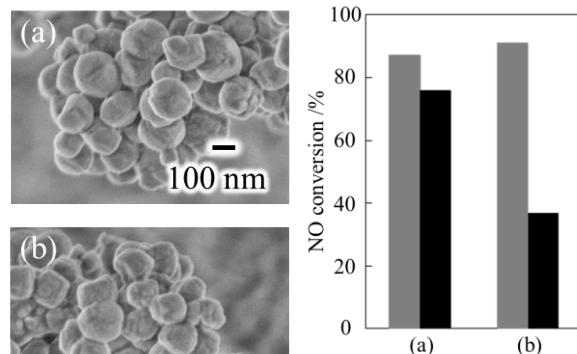


Fig. 1 SEM images of CHA zeolites obtained at (a) 150 °C and (b) 170 °C.

Fig. 2 NO conversions at 300 °C of Cu-loaded CHA zeolites obtained from (a) FAU zeolite and (b) amorphous aluminosilicate hydrogel.: (gray) fresh, (black) hydrothermal treatment at 900 °C for 4h.

### (2)CHA 型メタロシリケートの合成

Post-synthesis 法により Al 以外の金属を骨格内に導入した M-FAU ゼオライトを調製し、それを出発原料に用いて CHA 型メタロシリケート(M-CHA)の合成を試みた。得られたいずれのゼオライトの XRD パターンにも CHA 構造に基づく回折パターンのみが観察され、高結晶性の CHA 型メタロシリケートが得られたことが明らかとなった。Fig. 3 にはこれらのゼオライトの SEM 像を示す。いずれのサンプルにおいても通常の CHA ゼオライトと同様なキュービック状の粒子が観察された。

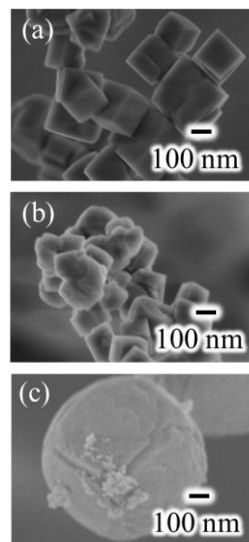


Fig. 3 SEM images of (a) Fe-CHA, (b) Ga-CHA and (c) Ti-CHA.

1) T. Sano et al., *J. Jpn. Petrol., Inst.*, **56**, 183 (2013).

2) N. Yamanaka et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **158**, 141 (2012).

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

たかたともか・つのじなお・たかみつやすゆき・さだかねまさひろ・さのつねじ

# 凍結操作を利用した繊維状 Mg-Al 系複水酸化物の合成

(北大院工) ○工藤修一郎、荻野勲\*、向井紳

## 【緒言】

層状化合物の層剥離などによって得られるナノシートは高い異方性を有するため、この特徴を活かし、分離膜材料、階層型細孔構造を有する多孔体材料、コンポジット材料などの合成に利用されてきた。また、非対称性を有するナノシートを用いたナノチューブの合成に利用された例も報告されている。我々は、固体塩基触媒、アニオン交換材料、吸着剤として幅広く研究されている Mg-Al 系層状複水酸化物(Mg-Al LDH)を水溶液中で層剥離する事で得られるナノシート分散液に凍結そして凍結乾燥操作を施すことで Mg-Al 系複水酸化物ナノファイバーの合成を行い、特異なモルフォロジーに起因する新しい機能を有した固体塩基触媒や吸着剤創出を目指すことを目的とした。

## 【実験方法】

### 1. 試料作製

既報<sup>①</sup>に従い、合成ハイドロタルサイト(Mg-Al LDH)中に含まれる炭酸イオンをエタノール溶液中でイセチオン酸イオン(Ise)によりアニオン交換し、Mg-Al LDH Iseを得た。乾燥後、Mg-Al LDH Iseを蒸留水に投入し、固体分濃度を調節することで Mg-Al 複水酸化物のヒドロゲルもしくはナノシート分散液を得た。得られたゲルもしくは水溶液を PP 製チューブに移し、凍結そして凍結乾燥を行った。作製した試料は蒸留水に投入した Mg-Al LDH Iseの重量割合  $x[\%]$  を使い、Mg-Al DH- $x$  と略記する。

### 2. 分析・反応評価

試料のモルフォロジーは電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察をした。また焼成前後の結晶構造と表面吸着種は、それぞれ粉末 X 線回折測定(PXRD)と FTIR 測定により分析し、焼成物の細孔特性、塩基特性は、それぞれ窒素吸脱着測定、CO<sub>2</sub>-TPD 測定により評価した。

また、焼成物の固体塩基触媒特性を評価するためにベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルの Knoevenagel 縮合反応を回分式反応器を用いて 298 K で行った。

## 【結果と考察】

アニオン交換前後の試料における XRD, IR, TG そして元素分析の結果から、層間の炭酸イオンが Ise に交換されていることが確認された。アニオン交換により得られた Mg-Al LDH Ise を比較的高い濃度 ( $x=10$ ) で水に投入するとゲル状の物質が得られ、これを凍結・凍結乾燥すると数 10  $\mu\text{m}$  程度のシート物質が観察された。一方、 $x$  の値を減少させると、ナノシート分散液が得られ、これを乾燥させるとより小さなシート状物質が得られ、シート端の折れ曲がり観察されるようになった。そして  $x$  を極端に小さくすると ( $x=0.1$  や  $0.01$ )、乾燥後に繊維状物質が得られた。Mg-Al DH-0.01 の FE-SEM 観察を行ったところ、

