

# ヘテロ原子含有 AEI 型ゼオライトの合成と触媒特性

(東工大) ○國武祐輔・吉岡真人・野村淳子・横井俊之\*

## 1. 緒言

プロピレンやブテンの需要増加に対応するためにエチレンをプロピレン、ブテン等低級オレフィンへ転換する触媒反応が注目されている。その触媒として小細孔ゼオライトが有望であることが分かっている[1]。我々は小細孔ゼオライトとして、比較的研究実績の少ない AEI 型ゼオライトに着目した。既報により AEI 型ゼオライト調製[2]、エチレン転換反応に用いたところ、初期活性は高くプロピレン、ブテン選択率は高いものの、触媒寿命が非常に短い結果となった。これは Al 含有量が高く、酸量が多いためである。直接 Al 量の少ない組成の AEI の合成を試みたものの成功していない。そこで、酸強度が弱く本反応に活性を示さない B を、Al の代わりに一部骨格内に導入することで、酸量が減少し触媒寿命が向上するのではないかと考え、B と Al の両方を AEI 骨格に導入することを試みた。

## 2. 実験

Al のみを含有する AEI (Al-AEI) および B と Al を含有する AEI (B, Al-AEI) の合成にはどちらも有機構造規定剤(OSDA)として Tetraethylphosphonium hydroxide (TEPOH) を用いた。Al-AEI は既報[2]を基に Si/Al 比が 15 の Y 型ゼオライトを Si, Al 源として用いて合成を行った。また B, Al-AEI は B の導入を考慮し、Si/Al 比が 30 の Y 型ゼオライトを Si, Al 源、ホウ酸を B 源として用いた。各サンプルは 170℃ で 5 日間水熱合成を行った。OSDA として用いた TEPOH は空気雰囲気下で焼成すると細孔内に P 種が残存するため、水素流通下において 600℃ で 6 時間処理を行うことで P 種の除去を試みた。また、エチレン転換反応は固定床流通式反応装置を用いて評価した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に得られたサンプルの XRD パターン、Table 1 に ICP による元素分析および NH<sub>3</sub>-TPD による酸量の測定結果を示す。Fig. 1 より得られた両サンプルから AEI 型由来の回折パターンが観察された。また Table 1 より Al-AEI および B, Al-AEI の Si/Al 比はそれぞれ 11、29 であった。B, Al-AEI の Si/B 比は 18 となり、AEI 型ゼオライトへ B が導入されたことが示唆

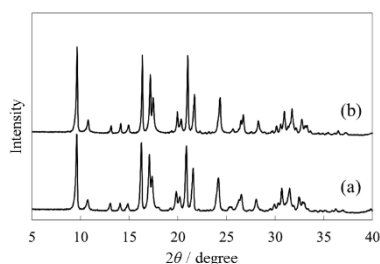


Fig. 1 XRD patterns of (a) Al-AEI and (b) B, Al-AEI.

された。さらに Al-AEI において空気雰囲気下で焼成を行ったサンプルおよび水素処理を行ったサンプルはそれぞれ P/Al 比が 1.0、0.4 となり、水素処理によって残存する P 種の減少が確認された。B, Al-AEI においても同様に水素処理によって P 量の減少が観察された。また NH<sub>3</sub>-TPD の結果より水素処理を行ったサンプルの方が高い酸量を示していることから、水素処理を行うことで OSDA 由来の P 種を空気雰囲気下における焼成より多く除去できることが分かった。

Table 1 Composition of obtained products.

Sample		Si/Al	Si/B	Si/(Al+B)	P/(Al+B)	Acid amount (mmol/g)
Al-AEI	Air	11	-	-	1.0	0.23
	H <sub>2</sub> flow	11	-	-	0.4	0.68
B, Al-AEI	Air	28	20	12	1.0	-
	H <sub>2</sub> flow	29	18	11	0.3	0.25

Fig. 2 に水素処理を行った各サンプルのエチレン転換反応結果を示す。反応時間 5 分において両サンプルでの主生成物はプロピレンであり、40 %以上の高い選択率を示した。同時に 30 %程度の高いブテン選択率も示した。酸量の多い Al-AEI は B, Al-AEI よりも高いエチレン転化率を示した。しかし、反応時間 30 分における Al-AEI のエチレン転化率は 10 %であるのに対して、B, Al-AEI の転化率は 20 %であり、より緩やかに失活している挙動が観察された。これは B の導入により酸量が減少したためであると考えている。このように AEI 型ゼオライトへの B 導入に成功し、酸量を抑えることで触媒性能の向上が見られた。

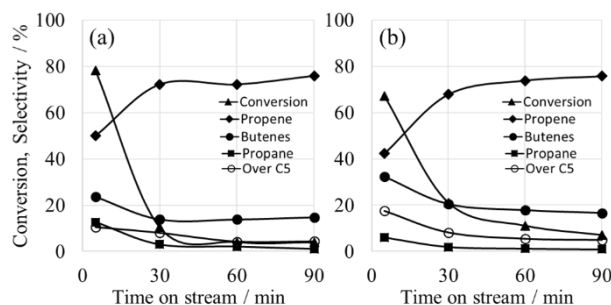


Fig. 2 Catalytic conversion of ethene over (a) Al-AEI and (b) B, Al-AEI treated under H<sub>2</sub> flow conditions.

[1] T. Baba *et al.*, Appl. Catal. A. 312 (2006) 181

[2] T. Sano *et al.*, Chem. Lett. 43 (2014) 302

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

くにたけゆうすけ・よしおかまさと・のむらじゅん  
こ・よこいとしゆき

# 亜鉛含有 MOR 型ゼオライトの OSDA-free 合成

(東大院工<sup>A</sup>・ユニゼオ<sup>B</sup>) ○小池夏萌<sup>A</sup>・Watcharop Chaikittisilp<sup>A</sup>・  
伊與木健太<sup>A</sup>・Shanmugam Palani Elangovan<sup>A,B</sup>・  
板橋慶治<sup>A,B</sup>・大久保 達也<sup>A\*</sup>

**【緒言】** Zn(II)を骨格内に含有するゼオライトは、Zn一原子当り2価の負電荷が誘起されるため、アルミノシリケートゼオライトと比較し高い多価カチオン交換能を持つ。多価カチオン交換ゼオライトはNO<sub>x</sub>還元反応等において注目されており、Zn含有ゼオライトを利用することでイオン交換率や交換量の増加による活性の向上等が期待される<sup>[1]</sup>。

Zn含有ゼオライト合成例の報告は限られたものであったが、近年、Znのみで合成困難なゼオライトを、Alを加えてジンコアルミノシリケートとして合成するアプローチがペペリジニウム系 OSDA を用いて CHA、AEI、GME 型ゼオライトに関して報告された<sup>[2]</sup>。一方で、原料コストやプロセス環境負荷の面から望ましい OSDA-free の合成条件では、Zn含有ゼオライトは3員環リッチな VSV 型など特殊な構造に限られていたが、近年、我々はジンコシリケート特有の骨格である VET 型について種結晶添加による OSDA-free 合成を報告した<sup>[3]</sup>。しかし、アルミノシリケートゼオライトの類似系に関して OSDA-free 合成手法の研究はなされていなかった。本発表では、中和による沈殿を利用してジンコ(アルミノ)シリケートゲルを調製し MOR 型ゼオライトの OSDA-free 合成に用いた結果を報告する。Zn と Al の割合を変化させたジンコアルミノシリケートゲルを用い、Al 量の影響について検討した。

**【実験】** ジンコ(アルミノ)シリケートゲルは、珪酸ナトリウム水溶液と、硫酸亜鉛及び硫酸アルミニウムの混合水溶液を pH7 となる条件で混合し、生成した沈殿物を遠心分離、洗浄することで調製した。得られたゲルに水酸化ナトリウム水溶液を 1.84 Na<sub>2</sub>O : 0.5 (1-x) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : x ZnO : 8.0 SiO<sub>2</sub> : 120 H<sub>2</sub>O (x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) の割合となるよう混合し、MOR 型ゼオライト (東ソー(株) HSZ-640NAA) 種結晶を 10 wt% 添加し 150 °C で一定時間水熱合成を行った。

**【結果と考察】** 調製したジンコ(アルミノ)シリケートゲルは、ほぼ仕込み比と同じ Zn/(Zn+Al)比で生成しており、焼成処理 (800 °C、6 時間) 後も酸化亜鉛等の生成は見られなかったことから Zn がゲル中に極めて均一に分散していることが示唆された。各 Zn/(Zn+Al)比のジンコ(アルミノ)シリケートゲルを MOR 型ゼオライト合成に用いたところ、72 時間の水熱合成後 Zn/(Zn+Al) = 0–0.6 の範囲において MOR 型ゼオライトが得られた。表に示

す通り、生成ゼオライトの Zn/(Zn+Al)比はほぼ用いたジンコアルミノシリケートゲルと等しかった。一方、Zn/(Zn+Al) = 0.8, 1.0 の組成比で結晶由来の XRD ピークは種結晶由来のものしか観測されなかった。また、Si 源としてヒュームドシリカ、Zn 源として酢酸亜鉛を用い、同様の組成比になるように直接混合して水熱合成を行ったところ、XRD 測定から Zn/(Zn+Al) = 0.6 で MOR が得られたことが分かったが、UV-vis 測定により、ジンコアルミノシリケートゲルを用いた場合には見られなかった酸化亜鉛の生成が確認された。

UV-Vis 測定により、得られたジンコアルミノシリケート MOR 型ゼオライトは、骨格内 Zn に由来すると考えられる 200 nm 以下の吸収帯を持つことが分かった。また、ピリジンプローブ分子として FT-IR 測定を行ったところ、ルイス酸性のブレンステッド酸性に対する強度比は、Zn/(Zn+Al) = 0.4 のジンコアルミノシリケート MOR では、Zn/(Zn+Al) = 0 のアルミノシリケート MOR よりも大きいことが分かった。ゼオライト中に Zn が導入されたことにより、ルイス酸性が増強されたと考えられる。

さらに、表に示すように、生成した MOR 型ゼオライトの Na/Al 値は Zn の含有量に伴い増加し、Zn がゼオライト骨格内に存在しイオン交換サイトを形成していることを強く示唆している。Na/(Zn+Al)の値から、Zn の含有量が小さい (Zn/(Zn+Al) ≤ 0.4) 場合、Zn は 3 配位状態で 1 価のイオン交換サイトとなっており、含有量が大きい (Zn/(Zn+Al) = 0.6) 場合 4 配位状態の Zn が存在し 2 価のイオン交換サイトとなっていると考えられ、含有量により異なる状態の Zn が存在することが示唆された。

表 生成した MOR 型ゼオライトの組成比

Zn/(Zn+Al) (in gels)	Zn/(Zn+Al)	Na/Al	Na/(Zn+Al)
0.00	0.00	1.0	1.0
0.20	0.17	1.1	1.0
0.40	0.36	1.7	1.1
0.60	0.54	3.1	1.4

**引用文献** [1] M. A. Deimund *et al.*, *ACS Catal.* 2014, **4**, 4189.  
[2] M. J. Dusselier, M. E. Davis, US Patent Application, US 20160243531A1. [3] K. Iyoki *et al.*, *Chem. Mater.* 2014, **26**, 1957.

\*大久保達也, 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・いよきけんた・しゃんむがむばらにえらんごば  
ん・いたばしけいじ・おおくぼたつや

# FAU ゼオライト水熱転換による CHA ゼオライトへのヘテロ金属の導入

(広大工<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

ゼオライトの物理化学的性質は骨格内に存在する Al の分布およびその量に大きく依存し、その物性制御という観点から、Al 以外の金属(Ti, Fe, Ga etc)のゼオライト骨格内への導入(同型置換)が試みられており、特異的な酸性質や酸化・還元特性を発現させることが可能である。当研究室では、ゼオライトを出発原料に用いるゼオライト水熱転換法を検討しており、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を得ることが可能であることを明らかにした<sup>1)</sup>。最近、本手法を活用することで、Ti を含有した FAU ゼオライトから高結晶性の Ti 含有 CHA ゼオライトの合成に成功し、Cu を担持した本触媒が NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> の選択的還元(NH<sub>3</sub>-SCR)において高い触媒耐久性を示すことを見出した<sup>2)</sup>。本研究では、この手法により高性能ゼオライト触媒の開発を目指し、CHA ゼオライト骨格への Fe, Ga および Sn の導入を試み、その NH<sub>3</sub>-SCR 活性の調査を行った。さらに、水熱転換過程をエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)を含む各機器分析により調査した。

## 2. 実験

ヘテロ金属導入 CHA ゼオライト([Al, M]-CHA, M=Fe, Ga, Sn)の合成には Post-synthesis 法により調製したヘテロ金属導入 FAU ゼオライト([Al, M]-FAU)を出発原料に用いた。有機構造規定剤である 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), NaOH および[Al, M]-FAU より調製した出発水性ゲルをステンレス製オートクレーブに仕込み、静置条件下、170 °C・2 日間で水熱処理を行った。900 °C・4 時間水蒸気処理を行った前後の 1.5 wt% Cu 担持触媒の NH<sub>3</sub>-SCR 活性は固定床流通式反応装置を用いて調査した。

## 3. 結果と考察

Table 1 に[Al, M]-CHA の合成条件および組成値を示す。[Al, Fe]-CHA および[Al, Ga]-CHA は、ほぼ同程度の Si/Al 比で、異なる Si/M 比を有するサンプルが得られた(Si/Fe 比 38-192, Si/Ga 比 35-192)。[Al, Sn]-CHA の Si/Al 比は 12, Si/Sn 比は 30 であった。UV-vis および <sup>71</sup>Ga MAS NMR 測定により 4 配位金属種に帰属されるピークが検出され、ヘテロ金属がゼオライト骨格内に導入されていることを確認した。

得られた [Al, M]-CHA に Cu イオンを含浸担持し、NH<sub>3</sub>-SCR 活性を調査した。いずれの触媒も水蒸気処理を行わない場合、NO 転化率は 200 °C で 85 % 以上の高い活性を示した。Fig. 1 (A)には水蒸気処理前のフレッシュ触媒の NH<sub>3</sub> 転化率を示す。[Al, Ga]-CHA のみ 150 °C においても NH<sub>3</sub> 転化率は 100 % であり、

Ga の導入は未反応 NH<sub>3</sub> の酸化除去にも有用であることが示唆された。Fig. 1 (B)には、900 °C で 4 時間水蒸気処理後の Cu 担持触媒の NO 転化率を示す。200 °C における NO 転化率は、[Al, Ga]-CHA では 40 % 程度まで低下した。[Al, Fe]-CHA および[Al]-CHA では 70 % 以上の値を示した。一方、[Al, Sn]-CHA の 200 °C における NO 転化率は 80 % 以上であり、Sn の導入により CHA ゼオライトの触媒耐久性が向上したことが明らかとなった。以上の結果から、ゼオライト水熱転換法を用いたヘテロ金属の導入は、高性能な NH<sub>3</sub>-SCR 触媒の合成に有用であることがわかった。なお、講演では XRD, UV-vis および ESI-MS 測定による水熱転換過程の詳細な調査結果も併せて報告する。

Table 1 Synthesis conditions and characteristics of various [Al, M]-CHA zeolites obtained by hydrothermal conversion of [Al, M]-FAU zeolites<sup>a</sup>

Sample	Starting material					Product(CHA)		
	Si/Al <sup>b</sup>	Si/M(M) <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O /SiO <sub>2</sub>	TMAdOH /SiO <sub>2</sub>	NaOH /SiO <sub>2</sub>	Yield / %	Si/Al <sup>b</sup>	Si/M <sup>b</sup>
[Al]-CHA	28	-	15	0.3	0.2	78	12	-
[Al, Fe]-CHA1	31	97(Fe)	15	0.3	0.2	57	14	38
[Al, Fe]-CHA2	22	161(Fe)	15	0.3	0.2	50	14	83
[Al, Fe]-CHA3	19	221(Fe)	15	0.3	0.2	55	14	106
[Al, Fe]-CHA4	21	380(Fe)	15	0.3	0.2	63	15	192
[Al, Ga]-CHA1	36	82(Ga)	15	0.3	0.2	59	17	35
[Al, Ga]-CHA2	24	194(Ga)	15	0.3	0.2	51	15	66
[Al, Ga]-CHA3	26	304(Ga)	15	0.3	0.2	43	15	107
[Al, Ga]-CHA4	33	618(Ga)	15	0.3	0.2	57	16	192
[Al, Sn]-CHA	24	48(Sn)	40	0.3	0.1	61	12	30

<sup>a</sup> Synthesis conditions: Temp. = 170 °C, Time = 2 days. <sup>b</sup> Determined by ICP.

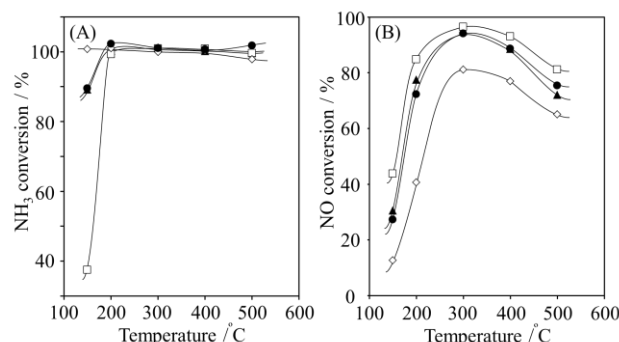


Fig. 1 (A) NH<sub>3</sub> conversions for fresh CHA catalysts.; (●) [Al]-CHA, (▲) [Al, Fe]-CHA2, (◇) [Al, Ga]-CHA2, and (□) [Al, Sn]-CHA. (B) NO conversions for Cu-loaded CHA catalysts after hydrothermal treatment at 900 °C for 4 h.; (●) [Al]-CHA, (▲) [Al, Fe]-CHA1, (◇) [Al, Ga]-CHA4, and (□) [Al, Sn]-CHA.

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

2) Y. Kunitake et al, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **215**, 58 (2015).

\*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

# 出発原料がCHA型アルミノシリケートゼオライトのAl分布に及ぼす影響

(東工大<sup>A</sup>・JST さきがけ<sup>B</sup>) ○西鳥羽俊貴<sup>A</sup>・吉岡真人<sup>A</sup>・野村淳子<sup>A,B</sup>・横井俊之<sup>\*A,B</sup>

## 1. 諸言

CHA型ゼオライトは小細孔ゼオライトの一つでありメタノール転換反応(MTO反応), NH<sub>3</sub>-SCRの触媒として注目されている. ごく最近, 非晶質アルミノシリケートからのCHA型ゼオライトの合成について, OSDAとNa<sup>+</sup>の比率を変化させると, Co<sup>2+</sup>の導入量が異なることが報告されている.<sup>1)</sup> これはOSDAとNa<sup>+</sup>のカチオンの比率が二つのAl原子の距離に影響を与えたためである. ところで, CHA型ゼオライトの合成方法の一つにFAU型ゼオライトを原料とする方法がある.そこで, 本研究では出発原料として非晶質アルミノシリケートとFAU型ゼオライトを用いCHA型ゼオライトを調製し, 出発原料の違いがAl原子の分布に及ぼす影響を明らかにした.

