

芳香族化合物を含む非シリカ系ハイブリッド型メソ多孔体

(産総研) 馬強、○木村辰雄*

1. 緒言

界面活性剤を利用して合成されるメソポーラス材料を構成する無機酸化物の組成は様々に変えられるが、シリカ系材料では無機種と有機基が分子レベルで交互に配列したハイブリッド型のメソポーラス材料も合成できる。他方、非シリカ系材料では、そうした材料の開発が遅れていたが、本講演者は、有機架橋ホスホン酸と金属源(塩化アルミニウム)との反応を利用して、非シリカ系では世界初となるハイブリッド型メソポーラス材料の合成に成功した。¹⁾

その後も、孔径制御や薄膜化の可能性など、様々な検討を重ねてきたが、有機基を多様化させる試みは十分であるとは言えなかった。²⁾ メチレンやエチレンのような小さな架橋有機基の場合にしか適用できず、例えば、ベンゼン架橋ホスホン酸を出発原料とした場合には低規則性のメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜しか得られていない。1,4-ベンゼンホスホン酸と塩化アルミニウムの反応性は低く高規則性のメソポーラス構造を得るために相応しい前駆溶液が調製できなかった(図1参照)。1,4-ベンゼンホスホン酸エステルを利用した合成も行ったが、逆に反応性が高くなってしまいゲル化(固化)して前駆溶液すら得ることができなかった。

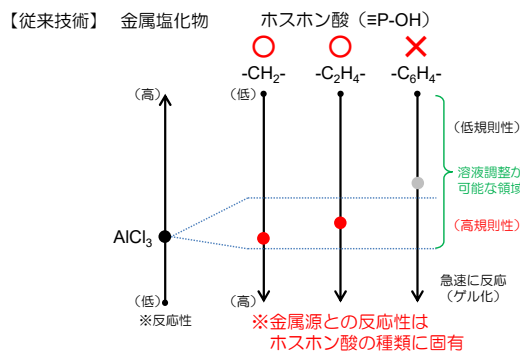


図1. (従来技術) ホスホン酸と塩化アルミニウムから得られるメソポーラスホスホン酸アルミニウム

このような背景から、ホスホン酸とそのエステルとの中間体が利用できれば、塩化アルミニウムとの反応性が調節でき、ベンゼンを含むメソポーラスホスホン酸アルミニウムが合成できると考えた。有機架橋ホスホン酸エステルには4個のエステル基(≡P-OC₂H₅)があるので、水酸基(≡P-OH)に置換する量によって連続的な反応性制御も可能であると考えた。このような発想の下、本研究では、1,4-ベンゼンホスホン酸エステルを部分的に酸処理したホスホン酸化合物を出発原料として、高規則性のメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜などの合成に成功したので報告する。

2. 実験

1,4-ベンゼンホスホン酸エステルを塩酸水溶液中で部分的に酸処理した。回収したホスホン酸化合物をエタノール/水の混合溶媒中に溶解し、攪拌しながら塩化アルミニウムを加えて反応を開始させる。別に用意した界面活性剤(ここではPluronic F127)の溶液と混合した。得られた前駆溶液をガラス基板上にスピンコートしてホスホン酸アルミニウムを製膜し、焼成して界面活性剤を除去した。

3. 結果と考察

部分的に酸処理する条件に依存するが、XRD測定及びTEM観察から構造規則性の高いメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜が得られたことを確認した。今回開発した技術では、ベンゼン架橋ホスホン酸エステルのエステル基を水酸基に置換することで、塩化アルミニウムとの反応性を多孔化技術に適切な領域に調節することができた(図2参照)。

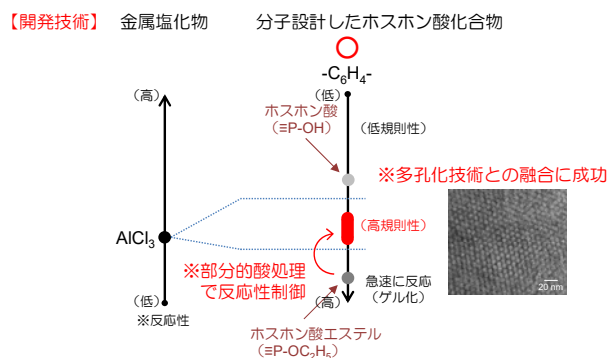


図2. (開発技術) ホスホン酸と塩化アルミニウムから得られるメソポーラスホスホン酸アルミニウム

本開発技術の拡張性等についても確認した結果、官能基を付加したベンゼン架橋ホスホン酸化合物からも合成できること、他の金属源(チタンやバナジウム)でもハイブリッド型のメソポーラス薄膜が合成できることも確認することができた。

本研究は、独立行政法人日本学術振興会の科学研究費助成事業基盤研究(B)「分子構造デザインによる非シリカ系ハイブリッドメソ多孔体の精密合成技術の開発」の支援を受けて行った。

- 1) T. Kimura, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3742.
- 2) T. Kimura, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2013, **13**, 2461.
- 3) T. Kimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 13459.

* 木村辰雄 Fax: 052-736-7397
E-mail: t-kimura@aist.go.jp
まきよう、○きむらたつお

アセナフテンを炭素源とした規則性メソポーラスカーボン合成における炭素化過程の検討

(横国大院工) ○平野燿子・近藤裕毅・黒田直人・窪田好浩・稲垣怜史*

1. 緒言

規則性メソポーラスシリカを鋳型として合成される規則性メソポーラスカーボンは、均一な大きさ (2–10 nm) の規則的に配列した貫通孔と高い比表面積を有し、電極材料として注目されている¹⁾。

電気二重層キャパシタ (EDLC) は電解質イオンの吸脱着を利用した充放電デバイスであり、充放電速度が大きく優れたパワー密度をもつ。近年、EDLC の用途の拡大に伴い、電極の高エネルギー密度化が求められている。既往の研究により、グラファイトの edge plane は basal plane と比較して高い EDLC 面積比容量を発現することが報告されている²⁾。我々は、金属触媒を利用した規則性メソポーラスカーボンの partial graphitization による EDLC の高容量化を試みる³⁾とともに、その炭素化過程⁴⁾について考察した。また、易黒鉛化炭素源であるアセナフテンを用い、触媒として Al を利用すると、グラファイトの edge plane が細孔壁に露出した規則性メソポーラスカーボンが得られることが報告されている⁵⁾。

本研究では、アセナフテンを炭素源に用いて合成した規則性メソポーラスカーボン CMK-1 の EDLC 容量を測定し、その炭素化過程を検討した。

2. 実験

既知の方法⁶⁾で Ia3d 構造を有する規則性メソポーラスシリカ MCM-48 を合成した。MCM-48 に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を含浸担持し、550°C で焼成することで Al/MCM-48 を得た。MCM-48 または Al/MCM-48 とアセナフテン (AN) を物理混合し、Ar 加圧下において 750°C で重合・炭素化を行った後、鋳型である MCM-48 をフッ酸処理により除去し CMK-1_AN_750、CMK-1_{Al}_AN_750 を得た。また、750°C で重合・炭素化したものをさらに減圧下 900°C で炭素化後、鋳型の MCM-48 をフッ酸処理により除去し CMK-1_AN_900、CMK-1_{Al}_AN_900 を得た。

各 CMK-1 とアセチレンブラック、polyvinylidene difluoride (PVDF) を 85 : 5 : 10 の重量比で混合し、アルミ箔上に塗布した後、円形に成型した。対極に活性炭電極、参照電極に Ag 金属を用い、 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ の propylene carbonate 溶液 (1 mol kg⁻¹) を電解液として三極式セルを構成し、電位範囲 -1.0 ~ +1.0 V vs. Ag/Ag⁺ で定電流充放電試験を行い EDLC 容量を算出した。

3. 結果と考察

Fig. 1(a) に CMK-1 電極の EDLC 放電時のレート特性を示す。CMK-1_AN_750、CMK-1_{Al}_AN_750 では、電流密度を 0.5–10 A g⁻¹ の範囲で変化させると重量比容量が大幅に低下したが、CMK-1_AN_900、

CMK-1_{Al}_AN_900 では、電流密度 10 A g⁻¹ においても高容量を保った。また、Al を用いて合成した CMK-1_{Al} は Al を用いずに合成したものより高い重量比容量を示した。Table 1 に示すように、900°C で炭素化した試料は、750°C で炭素化した試料と比較して電気伝導度が 2 桁ほど高いことがわかった。これは、900°C の熱処理でさらに炭素化が進行し、電気伝導度が向上したためであると考えられる。

Fig. 1(b) に BET 比表面積に対する EDLC 重量比容量のプロットを示す。原点を通る各直線の傾きは電極の面積比容量を表す。Al を用いて合成した CMK-1_{Al} では、Al を用いずに合成したものより面積比容量が向上した。これは、炭素化過程への Al の作用によりグラファイトの edge plane が CMK-1 の細孔壁に露出したためであると推測している。

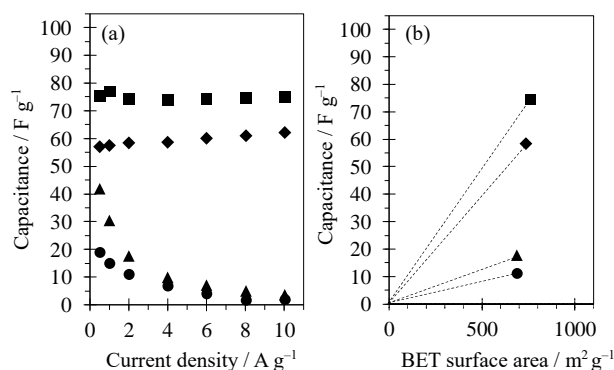


Fig. 1 Gravimetric capacitance (a) at various current densities from 0.1 to 10 A g⁻¹ and (b) at 2 A g⁻¹ of the current density as a function of BET surface area. ■: CMK-1_{Al}_AN_900; ◆: CMK-1_AN_900; ▲: CMK-1_{Al}_AN_750; and ●: CMK-1_AN_750.