径が数 100 nm、長さが数 10  $\mu\text{m}$  のナノファイバーが多数観察された(図 1 左)。また、TEM 観察により再積層したナノシートが曲がることでナノファイバーが形成されていることが示唆された(図 1 右)。ナノファイバーの生成機構解明には、詳細な検討が必要であるが、現段階ではナノシート分散液の濃度が極端に低いと乾燥時に再積層して生成するシートの厚みが極めて薄くなり、これが容易にスクロールして繊維状になるのではないかと考えている。

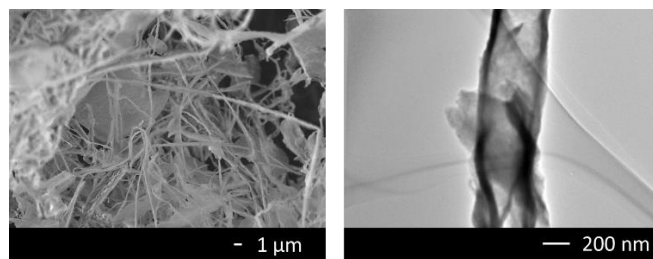


図1. 合成した Mg-Al ナノファイバーの  
(左) FE-SEM 像 (右) TEM 像

得られた各試料を 773 K で焼成し、Knoevenagel 縮合反応で固体塩基触媒特性を評価した。その結果、ナノファイバー触媒の触媒初期活性は焼成した合成ハイドロタルサイトと比較して 2.5 倍以上、繊維状モルフォロジーを有さない Mg-Al LDH Ise 焼成物の 1.5 倍以上の値を示した。このことから、モルフォロジー制御により新しい固体塩基触媒の開発が期待できる。

表1. Knoevenagel 縮合反応

試料	初期速度 [mmol min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ]
合成ハイドロタルサイト焼成物	4.5
Mg-Al LDH Ise 焼成物	7.0
Mg-Al DH-0.01 焼成物	12

ベンズアルデヒド 24 mmol、シアノ酢酸エチル 20 mmol、触媒量 10 mg、ジメチルスルホキシド(DMSO) 30 mL; 反応温度 298 K

## 参考文献

- (1) 伊井ら, 水膨潤性層状複水酸化物とその製造方法, ゲル状又はゾル状物質及び、複水酸化物ナノシートとその製造方法, WO 2012/02150 A1, 2012-08-12

荻野 勲 (おぎの いさお): [iogino@eng.hokudai.ac.jp](mailto:iogino@eng.hokudai.ac.jp)

工藤 修一郎 (くどう しゅういちろう)

向井 紳 (むかい しん)



# Sn-Si 酸化物複合体原料を用いた Sn-beta ゼオライトの合成

(東京大院工<sup>A</sup>・NIMS<sup>B</sup>) ○飯田剛之<sup>A</sup>・高垣敦<sup>A</sup>・小原真司<sup>B</sup>・大久保達也<sup>A</sup>・脇原徹<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

チタン (Ti)<sup>[1]</sup> やスズ (Sn)<sup>[2]</sup> などのヘテロ金属原子を骨格構造内に含んだゼオライトは、様々な酸化反応や異性化反応<sup>[3]</sup> に対しルイス酸点による触媒作用を示すことが知られている<sup>[1]</sup>。これらのゼオライトは一般的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他のゼオライト原料と共に水熱処理することで得られている。しかし、このような手法を用いた場合、Ti などの骨格中に入りにくい金属原子を骨格中へ T 原子中の 2 mol% 以上置換することが困難とされている<sup>[4]</sup>。本発表で扱う Sn-beta ゼオライトにおいても初期の合成法では Sn 含有量がわずか 0.87 mol% の場合でも合成時間が 40 日間以上にも及ぶことが報告されている<sup>[2]</sup>。

そこで本研究では高 Sn 含有 Sn-beta ゼオライトをより短時間で水熱合成できる代替合成ルートの開拓を目指した。Sn-beta ゼオライトの結晶化速度は Sn の添加量に大きく影響されることが知られており<sup>[5]</sup>、溶液中に溶存している Sn<sup>4+</sup> イオンによるゼオライトの核生成・結晶成長への阻害効果が考えられた。本研究では溶存 Sn<sup>4+</sup> の影響を減らすために 1) Sn-Si 酸化物複合体の調製および 2) それを原料とした Sn-beta ゼオライトの水熱合成という 2 段階ステップを用いることで高 Sn 含有 Sn-beta ゼオライトの調製を目指した。

再現よく多量に複合体原料を得るため、山本らにより報告された<sup>[6-8]</sup>メカノケミカル処理を利用した合成法に着目した。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とに成功している。

本総合講演では Sn-beta の合成事例<sup>[9]</sup> を中心にメカノケミカル処理を利用して得られる複合体をゼオライト原料とした合成例について紹介し、また、原料として用いた複合体の非晶質構造の解析結果についても報告する。