## 2. 実験

非晶質アルミノシリケートを原料としたCHA型ゼオライト(CHA-A)<sup>3)</sup>, およびFAU型ゼオライトを原料としたCHA型ゼオライト(CHA-F)<sup>2)</sup>は既報に従い調製した.ゲル組成を表1に示す. CHA-Aの結晶化時間は150℃で5日間とし, CHA-Fは130℃で2日間とした. 構造解析は粉末X線回折, SEM, ICP 発光分析, NH<sub>3</sub>-TPD, <sup>29</sup>Si MAS NMRにより行った. 調製条件及び生成物の組成を表1に示した. また, 酸触媒特性の評価をMTO反応により行った.

## 3. 結果と考察

XRD回折より, 得られた試料は単相でCHA型構造を有していた. 合成したSEM観察によりどちらのサンプルについても粒子径が100-300 nm程度であった. CHA-A1, CHA-F1, CHA-F2に対して<sup>29</sup>Si MAS NMR測定を行ったところ, -100 ppm付近のSi(2Al)に帰属されるピークの割合がそれぞれ3.8, 9.2, 4.4であった(表1). この結果からSi/Al=6であるFAUを原料としてCHAを合成したときに最もSi(2Al)の割合が高いことがわかった.

図1に各試料に対しMTO反応を行った結果を示した. その結果, MTO反応に対する寿命はCHA-A1, CHA-F2, CHA-F1の順で長いことがわか

った. この序列はSi(2Al)の少ない序列と同じであった(表1). MTO反応における触媒活性とAl分布に相関関係があることが示唆された.

表1 調製したCHAのゲル組成と生成物組成

Sample	in gel				in product	
	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	SDA/ SiO <sub>2</sub>	Si/Al <sup>*1</sup>	Si(2Al) <sup>*2</sup>
CHA-A1	20	0	10	0.4	6.3	3.8
CHA-F1	12	0.1	5	0.2	10.8	9.2
CHA-F2	30	0.1	5	0.2	11.4	4.4

<sup>\*1</sup> ICP, <sup>\*2</sup> <sup>29</sup>Si MAS NMR

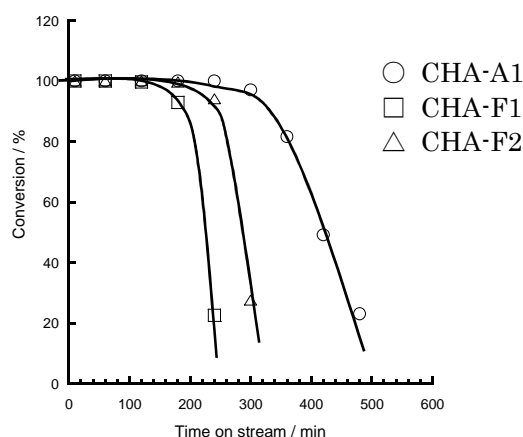


図1 各試料におけるMTO反応結果

Reaction conditions: Temp.: 350℃, W/F: 34 g h/mol, P<sub>MeOH</sub>: 0.05 atm

## 参考文献

- 1) J. R. D. Iorio, R. Gounder, *Chem. Mater.*, **28**, 2236 (2016)
- 2) T. Takata, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **225**, 524 (2016)
- 3) E. A. Eilertsen, M. H. Nilsen, R. Wendelbo, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **174**, (265) 2008

横井俊之 (yokoi@cat.res.titech.ac.jp)

(にしとばとしき, よしおかまさと, のむらじゅんこ, よこいとしゆき)



# 理論計算支援による有機構造規定剤のゼオライト骨格中 Al 位置制御能の検討

(東大院工) ○村岡恒輝・Watcharop Chaikittisilp\*・大久保達也\*

## 1. 緒言

ゼオライト骨格構造中の Al 位置は、合成条件次第で変化することが知られている<sup>[1]</sup>。しかし、ゼオライト合成のメカニズムは詳細な理解に至っておらず、ある合成パラメータが、どのように原子位置に影響するかは不明である。その解明と制御のためには、ゼオライトを分子レベルでモデリングすることで得られる知見を駆使して実験を設計し、従来の分析手法を理論計算の諸手法により支援することが不可欠となる。

最近、様々な骨格構造、Al 量 (Si/Al)、Al 位置を有するモデルの *in silico* 分析により、ゼオライト骨格構造はエネルギー的に安定な Al 量と位置を有しており、一部の合成経路では、その依存性が実験結果に現れることが示された<sup>[2]</sup>。この知見を考慮すると、合成条件によってエネルギー差を人為的に変化させ、狙った位置に Al を導入するというアプローチが考えられる。そのような合成条件の因子として、本研究では、有機構造規定剤 (OSDA) に着目した。

MFI の Al 位置は OSDA の影響を受けることが知られている<sup>[3]</sup>が、12 個もの T サイトを有する結晶構造は、ゼオライトの Al 位置を理解するためのモデル物質としては、あまりにも複雑すぎる。また、合成中に OSDA が激しく運動するような系では、OSDA と骨格との間の位置関係が変化しやすく、その影響を評価することは難しい。そこで本研究では、理論計算の支援のもと、OSDA の Al 位置制御能を検討するのに適切な系をスクリーニングし、選ばれたゼオライトを OSDA 以外の条件を固定して合成し、分析した。

## 2. 計算

GULP に実装された Dreiding 力場を用いて分子動力学計算を行い、ゼオライト中の OSDA の運動性を評価した。結晶学的に異なる T サイトを 4 種類有する IFR (Figure 1a) 中の OSDA は激しく回転せず、移動もしないことがわかった。次に、Quantum ESPRESSO による密度汎関数法を用いて 3 つの異なる OSDA を内部に有する IFR を構造最適化したところ、各 Al T サイトの安定性が Figure 1b のように変化した。

このエネルギー差が実際の系に現れるかを確かめるために、上記の 3 種類の異なる OSDA を用いて、IFR 型ゼオライトを同一合成条件下で合成した。<sup>27</sup>Al MAS NMR、<sup>27</sup>Al 3Q MAS NMR により骨格中 Al の情報を得るとともに、Gaussian 09 に実装された DFT-GIAO 法により、NMR パラメータの計算を B3LYP/6-311+G(d, p) レベルで行った。NMR パラメータの実験値と計算値との照合によって Al T サイトの占有率を評価したところ、いずれの OSDA でも、T1 サイトに存在する Al が最も多かった (Figure 1c)。

## 3. 合成と分析

OSDA1 では、Al T サイト間のエネルギー差が小さく、他の OSDA では不安定な T3 サイトにも多くの Al が導入されている。一方 OSDA2 では、T3 サイトに存在する Al がより不安定となり、Al の占有率も減少している。OSDA3 では、更に T3 サイトの Al が不安定化し、占有率が減少した。この結果は、同一合成条件下で OSDA による Al 位置制御能を検証し、それを各 T サイトの存在比に定量的に帰属した初めての例であり、高 Si/Al のゼオライトでは一般に速度論的に決定すると思われていた Al 位置分布<sup>[4]</sup>が、特定の系では生成物の熱力学的安定性の影響を強く受けることを示唆している。

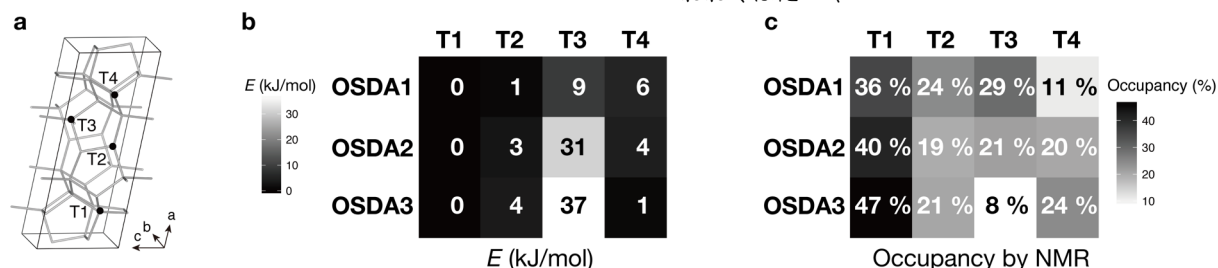
## 引用文献

- [1] Džedeček, J. *et al. Catal. Rev.* **2012**, 54 (2), 135.
- [2] Muraoka, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (19), 6184.
- [3] Yokoi, T. *et al. J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (27), 15303.
- [4] Vjunov, A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (23), 8296.

\*W. Chaikittisilp, watcha@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

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

むらおかこうき、わっちやろつぷちやいきつていすいん、おおくばたつや



**Figure 1.** (a) Crystal structure of IFR. (b) Relative energies of IFR with different OSDAs and Al locations. (c) Occupancy of Al in different T sites with different OSDAs.

# CON 型アルミノシリケートの合成と触媒反応特性

(東工大) ○吉岡真人・辰巳敬・横井俊之\*

## 1. 緒 言

石油化学の基礎原料であるプロピレンは主にナフサのクラッキングによって製造されている。一方北米を中心に、エタンのクラッキングにより安価にエチレンが製造される見込みとなっており、プロピレンやブテンを選択的に製造する手法が求められている。メタノールから低級オレフィン製造する Methanol To Olefins (MTO) 反応はこれら以外の低級オレフィン製造プロセスとして注目を集めている。本プロセスの触媒としては 10 員環ゼオライトの MFI 型ゼオライトと 8 員環ゼオライトの CHA 型ゼオライトが注目されているが、前者は比較的重質な成分が多く生成すること、後者は触媒寿命が短く、またエチレンの選択率もやや高いことが欠点として挙げられる。そこで我々は CON 型ゼオライトに注目した。CON 型ゼオライトは 1995 年に Lobo らによって報告された c 軸方向の貫通 12 員環と b 軸方向の貫通 10 員環を a 軸方向の非貫通 12 員環が繋ぐ 3 次元大細孔ゼオライトである。<sup>1)</sup> 本研究では直接法とポスト法による CON 構造への Al の導入とそれらの MTO 反応特性、触媒の性能に影響を及ぼすファクターに関して報告する。

## 2. 実 験

アルミニウムを含有した CON 型ゼオライトの合成は以下のような手順で行った。オートクレーブに NaOH、構造規定剤として *N,N,N*-trimethyl(-)-cis-myrtanilylammonium hydroxide、ホウ素源として  $H_3BO_3$ 、アルミニウム源として  $Al_2(SO_4)_3$ 、ケイ素源として Cab-O-Sil M7D を加え、ゲルを調製したのち、種結晶として [B]-Beta を加えて 170 °C で結晶化を行った。<sup>2)</sup> 得られた試料は洗浄、乾燥、焼成ののちイオン交換を行いプロトン型とした。またポスト合成法によるアルミニウムの導入は原体の [B]-CON ([Zn,B]-CON) を酸処理して脱ホウ素(+脱亜鉛)したのち、還流条件下、硝酸アルミニウム水溶液で処理することで行った。MTO 反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。反応条件は触媒量 50–100 mg、W/F = 6.6–1.7 g · h/mol の範囲で適宜変更して実施した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 直接合成法による CON 型アルミノシリケートの合成

結晶化温度 170 °C、静置下での直接合成の結果を Figure 1 に示す。仕込み Si/Al = 70 では完全にアモルファス、Si/Al = 80 でもほぼアモルファスであったが、

Si/Al = 100 以上のハイシリカナ条件では CON 相が単相で得られた。なお、この条件では結晶化に 21 日を要しているが、タンブリング下でかつゲル組成を調節することで 7 日程度でアルミノシリケートが得られることが分かった。ただしこの合成系では結晶化時間を必要以上に長くすると  $\alpha$ -クリストバライトなどのデンスフェイズへと変化していってしまうこともわかっており、CON 型ゼオライトの結晶化においては適当な期間で加熱を止めることが重要となる。こうして得られた CON 型アルミノシリケートは同程度の組成の ZSM-5 や Beta に比べて MTO 反応に対し、比較的高い寿命と高いプロピレン選択率を示した。

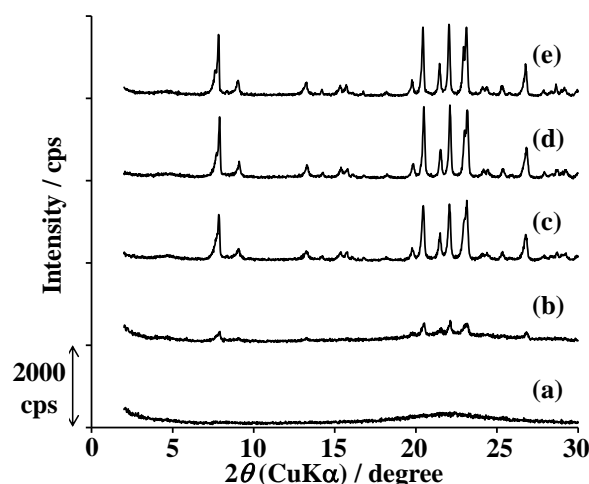


Figure 1 XRD patterns of aluminoborosilicate products with Si/Al ratio of (a) 70, (b) 80, (c) 100, (d) 150 and (e) 200 in the mother gel.

上記の条件では Si/Al 比 100 以上の組成でのみ結晶化が可能であったが、結晶化温度を 200 °C とし、Na 量と結晶化時間を調節することで Si/Al = 70 程度の Al 含有量の多い CON 型ゼオライトも得ることができていることが分かっている。しかしながら粒子径が大きく、酸処理によって脱 Al しても MTO 反応に対する性能は酸処理前に比べれば著しい活性低下は抑えられたものの低かった。一方、合成系中のホウ素の量を変化させていったところ、ホウ素の仕込み量が多い条件では粒子径が小さくなる傾向が見られた。またそれに伴って MTO 反応に対する寿命も延びる傾向が見られた。生成物の Si/B 比は仕込み Si/B 比に伴って変化はするもののその変化は小さいことから CON 型ゼオライトにおいても粒子径は MTO 反応に対する寿命に影響を与えることが分かった。

### 3.2 Al 導入サイト制御の試み

CON 型ゼオライトには T サイトが 7 種類存在しており、Al が導入されるサイトが変化することで MTO 反応に対する性能が変化する可能性がある。しかしながら先に述べた直接合成法および従来のポスト合成法によりアルミノシリケートの合成を行うと  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 測定より、いずれも 58 ppm にメインピークが現れ、主として存在する Al 種は同じであることが示唆されていた。そこでさまざまな手法によりアルミノシリケートを調製することで異なるサイトに Al を導入することができるか検討を行った。合成した試料の  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR の測定結果を Figure 2 に示す。従来の方法に従ってポスト処理により Al を導入すると 58 ppm にピークトップをもつピークが確認された (Figure 2-(a))。<sup>1)</sup> 高 Si/Al 組成で直接合成した場合もこれと同様に 58 ppm のピークが確認されたほか、54 ppm にもショルダーピークが確認された (Figure 2-(b))。低 Si/Al 組成で直接合成した試料は若干ピークがブロードであるものの高 Si/Al 比で直接合成した試料と同じく 58 ppm にピークが現れた (Figure 2-(c))。これを酸処理して脱 Al すると 58 ppm のピークが大きく減少し、60 ppm にメインとなるピークが現れた (Figure 2-(d))。また [Zn,B]-CON や低 Si/B 比の [B]-CON を原体としてポスト処理により Al を導入した試料は 59 ppm のピークをメインにもち、[Zn,B]-CON の場合は 54 ppm 付近にもピークが確認された (Figure 2-(e), (f))。このように

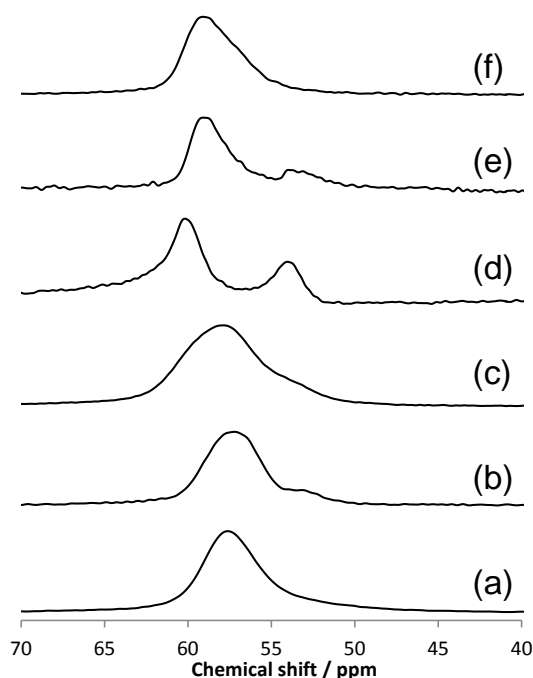


Figure 2  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of various CON-type aluminosilicates. (a) post using [B]-CON, low Si/Al, (b) direct, high Si/Al, (c) direct, low Si/Al, (d) acid treated-sample (c), (e) post using [Zn,B]-CON, high Si/Al and (f) post using [B]-CON with low Si/B, high Si/Al.

自在に Al の導入サイトを制御するには至っていないものの、調製法の違いにより Al の導入サイトの異なる試料を作り分けることに成功している。

調製した試料のなかで性能の高かった低 Si/B 比の [B]-CON を原体としてポスト処理により調製した試料 (Si/Al = 391) の MTO 反応結果を Figure 3 に示す。W/F = 1.7 g · h/mol という比較的負荷の重い条件においても、反応時間 32 h までメタノール転化率 95 % 以上を維持し、また反応時間 56 h までプロピレンを主生成物として与えており、従来のポスト合成法および直接合成により調製した試料と比べ、本触媒は非常に長い寿命を示した。この試料が長寿命を示した原因としては、粒子径が比較的小さいことに加え、 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR において 59 ppm に現れた Al 種が失活の起きにくい Al 種であったと考えている。

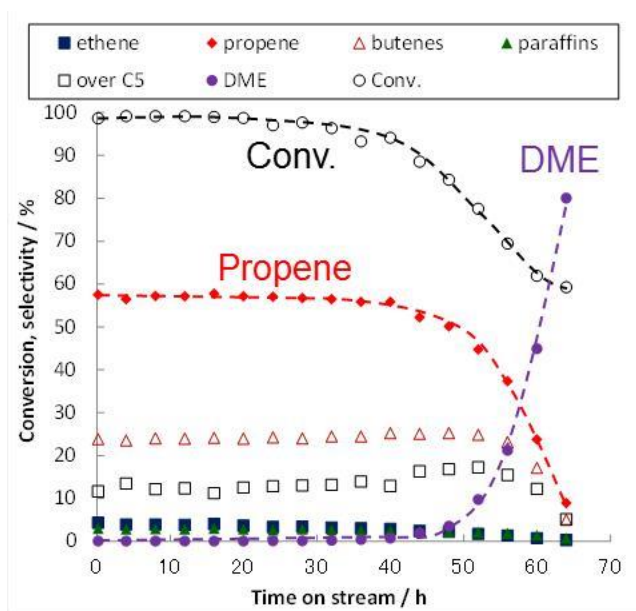


Figure 3 MTO reaction over [Al]-CON synthesized by post synthesis method using [B]-CON with low Si/B ratio.