Table 1 Textural and electrochemical properties of CMK-1

Sample	S_{BET} / m ² g ⁻¹	Gravimetric capacitance / F g ⁻¹	Specific capacitance ^a / μF cm ⁻²	Electrical conductivity / S m ⁻¹
CMK-1 _{Al} _AN_900	762	74.6	9.8	$(2.28 \pm 0.03) \times 10^2$
CMK-1_AN_900	736	58.4	7.9	$(3.69 \pm 0.20) \times 10^2$
CMK-1 _{Al} _AN_750	689	17.7	2.6	$(5.02 \pm 0.79) \times 10^0$
CMK-1_AN_750	687	11.1	1.6	$(4.79 \pm 0.20) \times 10^0$

^aThe charge-discharge measurements were performed 2 A g⁻¹ of the current density. A 1.0 mol kg⁻¹ $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ solution in propylene carbonate was used as electrolyte.

- 1) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 918 (2009)
- 2) T. Kim *et al.*, *Langmuir*, **22**, 9086 (2006)
- 3) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **179**, 136 (2013)
- 4) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **241**, 123 (2017)
- 5) T.W. Kim *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4375 (2003)
- 6) R. Ryoo *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 7435 (1999)

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

ひらの ようこ, こんどう ゆうき, くろだ なおと, くばた よしひろ, いながき さとし

混合ミセル法による多孔質剤の合成

(東洋製罐グループホールディングス) ○三溝真梨子、大橋和彰*、生田目大輔

1. 緒言

多孔質体に金属微粒子を担持させることで新規の機能性を付与した多孔質材料の開発が近年活発に行われている。金属担持方法としては、多孔質体の細孔内に金属溶液を吸着・濃縮後、これを焼結させて金属化合物粒子を得る方法である含浸法が一般的である。含浸法の問題点としては、多孔質体の製造工程と金属粒子生成工程にわかれるために製造工程が長いこと、金属成分の全量が細孔内に濃縮できるとは限らず細孔外壁にも金属粒子が生成するためこれが外観不良の原因となること、また生成する金属粒子が粗大化して金属微粒子由来の性能が得られなくなったりすることなどが挙げられ、改良の余地がある。

細孔内のみに金属微粒子を担持させる方法としては、金属との結合部位(メルカプト基)を細孔内壁面のみに生成させた前駆多孔質体を用いることで金を細孔内に選択的に結合させる方法¹⁾や、疎水性基を粒子表面に生成させた金属微粒子を用いることでこれを内包した多孔質体を合成する方法²⁾などが報告されているが、いずれも操作が煩雑である。本発表では、これらの問題点を解決する、金属微粒子内包メソポーラスシリカのワンポット合成手法を紹介する。

2. 実験

セチルトリメチルアンモニウムクロリドと水を混ぜて界面活性剤ミセル溶液を調製した後、不溶な脂肪酸塩であるステアリン酸コバルトおよび金属保護剤である8-キノリノールを加えて、混合ミセル溶液を調製した。ここに、シリカ源としてテトラエトキシシランを加え、混合ミセル表面にシリカを自己組織化させた。洗浄、乾燥した粉末を空气中570℃で焼成し、有機成分を取り除くことで、酸化コバルト微粒子を内包した多孔質シリカ(Co-MPS)を得た。同様の方法で、シリカ源に加えて塩化アルミニウムを添加した多孔質体(Co-AIMPS)を得た。

3. 結果と考察

Co-MPSは比表面積が1112m²/gであり、SEM観察からもメソ多孔質体であることが確認できた(Fig.1a)。また、TEM観察より、粒径5nmの酸化コバルト粒子が多数内包された構造であることがわかった(Fig.1b)。Co-AIMPSは比表面積が1115m²/gであり、ICPおよびXPS測定より、コバルトは酸化物粒子として存在し、アルミニウムは細孔壁に取り込まれた状態であることがわかった。コバルト粒子

が細孔に内包されているため、従来法である含浸法と比べて色味が抑えられた(Fig.1c,d)。

酸化コバルト内包メソポーラスシリカを用いてアセトアルデヒドのくりかえし消臭試験を行ったところ、酸化コバルト由来のアセトアルデヒドの分解性能の発現が確認された(Fig.2)。メソポーラスシリカによって分解生成物である酢酸が吸着されることから、アセトアルデヒドを無臭化できた。

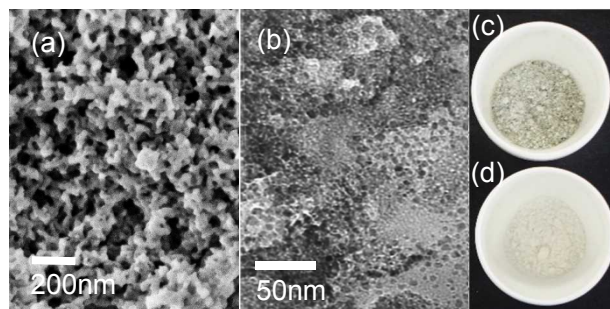


Fig. 1 Co-MPSの電子顕微鏡画像(a)SEM、(b)TEM。Co 1wt%品の外観写真(c)含浸法、(d)Co-AIMPS。

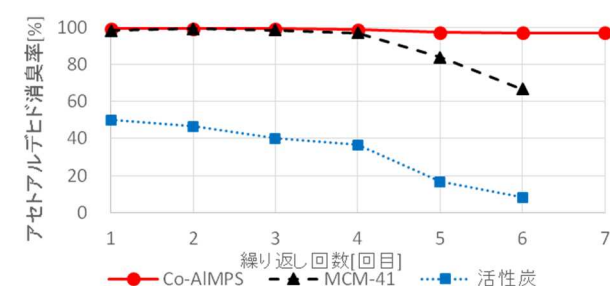


Fig. 2 アセトアルデヒドの消臭試験 臭気量 500ml、消臭剤 50mg、消臭時間 24 時間、攪拌速度 250rpm

4. 結言

混合ミセル法を用いることで、金属を内包したメソポーラスシリカをワンポットで合成できた。酸化コバルト内包メソポーラスシリカは白色であり、アセトアルデヒド分解型消臭剤としてくりかえし利用できる。出発原料を変化させることで、マンガン、銀、銅などの金属微粒子を生成することも確認した。参考文献 1) T. Nakamura et al., *J. Mater. Chem.*, 17, 3726-3732 (2007).

2) Hongyou Fan et al., *Science*, 304, 567-571 (2004).

東洋製罐グループホールディングス株式会社
総合研究所第一研究室 大橋和彰 Tel:045-331-5161
E-mail:kazuaki_oohashi@tskg-hd.com
さみぞまりこ・おおはしかずあき・いくためだいすけ

電気化学的手法を用いたメソポーラスロジウム触媒の合成と評価

(物材機構^A・Univ. of Wollongong^B・Univ. of Queensland^C)

○可児顕也^{AB}・ジャンボウ^A・山内悠輔^{*ABC}

緒言

金・パラジウム・白金等の貴金属は優れた触媒活性と耐腐食性等の観点から様々な分野の触媒反応に用いられてきた。コストの高さから触媒活性を維持したまま、いかに使用量を減らせるかが長年の重要な課題となっている。解決策の一つとして、多孔質な空間を意図的に設計し表面積を大きくすることで、触媒活性を向上させる手法が考えられる。これまでに、我々のグループでは、高分子ミセルを鋳型として用いる手法により、様々な組成・形態のメソ多孔体物質を合成してきた[1]。しかし貴金属の中でも比較的 surface energy の大きいロジウムに関しては、高い表面積を保持するような空間構造の設計は困難を極めており、報告されている研究は未だない。このような背景の中、本研究では、ブロックポリマーの自己組織化により形成するミセルを用いて、ミセル表面上に化学的にロジウム種を配位させることで、電気化学的手法、又は化学還元法により、メソポーラスロジウムの合成を報告する[2]。

実験

鋳型となるジブロックポリマー (PEO-*b*-PMMA) を THF 溶液に溶かした後、ロジウム前駆溶液 (Na₃RhCl₆ 水溶液) を加え複合ミセル溶液を作製した。さらに溶液の導電性を上げるため HCl 溶液を加えた電解液を用いて、一般的な三電極系 (CE: 白金, RE: Ag/AgCl, WE: 金被覆シリカ基板) により、複合ミセルの状態でのロジウム塩を還元し、基板上に析出させた。鋳型であるジブロックポリマーはフィルムを THF 中に一晩浸漬させることにより除去した。また、化学還元法での合成も試みた。合成したサンプルは、SEM, TEM, XRD により構造を観察し、CO stripping, MOR (Methanol Oxidation Reaction) 測定により試料の電気化学的 surface area を算出するとともに、触媒活性を評価した。