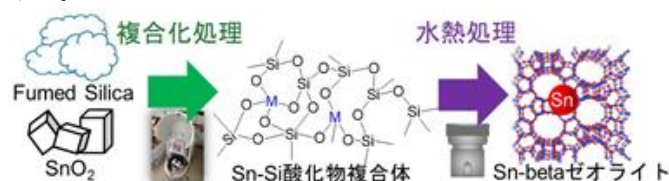


図 1. 本研究の実験スキーム

## 2. 実験

Sn/(Sn+Si) = 1, 2, 5, 10 mol% となるように SnO<sub>2</sub> とヒュームドシリカを混合し、高エネルギー遊星型ボールミルを用いて 24 時間複合化処理を行った。得られた複合体を用いて 1TO<sub>2</sub> (T=Si or Sn): 0.54NH<sub>4</sub>F : 0.54TEAOH : 4H<sub>2</sub>O の組成比の混合ゲルを調製し 170°C で数日間水熱処理を行った。サンプル名は“Sn-beta x mol% y d”とし、x, y はそれぞれ複合体の Sn/(Sn+Si) および水熱処理日数を示す。グルコースの異性化反応は Moliner ら<sup>[10]</sup> の報告の条件に従って行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 メカノケミカル法による Sn-Si 複合酸化物の調製

XRD から 24 時間の複合化処理を施すことにより SnO<sub>2</sub> 由来の回折ピークが消失することが確認された。DR UV-vis 測定より、250-300 nm 付近にシリカ中での孤立状態の Sn に起因する吸収<sup>[11]</sup> がみられた。また、SEM-EDX から Sn が Si に対して均一に分布していることを示唆する結果が得られた。これらの結果から、複合化処理により Sn-Si 酸化物複合体が形成されたと考えられる。

### 3.2 Sn-beta の水熱合成及び合成条件の影響分析

XRD の結果から Sn 導入量が 1 mol% の場合には 4 日後、2 mol% には 8 日後には \*BEA 型結晶が単相で得られることが確認された (図 2)。DR UV-vis スペクトルでは 200-240 nm での骨格中の四配位 Sn 由来の吸収のみが確認され、N<sub>2</sub> 吸脱着測定から Sn を含まない \*BEA 型ゼオライトと同等のミクロ孔容積がみられた

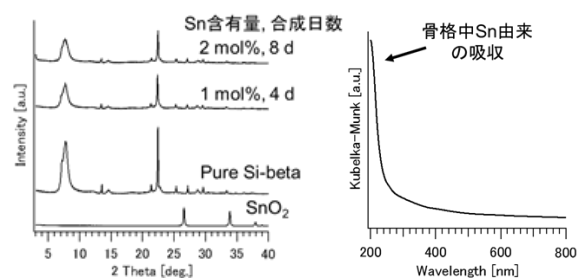


図 2. Sn-beta の XRD パターン (左) 及び DR UV-vis

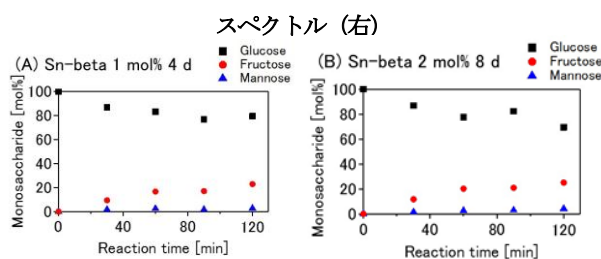


図 3. Glucose 異性化反応の反応経時変化

ことから高純度の生成物が得られたことが明らかになった。ICP-AES により最大  $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Si}) = 1.6 \text{ mol\%}$  の Sn-beta ゼオライトが得られたことが確認された。

反応基質（グルコース）と Sn との比が一定(50 : 1) になるように 10 wt% グルコース溶液を加え、90°C で Glucose 異性化反応を行った。Sn-beta 1 mol% 4 d 及び Sn-beta 2 mol% 8 d の触媒特性を比較したところ、Sn 含有量を増やしても Sn あたりの触媒活性の低下がみられなかった。また、過去に報告されている Post 処理法<sup>[12]</sup>で合成された Sn-beta と同等の転化率が確認された。これらの結果から本手法を用いて合成された Sn-beta ゼオライトは高い Sn 含有量でも高い触媒特性を有することが確認された。

また、組成分析からサンプル中に Al 及び Y が一部混入していることが確認された。（例えば Sn-beta 2 mol% 8 d のサンプルでは  $\text{Si}/\text{Al} = 109$  及び  $\text{Si}/\text{Y} = 460$ ）。これら混入物は複合体の調製過程において利用した窒化ケイ素セラミックスの焼成助剤由来であると考えられる。そこで複合体を利用した場合の Sn-beta の結晶化挙動及びこれらの不純物による影響などを比較実験から調査した。

まず、既往の報告<sup>[2,5]</sup>と同様の合成条件での結晶化挙動について分析を行うために同様のメカノケミカル処理を施したヒュームドシリカ（Milled fumed silica）と  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の混合物を原料として同様の合成を行った。この場合、XRD から\*BEA 型結晶が生成しないことが確認された。

また、複合体を利用した場合の室温エージング処理による影響を調べた。水熱処理を施す前に 2~24 時間のエージング処理を行い、同様の合成を行った場合、Sn-beta ゼオライトがエージング処理を長時間施すにつれて結晶化の進行が阻害されることが確認された。この原因としては、強アルカリ条件下でのエージング処理により複合体構造から  $\text{Sn}^{4+}$  が溶出し、 $\text{SnCl}_4$  などを用いた場合と同様の結晶化阻害作用が働いたと考えられる。これらのことから Sn-Si 酸化物複合体の Sn-beta ゼオライト合成原料としての有用性が確認された。