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

この成果は独立行政法人新エネルギー・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) R. F. Lobo, M. E. Davis, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 3766
- 2) 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

# 種結晶添加法による有機構造規定剤を用いない MWW 型ゼオライトの合成とその特性

(産総研<sup>A</sup>, ユニゼオ(株)<sup>B</sup>, 東大院工<sup>C</sup>) ○上村 佳大<sup>A\*</sup>・板橋 慶治<sup>B,C</sup>・  
今 喜裕<sup>A</sup>・遠藤 明<sup>A</sup>・大久保 達也<sup>C</sup>

## 1. 緒言

MCM-22(MWW)ゼオライトは、10 員環 sinusoidal channel と細孔内に 12 員環 super cage のそれぞれ独立した細孔構造を有する結晶性の多孔質材料である[1]。これらの特徴的な細孔構造を活かして、MCM-22 はエチルベンゼンやクメンの合成触媒として用いられている[1]。従来の MCM-22 は有機構造規定剤(Organic Structure-Directing Agent, OSDA)として hexamethyleneimine (HMI)を含むアルミノシリケート反応混合物を水熱処理することで合成されている[1-3]。しかしながら OSDA の利用は合成プロセスの煩雑化と高コスト化を招くため、可能な限り OSDA を用いない、または OSDA 使用量の少ない MCM-22 の製造方法が望まれている。これに対して種結晶添加法を用いることで、これまでに beta, RUB-13, ZSM-11, ZSM-12, ECR-18, omega, MCM-68, CIT-6 等のゼオライトが OSDA-free で合成できることが報告されている[4-7]。これらの背景から本研究では、種結晶添加法を用いて OSDA を可能な限り用いない条件下で MWW 型ゼオライト(以下 MWW 型)の合成を行った。そして MWW 型が結晶化するために必要な合成条件と、得られた MWW 型の物性評価について検討した。

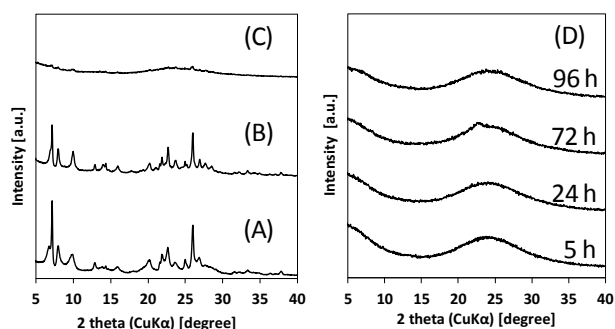
## 2. 実験

種結晶(MCM-22)は既往の文献[3]を参照し、OSDA として HMI を含むアルミノシリケート反応混合物を水熱処理して合成した。種結晶添加法による MWW 型の合成は以下の手順で行った。OSDA を含まないアルミノシリケート反応混合物を調製し、そこへ MCM-22 種結晶を添加後、種結晶を含む反応混合物を水熱処理し、洗浄・回収・乾燥を経て生成物を得た。生成物は XRD、FE-SEM、ICP-AES、N<sub>2</sub>吸脱着測定、TG-DTA、NMR 等を用いて評価した。

## 3. 結果と考察

HMI を含む反応混合物を水熱処理して得られた as-synthesized 種結晶の XRD パターンを Fig. 1(A)に示す。as-synthesized 種結晶は MWW の結晶構造に帰属される回折ピークを示した。また、 $2\theta=6.68^\circ$ 付近に(002)に由来するピークが確認され、既往の文献[2]を参照すると、as-synthesized 種結晶は HMI によって層間が広げられた pillared MCM-22 (MCM-22(P))の状態であることがわかった。MCM-22(P)種結晶を含む OSDA-free アルミノシリケート反応混合物を水熱処理して得られた as-synthesized 生成物の XRD パターンは、MWW の結晶構造に帰属される回折ピークを示した(Fig. 1(B))。この時、 $2\theta=6.90^\circ$ 付近

に(002)に由来するピークが確認され、既往の文献[2]を参照すると、as-synthesized MWW 型は主に MCM-49(pillared)の状態ではなく、HMI を細孔内に含む 3D-MCM-22)に近い構造を有していることが示唆された。一方で、種結晶を焼成後、MCM-22 として OSDA-free アルミノシリケート反応混合物に添加し、水熱処理を行った場合、生成物は主にアモルファス物質であった(Fig. 1(C))。また、種結晶に含まれる HMI 量を TG-DTA から見積もり、それに相当する HMI を種結晶を含まないアルミノシリケート反応混合物に添加して水熱処理を行った場合、MWW 型は結晶化せず、アモルファス物質のみが得られた(Fig. 1(D))。以上のことから、HMI を含む種結晶が MWW 型の結晶化に関与していると考えられる。MWW 型が結晶化するために必要な合成条件と、MWW 型の物性評価については、本講演で報告する。



**Figure 1.** XRD patterns of the (A) as-synthesized MCM-22 (P) seeds, and (B-D) as-synthesized products obtained from the hydrothermal treatment (h.t.) of OSDA-free aluminosilicate gel prepared at same chemical compositions (B) in the presence of as-synthesized seeds (h.t. for 96 h), (C) in the presence of calcined seeds (h.t. for 96 h), and (D) in the presence of only HMI (h.t. for 5~96 h), respectively.

## 4. 参考文献

- [1] Exxon Mobil Chemical Patents Inc., *JP Patent 5537813* (2014)
- [2] S. L. Lawton, A. S. Fung, G. J. Kennedy, L. B. Alemany, C. D. Chang, G. H. Hatzikos, D. N. Lissy, M. K. Rubin, H.-K. C. Timken, S. Steuernagel and D. E. Woessner, *J. Phys. Chem.*, **100**, p.3788–3798 (1996)
- [3] A. Corma, C. Corell and J. Perez-Pariente, *Zeolites*, **15**, p.2–8 (1995)
- [4] B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li and F.-S. Xiao, *Chem. Mater.*, **20**, p.4533–4553 (2008)
- [5] T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai and T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, p.9884–9887 (2009)
- [6] K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, and T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, p.11542–11549 (2012)
- [7] K. Iyoki, K. Itabashi, and T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **189**, p.22–30. (2014)

\*上村 佳大 Tel: 029-861-2172, Fax: 029-861-4660,

E-mail: yoshihiro-kamimura@aist.go.jp

かみむらよしひろ・いたばしけいじ・こんよしひろ・えんどうあきら・  
おおくぼたつや



# 二段階のゲル調製を経由した ハイシリカ CHA ゼオライトの効率的合成法の開拓

(広大工) ○城一洋子・津野地直・定金正洋・佐野庸治\*

## 1. 緒言

我々は、ゼオライトを用いたゼオライト合成法であるゼオライト水熱転換法を検討している。本手法では、アモルファス原料を用いた一般的な合成法よりも迅速に高結晶性のゼオライトが得られるなどの利点があり、これは出発ゼオライトの分解により生じた局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種が、目的ゼオライトの構築に寄与するからであると考えている。しかし本手法には、出発原料とするゼオライトによって水熱処理条件が制限を受け、物性の細かい制御が困難といった問題点も存在する。

そこで本研究では通常のゼオライト合成のゲル調製過程を2段階に分割することで、より効率的なゼオライト合成法の検討を行った。最初に、比較的 Si/Al 比の低いゼオライト前駆体ゲルを調製し、その後シリカ源、有機構造規定剤(OSDA)および種結晶を添加し最終ゲルの調製を行った。目的ゼオライトとしては小細孔8員環ゼオライトであるCHAを用いる有機構造規定剤としてはベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物(BTMAOH)あるいはトリメチルアダムンチルアンモニウム水酸化(TMAdOH)を選択した。

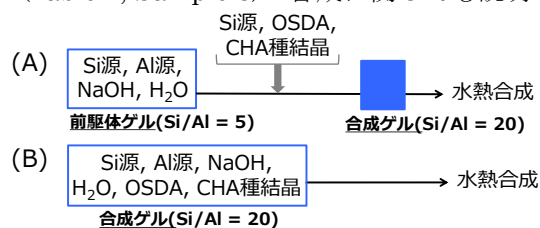
## 2. 実験

本研究で行った2段階ゲル調製法を、通常の1段階ゲル調製法とともにScheme 1に示す。2段階ゲル調製法ではコロイダルシリカ(Cataloid SI-30)、アルミン酸ナトリウム、蒸留水および水酸化ナトリウムを室温で24時間攪拌し、1段階目の前駆体ゲルとした。この前駆体ゲルにコロイダルシリカおよびBTMAOHあるいはTMAdOH、CHAゼオライト種結晶を加え最終合成ゲルとし、テフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブ中125-170 °Cで所定時間水熱処理を行った(Scheme 1(A))。得られた生成物は蒸留水で中性になるまで洗浄し70 °Cで乾燥した。比較のため、1段階の一般的なゲル調製法を経由したCHAゼオライトの合成も行なった(Scheme 1(B))。

## 3. 結果と考察

出発合成ゲルの組成をさまざまに変化させて合成を試みたところ、1段階目のゲル組成が Si/Al = 5.0, NaOH/SiO<sub>2</sub> = 1.6, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 15, 最終ゲル組成が Si/Al = 20, NaOH/SiO<sub>2</sub> = 0.40, BTMAOH/SiO<sub>2</sub> = 0.20, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 10 の場合に高結晶性のCHAゼオライトが得られることが分かった。Table 1に2段階ゲル調製法および通常の1段階ゲル調製法の合成条件および得られたCHAゼオライトの物性値を示す。またFig. 1に両サンプルのXRDパターンおよびSEM像を示す。2段階ゲル調製法によって得られたCHAゼオライト(Sample 2)は、通常の1段階ゲル調製法によって得られたCHAゼオライト(Sample 1)と同程度の高い結晶性を有することがわかった。またSEM像よりSample 1の粒子径は0.5~0.8 μm程度であったがSample 2の粒子径は約0.2 μm程度と小さかった。Fig. 2に両手法によって得られたCHAゼオライトの結晶化曲線を示す。出発ゲルを1段階で

調製する合成法ではCHAゼオライトの結晶化完了に4日間を要したが、本手法ではわずか1日で結晶化が完了した。以上の結果より、2段階ゲル調製によってCHAゼオライトの構築により適したアルミノシリケートゲルが形成しており、粒子サイズの小さい高結晶性のCHAゼオライトを迅速に得られたと考えられる。当日は、合成過程のゲルの詳細な物性調査および本手法を用いたアモルファス原料からのハイシリカAEI(Table 1, Sample 3)の合成についても説明する。



Scheme 1 Preparation method of final synthesis gel for zeolite synthesis : (A) 2 step and (B) conventional 1 step.

Table 1 Composition of final synthesis hydrogel and characteristics of obtained CHA and AEI.

Sample no.	Synthesis condions				Phase	Product		
	Si/Al	H <sub>2</sub> O /SiO <sub>2</sub>	NaOH /SiO <sub>2</sub>	Time / d		Si/Al (EDX)	Micropore volume / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	BET surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
1(1step) <sup>a)</sup>	20	10	0.40	4	CHA	10	0.32	762
2(2step) <sup>a)</sup>	20	10	0.40	4	CHA	11	0.32	821
3(2step) <sup>b)</sup>	20	10	0.45	3	AEI	12	0.32	874

<sup>a)</sup> OSDA = BTMAOH, OSDA/SiO<sub>2</sub> = 0.20, temp. = 125 °C,

seed = 2 wt%(CHA, Si/Al = 14)

<sup>b)</sup> OSDA = DMDMPOH, seed = 2 wt%(AEI, Si/Al = 13)

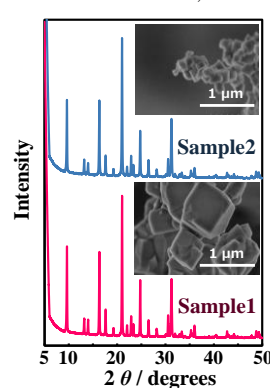


Fig. 1 XRD patterns and SEM images of CHA zeolites obtained through 1 step(Sample 1) and 2 step(Sample 2) gel preparation.

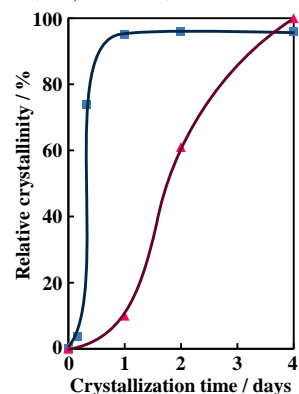


Fig. 2 Crystallization curves of CHA zeolites obtained through (▲) 1 step and (■) 2 step gel preparation.

[1] T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, 183 (2013).

\*佐野庸治, tsano@hiroshima-u.ac.jp

じょういちようこ・つのじなお・さだかねまさひろ・さのつねじ

# 最適な結晶成長場の構築による FAU - ナノLEVゼオライト水熱転換

(広大工) ○船瀬菜摘・山崎義貴・津野地直・定金正洋・佐野庸治\*

## 1. 緒言

ゼオライトの粒子径はその物性、特に触媒性能に大きく影響を与えることが知られている。そのため、様々な手法によってゼオライトのナノ結晶化が試みられているが、結晶性や耐熱性の低下が依然として問題である。

当研究室ではゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成法「ゼオライト水熱転換法」を行っており、FAUゼオライトを原料に用いることで高結晶性CHAゼオライトナノ結晶の合成に成功している<sup>1)</sup>。これは原料ゼオライトと目的ゼオライトの間に高い構造類似性がある為、合成ゲル中に目的ゼオライトの成長に適した結晶成長場が構築された為であると考えられる。

そこで本研究では、最適な結晶成長場の構築による高結晶性ナノゼオライトの合成の観点から、FAUゼオライトとの間に構造類似性を有しているLEVゼオライトに着目し、ゼオライト水熱転換法によってLEVゼオライトナノ結晶の合成を試みた。出発原料にFAUゼオライト、有機構造規定剤(OSDA)に1,1-ジメチルピペリジニウム水酸化物(DMPOH)を用いてLEVゼオライトナノ結晶の合成を行い、得られたゼオライトの物性調査を行った。

## 2. 実験

脱アルミニウム処理により調製したFAUゼオライトまたはアモルファス原料、DMPOH、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、所定の温度、時間で水熱処理した。得られた生成物は蒸留水で中性になるまで洗浄し70℃で一晩乾燥した(LEV(DMP))。また比較として、通常LEVゼオライトの合成に用いられるCholineOHを用いて合成を行った(LEV(Choline))。生成物のキャラクタリゼーションはXRD、各種NMR、FT-IR、SEM、窒素吸着により行った。またサンプルを各温度で1時間焼成し、焼成後のXRDピーク強度から相対結晶化度を算出し耐熱性評価を行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1にDMPOHとCholineOHを用いた場合の出発ゲル組成と得られた生成物の関係を示す。DMPOHを用いた場合、NaOH/SiO<sub>2</sub>比0.0-0.5、DMPOH/SiO<sub>2</sub>比0.1-0.4の広い範囲でLEVゼオライトが得られた一方、CholineOHの場合、NaOH/SiO<sub>2</sub>比0.1-0.3、DMPOH/SiO<sub>2</sub>比0.3-0.4の狭い範囲でしかLEVゼオライトが得られなかった。Fig. 2にこれら2つのOSDAを用いて得られたLEVゼオライト(Fig. 1 ○, □)のSEM像と結晶化曲線を示す。LEV(DMP)は30 nm程

度の球状粒子であったが、LEV(Choline)は粒子が凝集した250 nm程度の不定形の形態であった。窒素吸着測定から、LEV(DMP)はLEV(Choline)と比較して非常に高い外表面積を有することがわかった(LEV(DMP) : 134 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、LEV(Choline) : 37 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)。また結晶化曲線から、LEV(Choline)は結晶化に24 hを要したが、LEV(DMP)はわずか2 hでLEVゼオライトに由来するピークが観察され始め、8 hで結晶化が完了した。DMPOHをOSDAに用いた場合のLEVゼオライトの合成範囲は広く(Fig. 1)、また迅速な結晶成長が観察されたことから、本合成系はLEVゼオライトの構築に適した状態であり、その結果高結晶性のナノ粒子が得られたと考えられる。

Fig. 3にはこれらのサンプルの耐熱性評価の結果を示す。LEV(DMP)はいずれの処理温度でもLEV(Choline)より高い結晶性を保持しており、OSDAにDMPOHを用いたゼオライト水熱転換法により高結晶性/高耐熱性のLEVゼオライトナノ結晶を合成できることが明らかとなった。

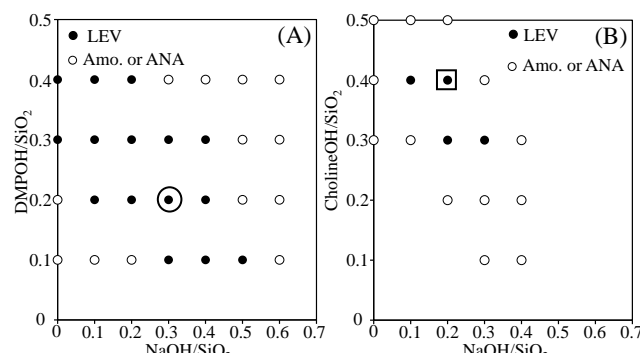


Fig. 1 Reaction composition diagram for LEV zeolites from FAU zeolite at 170 °C for 24 h in the presence of (A) DMPOH and (B) CholineOH. (○) LEV(DMP), (□) LEV(Choline).

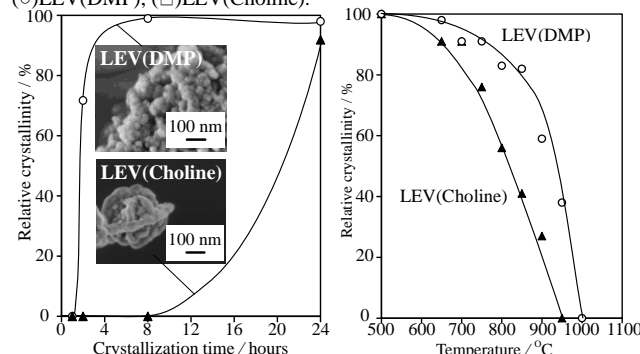


Fig. 2 Crystallization curves and Fig. 3 Relative crystallinities of LEV type zeolites after calcination at various temperatures for 1 h.

[1] T. Takata *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **225**, 524 (2016).