結果と考察

SEM, TEM, XRD の結果から、合成したフィルムは直径約 14 nm の細孔と厚さ約 10 nm の結晶化した細孔壁で構成される細孔構造を有することが確認できた (Fig. 1a)。また、これらの数値から算出される細孔間距離は Low-angle XRD のピークから得られた数値と一致していることも確認できた。電析法の場合、薄膜の厚さは析出時間に比例し、薄膜が厚くなっても連続的に析出していくことが分かった (Fig. 1b)。

析出時間の異なる各薄膜の電気化学的 surface area を CO 酸化

ピークとアルカリ溶液中での CV より得られた水素脱離ピークからの二つの手法で算出したところ、極めて近い値を示し、これらの方法での surface area 評価が有効な手法であることが示された。そしてこの surface area の値は、薄膜の厚さ (すなわち、析出時間) に比例することが分かった (Fig. 1c)。更に、市販のロジウム触媒 (Rh/C) と比較しても、触媒の活性は向上しており、コスト面が懸念される中、少量でより優れた活性を示す新たな材料として期待することが出来ると言える (Fig. 1d)。

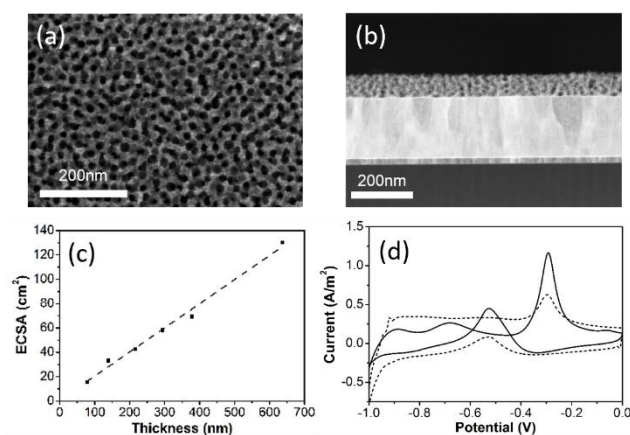


Fig. 1 (a) Top surface SEM image and (b) cross-sectional HAADF-STEM image of mesoporous Rh film deposited at -0.2 V (vs. Ag/AgCl) for 600 s. (c) Relationship between ECSAs obtained by CO oxidation peaks and film thickness at deposition times of 600 s, 1200 s, 1800 s, 2400 s, 3000 s, 5400 s, respectively. (d) ECSA-normalized CV curves of mesoporous Rh films deposited for 600 s (solid) and commercial Rh/C (dash) in the N₂ purged 1 M KOH + 1 M CH₃OH solution at 0.05 V·s⁻¹

参考文献

- [1] Cuiling Li, Ömer Dag, Thang Duy Dao, Tadaaki Nagao, Yasuhiro Sakamoto, Tatsuo Kimura, Osamu Terasaki, and Yusuke Yamauchi*, *Nature Communications*, 6, 6608 (2015)
- [2] Bo Jiang, Cuiling Li, Ömer Dag, Hideki Abe, Toshiaki Takei, Tsubasa Imai, Md. Shahriar A. Hossain, Md. Tofazzal Islam, Kathleen Wood, Joel Henzie, and Yusuke Yamauchi*, *Nature Communications*, 8, 15581 (2017).

*山内悠輔

E-mail: yusuke@uow.edu.au; y.yamauchi@uq.edu.au (来年度よりメールアドレス変更)

かに けんや・じゃん ぼう・やまうち ゆうすけ

ブロック共重合体ミセルを鋳型に用いたメソポーラス酸化鉄の合成

Univ. of Wollongong^A・物材機構^B・Univ. of Queensland^C
○田中 駿祐^{A,B}・Valentino Kaneti^A・山内悠輔^{A,B,C}

緒言

遷移金属酸化ナノ材料は、触媒、センサ、エネルギー貯蔵および変換、また生物医学分野における広範囲な応用が期待できることから、多くの関心を集めている。多くの遷移金属酸化物の中でも、酸化鉄は低コスト、高化学的、熱的安定性ならびに低毒性、環境親和性のために、これまでに多くの研究がされており、多様な形態を合成することが知られてきた。

一方、メソ多孔質材料の合成においては、一般に界面活性剤（非イオン性界面活性剤であるP123, F127, P108など）を使用したソフトテンプレート法が有効であることが知られている^[1, 2]。これまで様々な組成が報告されてきたが、酸化鉄を取り扱った例は極めて少なく、結晶化により細孔が崩壊し、均一なメソ細孔を得られるまでには至っていない。

本研究では、非対称トリブロック共重合体であるポリスチレン-*b*-ポリアクリル酸-*b*-ポリエチレングリコール（PS-*b*-PAA-*b*-PEG）ブロック共重合体を水溶液中でミセル化し、それをテンプレートに用いたメソポーラス酸化鉄の合成を試みる。ブロック共重合体を使用したメソポーラス酸化鉄の合成はより大きな細孔の形成を可能にすることが期待できる。また、より大きな細孔の利用は大きなゲストや分子を収容するのにも利点がある。

実験

粉末状に乾燥したPS-PAA-PEG共重合体をTHF中に溶かし、水酸化ナトリウムの導入によりミセルを形成する。続いて、硝酸鉄九水和物をエタノール中に溶かした水溶液をミセル分散液に加える。均一に攪拌した後に常温で乾燥させ、空気下で焼成を行った。

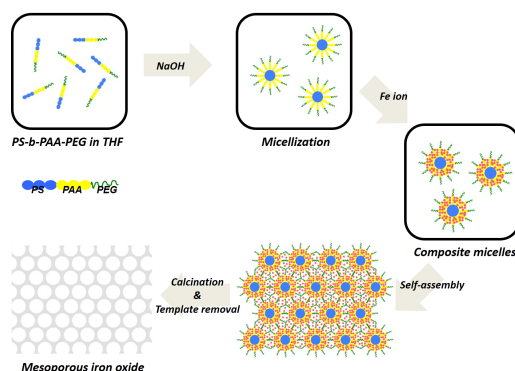
結果と考察

形成メカニズムをScheme 1 に示した。本研究で使われたPS-PAA-PEGブロック共重合体は球状ミセルを形成し、PS、PAA、PEGはそれぞれコア、シェル、コロナとなる^[3,4]。PSブロックによるコアはテンプレートとしての役割を果たし、焼成後に細孔構造を作る。また、PAAブロックのゼータ電位は負に帯電しており、Feイオン（陽イオン）と結合し、PEGブロックは水溶液中のミセルの再結合を防ぐ役割を果たしている。水酸化ナトリウムによるミセルの導入はPAAブロックのゼータ電位を負に帯電させるのに重要な役割を担っている。

焼成温度の検討を行ったところ、400 °Cより低い焼

成温度では、ブロック共重合体を十分に除去できていなかった。一方、450 °C以上の高い温度で焼成した際には、細孔壁の結晶化が進み、一部メソポーラス構造が崩れる傾向が見られた。X線回折により α -Fe₂O₃の結晶化が見られ、それが細孔構造の崩壊をもたらしたと考えられる。400 °Cで焼成を行った際には、細孔壁の結晶化と細孔構造の維持が同時に達成できた。この最適焼成温度で得られたメソポーラス酸化鉄は、窒素吸脱等温線から比表面積、細孔容積は、それぞれ86.9 m²g⁻¹、及び0.22 cm³g⁻¹であった。

続いて、最適焼成温度で合成されたメソポーラス酸化鉄に、金ナノ粒子を担持し、一酸化炭素（CO）酸化触媒としての評価を行った。市販の酸化鉄に比べ、7.9 wt%と高い金の担持量を達成できた。また、低温（25-150 °C）における触媒活性は市販の酸化鉄より約20%高い変換効率を示した。



Scheme 1 Schematic illustration showing the mechanism of the formation of mesoporous iron oxide from the PS-*b*-PAA-*b*-PEG triblock copolymer micelles.

参考文献

- [1] J. Wang, Y. Yamauchi *et al.*, *Nature Commun.*, **8**, 15717 (2017).
- [2] J. Tang, Y. Yamauchi *et al.*, *Nature Chem.*, **8**, 638 (2016).
- [3] S. Tanaka, Y. Yamauchi *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1328, (2017).
- [4] S. Tanaka, Y. Yamauchi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Inter.*, in press (2017).