### 3.3 ヘテロ金属-シリカ複合体の非晶質構造解析

これまでの検討結果から Sn-Si 酸化物複合体を利用した場合、金属塩などを用いた場合とは異なる結晶化挙動を示すことが確認された。本研究で合成に用いた Sn-Si 酸化物複合体などのヘテロ金属-シリカ複合体の非晶質構造解析を行うために高エネルギー X 線全散乱法 (HEXTS 法) を利用した<sup>[13]</sup>。この分析手法を利用することで二体分布関数  $G(r)$  (ある距離  $r$  に異なる原子を見出す確率分布) を算出し、試料中の原子間距離に関する情報を得た。

Sn に加え、Ti、V、Mn 酸化物とシリカをそれぞれ複合化処理したサンプルについても同様に解析したところ、

Sn-Sn などのヘテロ金属間の原子相関が消失していることが確認され、いずれのヘテロ金属酸化物-シリカ複合体もある組成領域では Milled fumed silica と同様の二体分布関数  $G(r)$  であることが判明した。これらの結果から、メカノケミカル処理によりヘテロ金属の種類に依存しない非晶質構造が形成されていることから、各ヘテロ金属がシリカネットワーク中に分散された複合体が形成されたと考えられる。

## 4. 結言

本研究では高 Sn 含有 Sn-beta ゼオライトをより短時間で水熱合成可能な合成ルートの開拓を目指した。予め Sn をメカノケミカル処理により Sn-Si 酸化物複合体としてシリカネットワーク中に導入することにより、 $\text{SnCl}_4$  などとして Sn を添加した場合に比べて結晶化速度が向上することが、比較実験などから確認された。高エネルギー粉体複合化処理を用いて得られるヘテロ金属-シリカ複合酸化物を利用した合成法はヘテロ金属ゼオライトの組成領域の拡張や・合成時間の短縮化に有効であると考えられる。

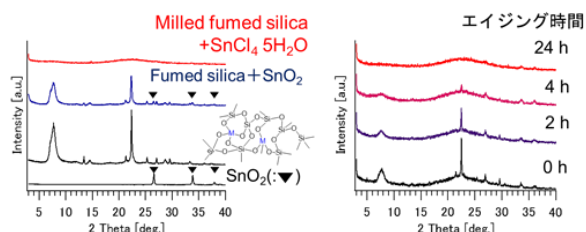


図4. 様々な Sn 源を用いた比較実験の結果 (左) 及びエージング処理を行った試料の XRD パターン (右)

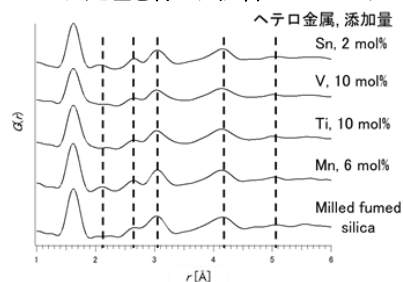


図5. 種々のヘテロ金属-シリカ酸化物複合体の二体分布関数,  $G(r)$

## 引用文献

- [1] B. Notari, *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 253. [2] A. Corma *et al.*, *Nature* **2001**, *412*, 423. [3] W. R. Gunther *et al.*, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1109. [4] R. J. Saxton, *Top. Catal.* **1999**, *9*, 43. [5] S. Tolborg *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20252. [6] S. E. Borjas Garcia *et al.*, *J. Mater. Sci.* **2007**, *43*, 2367. [7] K. Yamamoto *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *101*, 90. [8] K. Yamamoto *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1354. [9] T. Iida *et al.*, *ChemNanoMat* **2015**, *1*, 155. [10] M. Moliner *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*, 6164. [11] R. Bermejo-Deval *et al.*, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2705. [12] C. Hammond *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 11736 (2012). [13] T. Proffen *et al.*, *Zeitschrift für Krist.* **2003**, *218*, 132.

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

いいだたかゆき・たかがきあつし・こはらしんじ・おおくぼたつや・わきはらとおる

# 結晶成長阻害剤の添加による TON 型ゼオライトの形状制御

(東京工大院理工) ○高橋美幸・西村遥平・岡本昌樹\*

## 1. 緒言

TON 型ゼオライトは一次元細孔をもつ針状結晶であり、直鎖アルカンの骨格異性化の触媒として用いられている。一次元細孔をもつゼオライトの触媒作用を高活性化する方法として、アスペクト比(長軸/短軸, A 比)を減少させることが考えられる。A 比の小さなゼオライトでは、重量あたりの細孔入口の数が増加し、細孔内部や入口での反応が進行しやすくなるため、触媒活性の向上が期待できる。

本研究では、結晶成長阻害剤を用いて A 比の小さな TON 型ゼオライトを合成した。阻害剤とは、一次元細孔のゼオライトにおいて、細孔入口に吸着することにより、長軸方向の結晶成長を阻害する化合物である (Fig. 1)。阻害剤の種類と添加量が A 比に及ぼす影響について検討した。