\*佐野庸治 Fax : 082-424-7606,

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

ふなせなつみ・やまさきよし・つものじな・さだかねまさひろ・さのつねじ



# 混合テンプレート法を用いたゼオライト水熱転換法による 小細孔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  $\text{NO}_x$  の選択的触媒還元 ( $\text{NH}_3$ -SCR) 反応への応用が期待されており、その触媒開発においては耐熱、耐水熱安定性の向上が要求される<sup>[1]</sup>。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たゼオライト水熱転換により種々の小細孔ゼオライト(AEI, CHA, LEV)の合成に成功した<sup>[2]-[5]</sup>。これらのゼオライトは細孔内に取り込まれた OSDA の分解/酸化によりリン酸化物種が生成し、骨格へのリン修飾を可能にした。また、銅担持リン修飾ゼオライトは  $\text{NH}_3$ -SCR 触媒として極めて高い触媒耐久性を示した。本発表では種々のリン修飾小細孔ゼオライトの合成法、物性、および  $\text{NH}_3$ -SCR 反応結果をまとめ、リン修飾度が触媒耐久性に与える影響を考察した。また、発表では最近の混合テンプレート法による高性能小細孔ゼオライトの合成法についても紹介する。

## 2. 実験

CHA および AEI 型ゼオライト合成のための OSDA としてテトラエチルホスホニウム水酸化物(TEPOH)、 $\text{N,N,N}$ -トリメチルアダマンチルアンモニウム水酸化物(TMAdaOH)および  $\text{N,N}$ -ジエチル 3,5-ジメチルピペリジニウム水酸化物(DEDMPOH)を用いた<sup>[2]-[5]</sup>。得られたリン修飾ゼオライトは、用いた OSDA に応じてそれぞれ P-AEI(TEP+DEDMP)、P-CHA(TEP+TMAda) および P-AEI(TEP)と表す。また、比較として通常のリン未修飾小細孔ゼオライトも合成した(P-free-AEI、P-free-CHA)。  $\text{NH}_3$ -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 500-100 °C の条件で行った。また、触媒の耐水熱安定性は 10 % 水蒸気雰囲気下 900 °C で 1, 4, 8 h 水熱処理を行った後の触媒性能により評価した。

## 3. 結果と考察

得られたゼオライトはいずれも XRD 測定により十分な結晶性を有していることを確認した。Fig. 1 に H 型のリン修飾ゼオライトの  $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトルを示す。いずれのサンプルも 0 から -50 ppm の範囲に骨格内 Al と結合した重合度の異なるリン酸化物種に帰属されるピークが観察され、ゼオライトがリン修飾されていることが分かった。

Fig. 2(A), (B)に水熱処理前後(900 °C)の触媒の 200 °C における  $\text{NO}$  転化率を示す。Fresh 触媒では P/Al

比の増加に伴い  $\text{NO}$  転化率は単調に低下した。これはリン酸化物種が Cu イオンの活性サイトへのイオン交換を阻害しているためであると考えられる。一方、水熱処理後の触媒では P/Al 比により  $\text{NO}$  転化率に大きな変化が観察された。リン未修飾触媒は 80 % から 50 % 以下まで  $\text{NO}$  転化率は低下した。これはゼオライト骨格構造の崩壊に起因すると考えられる。一方、水熱処理後もリン修飾触媒は P/Al = 0.15-0.50 の範囲で 75 % 以上の  $\text{NO}$  転化率を維持していた。しかし、P/Al 比を増大すると  $\text{NO}$  転化率は 10 % 以下まで低下した。P/Al 比の小さいリン修飾度の低い触媒では Cu イオンがイオン交換サイトに安定に存在しているが、P/Al 比の大きいリン修飾度の高い触媒ではイオン交換サイト以外にも Cu イオンが存在している。この不安定な Cu イオン種より構造崩壊が起こり、活性が低下したと考えられる。

以上の結果から、リン修飾小細孔ゼオライト触媒の耐久性は、リン修飾度と銅担持量に大きく影響されることが示唆された。

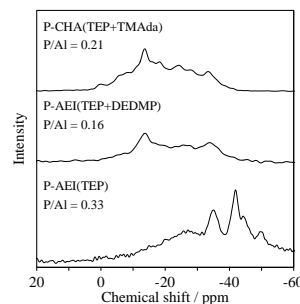


Fig. 1  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of H-form P-AEI(TEP), P-AEI(TEP+DEDMP) and P-CHA(TEP+TMAda).

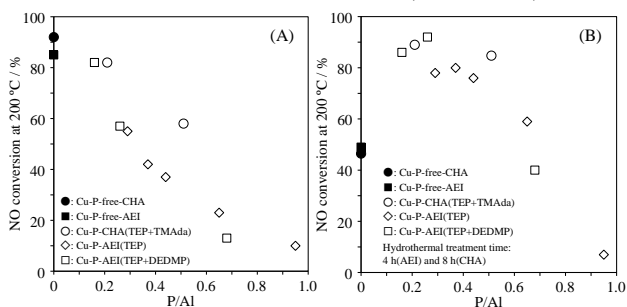


Fig. 2  $\text{NO}$  conversion over Cu-loaded catalysts at 200 °C: (A) before and (B) after hydrothermal treatment at 900 °C. (●) Cu-P-free-CHA, (■) Cu-P-free-AEI, (○) Cu-P-CHA(TEP+TMAda), (◇) Cu-P-AEI(TEP) and (□) P-AEI(TEP+DEDMP).

- [1] M. Moliner *et al.*, *Chem. Commun.*, **50**, 8445 (2012).
- [2] T. Maruo *et al.*, *Chem. Let.*, **43**, 302 (2014).
- [3] T. Sonoda *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 3857 (2015).
- [4] Y. Yamasaki *et al.*, *Micopor. Mesopor. Mater.*, **223**, 229 (2016).
- [5] Y. Kakiuchi *et al.*, *Chem. Let.*, **45**, 122 (2016).

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

やまさきよし・つのじな・たかみつやす・ゆき・さだかね・まさひろ・さのつねじ

# Rational Seed-Directed Synthesis of MSE-type Zeolites using a Simple Organic Structure-Directing Agent by Extending the Composite Building Unit Hypothesis

(東大院工<sup>A</sup>・ユニゼオ<sup>B</sup>・横国大院工<sup>C</sup>)

○Sibel Sogukkanli<sup>A</sup>・Shanmugam P. Elangovan<sup>A,B</sup>・板橋慶治<sup>A,B</sup>・伊與木健太<sup>A</sup>・高野美育<sup>C</sup>・劉振東<sup>A</sup>・稲垣怜史<sup>C</sup>・脇原徹<sup>A</sup>・窪田好浩<sup>C</sup>・大久保達也<sup>A\*</sup>

## 1. INTRODUCTION

Zeolites with multi-dimensional, large-pore channel systems have recently received much attention as useful catalysts. MCM-68 (MSE-type) was first reported by ExxonMobil researchers<sup>[1]</sup> as a novel type of multi-dimensional, large-pore zeolite with intersected 12×10×10-membered ring pore systems. MCM-68 is a promising material with unique acid-catalytic properties. However, the conventional synthesis of aluminosilicate MCM-68 requires the use of quite complex and expensive OSDA *viz.* TEBOP<sup>2+</sup>(I<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.<sup>[1]</sup> This is a significant handicap for mass production of this zeolite; thus development of low cost synthesis methods is much desired.

On the other hand, the seed-directed, OSDA-free synthesis of some useful zeolites has been recently reported. We have proposed the composite building unit (CBU) hypothesis for seeking the synthesis conditions of this novel synthesis method.<sup>[2]</sup> This hypothesis is based on the structural similarities between the target zeolites and other zeolites obtained from unseeded gels. Our group has reported seed-directed, OSDA-free synthesis of MSE-type zeolite;<sup>[3]</sup> however, the resulting product yield was not high enough (ca. 20 wt.%). Herein, we report our achievement in the synthesis of MSE-type zeolites with a simplified, easily reachable, and comparatively inexpensive OSDA, TEOAH, by applying the extended CBU hypothesis.

## 2. EXPERIMENTAL

MSE-type zeolites using TEOAH as an OSDA (MSE-TEA) were synthesized from the initial gels with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20–50, TEOAH/SiO<sub>2</sub> = 0.22, and (KOH+ NaOH)/SiO<sub>2</sub> = 0.225–0.25. After preheating the initial gels at 80 °C for 24 or 48 h, calcined MCM-68 seeds (10–20 wt.% relative to the silica source) were added, and then the reaction mixtures were hydrothermally treated at 160 °C for 168 h. The obtained materials were evaluated by using XRD, FE-SEM, ICP-AES, N<sub>2</sub> sorption measurement, NMR, and Raman spectroscopy. The solid yield was described as the weight ratio percentage of the calcined product to the sum of the SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and calcined seeds in the starting gel.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

A highly crystalline MSE-TEA sample (Fig. 1(a)) with a maximum solid yield of 54 wt.% (to the best of our knowledge, the highest yield reported among low-cost synthesis methods, so far) was obtained from the gel containing TEOAH and a certain amount of NaOH along with KOH (K/(K+Na) = 0.15–0.5). The effect of the chemical compositions, the role of the TEA<sup>+</sup>, and the textural properties of obtained MSE-TEA were investigated in detail for better understanding the formation of the structure. The results revealed that the amounts and ratios of all the raw materials in the reaction mixture (*i.e.*, TEOAH, NaOH, KOH, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and seeds) are keys in this new synthesis approach. Otherwise, the samples yielded either a MSE-TEA product with a minor amount of \*BEA or largely MOR-type zeolites. Furthermore, the SEM image of MSE-TEA revealed that the obtained crystal particles (ca. 200–300 nm, Fig. 1(b)) were comparatively larger than the seed crystals (ca. 50–100 nm, Fig. 1(c)). Therefore, it is evident that crystal growth took place on the (initially, partially dissolved) seed crystal surfaces. The series of characterizations revealed that the features of obtained products were similar to those of conventional MCM-68. Remarkably, the “second-generation” products can be synthesized via this novel route.

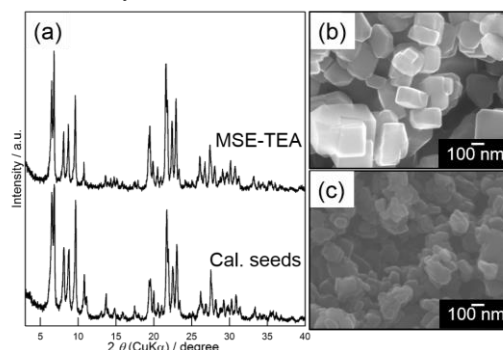


Fig. 1 (a) XRD patterns of calcined seeds and MSE-TEA, SEM images of (b) MSE-TEA and (c) calcined seeds.

## 4. REFERENCES

[1] D.C. Calabro, *et al.*, U.S. Pat., 6049018 (2000). [2] K. Itabashi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11542 (2012). [3] Y. Kubota, *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 1250 (2014).

\*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp, しべるそうぐくかんる・しゃんむがむえらんごばん・いたばしけいじ・いよきけんた・たかのみく・りゅうしんとう・いながきとし・わきはらとおる・くぼたよしひろ・おおくぼたつや

# 低コスト化・低環境負荷化を目指したゼオライト合成法: OSDA フリー法、置換法およびリサイクル法

(東大院工<sup>A</sup>・MIT<sup>B</sup>・ユニゼオ<sup>C</sup>) ○伊與木健太<sup>A,B</sup>・板橋慶治<sup>A,C</sup>・

Yuriy Román-Leshkov<sup>B</sup>・大久保達也<sup>A\*</sup>

## 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。特に近年合成された新規構造や、高シリカ組成のゼオライトの合成には多くの場合 OSDA が必須である。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、高環境負荷などが課題として挙げられている<sup>[1]</sup>。

種結晶添加法によるゼオライトの OSDA フリー合成は、2008 年に報告された\*BEA 型ゼオライトの合成<sup>[2]</sup>に端を発している。我々を含む複数の研究グループが精力的に研究を進めた結果、これまで OSDA が必須であると信じられてきた多くのゼオライト構造について OSDA を用いずとも合成可能であることが示されている<sup>[3]</sup>。特に我々は、種結晶の構造と、種結晶を添加せずに反応混合物を水熱処理した場合に得られるゼオライトの構造との間に相関があることを示し、合成条件探索のための指針として「Composite Building Unit (CBU) 仮説」を提唱してきた<sup>[4]</sup>。また、メカニズムについても検討し、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モデルを提案している<sup>[5]</sup>。その際、種結晶は初期に一部溶解しながらも、その結晶表面が新たなゼオライトの結晶成長に寄与しているものと考えられる<sup>[5]</sup>。CBU 仮説とこれらのメカニズムは、様々な構造のアルミノシリケートゼオライトにおいて確かめられている。

本総合講演では、まずこの種結晶添加法による OSDA フリー合成のうち、最近の研究成果として種結晶と生成物の構造が異なる場合と、アルミノシリケート系以外への展開について取り上げる。前述のように、OSDA フリー合成は多くのゼオライトについて成功を収めている。しかしながら、OSDA を用いないが故に高シリカ組成のものができにくい、種結晶を成長させるため粒子径が大きくなりやすく制御が難しい、といった本質的な問題や、収率が低い合成条件のことが多いといった問題も分かってきた。この問題を解決するためには、OSDA フリー法にこだわらず、OSDA を用いながらも、安価なものへの置換や OSDA のリサイクルなどといったアプローチが有効であると考えられる。Si/Al 比や粒径については、合成後のポスト処理による手法<sup>[6,7]</sup>も報告されているが、本講演では合成法に焦点を当て、ゼオライトの低コスト、低環境負荷合成を指向した場合に、OSDA を用いる場合と用いない場合でどのような利点、問題点があるのかを論じたい。

## 2-1. OSDA フリー法: EU-1 (EUO 型ゼオライト) 種結晶を用いた NES 型ゼオライトの合成

種結晶添加法による OSDA フリー合成では、基本的に得られるゼオライトは種結晶と同じ結晶構造を有している。しかしながら、我々は過去にゼオライトベータ (\*BEA 型ゼオライト) の種結晶を用いて、MTW 型ゼオライトが合成可能であることを報告し、両構造においてある軸方向での投影図が一致することにも言及している<sup>[8]</sup>。これに加えて新たに、EUO 型ゼオライトである EU-1 を種結晶として用いた際に NES 型ゼオライトが合成可能であることを見出した<sup>[9]</sup>。EUO 型と NES 型の間にも、図 1 に示すような構造の類似性と投影図の一致が確認された。また、種結晶未添加時に得られるゼオライトは MFI 型であり、EUO および NES 型と共通の CBU (*cas*) を有していることから、CBU 仮説についても成立していることが分かった。

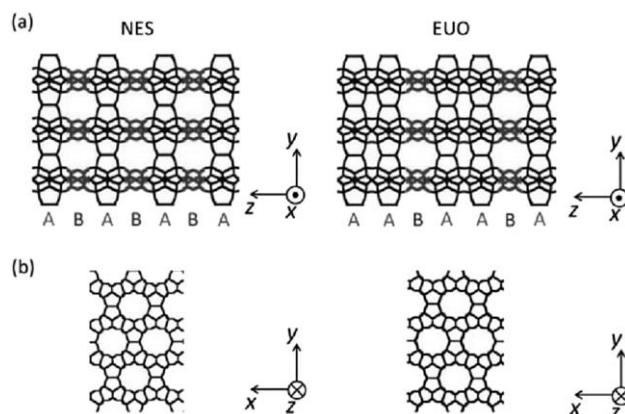


図 1 NES 型と EUO 型構造の比較。(a) 積層の違い、(b) 共通する投影図 ((a)の A 層にあたる)<sup>[9]</sup>

## 2-2. OSDA フリー法: ジンコシリケート系への展開

これまで我々はアルミノシリケート系について数多くの研究を行い、それぞれについて CBU 仮説が成立していることを示してきた。そこで種結晶添加法による OSDA フリー合成と CBU 仮説を更に発展させるため、ジンコシリケート系への展開を検討した。はじめに検討を行ったのは、ジンコシリケートに特有の構造であり、特徴的なリング構造 (7 員環) と部分構造 (“pinwheel” unit) を有する VET 型ゼオライトである<sup>[10]</sup>。この場合、種結晶未添加時に得られたものは層状シリケートであるマガディアイトであったが、VET 型と共通の部分構造 (VET 型の Secondary Building Unit である 5-3 ユニット、図 2(a)) を有していることが示唆

された。図 2(b)–(d)に、それぞれ図示する (cas が VET 型の CBU、マガディアイトの構造は仮定の構造)。

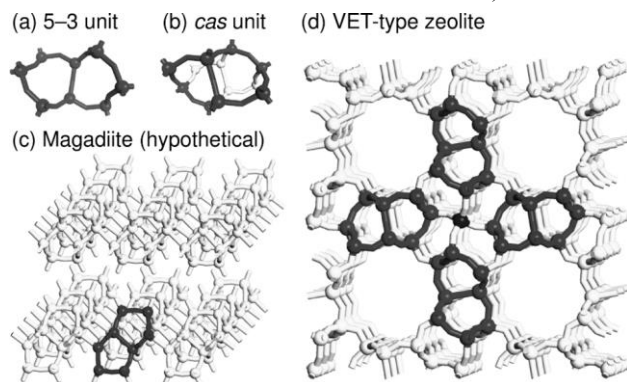


図 2 VET 型ゼオライトとマガディアイトの構造類似性<sup>[10]</sup>

ジンコシリケート系については、最近、更にジンコアルミノシリケートまで展開させ、MOR 型ゼオライトについて OSDA フリー合成が可能であることを見出した。こちらについて詳しくは、講演 A2 にて報告する。

### 3. OSDA 置換法：テトラエチルアンモニウムを用いた MSE 型ゼオライトの合成

MSE 型ゼオライトは 12×10×10 員環の三次元細孔という、応用が期待される魅力的な細孔構造を有しているゼオライトであるが、これまでは複雑で多段階の合成過程が必要な OSDA を用いて合成されてきた<sup>[11]</sup>。また、我々は OSDA フリー合成も可能であることを示したが、収率が 20%程度と低くなるという問題点があった<sup>[6]</sup>。これに対して、我々はゼオライトベータの合成によく用いられる単純な OSDA であるテトラエチルアンモニウムを用いることで、50%以上の収率で MSE 型ゼオライトが合成可能であることを見出した。詳しくは講演 A11 にて報告する。

### 4. OSDA リサイクル法：MFI 型ナノシートの合成

近年盛んに研究が行われているゼオライトのナノシートは、両親媒性を有する OSDA を用いることでゼオライトの結晶成長を疎水部により抑制し、数 nm 程度の厚さのナノシートの合成を達成している<sup>[12]</sup>。このようなナノシートの合成を、OSDA フリー条件下で達成することは現在のところ困難である。そこで、合成後に温和な条件下で OSDA を開裂させ小さな分子とすることにより、焼成することなく OSDA を回収し、後に再結合させリサイクルすることを検討した (図 3)。このようなアイデアは、ナノシートではないいくつかの構造のゼオライトについて、Davis らのグループより報告されているものである<sup>[13]</sup>。図 4 に示すような分子を設計し、合成した。この OSDA は親水的でゼオライトの構造規定能を有する部位、疎水的でナノシートの構造を作るための部位、および開裂させるための部位 (アセタール基) からなっている。この分子を用いることで、厚さ 15–20 nm 程度の MFI 型ナノシートが合成可能であること

を確認、さらに酸処理により有機物の約 80%が合成後のゼオライトから回収可能であることを示した。反応条件及び酸処理条件については、今後さらに最適化していく必要があるが、OSDA フリーが困難なゼオライト合成における低コスト化のための方針のひとつとなると考えている。

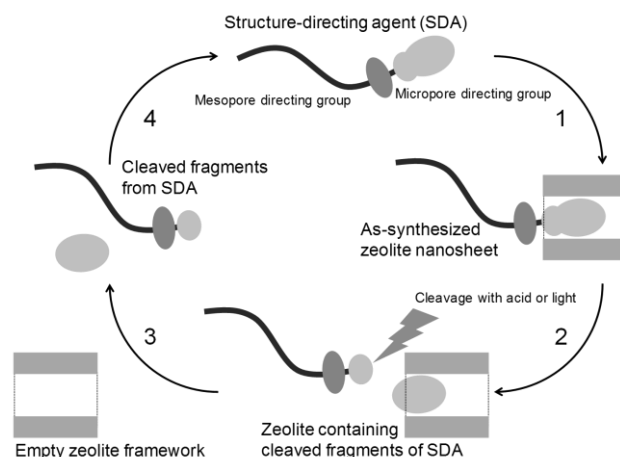


図 3 OSDA リサイクルのコンセプト

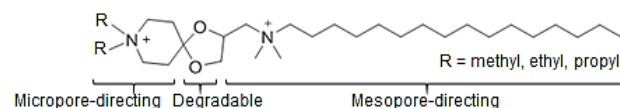


図 4 用いた OSDA の構造

### 5. 結言

ゼオライト合成の低コスト化、低環境負荷化に焦点を当てた我々の研究について最近の進捗を述べた。種結晶添加法による OSDA フリー合成は多くのゼオライト構造について実現されてきており、CBU 仮説による合成条件の探索は極めて効果的である。さらに、種結晶と異なる構造を有するゼオライトが合成可能であることから、新規構造を合成することも可能なのではないかと考えられる。また、アルミノシリケート以外のメタロシリケート系についても展開可能である。しかしながら、MSE 型ゼオライトのように収率に問題がある場合や、ナノシートのように OSDA なしには達成が困難なものも多い。その場合、OSDA フリー法だけでなく、本講演で示した例のように、安価な OSDA への置換や OSDA のリサイクルなどが有効であり、目的のゼオライトに合わせて適切な合成法を選択することが肝要である。

### 引用文献

- [1] S. I. Zones; *Microporous Mesoporous Mater.*, **144**, 1–8 (2011).
- [2] B. Xie, et al.; *Chem. Mater.*, **20**, 4533–4535 (2008).
- [3] K. Iyoki, et al.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **189**, 22–30 (2014).
- [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. Kubota, et al.; *Chem. Mater.*, **26**, 1250–1259 (2014).
- [7] T. Wakiyama, et al.; *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5153–5158 (2011).
- [8] Y. Kamimura, et al.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **163**, 282–290 (2012).
- [9] K. Iyoki, et al.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **215**, 191–198 (2015).
- [10] K. Iyoki, et al.; *Chem. Mater.*, **26**, 1957–1966 (2014).
- [11] D. L. Dorset, et al.; *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045–2050 (2006).
- [12] M. Choi, et al.; *Nature*, **461**, 246–249 (2009).
- [13] H. Lee, et al.; *Nature*, **425**, 385–388 (2003).