代表者：山内 悠輔

E-mail: yamauchi@uow.edu.au; y.yamauchi@uq.edu.au

（来年度よりメールアドレス変更）

たなか しゅんすけ・かねてい ぐあれんていの・やまうち ゆうすけ

シリカナノ粒子の有機シロキサン被覆による 中空粒子の形成過程

(早大理工¹・早大材研²) ○内田早紀¹・山本瑛祐¹・下嶋 敦¹・和田宏明¹・黒田一幸^{1,2*}

1. 緒言 中空構造のシロキサン系ナノ粒子は物質内包能及び低屈折率等の特徴から幅広い応用が期待されている¹⁾。中空構造の構築には界面活性剤ミセルやシリカナノ粒子等の鋳型が用いられるが、焼成や化学処理、溶媒抽出等の鋳型除去過程が必要である。一方、簡便な作製法として、シリカ粒子が有機シロキサンによる被覆で中空構造へ変化する現象が近年注目されている²⁾。既往の報告では、有機シロキサンの被覆でシリカの溶解が促進されることにより中空構造へ変化する³⁾と主張している。しかし、条件によっては中空構造へ変化せずにコアシェル構造が形成されることもあり³⁾、有機シロキサンの被覆とシリカの溶解の関係は不明瞭である。そのため、本現象の汎用的利用に向けた中空構造の形成メカニズムの検討が必要である。本研究では、シリカナノ粒子の有機シロキサン被覆による中空構造の形成過程について詳細に調査した。

2. 実験 既報⁴⁾を参考に、Tetraethoxysilane (TEOS)を原料に粒径 30 nm のメソ構造体シリカナノ粒子を作製した(試料名: MSNs-as, Fig. 1a)。次に、MSN-as 分散液に 1,2-bis(triethoxysilyl)ethylene (BTEE)を BTEE/TEOS = 0.50 (mol/mol)となるように添加し、60 °C で攪拌した。その際、攪拌時間を 2 及び 24 時間と変化させることにより粒子の形成過程を調査した(試料名: MSNs_BTEE-2h、MSNs_BTEE-24h)。尚、TEM 像から粒子 100 個の粒径を測定し、その平均値を算出した。

3. 結果と考察 MSNs_BTEE-2h の粒径は MSNs-as と比較して 3 nm 拡大したことを TEM 観察により確認した(Fig. 1b)。また、²⁹Si MAS NMR により、MSNs_BTEE-2h は仕込み時と同等の T/Q 比 = 1 であったことから、シリカコア-有機シロキサンシェル構造の形成が示唆された(Fig. 1d)。一方、MSNs_BTEE-24h の TEM 観察より、MSNs_BTEE-2h と比較して粒径の拡大(+5 nm)及び粒子の中空構造への変化を確認した(Fig. 1c)。また、²⁹Si MAS NMR により、MSNs_BTEE-24h は T/Q 比 = 1 であり、コアシェル構造を有する MSNs_BTEE-2h の組成と一致することを確認した(Fig. 1d)。さらに、ICP による粒子分散液中の溶解 Si 種濃度測定により、全 Si 種に対する各反応時間の溶解 Si 種の増加は確認されなかった。そのため、シリカは液中に溶解した状態ではなく、有機シロキサンシェルに全て組み込まれたと推定された。

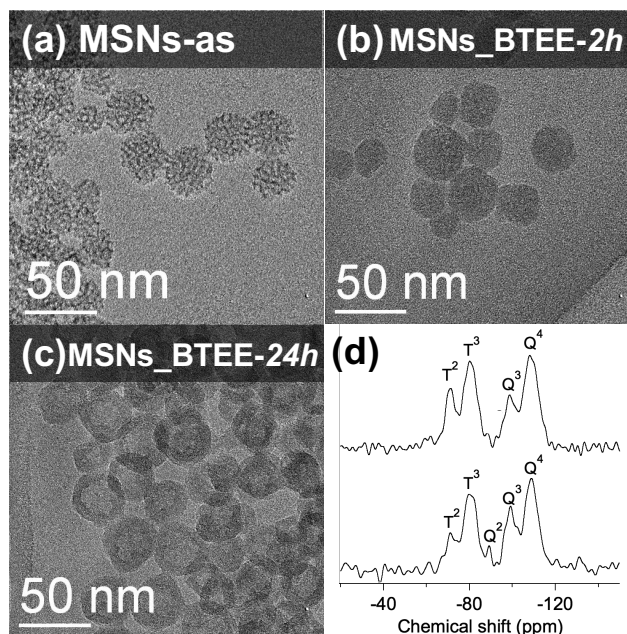


Fig. 1 (a) MSNs-as、(b) MSNs_BTEE-2h 及び (c) MSNs_BTEE-24h の TEM 像、(d) (上) MSNs_BTEE-2h 及び (下) MSNs_BTEE-24h の ²⁹Si MAS NMR スペクトル (Qⁿ: Si(OSi)_n(OH)_{4-n}, T^m: CSi(OSi)_m(OH)_{3-m})

続いて、コアシェル構造 (MSNs_BTEE-2h) から中空構造 (MSNs_BTEE-24h) の変化を詳細に議論するために、各種分析を行った。TEM 観察による粒径の変化から、シロキサン骨格部において約 1.2 倍の体積膨張が確認された。また、窒素吸脱着測定により、中空構造への変化後も 0.48 cm³ g⁻¹ 以上のメソ孔容積の存在が観測された。さらに、²⁹Si MAS NMR により、T ユニットの縮合度 (0.67T²+T³)/(T²+T³) 比が 0.56 (MSNs_BTEE-2h) から 0.94 (MSNs_BTEE-24h) へ増加したことを確認した (Fig. 1d)。この結果から、コアシェル構造形成時の有機シロキサン結合は比較的緩い状態であることを確認した。以上より、有機シロキサン結合の組み換えが起こりながら、溶解したシリカは有機シロキサンシェルに組み込まれ、その結果中空構造に変化することが示唆された。

4. 参考文献

- 1) Y. Bao et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, 227, 121, 2) Y. Yang et al., *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 3676, 3) Y. Chen et al., *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 3100, 4) C. Urata et al., *Chem. Commun.*, **2009**, 5094.

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp, FAX: 03-5286-3199
うちださき・やまといすけ・しもじまあつし・わだひろあき・くろだかずゆき

有機修飾単分散シリカ微粒子間の表面反応によるメソポーラス物質

(横国大院工)○福田圭佑・吉武英昭*

1. 緒言

単分散シリカナノ粒子から規則的なメソポーラス物質を合成することは可能であるが、二種類の径の粒子から均一細孔構造を持つ固体を合成することは困難である。本研究では、直径の異なる二種類の単分散シリカ微粒子表面をそれぞれ別の有機官能基で修飾、乾燥粒子を物理的に混合することで官能基間反応を進行させメソポーラス物質を合成した。

2. 実験

シリカ微粒子の表面修飾には amino 基を持つ *N*-(6-aminohexyl)aminopropyltrimethoxysilane(AHAPMS)及び epoxy 基を持つ 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane(GOPTMS)を使用した。単分散シリカ(20nm,100nm)に有機シランを加え、1-プロパノール溶媒中において 140 °Cで 4 h 還流することでアミノ基とエポキシ基で修飾した二種類の粒径の表面修飾シリカをそれぞれ調製した。室温で乾燥させた二種のシリカ粒子は、すり鉢で物理混合することにより官能基同士を反応させ、メソポーラス物質を合成した。得られた物質の構造は IR、Raman、窒素吸着及び SEM で解析した。

3. 結果

glycidyl 基で修飾した 20 nm シリカ(20-G とする)と amino 基で修飾した 100 nm シリカ(100-A とする)を 3 min 混合して合成したポーラス物質(20-G+100-A)の SEM 画像、非修飾シリカ微粒子を 3 min 機械混合した試料の SEM 画像を Fig.1 に示す。非修飾粒子機械混合物ではそれぞれの粒子が凝集して存在していた一方、20-G+100-A では 100 nm 粒子の表面に 20 nm の粒子が接合しており、ナノレベルで均一に混合されていることがわかる。Raman スペクトルの観察により、物理混合のみでエポキシの開環反応が進行していることが明らかになった。

窒素吸着測定により得られた DFT 細孔径分布を

Fig.2 に示す。非修飾粒子の混合物では 20 nm および 100 nm シリカの細孔構造に起因するピーク(4.8 nm,14.0 nm)がそれぞれ維持される一方、20-G+100-A ではどちらとも異なるピークが 5.2 nm に出現した。

合成した試料を使用し、As:N=1:1 となるようヒ素溶液中に試料を加えて 24 h 攪拌することで吸着実験を行った。二種類の粒径のシリカと二つの有機シランを同時に加えて還流し、合成した参照試料についても吸着実験を行った。As/N 比は参照試料の 0.363 に対し 20-G+100-A では 0.601 となり、本研究の合成法による固体の細孔構造が吸着容量を向上させていることが確認された。

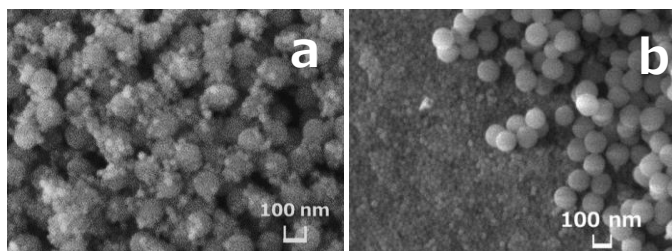


Figure 1. SEM images of mixture of silica nanoparticles (a:20-G+100-A, b:20+100 physical mixture)

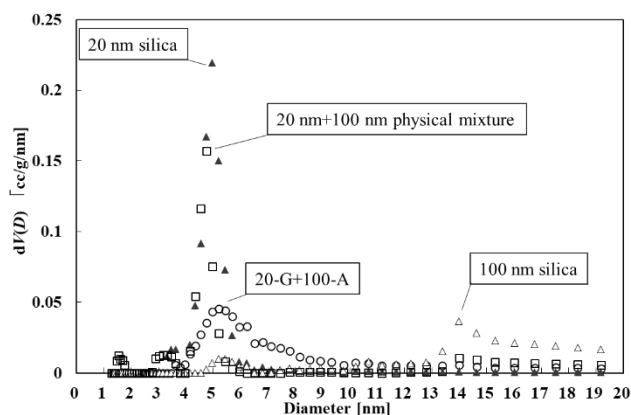


Figure 2. DFT pore size distributions of monodisperse silica particles (20 nm, 100 nm), physical mixture of them and 20-G+100-A