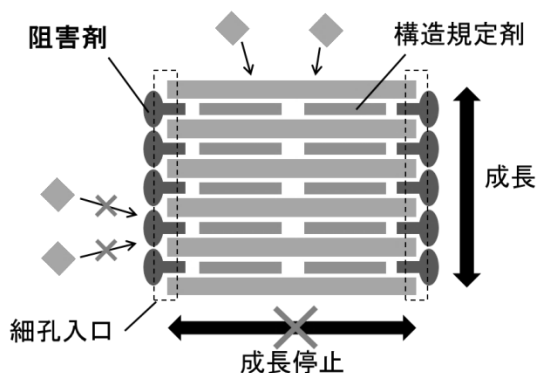


Fig. 1 阻害剤による長軸方向への結晶成長の阻害

## 2. 実験

阻害剤を加えて調製した合成ゲルを水熱合成することにより、TON 型ゼオライトを得た。鋳化剤にフッ化物イオン (F<sup>-</sup>) を用いる方法と、水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>) を用いる方法の二つの方法で合成を行った。

## 3. 結果と考察

フッ化物イオンを用いる合成法において、嵩高い置換基と構造規定剤の構造の一部を有するアミンを阻害剤として添加した。阻害剤を加えても、TON 型ゼ

オライトが得られたことを XRD により確認した。3-フェニルプロピルアミン (PPA) を加えた場合に最も阻害剤の効果がみられた。阻害剤を加えない場合の A 比は 13、PPA を加えた場合の A 比は 8 であった。阻害剤として非イオン性界面活性剤を添加すると、A 比が 5 の最も短い結晶が得られた。C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub> (C<sub>16</sub>: 直鎖セチル基, EO: 酸化エチレン) を加えて合成した結晶の SEM 像を Fig. 2 に示す。界面活性剤の疎水部であるアルキル基が細孔入口に吸着し、長軸方向の成長を阻害したと推測した。

鋳化剤を水酸化物イオンにすると、長さが 400 nm 程度の微粒子が得られ、A 比は 5.8 であった。阻害剤を加えると、アミンの阻害剤の中では *N*-(3-アミノプロピル)-*N*-メチルアニリンのとき最も効果がみられ、A 比が 3.2 の結晶が得られた。一方、非イオン性界面活性剤を加えても、A 比は変化しなかった。しかし、非イオン性界面活性剤の親水部であるポリ酸化エチレン (PEO, 分子量 600) を加えると、A 比が 3.1 の結晶が得られた (Fig. 3)。PEO は構造規定剤の部分構造を有しないため、アミンとは異なる機構で長軸方向への成長を阻害していると推測した。

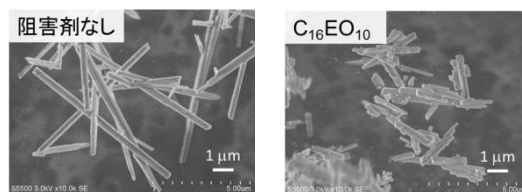


Fig. 2 TON 型ゼオライトの SEM 像 (F<sup>-</sup> 使用)

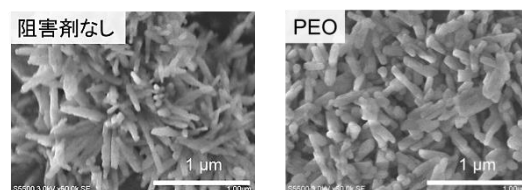


Fig. 3 TON 型ゼオライトの SEM 像 (OH<sup>-</sup> 使用)

\*岡本 昌樹 e-mail : mokamoto@apc.titech.ac.jp

たかはしみゆき・にしむらようへい・おかもとまさき

# 高選択的物質変換に向けたコア-シェル型ゼオライト触媒の合成

(阪大院基工<sup>A</sup>, JST さきがけ<sup>B</sup>) ○三宅浩史<sup>A</sup>・廣田雄一朗<sup>A</sup>・内田幸明<sup>A,B</sup>・西山憲和<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

本研究の目的は、コア-シェル型のゼオライト触媒を精密に設計することで、高選択的な物質変換を実現することである。その一つとしてベンゼン、トルエン、*p*-キシレン (BTpX) の選択的合成を目指した。

ベンゼン、トルエン、キシレン (BTX) は、工業的に価値の高い物質であり、これらを合成するゼオライト触媒が多く研究されてきた。キシレンの異性体の中では *p*-キシレンが最も需要が高いため、ベンゼン、トルエン、*p*-キシレン (BTpX) の選択的合成が望まれている。我々は、これまで、トルエンのメチル化において高い *p*-キシレン選択性を示すコア-シェル型ゼオライト触媒 (ZSM-5/Silicalite-1)<sup>[1]</sup>を開発してきた。本研究では、MeOH など 5 つの各種原料から BTpX の選択的合成を行い、Silicalite-1 コーティングによる BTpX 選択性への影響を調べた。

## 2. 実験

### 2.1 ZSM-5/Silicalite-1 の合成

1 SiO<sub>2</sub>: 0.09 TPAOH: 16 EtOH: 240 H<sub>2</sub>O の組成の前駆溶液を 17 g を室温で 1 h 撹拌した。その前駆溶液に 0.3 g の ZSM-5 (東ソー, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=39)を加え、オートクレーブにて水熱合成(453 K, 24 h)を行った。水熱合成後、脱イオン水で粉末を洗浄し、363 K にて一晚乾燥させた。最後に、5 h, 823 K の焼成を行った。上記の操作を合計 2 回行った。キャラクタリゼーションとして、XRD 測定、窒素吸脱着測定、FE-SEM 観察、*o*-キシレンの異性化反応を行った。