\*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・ゆりーろーまんしこふ・おおくぼたつや

# ビピリジン基架橋シリカナノチューブの合成

(豊田中研) ○後藤康友, 堀井満正, 前川佳史, 猪飼正道, 脇稔, 稲垣伸二

## 1. 緒言

ビピリジン配位子(BPy)を骨格に導入したメソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)は, 均一系触媒や光増感剤等として幅広く利用されている金属錯体を, その細孔表面に直接固定できる固体配位子として注目されている[1]。最近, 我々は, ナノチューブ(NT)形状の固体配位子(BPy-NT)について報告した[2]。本BPy-NTは, 従来のBPy-PMOと比べて反応物の拡散に有利なことに加え, その特異な構造を活かした新しい触媒系の構築への利用が期待される。しかしながら, BPy基とPh基との複合系からなるBPy-NT(図1)では, 骨格中のBPy導入量が少ない(BPy導入比率が10 mol%)との課題があり, 触媒活性点の増加のためには, より多くのBPyの骨格導入が必要とされた。今回, BPy導入比率の高いBPy-NTの合成を検討した結果, 合成条件の最適化により, BPy導入比率を最大68 mol%まで増加できた。

## 2. 実験

既報[2]に基づき, BPy前駆体とBTEBの有機シランを用い, 界面活性剤P123を鋳型とし, BPyの導入比率の異なるBPy-NTを酸性条件にて合成した(図1)。得られた試料は, BPyの導入比率(BPy仕込量 x mol%, x= 10~80)に応じて, BPy-NT<sub>x</sub>と明記した。BPy-NTの構造は, 電子顕微鏡観察とN<sub>2</sub>吸着等温線測定により評価し, BPy基導入量はCHN元素分析により見積もった。

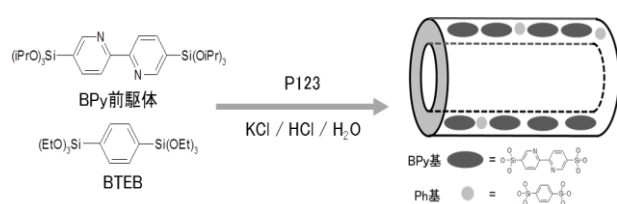


図1. BPy-NTの合成スキーム

## 3. 結果と考察

BPy前駆体の仕込量が10~40 mol%の場合, 既報[2]と同じ条件にてBPy-NTを合成できた。一方, 60 mol%以上では, Si-C結合開裂やNT形成できないなどの課題が生じた。そこで, 反応温度と触媒量の最適化を行った。合成条件を最適化して得られたBPy-NT60とBPy-NT80のSEMおよびSTEM像を図2に示す。両試料ともに, 外径が約20 nmのNTを形成していることが確認された。これらBPy-NTの比表面積は, それぞれ747 m<sup>2</sup>/g (BPy-NT60)と604 m<sup>2</sup>/g (BPy-NT80)と大きく, メソ細孔に起因にした等温線の

立ち上がりも $P/P_0=0.6\sim0.7$ に明確に見られた(図3)。なお, BPy-NT80の細孔径は5.7 nmで, BPy-NT60や他のBPy-NT(7.0 nm)に比べて小さかった。

CHN元素分析により見積もった実際のBPy導入比率は, それぞれ49 mol%(BPy-NT60), 68 mol%(BPy-NT80)であった。仕込量からBPy導入比率が2割程度減少したものの, 高いBPy導入比率を保持することが確認できた。BPy-PMOと同様, 数多くの金属錯体をその表面に固定可能であり, 触媒等への応用が期待される。

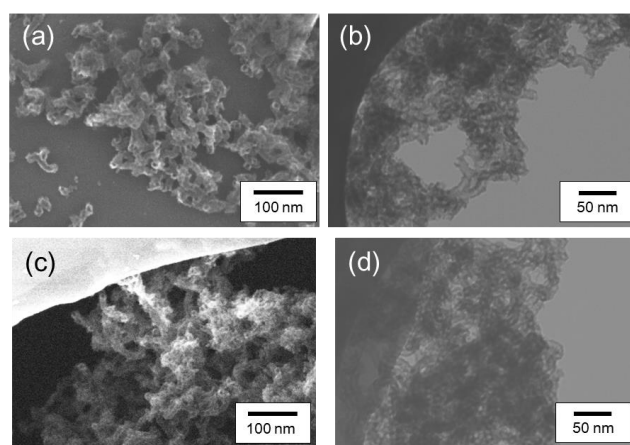


図2. BPy-NT60(a, b)とBPy-NT80(c, d)のSEM(a, c)およびSTEM(b, d)写真

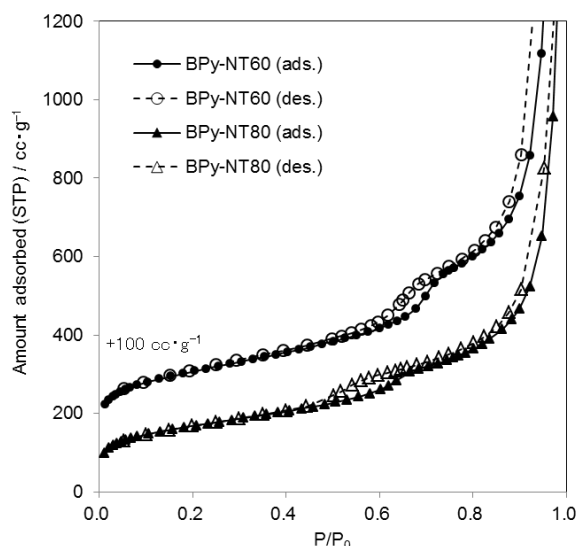


図3. BPy-NT60(▲)とBPy-NT80(●)のN<sub>2</sub>吸着等温線

1) M. Waki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4003

2) X. Liu, et al., *APL Materials*, 2014, **2**, 113308

\*稲垣伸二 E-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp

○ごとうやすとも・ほりいみつまさ・まえがわよしふみ・  
いかいまさみち・わきみのる・いながきしんじ



# シリカナノ粒子の基板上への集積による粒子間空間の配列および配向の制御

(早大理工<sup>A</sup>・早大高等研<sup>B</sup>・JST さきがけ<sup>C</sup>・阪大理<sup>D</sup>・早大材研<sup>E</sup>)○新保洋介<sup>A</sup>・黒田義之<sup>B</sup>・阪本康弘<sup>C,D</sup>・下嶋敦<sup>A</sup>・和田宏明<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>A,E\*</sup>

## 1. 緒言

メソポーラスシリカはナノスケールの空間が規則的に配列した物質であり、吸着剤、触媒担体、分離媒体、機能材料の鋳型等に利用されている。これらは界面活性剤を鋳型として合成されてきたが、近年では規則的に配列したシリカナノ粒子からなるコロイド結晶も規則的なナノ空間物質として注目を集めている。<sup>[1,2]</sup> コロイド結晶は粒子間隙をナノ空間と見なすことができ、そのサイズは粒子径により精密に制御できる。また、集合構造によりナノ空間の形状や位置も変化させることができる。<sup>[3]</sup> 従来、メソポーラスシリカ薄膜の巨視的スケールでの配向制御に向け、様々な手法での配向制御が行われているが、<sup>[4]</sup> 特殊な装置や異方性基板の利用などを必要とする。本研究では、より簡便にメソポーラスシリカ薄膜の配向を制御する手法として、単分散性シリカナノ粒子を基板上へ集積し、得られたコロイド結晶薄膜の配向性を調べた。

## 2. 実験

既報<sup>[1,5]</sup>を参考に様々なサイズ（粒径約 14–103nm）の単分散性シリカナノ粒子を合成した。Si(100)基板を濃硫酸により親水化し、シリカナノ粒子分散液を低速でディップコートすることで薄膜を形成した。

## 3. 結果と考察

0.2 μm/s の引き上げ速度でのディップコートにより、基板上に均一なコロイド結晶薄膜が得られた。光学顕微鏡像では数 μm 数十 μm の間隔で溶媒蒸発時の収縮に由来するクラックが観察された。

単一粒子からなるシリカコロイド結晶薄膜 (CC-X と略、X: 粒径 [nm]) において面外方向の配向性の調査を行った。CC-52 や CC-103 では、断面および表面の HRSEM 観察によって、fcc 型の規則構造を観察し、薄膜表面には (111) 面が露出していた (Fig. 1a)。GI-SAXS パターンにおいても同様の配向性に従ったスポットを多数観測し、面外方向への配向が確認された。一方、CC-14 と CC-28 では、ある程度の配向性を示すものの、fcc 構造の乱れが示唆された。

粒径 28 nm (粒子 A) と 14 nm (粒子 B) のシリカナノ粒子からなるシリカコロイド結晶薄膜 (CC<sub>ABN</sub> と略、N = B/A: 個数比) では、薄膜の断面および表面の HRSEM 観察により、CC<sub>AB</sub> や CC<sub>AB2</sub>、CC<sub>AB13</sub> においてそれぞれ CrB 型、AlB<sub>2</sub> 型、NaZn<sub>13</sub> 型の規則構造を観察した。薄膜表面にはそれぞれ (010)<sub>CrB</sub> 面、(100)<sub>AlB2</sub> 面、(100)<sub>NaZn13</sub> 面が露出していた (Fig. 1c)。GI-SAXS パ

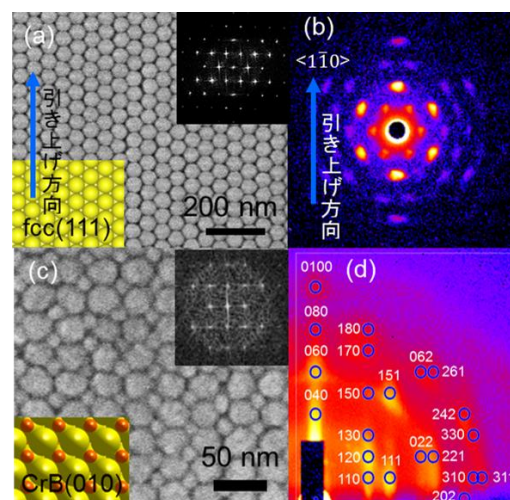


Fig. 1. (a, b) CC-52 の表面 SEM 像及び SAXS パターン. (c, d) CC<sub>AB</sub> の表面 SEM 像及び GI-SAXS パターン. Insets: (左下) 構造モデル (右上) FFT パターン.

ーンにおいても、同様の配向性に従ったスポットを観測し (Fig. 1d)、CC<sub>ABN</sub> においても面外方向への配向が確認された。

面内における配向性を調査するため、カプトンテープによりコロイド結晶薄膜を基板から剥離し、透過光学系での SAXS 測定を行った。その結果、CC-52 や CC-103 では回折スポットを観察し、基板の引き上げ方向に対して  $\langle 11\bar{0} \rangle$  方向が平行に配向していることが示唆された (Fig. 1b)。一方、CC<sub>ABN</sub> ではリング状またはアーク状の回折パターンを観測し、CC-52 や CC-103 に比べて面内方向への配向性が低いことが示唆された。

以上より、コロイド結晶からなるメソポーラスシリカ薄膜において、簡便なディップコート法によりナノ空間の配列および配向が制御できることがわかった。

## 4. 参考文献

- [1] T. Yokoi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13664.
- [2](a) S.-C. Kung *et al.*, *Langmuir* **2014**, *30*, 11802. (b) Y. Kuroda *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10702.
- [3] Y. Kuroda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8684.
- [4] H. Miyata, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *101*, 296.
- [5] R. Watanabe *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360*, 1.

\*黒田一幸 kuroda@waseda.jp, Fax: 03-5286-3199  
しんぼようすけ・くろだよしゆき・さかもとやすひろ・  
しもじまあつし・わだひろあき・くろだかずゆき



# シラノール基を修飾したかご型シロキサンの水素結合による結晶性3次元骨格の構築

(早大理工<sup>A</sup>・早大高等研<sup>B</sup>・早大材研<sup>C</sup>)

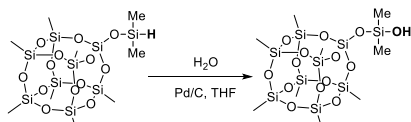
○佐藤尚人<sup>A</sup>、黒田義之<sup>B</sup>、和田宏明<sup>A</sup>、下嶋敦<sup>A</sup>、黒田一幸\*<sup>AC</sup>

## 1. 緒言

結晶性多孔体を温和な条件下で分子からボトムアップ的に組み上げる手法は、組成・構造制御の多様性から盛んに研究されている。二重四員環(D4R)構造のかご型シロキサン化合物<sup>1)</sup>は、ゼオライト類似の結晶性多孔体を合成するためのビルディングブロックとして注目されている。かご型シロキサンを規則的に配列させる手法として、親水部と疎水部を有するかご型シロキサンの自己集合<sup>2)</sup>や、剛直な有機リンカーを用いたかご型シロキサン間の3次元架橋<sup>3)</sup>が試みられてきたが、ゼオライト結晶のような高い構造規則性の獲得は困難であった。これに対し、近年、水素結合に基づく自己集合によりかご型シロキサン分子を規則配列させることが可能であることが示された。Kawakami<sup>4)</sup>らは、かご型シロキサンに有機基を介してシラノール基を修飾することで、シラノール基の水素結合による結晶性の3次元骨格の形成を報告している<sup>4)</sup>。一方、我々はヒドロキシジメチルシリル(SiMe<sub>2</sub>OH)基を修飾したかご型シロキサンの分子結晶形成と、シラノール基の脱水縮合によるシロキサン構造体への変換を達成した<sup>5)</sup>。本研究では、この分子結晶の詳細な構造解析を行い、かご型シロキサンによる3次元骨格の形成を確認したため報告する。

## 2. 実験

我々の既報<sup>5)</sup>に従い、ジメチルシリル(SiMe<sub>2</sub>H)基を有するかご型シロキサンのSiH基をPd/C存在下で酸化しSiOH基に変換することで、SiMe<sub>2</sub>OH基を修飾したかご型シロキサンを合成した(Scheme 1)。合成した分子をテトラヒドロフランと1,3,5-トリメチルベンゼン中で再結晶し、得られた板状結晶の単結晶X線構造解析を行った。



Scheme 1 SiMe<sub>2</sub>OH基を修飾したかご型シロキサンの合成(頂点の官能基は簡略化のため1頂点のみ表示)

## 3. 結果

作製した結晶の単結晶X線構造解析から、かご型シロキサンはピラードレイヤー型構造を形成しており(Fig. 1)、内部に溶媒が存在するものの、細孔径が1 nm程度の2次元細孔を有することがわかった。シラノー

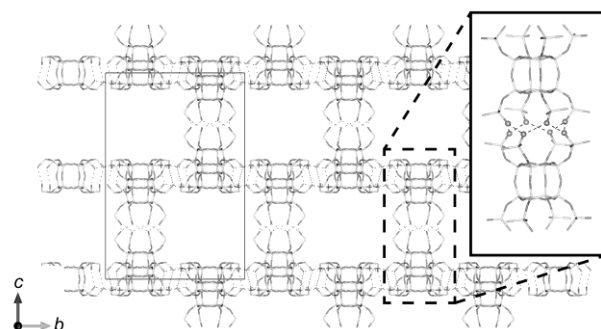


Fig. 1 SiMe<sub>2</sub>OH基を修飾したかご型シロキサンの結晶構造(単純化のためC、Hは省略)

ール基は層内とピラー部分に存在し、隣接するシラノール基のO-O間距離(2.65–2.69 Å)から、水素結合を形成していることが示唆された。層部分では4分子のかご型シロキサンのシラノール基が6員環を形成することでD4Rユニットが格子状に配列しており、ピラー部分ではシラノール基の8員環状の水素結合によりD4Rユニットが面共有する形で8員環状の水素結合を形成していた。シラノール基の6員環状の水素結合ネットワークは比較的安定であることが知られており、これを極力多く形成できるように分子が配列した結果、このようなユニークな構造が形成された推定される。

この結晶を風乾すると、シラノール基の脱水縮合により無孔質のシロキサン構造体を得られる<sup>5)</sup>。このときの粉末XRDパターンの変化から、風乾により内部の溶媒が脱離し、それに伴いc軸方向に収縮した結晶構造に変化したと推定される。

本手法では、かご型シロキサン部位や頂点のシリル基部位の構造を変化させることによって、多様な結晶構造体を得ることができると期待される。本発表では、かご型シロキサンの頂点SiとSiOH基の距離を変化させた際の挙動についても報告する。

## 4. 参考文献

- 1) D. B. Cordes *et al.*, *Chem. Rev.*, 110, 2081 (2010).
- 2) A. Shimojima *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 14, 8500 (2008).
- 3) W. Chaikittisilp *et al.*, *Chem. Mater.*, 22, 4841 (2010).
- 4) Y. Kawakami *et al.*, *Organometallics*, 29, 3281 (2010).
- 5) N. Sato *et al.*, *Chem. Commun.*, 51, 11034 (2015).