* 吉武英昭, yos@ynu.jp

ふくだけいすけ・よしたけひであき

逐次添加結晶化法を用いた FAU からの構造転換ゼオライト合成

(日揮触媒化成) ○山口陽子・山崎弘史・稲木千津・鶴田俊二・中島昭*

1. 諸言

ゼオライト構造の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によって、ゼオライトの物性が変わることが知られている。一般的に、低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比のゼオライトはカチオン交換能が高いことや酸触媒反応の活性が高いことが知られている。対して、高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比のゼオライトは酸密度が低く、耐熱性が高いため、コーク失活が起こる反応や水蒸気雰囲気となる反応に有効である。有機構造規定剤 (Organic structure-directing agent, OSDA) を用いないゼオライト合成法は、有機物含有廃液の処理やゼオライト中の有機物除去工程などが不要であり、低コスト化や環境負荷の低減が期待できる。しかしながら、OSDA を用いない合成したゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は OSDA を用いた場合に比べて低く、且つ合成可能な $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が狭い。この要因の一つとして、OSDA を用いない場合は限られた OH/Si 比の範囲でのみ、ゼオライト構造が結晶化できるためであると考えられる。そこで、OSDA を用いない合成時には、幅広い OH/Si 比で目的ゼオライトを結晶化できる合成法の確立が必要となる。

我々はこれまでに OSDA を用いない FAU 転換法^{1,2)}による CHA 型ゼオライト合成時にビーズミルを用いることで合成時の OH/Si を下げることが可能となり、CHA 型ゼオライトの高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比化に有効であることを報告している。^{3,4)} 本発表では、ゼオライトの水熱合成時に高 Si のシリカアルミナスラリーを逐次添加することにより、合成時の OH/Si 比を逐次変化させて、高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 化を試みた。

2. 実験方法

公知の方法により調製した FAU 型ゼオライト及び種結晶*BEA 型ゼオライト(東ソー社製 HSZ-920NHA 焼成品)を出発原料として用いた。FAU 型ゼオライトと*BEA 型ゼオライトは純水を用いて懸濁し、ビーズミルにより所定条件で粉砕処理を行った。粉砕スラリーと水酸化ナトリウムを所定組成で混合し、調合スラリーとした。OH/Si = 0.35 の調合スラリーを 140 °C で 48 Hr 水熱処理した(Run 1)。また、OH/Si = 0.49 の調合スラリーを 140 °C で 48h 水熱処理した後、FAU 型ゼオライト及び*BEA 型ゼオライトを粉砕した追加スラリーを一度に添加 (Run 2) もしくは逐次添加した(Run 3)。Run 2 と Run 3 では最終的な組成 OH/Si が 0.35 となるように追加スラリーを添加し、140 °C で水熱処理をした。結晶化後、ろ過洗浄、乾燥工程の後、目的物とした。目的物は組成分析、結晶性の評価を行った。

3. 結果と考察

調製条件及び生成物の性状を表 1 に、生成物の XRD を図 1 に示す。追加スラリーの添加を行わずに OH/Si = 0.35 で結晶化した Run 1 はアモルファス相であった。追加スラリーを一度に添加する処方で結晶化した Run 2 は*BEA 型ゼオライトが結晶化した、異結晶として MOR 型ゼオライトが混在していた。これらに対して、逐次添加処方で結晶化した Run 3 は結晶性が高く、異結晶が抑制された*BEA 型ゼオライトを得ることができた。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は 15.9 であった。*BEA 型ゼオライトの高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比化のために、合成時の OH/Si 比を一度に変化させると異結晶が混在するが、逐次添加によって OH/Si 比を次第に変化させることで結晶化度が高く異結晶が抑制された*BEA 型ゼオライトが得られることが分かった。FAU 型ゼオライト、種結晶*BEA 型ゼオライト混合スラリーをビーズミル粉砕した原料を用い、OH/Si 比を逐次変化させる合成法は、高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の*BEA 型ゼオライト合成に有効であると考えられる。

Table.1 調製条件および目的物の性状

	結晶	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比
Run 1	Amor.	—
Run 2	BEA+MOR	13.4
Run 3	BEA	15.9

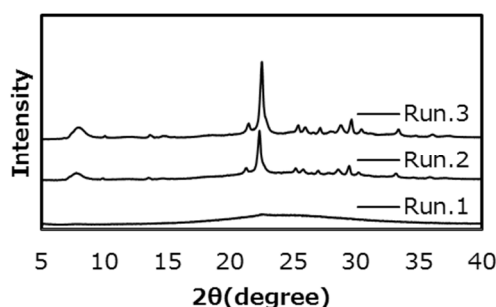


Fig.1 目的物の XRD パターン

4. 参考文献

- 1) T.Sano et al., *J.Jpn.Petrol.Inst.*, **56**,4(2013)
- 2) M. Bourgogne et al., US Patent 4,503,024 (1985)
- 3) 山口ら, 第 29 回ゼオライト研究発表会予稿集, A7 (2013)
- 4) 山口ら, 第 30 回ゼオライト研究発表会予稿集, A16 (2014)

*中島 昭 Email:nakashima.akira@jgccc.com, Tel:093-751-9821

やまぐちようこ・やまざきひろし・いなきちづ・つるたしゅんじ・なかしまあきら

Highly Siliceous FAU-Type Zeolite with Spatially-Biased Q⁴(nAl) Si Speciation Synthesized by an Organic-Free Route

(Univ Tokyo^A • Univ Houston^B • Univ Philippines^C • Waseda Univ^D)
○ Watcharop Chaikittisilp^{A*} • Koki Muraoka^A • Matthew D. Oleksiak^B •
Ming-Feng Hsieh^B • Marlon T. Conato^C • Atsushi Shimojima^D •
Tatsuya Okubo^A • Jeffrey D. Rimer^{B**}

1. Introduction

One of the long-standing questions in the zeolite science is whether the placement of aluminum sites within the crystalline framework of zeolites is biased or random.^[1] Our work described here answers this question using a combination of experiments and modeling to show that atom siting in the FAU framework is nonrandom with distinct, low-energy configurations. In addressing this problem, we have also discovered a new FAU-type zeolite with the most siliceous composition prepared via a one-step organic-free synthesis route.^[2]

2. Results and discussion

For zeolites X and Y, the synthesis is conventionally performed under highly alkaline growth solutions (Si/OH < 1) using Na⁺ as an inorganic structure-directing agent. Under lower alkalinity (Si/OH ≥ 1.5), we can identify here a set of conditions that yield FAU with Si/Al ≈ 3, which we refer to as HOU-3. The formation of HOU-3 is accomplished via a one-step process that does not require post-synthesis treatment and avoids the use of organic structure-directing agents and crystalline seeds. In order to achieve higher Si content, we selected growth mixtures with lower alkalinity, less water content, and higher temperature than those reported in literature for conventional syntheses of zeolites X and Y.

Analysis of the ²⁹Si MAS NMR spectrum (Fig. 1a) indicates the Si/Al of 2.95 that is in good agreement with ICP, confirming the highly siliceous composition of HOU-3. Deconvolution of the signals provides detailed information of the distribution of Q⁴(nAl) Si species in Na-HOU-3, or more specifically the Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n bonds, indicating the distribution of 10% with *n* = 0, 51% with *n* = 1, 31% with *n* = 2, 8% with *n* = 3, and 0% with *n* = 4.

To help explain why we are able to synthesize high-silica FAU, we performed theoretical calculations to assess the occupancy of Si and Al throughout the FAU framework. Two thousand FAU structures having Si/Al = 3 were built with random Al distributions.^[3] When comparing the Q⁴(nAl) Si species in all 2,000 models to the experimentally observed distribution, finding a matching set of Si speciation was rare (Fig. 1b), likely suggesting a spatially-biased distribution of Si at T-sites in HOU-3.

To further explain such unusually biased configurations, we performed structure optimization and calculated the

relative framework energies.^[3] A broad minimum in the energy profile of Na-FAU (Fig. 1c, Si/Al = 2–3.5) provides evidence for the thermodynamic stability of HOU-3; however, the restricted range of SAR ≤ 2.5 for most synthetic materials suggests that kinetic factors limit the formation of Si-rich FAU. More interestingly, at Si/Al = 3 (Fig. 1d), Na-HOU-3 exhibits lower relative framework energy than FAU counterparts with random Si distribution, suggesting that Na-HOU-3 is formed with discriminate Si speciation to yield (on average) more energetically favorable configurations. We can therefore anticipate that zeolites with specific atomic distribution can be achieved as an “equilibrium” product by controlling the energetic pathways to their crystallization.