### 2.2 反応試験

今回、ゼオライト触媒により炭化水素の合成が可能なメタノール(MeOH)、ジメチルエーテル(DME)、エタノール(EtOH)、エチレン、アセトン为原料とした。反応には大気圧固定床型反応器を用い、反応温度は全て 673 K で行い、*W/F*はそれぞれの反応物で芳香族が生成しやすい条件に設定した。

## 3. 結果・考察

Silicalite-1 コーティング前後の XRD パターンおよび比表面積に関して大きな変化が見られなかった。しかし、*o*-キシレンの異性化反応における転化率には Silicalite-1 コーティング前後大きな差が生じた。これらの結果から、ZSM-5/Silicalite-1 は純度の高い MFI 型構造を有しており、細孔の閉塞がなく、かつ、外表面に強い酸点が存在しないコア-シェル型の触媒の合成に成功したといえる。**Fig. 1** に示すように FE-SEM 観察からも Silicalite-1 がコーティングされている様子が分かる。

続いて、反応試験の結果を **Table 2** に示す。コーティング前後における転化率は 5 つの反応系全てで大きな差はなかった。これは、コーティング前後の比表面積に大きな差がなく、コーティングにより細孔の閉塞が起らなかったためと思われる。一方で、Silicalite-1 コーティングにより、5 つの反応系全てにおいて BTpX 選択性が飛躍

的に向上した。特に、ゼオライトの細孔に入ることができない炭素数 9 以上の芳香族の選択性の低下が見られた。また、5 つの反応系全てにおいて、キシレンの *p*-選択性が 94 ~99%と非常に高いものとなった。このような高い選択性となった要因は、Silicalite-1 コーティングにより外表面でのキシレンの異性化および炭素数 9 以上の芳香族への逐次反応が阻止されたためと考えられる。

Table 1 Conversion of *o*-xylene in isomerization using ZSM-5 and ZSM-5/Silicalite-1 and their BET surface area.

Catalysts	BET surface area [ m <sup>2</sup> /g ]	<i>o</i> -Xylene Conv. [%]
ZSM-5	516	46
ZSM-5/Silicalite-1	524	<5

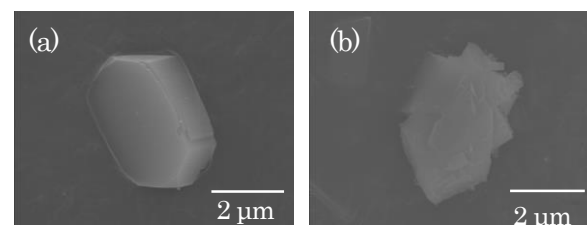


Fig. 1 FE-SEM images: (a) ZSM-5 and (b) ZSM-5/Silicalite-1.

Table 2 Results of reaction tests.

Reactant	BTpX Sel. [C-mol%]	<i>p</i> -Sel. [C-mol%]	C <sub>9+</sub> Sel. [C-mol%]
MeOH	59 (25)	94 (23)	1 (11)
DME	63 (33)	99 (42)	5 (13)
EtOH	54 (29)	99 (28)	3 (12)
Ethylene	41 (24)	99 (52)	15 (18)
Acetone	71 (41)	98 (32)	6 (16)

\*The values in ( ) represent the results of uncoated ZSM-5.

## 4. 結言

コア-シェル型 ZSM-5/Silicalite-1 ゼオライト触媒が、様々な反応系において高い BTpX 選択性を示すことを明らかにした。

## 5. 謝辞

本研究は、JST、CREST の支援を受けたものである。

## 6. 参考文献

1) M. Miyamoto et al, Adv. Mater., **17**, 1985-1988(2005)

\*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

E-mail : nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp  
みやけこうじ・ひろたゆういちろう・うちだよしあき・  
にしやまのりかず



# 粉碎・再結晶化法を用いた AFX 型ゼオライトナノ粒子の作製及びその応用

(東大院工 A, 東ソーB) ○山田大貴 A・檜木祐介 B・大久保達也 A・脇原徹 A\*

## 緒言

ゼオライトナノ粒子は外表面積が大きく、細孔内拡散が促進されるため、結果として触媒やイオン交換特性が向上する場合があることが知られている。そのためこれまで多くのゼオライトナノ粒子の調製に関する研究が行われてきた<sup>1)</sup>。しかしながら、ナノ粒子として調製可能なゼオライト種は限られており、また収率が低く合成条件が限定的なゼオライト種が多く残されている。

近年、脇原らにより大規模生産に展開可能なゼオライトナノ粒子の調製手法である粉碎・再結晶化法が報告された<sup>2)</sup>。粉碎・再結晶化法は通常法でゼオライトを合成後(μmオーダーの粒径の粒子がしばしば得られる)、ビーズミルにより結晶を粉碎し、粉碎により生じた非晶質部分を再結晶化させることでゼオライトナノ粒子を得る手法である。本研究では粉碎・再結晶法の汎用性を示すため、AFX型ゼオライトに本手法を適用し、ナノ粒子を作製することを試みた。