\*黒田一幸

kuroda@waseda.jp

Fax: 03-5286-3199

さとうなおと・くろだよしゆき・わだひろあき  
・しもじまあつし・くろだかずゆき

# iMOF 新規多孔体 iMOF (Inorganic-Metal-Organic Framework)

(物材機構<sup>A</sup>・早大理工<sup>B</sup>・広大工<sup>C</sup>・SPring-8<sup>D</sup>)○井出裕介<sup>\*A,B</sup>・富中悟史<sup>A</sup>・奥山泰樹<sup>B</sup>・津野地直<sup>C</sup>・尾原幸治<sup>D</sup>・長谷川琴音<sup>A</sup>・三留正則<sup>A</sup>・板東義雄<sup>A</sup>・Dmitri Golberg<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>C</sup>・菅原義之<sup>B</sup>

## 1. 緒言

金属有機構造体 (Metal-Organic Framework, MOF) は、金属イオンとそれらを連結する有機配位子を反応させることで得られる多孔質の結晶性高分子であり、金属と配位子の選択により細孔のサイズや形状を精密かつ多様に制御できるため、多岐にわたる応用が検討されている。近年、新規 MOF 構造の設計に加えて、MOF と他の固体との複合化によって相乗効果的に機能を向上させる研究も活発に行われている。これまでに報告されている複合体の殆どは、(非次元制御的な) MOF 微粒子がグラフェンなどの固体表面、あるいはメソ多孔体などの細孔中に固定されているものであった。本研究では、層状ケイ酸塩の層間で一次元配位高分子を配列させることで、二次元 MOF 様層を形成させ、層間を架橋させることで、新しいコンセプトのミクロ多孔体、Inorganic-Metal-Organic Framework, iMOF) を合成することに成功した。

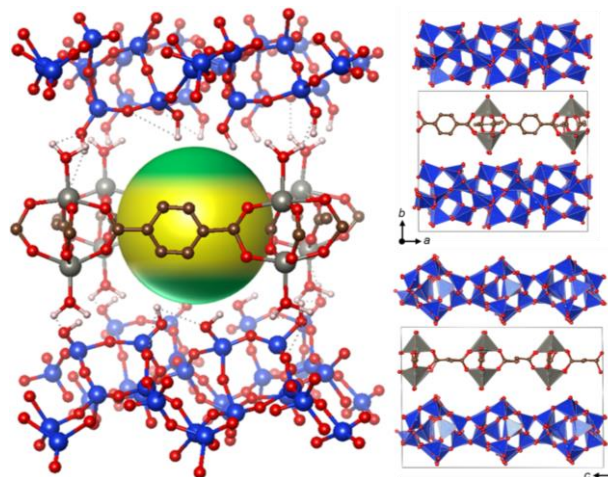
## 2. 実験

層状ケイ酸塩、HUS-2<sup>[1]</sup>層間での MOF 様構造の合成には、MOF-2<sup>[2]</sup>,  $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{dmf})(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{bdc}$  = 1,4-benzenedicarboxylate,  $\text{dmf}$  = *N,N'*-dimethylformamide) 合成の前駆溶液を用いた。亜鉛(II)アセチルアセトナート、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$  とヘキサデシルトリメチルアンモニウム交換型 HUS-2 との反応により、層間に  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  を導入し、これを  $\text{dmf}$  へ分散させた混合液を、室温にて、酢酸亜鉛(II)とテレフタル酸を含む  $\text{dmf}$  溶液へ滴下した。固液分離して得られた生成物をクロロホルムで洗浄し、iMOF を得た。iMOF の構造は、固体 NMR データを用い、X 線 PDF (Pair Distribution Function) 解析によって決定した。

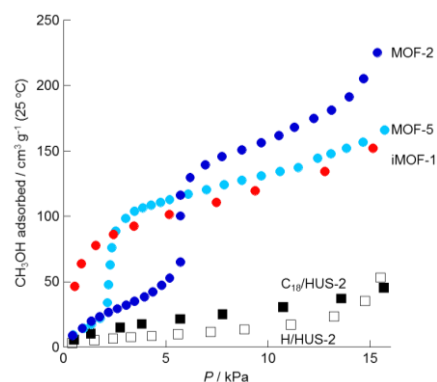
## 3. 結果と考察

図 1 に示すように、iMOF は、 $[\text{Zn}_2(\text{ac})_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{ac}$  = acetate,  $\text{bdc}$  = 1,4-benzenedicarboxylate) paddle-wheel ユニットからなる一次元配位高分子がパッキングした MOF-2 様層と、シリケート層との交互積層体であり、両者は Zn に配位した分子と、層表面シラノール基との水素結合によって連結され三次元ネットワークを形成していた。

iMOF の窒素吸着等温線はミクロ孔の存在を示す I 型で、BET 比表面積は  $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であった。iMOF のメタノール蒸気吸着等温線は強い吸着材-吸着質相互作用を示す II 型であり、吸着量は MOF-2 や MOF-5 (ともに比較的弱い吸着相互作用を示す IV 型) のものとも匹敵した (図 2)。また iMOF は、層表面にシラノール基を有するプロトン型 HUS-2 (H/HUS-2)



**Figure 1.** Structure of iMOF showing 1D coordination polymers, composed of paddle wheel units,  $[\text{Zn}_2(\text{ac})_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , aligned between silicate layers. The dotted lines in the left panel illustrate relatively strong hydrogen bonds (O-O distance within 2.6–2.9 Å) between the polymers and silicate layers.



**Figure 2.** Adsorption isotherms of methanol vapour on different materials. Inset shows the expanded figure at lower partial pressure region.

や、一部のシラノール基をオクタデシルシリル化した  $\text{C}_{18}/\text{HUS-2}$  よりもずっと高い吸着量を示した。以上のことから、iMOF は親水的 (シラノール基)、疎水的 (ベンゼン環) 両壁に囲まれたミクロ孔をもつため、シラノール基-水酸基間/ベンゼン環-メチル基間協奏的相互作用によってメタノールを強く、かつ、効率的に吸着したと考えられた。

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

[2] H. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8571 (1998)

\*井出裕介 IDE.Yusuke@nims.go.jp

いでゆうすけ・とみなかさとし・おくやまたいき・  
つのじなお・おはら こうじ・はせがわ ことね・み  
とめ まさのり・ばんどう よしお・どみとり ごるば  
ーぐ・さの つねじ・すがはら よしゆき

# ビフェニルテトラキスメチレンホスホン酸を用いた 金属ホスホネートオープンフレームワークの合成

(東農工大院工) ○首藤大輝・近藤篤・前田和之\*

## 1. 緒言

有機ホスホン酸  $R-PO(OH)_2$  は安定な P-C 結合を有し、合成も容易であるため、多様な有機基を骨格に含む無機有機ハイブリッド物質を構築可能である。様々な金属ホスホネートの合成研究が行われており、これまでモノホスホン酸やジホスホン酸が多く用いられてきたが、前者を用いた場合は構造制御が困難で、後者の場合は緻密なピラードレイヤー構造を形成しやすい。一方でホスホン酸部位の増加によるオープンフレームワークの形成が期待され、当研究室でもトリホスホン酸である 1, 3, 5-ベンゼントリホスホン酸を用いた層状構造をベースとした金属ホスホネートオープンフレームワークを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、さらなるホスホン酸部位増加によるオープンフレームワーク形成を期待するとともに、剛直な有機基による層状構造の形成を回避するため、剛直なベンゼン環とホスホン酸部位との間にメチレン基をもつ新規ホスホン酸として、ビフェニルテトラキスメチレンホスホン酸 (biphenyl-3,3',5,5'-tetrayltetrakis(methylene))tetraphosphonic acid (BPMTP) を用いて種々の金属ホスホネートの合成を試みた。

## 2. 実験

1 BPMTP : 2  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  : 1111  $H_2O$  の仕込み比で水熱合成を 140 °C、3 日間行い白色粉末の ZnBPMTP-1 を得た。また 1 BPMTP : 4  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  : 1111  $H_2O$  の仕込み比で水熱合成を 100 °C、3 日間行い緑色粉末の CuBPMTP-1 を得た。SPRing-8 で測定したシンクロトロン X 線回折データを用いて、Le Bail 法によるパターン分解、直接法による初期構造モデルの導出、および Rietveld 法による構造精密化を行った。

## 3. 結果と考察

TG-DTA および CHN 元素分析から各生成物の組成は  $Zn_2H_4[C_{16}H_{14}(PO_3)_4] \cdot 2H_2O$  (ZnBPMTP-1)、 $Cu_2H_4[C_{16}H_{14}(PO_3)_4] \cdot 4H_2O$  (CuBPMTP-1) と決定された。粉末 X 線構造解析の結果から、各生成物は  $c$  軸方向に金属原子がホスホン酸基を介した 1D 鎖を形成し、それをビフェニル部位が架橋した構造を持つことがわかった。Fig. 1 に ZnBPMTP-1 の構造を示した。 $c$  軸方向にゲストの水を含む親水的な A とゲストを含まない B の 2 種のチャンネルを形成しており、3D オープンフレームワークとなっている。チャンネル A 内部に

はホスホン酸の OH 基が突き出しており、水分子を介して水素結合ネットワークを形成している。ZnBPMTP-1 は 120 °C の真空加熱によってチャンネル A 内の水分子が脱離し、それに伴い構造変化することが XRD よりわかった。さらに、水に一日浸漬することで元の構造に戻ることを確認している。ここでは、結晶性を保ったまま構造が変化しており、ZnBPMTP-1 は構造柔軟性を有していることがわかった。しかし、303 K での水蒸気吸着では水の再挿入は起こらないことから、脱ゲスト状態ではチャンネル A が閉塞していると考えられる。

Fig. 2 に CuBPMTP-1 の構造を示した。 $c$  軸方向に水を含む親水的な C と ZnBPMTP-1 のチャンネル B とほぼ同様の原子配列に基づく D の 2 種のチャンネルを形成している。チャンネル C 内部にはホスホン酸の OH 基が突き出しており、銅の配位水との水素結合を形成している。その結果、チャンネル C は ZnBPMTP-1 のチャンネル A と比較して扁平になっている。

本研究の目的であったホスホン酸部位の増加によるオープンフレームワークの形成は達成され、さらに剛直な有機部位との間にメチレン基を挿入することで構造柔軟性を発現することがわかった。

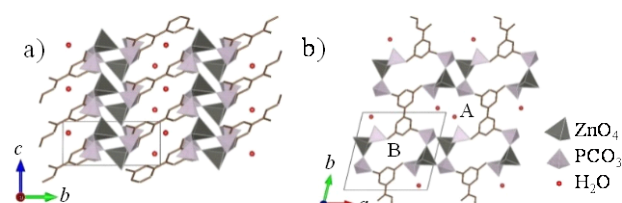


Fig. 1 Schematic representation of ZnBPMTP-1 along a)  $a$  axis and b)  $c$  axis.

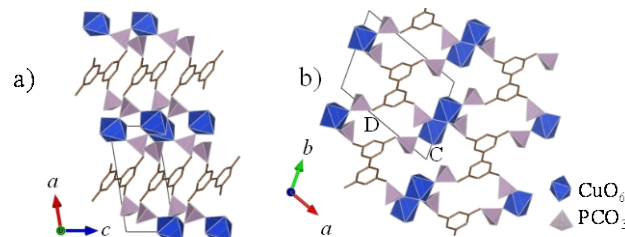


Fig. 2 Schematic representation of CuBPMTP-1 along a)  $b$  axis and b)  $c$  axis.

1) K. Maeda *et al.*, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 10424.

\*前田和之 E-mail : k-maeda@cc.tuat.ac.jp

しゅどうひろき・こんどうあつし・まえだかずゆき



# 三脚型配位子により修飾された層状金属水酸化物の直接合成

(早大高等研<sup>A</sup>・早大理工<sup>B</sup>・早大材研<sup>C</sup>) ○黒田義之<sup>A</sup>・小市竜之<sup>B</sup>・  
村松佳祐<sup>B</sup>・下嶋敦<sup>B</sup>・和田弘明<sup>B</sup>・黒田一幸<sup>B,C\*</sup>

## 1. 緒言

層状物質は層間をフレキシブルなナノ空間として利用できる有用な物質である。中でも、層状金属水酸化物は室温で容易に調製でき、骨格が構成金属種に応じた機能を有する重要な物質である。従って、層状金属水酸化物は触媒、二次電池、キャパシタ、難燃性フィラー、イオン交換体、薬剤担体等への応用が期待されている。多くの金属種はブルサイト型と呼ばれる  $\text{CdI}_2$  型水酸化物層からなる共通の構造 (図 1(a)) を取るため、様々な機能性金属水酸化物を共通の手法で取り扱うことが出来ると考えられる。しかし、多くのブルサイト型層状金属水酸化物は層電荷が中性でインターカレーション能が低く、層間の有効利用が課題である。

ブルサイト型層状金属水酸化物を層間修飾し、インターカレーション能を向上させるため、我々は三脚型配位子に着目した。三脚型配位子 ( $R-(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ,  $R=\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  など;  $\text{TRIS-}R$  と表記; 図 1(b)) は金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレート (POM) の修飾に用いられており、稜共有した  $\text{MO}_6$  八面体 ( $M$ =金属カチオン) と三座の安定な結合を形成する。<sup>[1]</sup> ブルサイト型構造も稜共有した  $\text{MO}_6$  八面体から構成されており、三脚型配位子と安定な結合を形成すると期待できる。我々はブルサイト型構造の層状複水酸化物の粒子表面を三脚型配位子で修飾し、結晶成長を抑制することに成功している。<sup>[2-4]</sup> 本発表では三脚型配位子を用いた層状金属水酸化物の層間修飾法について合成法、構造、物性変化、適用範囲について総合的に議論する。

## 2. $\text{TRIS-NH}_2$ による水酸化マグネシウムの修飾

まず、典型的なブルサイト型金属水酸化物である水酸化マグネシウムの層間修飾を検討した。水酸化マグネシウムは中性の水酸化物層からなり、層間への有機分子のインターカレーションには高温・高圧が必要である。そこで、水溶液中でマグネシウムカチオンから

水酸化マグネシウムを形成する際に、同時に三脚型配位子で層表面を修飾した。これによりインターカレーション過程を経ず、三脚型配位子で修飾された水酸化マグネシウムを直接合成することができる。

1.0 M の  $\text{TRIS-NH}_2$  水溶液と 100 mM の  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液を混合し、プラスチック容器に密封して 80 °C で 24 h 静置した。これを 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過し、純水洗浄、乾燥を経て生成物 ( $\text{Mg-TRIS-NH}_2$ ) を得た。

$\text{Mg-TRIS-NH}_2$  の XRD パターンは、ブロードな回折線からなる乱層構造の層状物質に典型的なパターンであった (図 2(a))。ブルサイト層の面内構造に対応する  $d=0.155$  nm の回折が観測され、TEM によりシート状の形態とブルサイト構造に特徴的な六回対称の ED パターンを観測した (図 2(b))。また、底面反射の  $d$  値は 1.06 nm であり、水酸化マグネシウムの 0.48 nm に比して大きいことからブルサイト層の表面に  $\text{TRIS-NH}_2$  が修飾され、層間が拡大した構造が示唆された (図 1(c))。

FTIR 及び  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルにより、 $\text{Mg-TRIS-NH}_2$  において  $\text{TRIS-NH}_2$  はブルサイト層の表面水酸基とアルコキシドを形成していることが示された。 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルにおいて、未反応の  $\text{CH}_2\text{OH}$  基に由来するシグナルが観測されなかったため、 $\text{TRIS-NH}_2$  はブルサイト層と三座で結合していると考えられる (図 2(c))。生成物の組成は  $\text{Mg}(\text{OH})_{1.15}\text{Cl}_{0.09}$

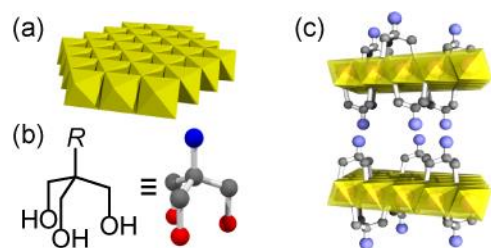


図 1. (a) ブルサイト層, (b) 三脚型配位子, (c)  $M$ - $\text{TRIS-R}$  の構造モデル.

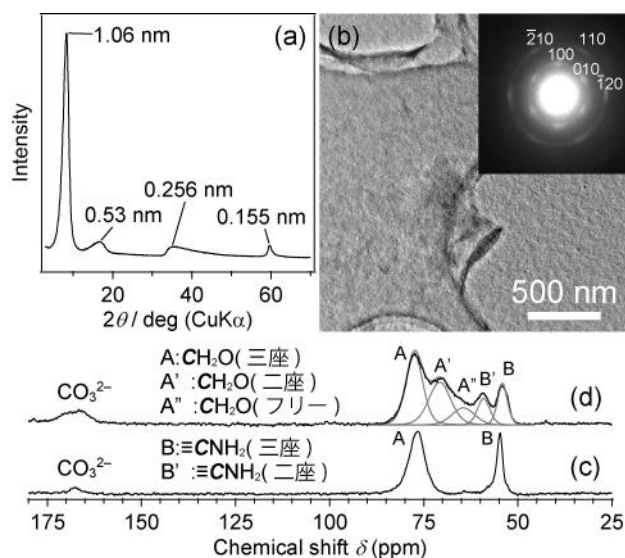


図 2.  $\text{Mg-TRIS-NH}_2$  の (a) XRD パターン, (b) TEM 像 (inset: ED パターン), (c, d)  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトル ( $f_{\text{DMSO}}=(\text{c}) 0.0, (\text{d}) 0.98$ ).