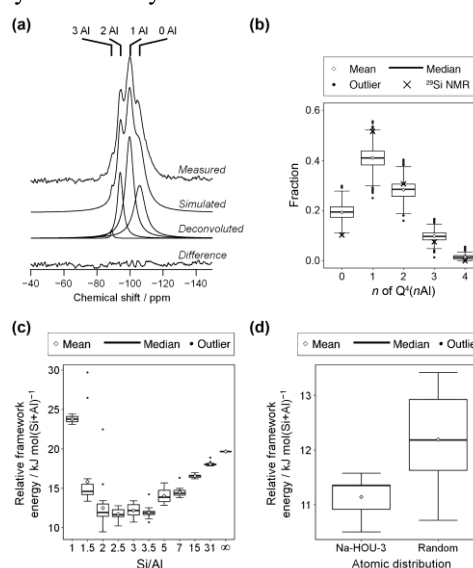


Fig. 1 (a) ²⁹Si MAS NMR analysis of Na-HOU-3. (b) Statistical plot of the fractions of Q⁴(nAl) Si species of 2,000 FAU structures generated with Si/Al = 3. (c) Statistical plot of the relative framework energy versus Si/Al for Na-FAU. (d) Comparison of the relative framework energy of Na-FAU (with random Al distribution) and Na-HOU-3 (with spatially-biased Q⁴(nAl) Si speciation) at Si/Al = 3.

References

- [1] J. Dědeček, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Catal. Rev.* **2012**, 54, 135.
- [2] M. D. Oleksiak, K. Muraoka, M.-F. Hsieh, M. T. Conato, A. Shimojima, T. Okubo, W. Chaikittisilp, J. D. Rimer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13366.
- [3] K. Muraoka, W. Chaikittisilp, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 138, 6184.

*watcha@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp, **jrimer@central.uh.edu

異なる脱Al処理を経由したFAUゼオライトを用いた CHAゼオライトの粒子径とSi/Al比の制御

(広大院工) ○谷川卓矢・山崎義貴・津野地直
・定金正洋・佐野庸治*

1. 緒言

ゼオライトを合成する手法としてはアモルファス原料を用いた水熱合成法(A)が一般的である。一方、ゼオライトを出発原料に用いる合成法もあり、低Si/Al比のゼオライトにSi源を加える手法(B)と高Si/Al比としたゼオライトを直接用いるゼオライト水熱転換法(C)がある[1]。しかし、ゼオライト水熱転換法では得られるゼオライトのSi/Al比を制御するためにはSi/Al比の異なるゼオライトをその都度調製しなくてはならない。そこで、より自在なゼオライト合成手法の開拓を念頭に入れ、高Si/Al比のゼオライト(FAU)にAl源を添加する手法(D)を検討した。本研究ではNH₃を還元剤としたNO_xの選択的触媒還元(NH₃-SCR)反応や低級オレフィン合成反応用の触媒として優れた活性を示すことが報告されているCHAゼオライトにまず着目し、Fig. 1に示す4種の出発原料を用いて得られたCHAゼオライトの物性評価を行った。

- (A) Si源 + Al源 (C) 高Si/Al比ゼオライト
(B) 低Si/Al比ゼオライト (D) 高Si/Al比ゼオライト
(Si/Al = 2.8) + Si源 (Si/Al = 100程度) + Al源

Fig. 1 Various starting Si and Al sources for zeolite synthesis.

2. 実験

CHAゼオライトの合成は有機構造規定剤(OSDA)に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)を用いて合成した。(A) – (D)の出発原料、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(OSDA/SiO₂ = 0.2、NaOH/SiO₂ = 0.1、H₂O/SiO₂ = 5、Seed(Si/Al = 12) = 2 wt%)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、静置条件下で所定の温度、時間で水熱処理した。(C)では脱Al処理によりSi/Alを調整した。また、(D)では脱Al処理によりSi/Al = 100程度としたFAUゼオライトに水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)を添加することで出発水性ゲルのSi/Al比を調整した。

3. 結果と考察

Table 1に様々な出発原料を用いて合成を行った結果を示す。出発原料として(A)および(B)を用いた場合、出発水性ゲルのSi/Al比がそれぞれ30および10以上でCHAゼオライトが単相で得られた。また(C)の場合、Si/Al比が10以上でCHAゼオライトが得られたが、Si/Al = 60では単相で得られなかった。一方、(D)の場合、検討したすべてのSi/Al比でCHAゼオライトが単相で得られた。このことは、高Si/Al比のFAU

Table 1 Synthesis range of CHA zeolites obtained by using various starting materials.

Starting material	Si/Al ratio of starting hydrogel			
	5	10	30	60
(A)	CHA + Al(OH) ₃	CHA + ANA	CHA	CHA
(B)	CHA + Al(OH) ₃	CHA	CHA	CHA
(C)	CHA + FAU	CHA	CHA	CHA + layered
(D)	CHA	CHA	CHA	CHA

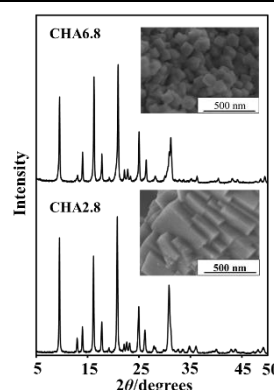


Fig. 2 XRD patterns and SEM images of CHA2.8 and CHA6.8.

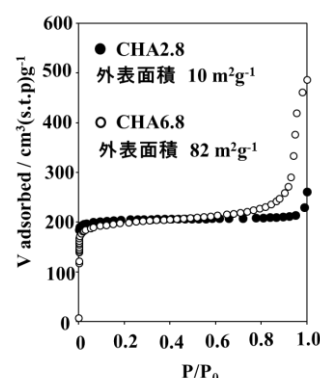


Fig. 3 N₂ adsorption isotherms of CHA2.8 and CHA6.8.

ゼオライトにAl源を添加する手法はCHAゼオライトの形成により適した結晶成長場を与えることを示している。

Fig. 2にSi/Al比2.8および6.8のFAUゼオライトを脱Al処理した高Si/Al比ゼオライトとAl(OH)₃を出発原料(Si/Al = 5)とした場合のCHAゼオライトのSEM像を示す。Si/Al比2.8のFAUゼオライトを用いて合成したCHAゼオライト(CHA2.8)の粒子径は1 μm程度であった。一方、Si/Al比6.8のFAUゼオライトを用いて合成したCHAゼオライト(CHA6.8)は50 nm程度のナノ結晶であった。Fig. 3にはこれらのゼオライトの窒素吸着等温線を示す。CHA2.8の外表面積が10 m²/g¹であったのに対し、CHA6.8では82 m²/g¹であった。このことから粒子径が減少していることがわかる。以上の結果より、脱Al前のFAUゼオライトのSi/Al比を変化させることで容易にゼオライトのSi/Al比と粒子径を制御できることが明らかとなった。

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

*佐野庸治 Fax:082-424-7606

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

たにがわたくや・やまさきよしたか・

つのじなお・さだかねまさひろ・さのつねじ

調製方法の異なる CHA 型アルミノシリケートゼオライトの構造安定性と触媒特性

(東工大^A・JST さきがけ^B) 西島羽俊貴^A・朴成植^A・野村淳子^A・横井俊之^{*A, B}

1. 緒言

CHA 型アルミノシリケートゼオライトは高い選択性や高水熱耐久性を示すことから、メタノールから低級オレフィンへの反応(MTO反応) および NO_x 選択的還元(NH₃-SCR) 用の触媒として注目されている。CHA 型ゼオライトは1種類の幾何学的に環境の異なるサイト(T サイト) を持っている。T サイトが1種類であることからCHA 型ゼオライトのAl 分布は主に骨格内の Al 原子同士の距離について研究されており¹⁾、その Al 分布が各種反応活性に影響を与えることが報告されている^{2), 3)}

CHA 型アルミノシリケートゼオライトは様々なシリカ源、アルミナ源、構造規定剤(OSDA) により合成できる。その方法の一つにFAU 型ゼオライトを原料とする方法がある。この方法では収率やAl 量は原料のFAU の影響を受けると考えられている。⁴⁾

本研究ではAl 源としてAl 量の多いFAU 型ゼオライトを用い、出発原料のFAU 型ゼオライトがCHA 型ゼオライトの Al 分布や水熱耐久性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。

2. 実験

CHA 型ゼオライトの合成はSiO₂ : Al₂O₃ : NaOH : SDA : H₂O = 1 : 0.05 : 0.2 : 0.2 : 10 の組成比で調製を行い、原料の Al 源にFAU 型ゼオライトであるJRC-Y-5.5 (Si/Al=2.8) およびAl(OH)₃ を用いた。二種類の Al 源の割合を変化させることで合成を行い、各サンプルをCHA-F-*x* (*x*は全 Al 源中のFAU 型ゼオライト由来の Al 源の割合) と表記した。

合成した試料の結晶構造、粒子形態、比表面積の評価は、粉末X線回折、SEM、N₂吸脱着測定により行った。得られた試料に対し、600℃、5h で焼成を行いNa型とし、NH₄NO₃水溶液を用いてイオン交換を行いNH₄型とした。生成物の組成比をICP発光分析により決定し、²⁹Si MAS NMRによりSi原子の配位形態を定量し、骨格内のAl分布の推定を行った。各サンプルの酸量はNH₃-TPDにより求め、水熱耐久性の評価は固定床常圧流通式装置を用い、500 – 800℃、1h、P_{H₂O}=40.5 kPa の条件で水熱処理を行うことで求めた。また、各サンプルのMTO反応は反応温度350℃、P_{MeOH}=5.0 kPa、接触時間0.01 -0.1 g h/mol の条件で評価を行った。