## 実験手法

Si, Al源としてY型ゼオライト (HSZ-373HUA, 東ソー(株))を使用した。既往のAFX型ゼオライトの合成手法を参考にし<sup>3)</sup>、29.0 SiO<sub>2</sub>: 1.00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 12.3 Na<sub>2</sub>O: 2.90 DABCO-C4-Diquat Br<sub>2</sub>: 522 H<sub>2</sub>Oのゲルを調製し、140℃、20 rpmの条件で2日間水熱処理を施した。合成の際に得られた上澄み溶液は後処理のため回収した。回収したAFX型ゼオライト10 gに対しビーズミルにφ300 μmのジルコニアビーズを用いて30分間粉碎処理を施した(LMZ015, Ashizawa Finetech Ltd.)。その後、粉碎済みAFX型ゼオライト0.2 gに合成時に回収した上澄み溶液を4 g添加し、140℃、静置条件下で再結晶化処理を4-24時間行った。

## 結果及び考察

粉碎・再結晶化処理前後の生成物の XRD パターン及び結晶性を図 1 に、各処理前後の SEM 画像を図 2 に示す。図 1 より、粉碎処理を施したことにより低下した結晶性が、再結晶化処理によりほぼ原料と同

等まで回復していることが確認された。また SEM 観察の結果(図 2 参照)から、粒径が 3 μm 程度の原料が 170 nm 程度まで微細化されていることが確認された。以上より、粉碎・再結晶化法は AFX 型ゼオライトにおいても適用可能であることが示された。

## 引用文献

1. L. Tosheva and V. P. Valtchev, *Chem. Mater.* **17**, 2494–2513 (2005).
2. T. Wakihara *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **11**, 5153–5158 (2011).
3. D. W. Fickel and R. F. Lobo, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 1633–1640 (2010).

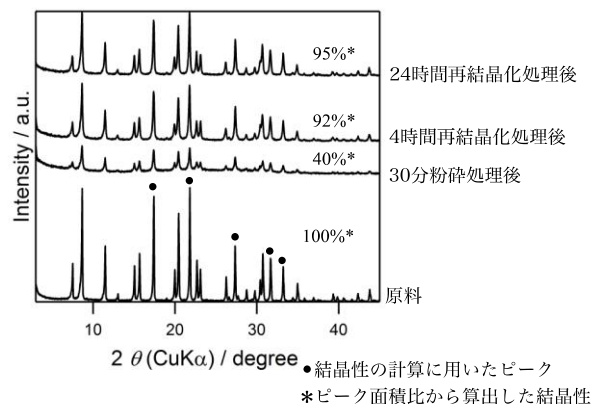


図 1 各処理前後の XRD パターン

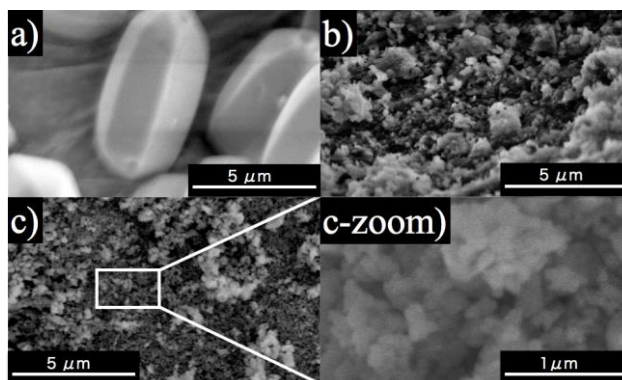


図 2 各処理前後の SEM 画像 a)原料の AFX 型ゼオライト, b)粉碎後, c)4 時間再結晶化処理後

\*脇原徹 e-mail: wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp  
やまだひろき・ならきゆうすけ・おおくぼたつや・わきはらとおる

# SSZ-13 を SAPO-34 で被覆した core-shell 型触媒の調製

(横国大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>)

○福岡拓也<sup>A</sup>・松本昌之<sup>A</sup>・遠藤明<sup>B</sup>・稲垣怜史<sup>A</sup>・窪田好浩<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

アルミノホスフェート系のSAPO-34とアルミノシリケート系のSSZ-13は、ともにCHA骨格構造(酸素8員環, 3次元マイクロ孔)を有する. Methanol-to-olefin反応およびdimethyl ether-to-olefin反応において, SAPO-34は炭素析出耐性が比較的高く水熱安定性が低い. 一方で, SSZ-13は水熱安定性が高いが急激に炭素析出して失活する.<sup>1)</sup>

本研究では, 炭素析出耐性と水熱安定性を兼ね備えた触媒を指向して, SSZ-13をSAPO-34で被覆したcore-shell構造を有する触媒の合成を試みた. 被覆処理として粒子複合化装置によるメカノケミカル処理を施し, 処理条件を検討した.

## 2. 実験

有機構造規定剤(SDA)である1-trimethylammonioadamantane hydroxide (TMAdaOH)水溶液とNaOH水溶液の混合溶液にAl(OH)<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, fumed silicaを順次加えて, 室温で4時間攪拌した. モル比は1.0SiO<sub>2</sub>-0.005Al(OH)<sub>3</sub>-0.20H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-0.20TMAdaOH-0.20NaOH-44H<sub>2</sub>Oとした. 混合物をオートクレーブ中150°Cで168時間静置後, 濾過・洗浄・乾燥した. 回収物を600°Cで10時間焼成して有機SDAを除去した後, 硝酸アンモニウム水溶液でイオン交換し, 再び焼成してH<sup>+</sup>型の[Al,B]-SSZ-13 (core粒子)を得た.