(TRIS-NH<sub>2</sub>)<sub>0.10</sub>(TRIS-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>0.16</sub>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>0.08</sub>·0.98H<sub>2</sub>O と算出された。TRIS-NH<sub>2</sub>/Mg 比は 0.25 であり、ブルサイト層の表面水酸基の 38%が TRIS-NH<sub>2</sub> と結合していると見積もられた。立体障害により TRIS-NH<sub>2</sub> 分子は表面水酸基を全て修飾することは不可能であり、最大修飾量は 43% (TRIS-NH<sub>2</sub>/Mg=0.29) と考えられる。

### 3. Mg-TRIS-NH<sub>2</sub>のインターカレーション能

Mg-TRIS-NH<sub>2</sub> は層間に多くの水分子を内包している。これは水酸化マグネシウムには見られない特徴である。Mg-TRIS-NH<sub>2</sub> を室温にて炭素鎖長の異なる *n*-アルコール中で攪拌したところ、底面間隔の増大が観測された。底面間隔の大きさはアルコールの炭素鎖長 *n* (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH; *n*=1-8) に依存した。層間修飾によりブルサイト層の間隔が増大したと共に、層表面には TRIS-NH<sub>2</sub> が一定の距離を空けながら修飾されたため、有機分子の導入が速やかに生じたと考えられる。さらに、Mg-TRIS-NH<sub>2</sub> を水中で超音波処理したところ、単層剥離したナノシートも観測された。この様に、三脚型配位子による層間修飾は水酸化マグネシウムのインターカレーション能を著しく向上させることがわかった。

### 4. 様々な金属種への適用

本手法はマグネシウム以外のブルサイト型層状金属水酸化物の層間修飾にも適用可能だった。Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>を用いた場合、2 項の Mg<sup>2+</sup>の場合と同様の手法で層間修飾された層状水酸化物 *M*-TRIS-NH<sub>2</sub> (*M*=Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>) を得た。一方、Ni<sup>2+</sup>や Cu<sup>2+</sup>を用いた場合、TRIS-NH<sub>2</sub> と金属カチオンが錯体を形成し、水酸化物を形成しないため、TRIS-CH<sub>2</sub>OH を用いた。0.5 M の TRIS-CH<sub>2</sub>OH と 50 mM の金属塩を溶かした水溶液に 1 M NaOH 水溶液を添加し、pH を 10 に調整した。その溶液をプラスチック容器に移し、80 °C で 24 h 静置し、試料 (*M*-TRIS-CH<sub>2</sub>OH; *M*=Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>) を得た。

いずれの試料も、Mg-TRIS-NH<sub>2</sub> と同様の XRD パターンを示し、層間修飾されたブルサイト層がランダムに積層した構造であることが示唆された。FTIR から三脚型配位子とブルサイト層との共有結合を示す C-O 伸縮振動が観測された。Mn、Fe、Co の場合、これらの金属種は生成物中で空気酸化を受けていたが、構造には大きな影響がなかった。従って、これらの金属水酸化物は構成元素の酸化還元を利用した電子伝導性、酸化触媒能といった機能を発現できると考えられる。

### 5. 有機溶媒中での合成

以上の様に、三脚型配位子は三座のアルコキシドとしてブルサイト層と安定な結合を形成する。しかし、一般に M-O-C 結合は加水分解に対して不安定である。例えば、層表面をエトキシ化した水酸化マグネシウム

は、トルエン中で微量の水分により加水分解してしまう。<sup>[5]</sup> そこで、合成のための溶媒に有機溶媒を用い、加水分解を抑制することができるかを検討した。

合成方法は 2 項と同様の方法で行い、溶媒として水とジメチルスルホキシド (DMSO) の混合溶媒を用いた (DMSO の体積分率を *f*<sub>DMSO</sub> とする)。混合溶媒中でも、結晶性はやや低下するものの Mg-TRIS-NH<sub>2</sub> が合成できた。*f*<sub>DMSO</sub> を大きくすると、TRIS-NH<sub>2</sub>/Mg 比は増加し、最大で 0.45 となった。この値は三座結合によるブルサイト層表面の理論的な最大修飾量である 0.29 を大きく越えており、三脚型配位子が二座や単座で結合している可能性を示唆していた。

<sup>13</sup>C CP/MAS NMR スペクトルより、Mg-TRIS-NH<sub>2</sub> (*f*<sub>DMSO</sub>=0.98) は三脚型配位子に由来する複数のシグナルを示し、それらは二座でブルサイト層に結合した三脚型配位子に帰属可能であった (図 2(d))。同様に、混合溶媒中では二つの CH<sub>2</sub>OH 基を有する二座配位子 (H<sub>2</sub>NCH(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>) を用いたブルサイト層の修飾も可能であった。この様に、有機溶媒を用いることで三座のみならず、二座のアルコキシドもブルサイト層の表面修飾に利用可能であることがわかった。二座で結合した三脚型配位子は水中で一部脱離しつつ三座の結合を作るため、層間環境の制御に利用することも出来る。

### 6. 結論

三脚型配位子は、種々の金属種からなるブルサイト型層状金属水酸化物を修飾する有用な修飾剤であることが明らかとなった。水酸化物層を形成しながら、層表面を修飾する直接合成法により、インターカレーション能の低い層状金属水酸化物に対しても、効果的に有機修飾することが可能であった。層間修飾された層状金属水酸化物にはインターカレーション能の著しい向上が見られた。水酸化物層の修飾には加水分解の抑制が必要であり、多座結合の利用や有機溶媒の利用が効果的だった。ブルサイト型構造は様々な遷移金属元素により調製できるため、触媒やエネルギー貯蔵材料など、様々な分野での応用が期待される。

### 引用文献

- [1] C. L. Hill *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11823.
- [2] Y. Kuroda *et al.*, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2291.
- [3] Y. Kuroda *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1765.
- [4] 黒田義之ら, 第 31 回ゼオライト研究発表会, 2015.
- [5] K. J. Klabunde *et al.*, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 362.

\*黒田一幸

E-mail:kuroda@waseda.jp

Tel/fax:03-5286-3199

くろだよしゆき・こいちたつゆき・むらまつけいすけ・しもじまあつし・わだひろあき・くろだかずゆき

# ドライゲルを用いたベータ型ゼオライトの結晶化挙動

(名工大) ○本多沢雄\*・中嶋健人・吉田健人・大幸裕介・岩本雄二

## 【緒言】

石油化学産業における蒸留プロセスに対する省エネルギー化が求められる中、多孔質無機膜を用いた分離・精製プロセスが注目を集めている。ゼオライトは均一な細孔径を有するミクロ多孔質物質であり、その多様かつ高い分子選択性および耐食特性から様々な精製プロセスにおける次世代の分離膜材料として盛んに研究されている。一般にゼオライトはプレカーサーゲルを出発原料とし液相を介した水熱合成法によって合成されている。しかしながら結晶化に有利な原料ゲルの化学組成や合成初期段階における結晶化挙動については未だ十分な理解が得られていない。これは水熱合成法が液相中からの析出反応であり、原料ゲルと生成物の間で化学組成の変動を伴うためである。そこで我々は固相合成法に注目している。これは原料ゲルを乾燥させドライゲルとした後、液相を加えずに直接加熱することでゼオライトを合成する方法であり、結晶化過程における反応系内の化学組成の変動を抑制し、原料ゲル組成と生成物の関係を明らかにできることが期待される。我々は特に透過性能の点から、結晶骨格構造内に大きな空間を持つベータ型ゼオライトに注目し、固相合成法による合成検討を行っている。本研究では原料ゲル組成がベータ型ゼオライトの結晶化に与える影響及び、ドライゲルからのベータ型ゼオライトの初期結晶化挙動について検討した結果を報告する。

## 【実験方法】

原料としてSi源にコロイダルシリカ、Al源にアルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ )を使用し、これらを有機構造規定剤である Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) および蒸留水と混合・攪拌することで原料ゲルを調製した。ゲル組成は  $\text{Si}:\text{Al}:\text{TEA}^+ = 1:x:0.33$  ( $x = 0.01, 0.0125, 0.1$ ) となるように各原料の調整を行った。原料ゲルを乾燥させてドライゲルとした後、粉碎処理を行い、粉碎ゲルのみをオートクレーブ圧力容器に入れて  $165^\circ\text{C}$ 、 $2\text{h} - 8\text{h}$  の条件で加熱した。得られた生成物をXRDおよび透過型電子顕微鏡(TEM)等で結晶化の状態を評価し、ベータ型ゼオライトの初期結晶化挙動について詳細に検討を行った。

## 【結果と考察】

組成比がそれぞれ  $\text{Si}/\text{Al} = 10, 80, 100$  のドライゲルを所定時間加熱して得られた生成物のXRDを測定したところ、得られた回折ピークはすべてベータ型ゼオラ

イト単相のものであった。すべての組成において加熱時間  $4 - 6\text{h}$  以降でベータ型ゼオライトの生成が確認された。これらのXRDパターンから結晶化度を簡易的に評価するために、ベータ型ゼオライトの最強線である(302)面のピーク( $2\theta = 22-23^\circ$ )の強度を試料重量で規格化した値( $I_{(302)}$ )の加熱時間に対する変化を図1に示す。 $2 - 6\text{h}$  にかけての初期結晶化段階において各試料間で結晶化度の加熱時間による推移に相違が見られた。 $\text{Si}/\text{Al} = 10$  では  $4\text{h}$  において結晶化がみられるが、その後は結晶化が進行していない。 $\text{Si}/\text{Al} = 80, 100$  においては  $4\text{h}$  ではほとんど結晶化は見られないが、その後は  $\text{Si}/\text{Al} = 10$  より結晶化が進行していった。これらの結果から、原料ゲルの  $\text{Si}/\text{Al}$  比が結晶化開始時間及び結晶化の時間依存性に大きな影響を与えることが示唆された。当日の発表では、固相合成におけるベータ型ゼオライトの初期結晶化挙動についてTEM観察などを用いてより詳細に評価解析した結果を報告する。

## 【謝辞】

本研究はCRESTプログラム「精密分子ふるい機能の高度設計に基づく無機系高性能分離材料の創製」の一部として実施した。

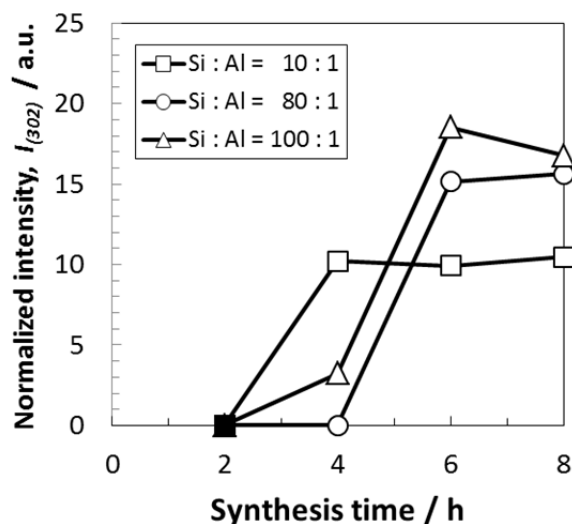


Fig. 1 The relationship between synthesis time and normalized XRD peak intensity,  $I_{(302)}$ .

問合先：本多沢雄 名古屋工業大学大学院 生命・応用化学専攻

E-mail: [honda@nitech.ac.jp](mailto:honda@nitech.ac.jp)

ほんだ さわお・なかしま けんと・よしだ たけと・だいこう ゆうすけ・いわもと ゆうじ



# 新規骨格ゼオライトYNU-5の合成

(横国大院工<sup>A</sup>, 産総研<sup>B</sup>) ○中澤直人<sup>A</sup>・池田卓史<sup>B</sup>・日吉範人<sup>B</sup>  
・吉田友香<sup>A</sup>・稲垣怜史<sup>A</sup>・窪田好浩<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

今日までに 232 種類のゼオライトの骨格構造が知られており, 新規ゼオライト合成は, 近年では複雑な有機構造規定剤 (OSDA) やゲルマニウムの利用によってなされるのが主流である. しかしこれらは合成コストおよび得られるゼオライトの水熱安定性に問題があり, ZSM-5 や beta のような単純な OSDA から得られるアルミノシリケートは今日においても依然として工業的に重要である. また, 多次元大細孔アルミノシリケートゼオライトで 2000 年以降に登場したものは MCM-68 (MSE)<sup>1)</sup>, ITQ-27 (IWV)<sup>2)</sup> および SSZ-65 (SSF)<sup>3)</sup> の 3 件にとどまっている. 今回, 我々は  $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$  という単純な OSDA を用いて多次元大細孔 (12-12-8R + 8R) 新規アルミノシリケートゼオライト YNU-5 を合成したので報告する (詳細な結晶構造解析については講演番号 A21 にて発表).

## 2. 実験

$\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^-$ , NaOH, KOH の水溶液および Ludox AS-40 を混合し, 加熱しながら一定量の水を蒸発させた. 次に FAU 型ゼオライト (東ソー製 HSZ-350HUA, Si/Al = 5.3) を加え室温で 10 分間攪拌した. 得られた混合液の組成は  $1.0 \text{ SiO}_2\text{-}0.025 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}0.17 \text{ Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^-0.15 \text{ NaOH-}0.15 \text{ KOH-}7 \text{ H}_2\text{O}$  となった. 結晶化はオートクレーブを用いて 160 °C, 7 日間, 静置条件で行った. 固体生成物はろ過で回収した. 焼成は 550 °C, 6 時間で行った.

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に焼成前後のサンプルの XRD パターンを示す. YNU-5 は単相で得られ, また焼成前後で骨格構造は維持された. 焼成体の ICP-AES による元素分析により Si/Al = 9.1, Na/Al = 0.12, K/Al = 0.52 とわかった. Fig. 2 に YNU-5 の FE-SEM 像を示す. 結晶のサイズは 1  $\mu\text{m}$  程度であり, 6 角柱または 8 角柱の形態を有していた. TG-DTA より as-made 体の OSDA の含有量は 10.2wt% と見積もられた.

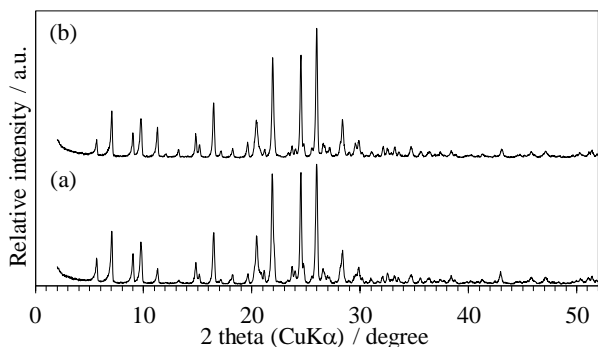


Fig. 1 XRD patterns of (a) as-synthesized and (b) calcined YNU-5 zeolites.

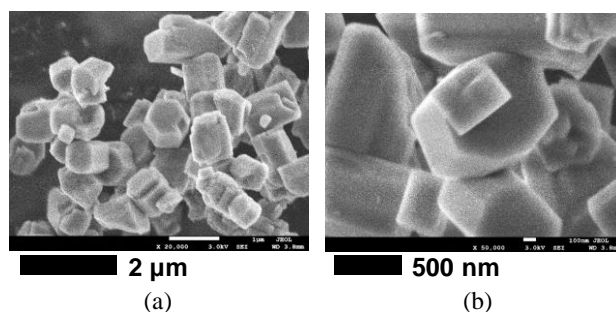


Fig. 2 FE-SEM images of calcined YNU-5 crystals with (a) low and (b) high magnifications.

これは, ユニットセル ( $\text{Si}_{120}\text{O}_{240}$  と仮定) あたり 6.3 個の  $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$  が含まれることに相当する.

Fig. 3 の XRD パターンは合成系の  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比と生成相の関係を示したものである. YNU-5 は  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比が 6 ~ 8 の狭い領域で結晶化し, 特に 7 のときに最も純度が高いサンプルが得られた. また,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比が小さくなるにつれて骨格密度が低いゼオライトが結晶化する傾向があった (\*BEA < MSE  $\approx$  YNU-5 < MFI).  $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$  は比較的親水的な OSDA であり典型的な水熱合成系 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 > 10$ ) では silicate とさほど相互作用しないと考えられる. しかし系から  $\text{H}_2\text{O}$  を減らすことで silicate と OSDA 間の疎水性相互作用が促され, より大きな細孔空間を有するゼオライトが結晶化したと考えられる.

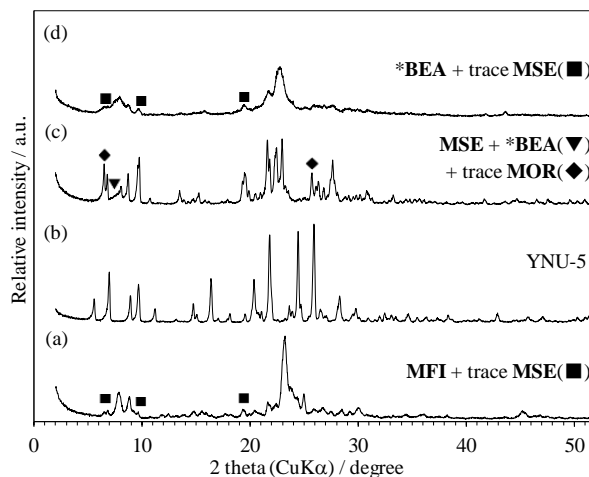


Fig. 3 XRD patterns of as-synthesized samples synthesized under the conditions with  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar ratios (a) 10, (b) 7, (c) 4, and (d) 3. Crystallization times are (a) 7 d, (b) 7 d, (c) 3 d, and (d) 3 d, respectively.

1) D.L. Dorset *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045 (2006).

2) D.L. Dorset *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8862 (2006).

3) S. Elomari *et al.*, *Chem. Mater.*, **19**, 5485 (2007).

\*窪田 好浩 E-mail: kubota@ynu.ac.jp

なかざわ なおと, いけだ たくじ, ひよし のりひと, よしだ ゆか, いながき さとし, くぼた よしひろ

# 新規アルミノシリケートゼオライト YNU-5 の結晶構造

産総研<sup>A</sup>、横国大院工<sup>B</sup>

○池田卓史<sup>A</sup>・中澤直人<sup>B</sup>・日吉範人<sup>A</sup>・稲垣怜史<sup>B</sup>・窪田好浩<sup>B</sup>

## 1. 緒言

アルミノシリケート型のゼオライトは、言うまでもなく無機ナノ多孔体として応用性に優れた魅力的な化合物である。最近の新規構造種では ITQ に代表されるようなゲルマノシリケートや、骨格にシラノール基または Al 以外のヘテロ元素を含む高シリカ型、AIPO 型(骨格置換も含む)などが多い傾向にある。一方アルミノシリケートタイプでは、MWF 型の ZSM-25(1981)[1,2]や LTJ 型の Linde Type J(1961)[3,4]のように物質としては古くから知られていて結晶構造が最近になって明らかにされたものが多い。今回、横浜国大 中澤らによって、新規構造種と思われるアルミノシリケート型ゼオライト YNU-5 が合成された。本発表では、この結晶構造を解明したので報告する。(詳細な合成研究報告については講演番号 A20 にて発表)

## 2. 構造解析

試料は窪田研より提供を受けた。合成には、Na<sup>+</sup>および K<sup>+</sup>カチオンと OSDA として4級アンモニウム化合物 Me<sub>2</sub>Pr<sub>2</sub>N<sup>+</sup>OH が用いられている[5]。SEM 観察からは、結晶サイズは 1μm 以下で六角柱に近い多角形の柱状の結晶形であった。また EDX および固体 NMR から、構成元素比は Si/Al = 8.6~9.4, Na/Al = 0.05, K/Al = 0.55 と見積もられた。<sup>27</sup>Al-NMR 測定により、as-made 試料では4配位ピークのみが観測され、焼成後は若干の脱 Al が起き、小さな6配位ピークが現れた。また、XRD 測定からは YNU-5 の高い結晶性が示された(図1)。続いて ICDD PDF-2 データベースを用いて相同定を行ったところ、既知物質とは一致しなかった。

次に焼成試料について *ab-initio* 構造解析を試みた。まず指数付けから、直方晶系で空間群 *Cmcm* (No. 65), 格子定数は  $a = 18.105 \text{ \AA}$ ,  $b = 31.736 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.576 \text{ \AA}$ ,  $V = 7226.3 \text{ \AA}^3$  と求まった。最大エントロピーパターン法、直接法および powder Charge Flipping 法を併用した位相解析から骨格トポロジー情報を得た。結果、9 個の T サイト、22 個の O サイト、2 個の K サイトから構成され、FD = 16.6, 構造組成はおおよそ Si<sub>108</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>240</sub>K<sub>6.3</sub> と見積もられた。得られた骨格トポロジーは、高分解能 TEM/STEM 観察の結果とも矛盾していない。

細孔構造は、8- および 12-ring の細孔径を有し、2つの独立した細孔システムを持つ。1つは 8-ring 径の1次元チャンネルで、もう一つは 12-ring 径の2次的に交差した大細孔と、8-ring が2つ接続した小細孔とが連結して3次元細孔構造を形成している。また K<sup>+</sup>イオンはそれぞれの 8-ring の中央に位置している。窒素およびアルゴン吸着から、約 400 m<sup>2</sup>/g の比表面積、0.14 cm<sup>3</sup>/g の細孔容積、12-ring 径に相当する 7.8 Å と 8.2

Å にピークを持った細孔径分布が得られた。8-ring 相当の細孔分布が見えていないのは、K<sup>+</sup>イオンが孔を塞いでいるためと考えられる。

## 3. 既知構造や仮想構造との比較

CBUとして *d8r*, *mor*, *fer*, *mtw*, *mel*, *mtt* を含む。また *d8r* に似た構造が2つ連結した 32T からなる部位や、6-ring からなる *mso* を 8-ring 版に拡張した部位など多彩な要素を含んでいる。予稿執筆時点にて、プログラム TOTOPOL(by M. Tracy)による評価から、既知のゼオライト構造との一致はなかった。また Atlas of Prospective Zeolite Structures データベースの検索では、格子定数がよく似たモデルが 14 件ヒットしたが何れも骨格トポロジーは YNU-5 と異なっていた。以上から YNU-5 はアルミノシリケート型ゼオライトの新規構造種と見なせる。

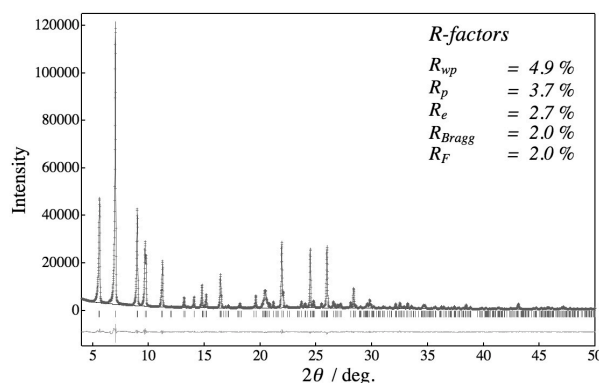


図1. 焼成 YNU-5 のリートベルト解析による残差プロット

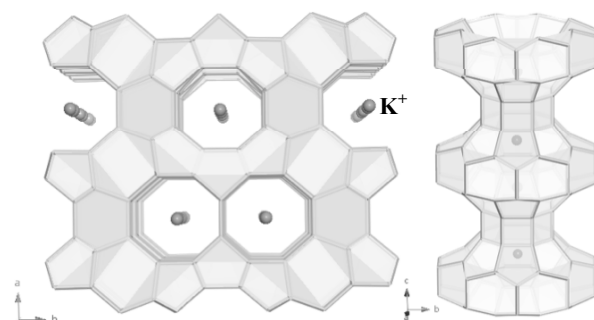


図2. YNU-5 の構造モデルの一部。12-ring は側面にある。

## 参考文献

- [1] W. Wan *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 1863–1873 (2013).
- [2] H.G. Doherty *et al.*, *US Patent* 4247416 (1981).
- [3] R.W. Broach, R.M. Kirchner, *MMM*, **143**, 398–400 (2011).
- [4] D.W. Breck, N.A. Acara, *US Patent* No. 3 011 869 (1961).
- [5] 窪田好浩, 稲垣怜史, 中澤直人, 特願 2016-191110.