3. 結果と考察

X線回折、ICPより、*x*に関わらず得られた試料

は単相でCHA 型構造を有していた。ICP 元素分析より、Si/Al比は*x*=0.1の試料では10.5であり、*x*=1.0では12.0であった。また、窒素吸着測定より比表面積は650 – 800 m²/g 程度であった。

Figure 1 に原料のFAU 量を大きく変えたCHA-F-0.10、CHA-F-1.0の²⁹Si MAS NMR 測定結果およびスペクトルの波形分離結果を示した。各スペクトルより-111 ppm 付近に観測されたピークは、Si(OSi)₄種(ここではQ⁴(0Al)と表記)、-105 ppm に観測されたピークはSi(OSi)₃(OAl)₁種(Q⁴(1Al))、-100 ppm に観測されたピークはSi(OSi)₂(OAl)₂種(Q⁴(2Al))およびSi(OSi)₃OH (Q³(0Al))に帰属された。得られたスペクトルに対して波形分離を行ったところ、CHA-F-1.0ではQ⁴(3Al) : Q⁴(2Al) : Q³(0Al) : Q⁴(1Al) : Q⁴(0Al)はそれぞれ0 : 6.8 : 4.0 : 20 : 69、一方CHA-F-0.1ではQ⁴(3Al) : Q⁴(2Al) : Q³(0Al) : Q⁴(1Al) : Q⁴(0Al)はそれぞれ0 : 3.4 : 3.0 : 32 : 62となり、生成物中のQ⁴(2Al)量はCHA-F-1.0の方が多く、Q⁴(1Al)量はCHA-F-0.1が多い結果となった。また、原料として用いたFAU に対して²⁹Si MAS NMR 測定しSiの配位形態を調べたところ、Q⁴(3Al) : Q⁴(2Al) : Q⁴(1Al) : Q⁴(0Al)はそれぞれ13.0 : 40.9 : 38.8 : 7.4であり、Q⁴(2Al)を多く含んでいた。これらの結果より、原料であるFAU由来のAl分布が生成物中のAl分布に影響を及ぼすことが示唆された。

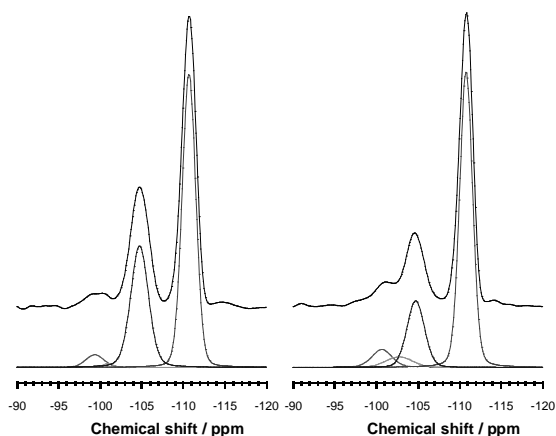


Figure 1 各試料 (Na 型) の²⁹Si MAS NMR スペクトル (左) CHA-F-0.10、(右) CHA-F-1.0

次に、原料中のFAU由来のAl量が生成するCHAに及ぼす影響を明らかにするために、合成ゲル中のFAUの量を変化させて合成を行った。Figure 2 に原料のFAU量と生成物のAl量、Q⁴(1Al)量、Q⁴(2Al)

量との関係について示した。合成ゲル中に含まれる FAU 由来の Al 量が多くなるほど、生成物中の $Q^4(1Al)$ 量が減少し、 $Q^4(2Al)$ 量が増加した。また、生成した試料に含まれる Na 量を測定したところ、どの試料においても Na/Al 比で 0.17 - 0.21 程度であった。このことから、Na 原子が骨格内の Al 分布に及ぼす影響は各試料において差がないと考えられた。これらの結果より、出発原料である FAU の Al 原子分布が生成した CHA 型ゼオライトの Al 原子分布に影響を及ぼしており、 $Q^4(2Al)$ 量が多い FAU を用いたとき、生成する CHA 型ゼオライトも $Q^4(2Al)$ 量が増加すると考えられる。

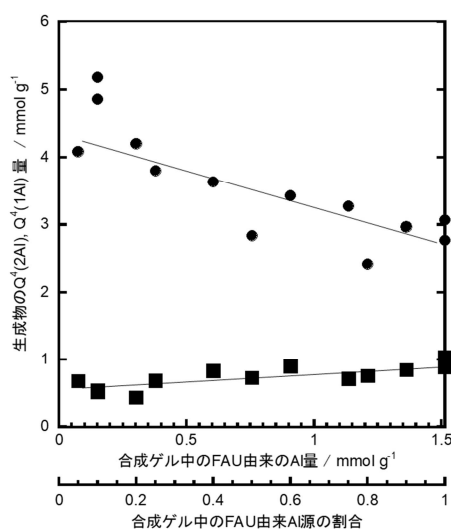


Figure 2 合成ゲル中の FAU 由来の Al 量と生成物の Al 分布の関係 (●: $Q^4(1Al)$ 量、■: $Q^4(2Al)$ 量)

Al 分布が水熱耐久性に対して及ぼす影響についても検討した。CHA-F-0.1 および CHA-F-1.0 に対して 500 - 800°C で水熱処理を行い、安定性を評価した。XRD より 800°C で処理を行うと両サンプルとも構造の崩壊が激しく、骨格内に Al 種がほとんど残っていなかった。Figure 3 に各試料の水熱耐久試験前後の ^{29}Si MAS NMR 測定結果を示した。水熱処理を行うことでどちらの試料とも $Q^4(1Al)$ 由来 (-105 ppm) のピーク、 $Q^4(2Al)$ 由来 (-100 ppm) のピーク強度が減少したが、CHA-F-1.0 は CHA-F-0.1 と比べて $Q^4(1Al)$ 由来のピークの減少率が大きい事が分かった。水熱処理により脱 Al が進行し結晶構造が崩壊したと考えられる。今回比較した CHA-F-1.0、CHA-F-0.1 とともに Al 含有量はほぼ同じであり、欠陥量も大差は無いことが分かっている。CHA-F-1.0 は $Q^4(2Al)$ 種を多く有していることを考慮すると、 $Q^4(2Al)$ 種は $Q^4(1Al)$ 種と比較して骨格の歪みが大きい。現在、 $Q^4(2Al)$ 種の存在が水熱安定性に大きく影響を及ぼしていると考えられる。

最後に CHA-F-0.1 と CHA-F-1.0 の酸触媒特性の違いを明らかにするために MTO 反応を行った。

CHA-F-0.1、CHA-F-1.0 に対して MTO 反応の寿命を評価したところどちらのサンプルにおいても、6 時間程度で失活を示した。Figure 4 に各試料における生成物分布を示した。どちらの試料においてもエチレン、プロピレンが主な生成物であることがわかった。また、転化率が 40-90% の範囲において $Q^4(2Al)$ 量が多い CHA-F-1.0 は $Q^4(2Al)$ 量が少ない CHA-F-0.1 に比べてエチレンの選択率が高く、プロピレンの選択率が低くなることがわかった。提唱されている反応機構である Dual-cycle mechanism⁵⁾をもとに考察を行うと、CHA-F-1.0 は芳香族化が進行しやすく、エチレンをより生成しやすいと考えられた。

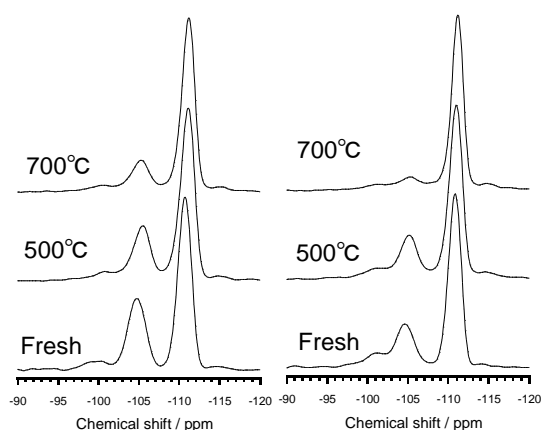


Figure 3 各試料の水熱処理前後の ^{29}Si MAS NMR スペクトル (左) CHA-F-0.10、(右) CHA-F-1.0

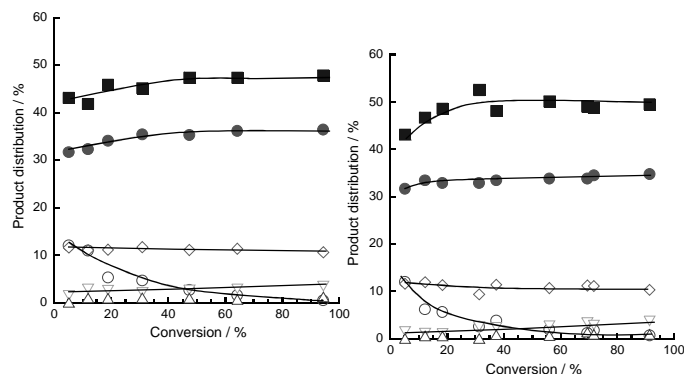


Figure 4 CHA-F-0.1(左)、CHA-F-1.0(右)の MTO 反応における生成物分布 (■: ethane, ●: propene, ◇: butenes, ▽: paraffins, △: over C5, ○: DME)