既報<sup>2)</sup>よりdry-gel conversion (DGC)法を用いてSAPO-34を合成し, 焼成体を得た. 粒子複合化装置NOB-MINI (ホソカワミクロン)に1.2 gのSAPO-34と12 gのcore粒子を投入し, 7000 rpm, 30分間, 約700 Wの出力で処理してSAPO-34/SSZ-13\_700Wを得た. 同様の手順で, 粒子複合化装置に0.8 gのSAPO-34と8 gのcore粒子を投入し, 9000 rpm, 30分間, 約350 Wの出力で処理してSAPO-34/SSZ-13\_350Wを得た.

## 3. 結果と考察

Fig. 1にメカノケミカル処理前後の各試料のFE-SEM像を示す. Core粒子(a)は一辺約5-10 μmの立方体状粒子, SAPO-34(b)は一辺約50 nmの立方体状粒子で, 各処理後(c,d)もcore粒子の粒子径を維持していることが確認できた. 700 W処理後(c)では, 粒子径100 nm以下の微粒子SAPO-34がcore粒子を均一に被覆していた. 一方350 W処理後(d)では, 被覆が不完全な粒子や粒子径約1 μmのSAPO-34の凝集粒子が確認できた. よって, 試料投入量を増やしてより大きな外力が粒子に加わる条件の方が均一に被覆できることがわかった.

Fig. 2にメカノケミカル処理前後の各試料のN<sub>2</sub>吸脱着等温線と低圧部(相対圧0.1以下)の片対数プロットを示す. メカノケミカル処理後の低圧部( $P/P_0 = 10^{-6}$ - $10^{-4}$ )の立ち上がりは処理前と同程度を示した.

さらに, Table 1に各試料のBET比表面積と外表面積, ミクロ孔容積を示す. 複合化粒子のミクロ孔容積がcore粒子と同程度であったことから, メカノケミカル処理後もcore粒子のミクロ孔は損なわれず, 被覆層のSAPO-34の多孔性も維持されていると考えられる. また, 複合化粒子の外表面積に顕著な増大が見られないことは, 投入したSAPO-34のほぼ全てがcore粒子の外表面を被覆していることを示唆している.

本研究はCRESTの支援を受けて実施した.

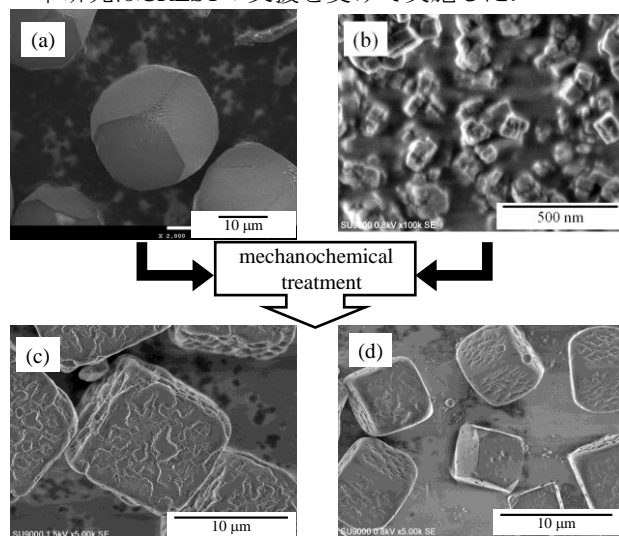


Fig. 1 FE-SEM images of (a) [Al,B]-SSZ-13, (b) SAPO-34 (c) SAPO-34/SSZ-13\_700W, and (d) SAPO-34/SSZ-13\_350W.

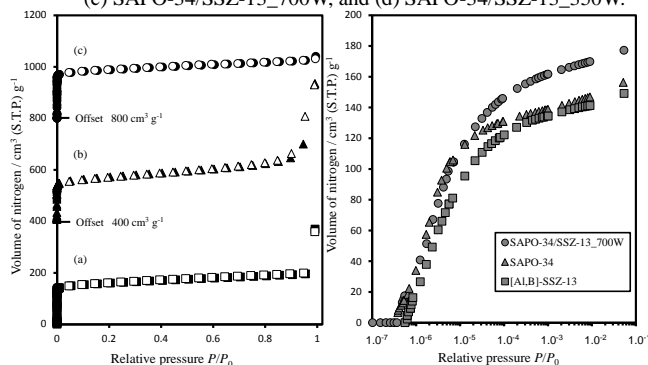


Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of (a) [Al,B]-SSZ-13, (b) SAPO-34, and (c) SAPO-34/SSZ-13\_700W.

Table 1 Textural properties of porous materials used in this work

Sample	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{\text{ext.}} (t\text{-plot})$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{\text{micro}} (t\text{-plot})$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
SAPO-34/SSZ-13_700W	737	35	0.297
SAPO-34	639	114	0.228
[Al,B]-SSZ-13	613	34	0.253

1) 例えば F. Bleken *et al.*, *Top. Catal.*, **52**, 218 (2009)

2) Y. Hirota *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, **123**, 507 (2010)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

ふくおか たくや, まつもと まさゆき,  
えんどう あきら, いながき さとし, くぼた よしひろ