\*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp  
いけだ たくじ・なかざわ なおと・ひよし のりひと・いながき さとし・くぼた よしひろ

# SAPO-5 合成における有機構造規定剤の粒子成長への影響

(北九州市大) ○今井裕之\*・加藤政也・寺坂一沙・黎曉紅

## 1. 緒言

ゼオライト合成において、結晶構造の構築に有機構造規定剤 (organic structure-directing agent, OSDA) が重要な役割を果たすことは良く知られている。また、OSDA は合成されたゼオライトの粒子形態や酸性質などの物理化学的特性および触媒特性にも影響を及ぼすことが報告されている。さらに、2 種類の OSDA を混合して用いた SAPO-34 の合成が行われており、混合により粒子サイズ・形態が大きく変化し、また、メタノール転換反応 (MTO 反応) における触媒活性の向上が報告されている<sup>1), 2)</sup>。

本研究では、OSDA の分子構造が粒子形態に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、異なる分子構造の OSDA、および混合 OSDA を用いたゼオライト合成の検討を行った。対象として、マイクロサイズの平板状結晶を形成する SAPO-5 で検討を行った。

## 2. 実験

OSDA として、トリエチルアミン (TEA) を基本に、アルキル鎖の長さが異なるトリメチルアミン (TMA)、トリプロピルアミン (TPA)、トリブチルアミン (TBA)、およびアルキル鎖の数が異なるエチルアミン (EA)、ジエチルアミン (DEA)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH) を用いた。

SAPO-5 の合成は以下の手順で行った。アルミ源として  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 、リン源として  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、シリカ源として粉シリカを、OSDA を含む水溶液中で混合し、組成比が  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0.2 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ OSDA} : 50 \text{ H}_2\text{O}$  となる前駆体ゲルを調製した。200 °C での水熱合成により、前駆体ゲルを結晶化し、得られた生成物は水洗後、90 °C で乾燥した。

## 3. 結果と考察

各種 OSDA を用いて水熱合成により得られたサンプルでは、TEA または TPA を用いた場合のみ、単相で、AFI 構造に由来する XRD パターンが観測された。これらのサンプルは、TEA で合成した場合には六角平板状に、TPA で合成した場合には六角柱状になることが FE-SEM 観測から分かった (図 1)。

さらに、TEA を基盤とし、他の OSDA を等モル量で混合して合成を行った。いずれの生成物も単相で、AFI 型構造に由来する XRD パターンを示した。このことから、シリコアルミノリン酸塩合成において、TEA は AFI 構造への高い指向性を有していると考えられる。

混合 OSDA で合成したサンプルの FE-SEM 像を図

2 に示す。いずれのサンプルも、TEA のみで合成した場合と形態が大きく異なった。混合 OSDA のアルキル鎖長を変化させると、TMA 混合では、巨大な六角板状を形成するように平板状結晶が凝集していた。TPA または TBA の混合では、TPA 単独と同様に六角柱状結晶が形成された。一方、アルキル鎖数を変化させた場合、EA および DEA の混合では、六角板状を形成するように平板状結晶が凝集し、TEAOH の混合では、六角柱状を形成するように平板状結晶の凝集体となった。

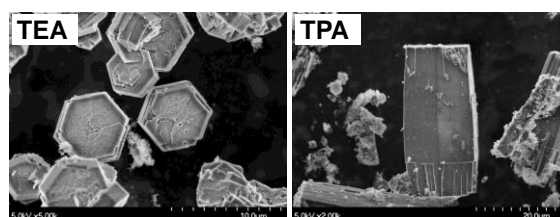


図 1 単独 OSDA で合成したサンプルの FE-SEM 像。

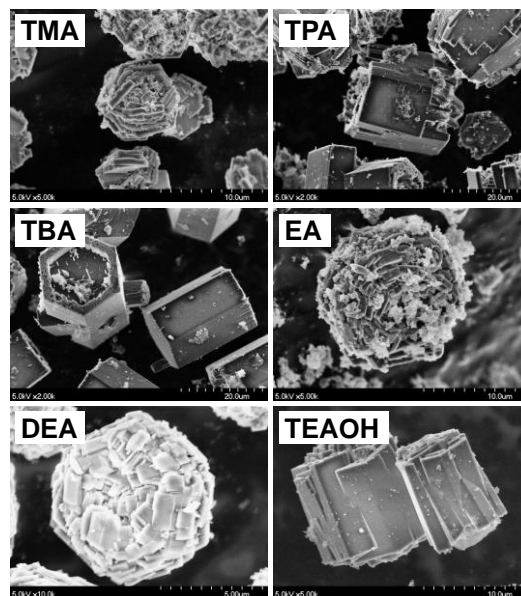


図 2 TEA と他の OSDA の混合で合成したサンプルの FE-SEM 像。

## 参考文献

- 1) Y.J. Lee, S.C. Baek, K.W. Jun, *Appl. Catal. A*, **329**, 130 (2007).
- 2) P. Wang, A. Lv, J. Hu, J. Xu, G. Lu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **152**, 178 (2012).

-----  
\*今井裕之, e-mail: h-imai@kitakyu-u.ac.jp

いまいひろゆき・かとうまさや・てらさかかずさ・りしゃおほん

# 結晶表面に SiO<sub>2</sub>ドメインを有する SAPO-18 結晶の合成

(早大先進理工<sup>A</sup>・早大理工研<sup>B</sup>) 瀬下雅博<sup>A</sup>・○本倉奎<sup>A</sup>・石黒創之介<sup>A</sup>・  
松方正彦<sup>A, B\*</sup>

## 1. 緒言

酢酸は石油化学産業において中間体として利用されており、その製造工程において水と酢酸を分離する必要がある。しかし水と酢酸の蒸留による分離には多大なエネルギーを要し、膜分離を導入することで大きな消費エネルギーの削減が期待される。水と酢酸を分離する膜には耐酸性、耐水性、耐熱性が必要であり、ゼオライトはこれらを満足する膜の材料として期待される。SAPO-18 は孔径 0.38 nm の細孔が互いに交差する 3 次元細孔を有する AEI 型の骨格構造を有したシリコアルミノリン酸塩ゼオライトで、水と酢酸の kinetic diameter はそれぞれ 0.28 nm, 0.43 nm 程度であることから、SAPO-18 膜は分子ふるい作用により水と酢酸を分離可能と考えられる。これまでに結晶が成長するにつれて形成される骨格の Si 濃度が増大する SAPO-18 結晶の合成過程と、結晶の表面に形成される SiO<sub>2</sub>ドメインは結晶全体の耐酸性向上につながると期待されることを報告した<sup>1)</sup>。そこで本研究では、結晶表面付近を SiO<sub>2</sub>で覆った SAPO-18 結晶の合成を目的として、AEI 型の骨格構造を有するアルミノリン酸塩系ゼオライト(AIPO<sub>4</sub>-18)を種結晶とした SAPO-18 結晶の合成を検討した。

## 2. 実験方法

AIPO<sub>4</sub>-18 結晶はゲル組成を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 1.8DIPEA : 50H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>とし、453 K で 24 時間水熱条件下で合成した。このサンプルを AIPO<sub>4</sub>-18 とする。得られた AIPO<sub>4</sub>-18 を 7.0SiO<sub>2</sub> : 1.6DIPEA : 700H<sub>2</sub>O の組成の前駆体ゲル中に浸漬し、453 K で 24 時間水熱合成を行った。AIPO<sub>4</sub>-18 の重量は SiO<sub>2</sub> に対し 50wt% になるように調整した。このサンプルを SAPO-18 とする。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に AIPO<sub>4</sub>-18 と SAPO-18 の XRD スペクトルを示す。AIPO<sub>4</sub>-18 と SAPO-18 の XRD スペクトルの両方から AEI 構造に由来する回折ピークがみられた。

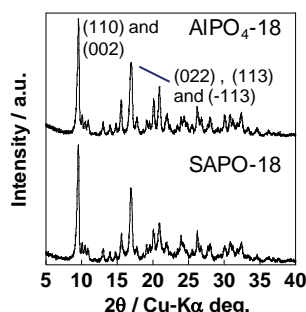


Fig. 1 AIPO<sub>4</sub>-18 と SAPO-18 の XRD スペクトル

Fig. 2 に SAPO-18 の XPS 測定の結果を示す。結晶表面から中心にかけての組成比の変化を知るためアルゴンイオンでスパッタリングする操作を 1 分間行う毎に、XPS 測定を繰り返し行った。Fig. 2 から合成された結晶は Si の割合について表面方向に濃度勾配があると考察された。また Fig. 3 に AIPO<sub>4</sub>-18 の XPS 測定の結果を示す。

AIPO<sub>4</sub>-18 においてもアルゴンイオンをスパッタリングする操作を 1 分間行う毎に繰り返し XPS 測定を行っており、Fig. 3 から P は Al よりもスパッタリングされにくく、そのため Fig. 2 で P の濃度があまり変化していないように見えていると考察された。

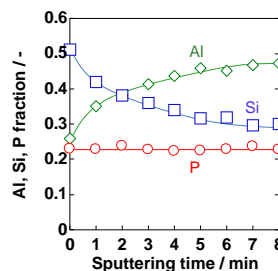


Fig. 2 SAPO-18 の XPS 測定結果

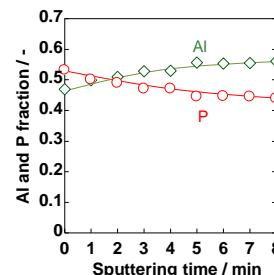


Fig. 3 AIPO<sub>4</sub>-18 の XPS 測定結果

Fig. 4 に SAPO-18 の <sup>29</sup>Si-NMR スペクトルを示す。スペクトルの帰属<sup>3)</sup>から合成された結晶は SiO<sub>2</sub>ドメインを有していることが考察され、XPS 測定の結果と合わせ、結晶表面付近に SiO<sub>2</sub>ドメインを有するハイシリカな SAPO-18 の合成に成功したと考察された。

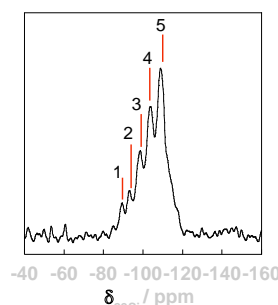


Fig. 4 SAPO-18 の <sup>29</sup>Si-NMR

Table 1 <sup>29</sup> Si-NMR の帰属		
ピーク	帰属 <sup>3)</sup>	文献の化学シフト / ppm <sup>3)</sup>
1	Si(4Al)	-89
2	Si(3Al)	-99
3	Si(2Al)	-106
4	Si(1Al)	-111
5	Si(0Al)	-116

## 4. 結論

Si 源を含む前駆体ゲルに AIPO<sub>4</sub>-18 結晶を混合し水熱合成することにより、表面に SiO<sub>2</sub>ドメインを有するハイシリカな SAPO-18 結晶の合成に成功した。

## Acknowledgement

本研究は CREST, JST の支援を受けたものである。

- 1) 松方ら, 第 31 回ゼオライト研究発表会, A5, 2015 年 11 月 26 日-27 日.
- 2) J. Chen et al., *Catal. Lett.*, **28** (1994) 241-248.
- 3) A. Buchholz et al., *Microporous and Mesoporous Mater.*, **56** (2002) 267-278.

松方正彦, mmatsu@waseda.jp, 03-5286-3850, せしもまさひろ, もとくらけい, いしぐろそうのすけ, まつかたまさひこ



# 層状 ALPO を前駆体とする AFY 型 MeAPO 合成条件の検討

(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 サイトの一部が金属カチオンで骨格置換されたゼオライト類縁物質である。中でも AFY 構造の MeAPO-50 (Me= Zn, Mn, Co, Mg) <sup>[1,2]</sup> は 12 員環と 8 員環の二種類の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伴い構造が崩壊することが知られている。

近年、層状シリケートを前駆体とした有機シラン架橋<sup>[3]</sup>や、層状亜鉛ホスホネートの Zn イオンによる架橋<sup>[4]</sup>など、多孔体合成の新たなアプローチとして層状前駆体のトポタクティック架橋が注目されている。我々は、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>[5]</sup>

(PreAFY と称する) 内の層構造と AFY 型構造の一部が一致することを見出し、アルカリ金属 (A) カチオン、金属 (Me) カチオン交換反応を伴ったトポタクティック架橋による AFY 型 MeAPO (A-MeAFY と称する) の合成に取り組んでいる (Scheme. 1)。そして A = K、Me= Zn の系で、XRD 測定による層内方向(100)と積層方向(001)の回折線の変化の比較、EDX、TG-DTA による組成評価等から、K-ZnAFY への転換を推定している<sup>[6]</sup>。しかし、生成物の結晶性の低さに課題を残していた。本研究では溶媒等の合成条件について検討することでその解決を試み、さらに K-ZnAFY 以外のカチオンの組み合わせによる A-MeAFY 合成を行った。

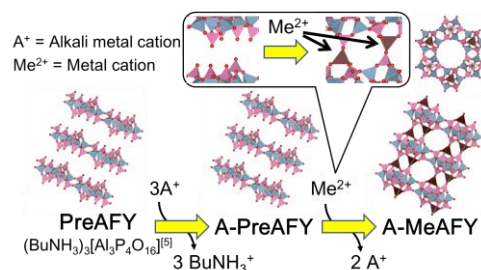
## 2. 実験

K(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を EtOH、MeOH、及び MeOH と各種溶媒 (CH<sub>3</sub>CN、DMSO、THF、CHCl<sub>3</sub>) の混合溶媒 (体積比 1:1) に溶解させ、PreAFY を加えて 60°C、24 時間加熱して K 交換体 (K-PreAFY) を得た。さらに Zn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O と Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O の混合物を上記の各溶媒に溶解させた溶液に K-PreAFY を加えて 60°C、5 日間加熱して生成物 (K-ZnAFY) を得た。

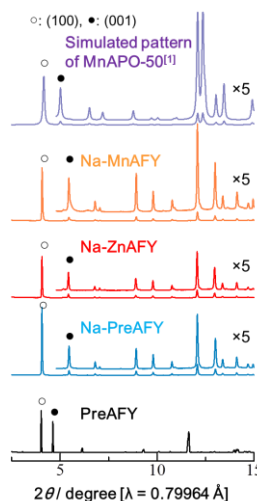
## 3. 結果

試料の乾燥が結晶性低下の一因と考え、合成時には試料の湿潤状態を保持するように注意した。XRD 測定の結果から、CH<sub>3</sub>CN/MeOH 混合溶媒を用いた場合に得られた K-ZnAFY の結晶性が最も高かった。また、EtOH 溶液を用いた場合はカチオン交換反応が進行しなかった。CH<sub>3</sub>CN/MeOH 混合溶媒を用い、K-ZnAFY 合成と同様の手順で Na-PreAFY、Na-ZnAFY、Na-MnAFY の合成した。各相を MeOH と共にキャピ

ラリーに封入し、SPring-8 で高分解能 XRD 測定を行ったところ、各相はいずれも高い結晶性を保持していた (Fig. 1)。Le Bail fitting により、三方晶系である既報の PreAFY や AFY 相と同様にいずれの相も六方格子で指数付けすることができた。格子定数は、層内方向である *a* 軸方向では概ね一致し、積層方向である *c* 軸方向では PreAFY から変化していた (Table 1)。よって、反応条件の検討と測定法の改良から、多様なアルカリ金属カチオン、金属カチオンの組み合わせにおいて、層構造の高い結晶性を保持したままでトポタクティックなカチオン交換が可能であることが示された。



**Scheme 1.** Synthesis scheme of AFY-type MeAPO (A-MeAFY) via topotactic pillaring.



**Table 1.** Lattice constants calculated by Le Bail fitting.

Sample	<i>a</i> / Å	<i>c</i> / Å
MnAPO-50 <sup>[1]</sup>	12.746	9.140
ZnAPO-50 <sup>[7]</sup>	12.730	9.006
Na-MnAFY	13.006	16.835
Na-ZnAFY	13.017	8.438
Na-PreAFY	13.018	16.800
PreAFY	13.150	9.947

**Fig. 1.** XRD patterns of PreAFY, Na-PreAFY, Na-ZnAFY, Na-MnAFY, and simulated pattern of MnAPO-50.

- [1] N. N. Tušar *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, *37*, 303. [2] S. T. Wilson *et al.*, U. S. Patent 4,853,197. 1989. [3] N. Takahashi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 14336. [4] K. Maeda *et al.*, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 20424. [5] A. M. Chippindale *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, *24*, 2639. [6] 涌井ら, 第 31 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A6 (2015). [7] A. Ristić *et al.* in *Proc. 12th Int. Zeolite Conf.*, (1999) pp.1585.

\* 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