- 1) J. R. D. Iorio, et al. *Chem. Mater.*, **28** 2236 (2016)
- 2) C. Paolucci, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **138** 6028 (2016)
- 3) M. A. Deimund, et al. *ACS Catal.* **6** 542 (2016)
- 4) T. Takata, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **246** 89 (2017)
- 5) S. Svelle et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14770 (2006)

横井俊之 (yokoi@cat.res.titech.ac.jp)

にしとばとしき・ぱくそんしく・のむらじゅんこ・よこいとしゆき

種々の合成ルートによるアモルファス原料からの ハイシリカ AEI 型ゼオライトの合成 (広大院工) ○下野大悟・城一洋子・津野地直・定金正洋・佐野庸治*

1. 緒言

ゼオライトは非晶質なシリカアルミナ原料からの合成が一般的であるが、出発原料としてゼオライトを用いる合成法も報告されており、低 Si/Al 比の FAU ゼオライトとシリカ源を組み合わせる方法、高 Si/Al 比の FAU ゼオライトのみを出発原料として用いるゼオライト水熱転換法などが挙げられる[1]。その中でも AEI や AFX ゼオライトは、ゼオライトを原料とした合成系からのみ得られ、非晶質原料からの合成報告例はほとんどない[2]。本研究では、 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ や MTO 反応において優れた性能を示ことが期待されている AEI ゼオライトに焦点を当て、種結晶添加法[3]や 2 段階ゲル調製法[4]に着目し、非晶質原料のみからの合成を試みた。なお FAU ゼオライトの役割を考察するため、高 Si/Al 比の FAU ゼオライトを用いたゼオライト水熱転換法、低 Si/Al 比の FAU ゼオライトとシリカ原料を組み合わせた手法についても検討した。

2. 実験

非晶質シリカアルミナ原料からのゼオライト合成として、2段階ゲル調製法(2step)と一般的な1段階ゲル調製法(1step)を用い、結晶成長を促進させるために AEI ゼオライトの種結晶を添加した。2段階ゲル調製法では、まず Si/Al 比 5 のゲルを調製し、24 時間エー징した後に、Si/Al 比が 10-20 となるようにシリカ源を再添加し、合成ゲルを調製した。1段階ゲル調製法では、Si/Al 比 10-20 のゲルを一段階で調製した。ゼオライト水熱転換法(FAU conv.)では、Si/Al 比 20 の FAU ゼオライトのみをシリカアルミナ源として、出発水性ゲルを調製した。なお、有機構造規定剤(OSDA)にはゼオライトを出発原料に用いた場合に、AEI ゼオライトの合成が報告されている、N,N-dimethyl-3,5-dimethylpiperidinium (DMDMP)、N,N-diethyl-2,6-dimethylpiperidinium (DEDMP) および Tetraethylphosphonium (TEP) の水酸化物を用いた。

3. 結果と考察

Table 1 にゼオライトの合成条件とその結果を、Fig. 1 に得られた AEI ゼオライトの XRD パターンと SEM 像を示す。ゼオライト水熱転換法での合成では、用いる OSDA にかかわらず $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.1$ の条件で AEI ゼオライトが生成した(Sample nos. 3, 6, 9)。一方、OSDA に DMDMP を用いた 2step 法と 1step 法では Si/Al 比が約 10 の AEI ゼオライトが得られ、非晶質原料からハイシリカ AEI ゼオライトの合成が可能であることが分かった (Sample nos. 1, 2)。DEDMP を用いた場合、2step 法では AEI ゼオライトが単相で生成したが(Sample no. 4)、同条件の 1step 法では AEI ゼオライト以外に GME ゼオライトが副生成し(Sample no. 5)、2step 法の有用性が示唆された。なお、TEP を用いた場合、非晶質原料からは AEI ゼオライトを単相で得ることはできなかった。合成方法とその出発水性ゲル組成に着目すると、ゼオライト水熱転換法では比較的低いアルカリ濃度

Table 1 Hydrothermal synthesis of AEI zeolites.

Sample no.	Synthesis method	Synthesis conditions ^{a)}						Product	
		OSDA	Si/Al	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	NaOH/SiO_2	Seed / wt %	Time / day	Phase (Si/Al)	Yield / %
1	2step	DMDMP	20	10	0.45	2	3	AEI (12)	33
2	1step	DMDMP	20	10	0.45	2	3	AEI (10)	31
3	FAU con.	DMDMP	20	5	0.1	2	3	AEI (14)	63
4	2step	DEDMP	10	10	0.6	2	3	AEI (10)	37
5	1step	DEDMP	10	10	0.6	2	3	AEI, GME	-
6	FAU con.	DEDMP	20	5	0.1	2	3	AEI (14)	45
7	2step	TEP	10	10	0.5	2	3	AEI, GME	47
8	1step	TEP	10	10	0.5	2	3	AEI, GME	36
9	FAU con.	TEP	20	5	0.1	2	7	AEI (14)	59
10	2step	DMDMP	15	13.3	0.45	-	3	AEI, GME	33

a) OSDA/SiO₂ = 0.2, seed : AEI zeolite(Si/Al = 13)

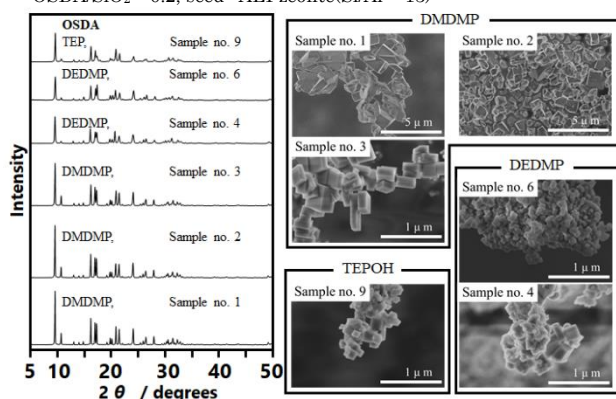


Fig. 1 XRD patterns and SEM images of AEI zeolites obtained with various OSDAs.

から AEI ゼオライトが得られるのに対し、非晶質原料からは高アルカリ条件($\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.45\text{-}0.6$)にする必要があることが明らかになった。この違いは、非晶質原料からの合成では、AEI ゼオライトの結晶成長に寄与するアルミノシリケート種が高アルカリ条件下でないと生成しないが、ゼオライト原料からは、温和な条件でも結晶成長を促進する、局所的秩序構造を持った化学種が分解によって生成されるためと考えられる。DMDMP について種結晶を用いない合成を試みたが(Sample no. 10)、AEI ゼオライトを単相で得ることはできず、非晶質原料からの AEI ゼオライト合成では、種結晶が重要な役割を担っていることが示唆された。以上の結果より、適切な OSDA、種結晶添加に加え、ゲル調製の最適化によって、非晶質シリカアルミナ原料からも AEI ゼオライトを合成できることが明らかとなった。当日は低 Si/Al 比 FAU ゼオライトとシリカ原料を用いた合成法についても報告し、FAU ゼオライトの役割について考察する。

[1] T. Sano et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2013, **56**, 183.

[2] D. Michiel et al., *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2695.

[3] K. Iyoki et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2014, **12**, 530.

[4] 城一洋子ら, 第32回ゼオライト研究発表会 A08.

*佐野庸治 Fax : 082-424-7606

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

しものだいご・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

AEI 型ゼオライトの調製法が物性・触媒性能に与える影響 (東工大^A・JST さきがけ^B) ○國武祐輔^A・野村淳子^A・横井俊之^{A, B*}

1. 緒言

AEI 型ゼオライトは酸触媒として Methanol to olefin(MTO)反応に、銅イオン交換した触媒は NH₃-SCR 反応およびメタンからメタノールを生成する反応に対して活性を示す触媒であることが報告されてきており、最近注目されているゼオライトの一つである[1, 2, 3]。

AEI 型ゼオライトの合成は FAU 型ゼオライトを添加して合成する方法が一般的であるが、その際に添加する FAU 型ゼオライトの検討はあまり行われていない。そこで本研究では異なる原料から AEI 型ゼオライトを調製し、得られたサンプルの物性・触媒特性を調査した。

2. 実験

2種類の方法で AEI 型ゼオライトを調製した。AEI 型ゼオライトの合成にはどちらも OSDA として 1,1,3,5-Tetramethylpiperidinium hydroxide (TMPOH) を、アルカリ源として NaOH を添加した。まず SiO₂, Al₂O₃ 源として Si/Al = 2.8 の FAU 型ゼオライト(JRC-Z-HY5.5, 東ソー製)を用い、二次 SiO₂ 源として CAB-O-SIL M5 を添加した。ゲル組成が 1 SiO₂: 0.025 Al₂O₃: 0.15 OSDA: 0.46 NaOH: 30 H₂O となるように調製した後、150 °C、40 rpm で 3 日間、水熱合成を行った(AEI_1)。もう一方では Si/Al = 15 の FAU 型ゼオライト(CBV-720, Zeolyst 製)のみを SiO₂, Al₂O₃ 源として用い、ゲル組成が 1 SiO₂: 0.0 Al₂O₃: 0.20 OSDA: 0.20 NaOH: 7.5 H₂O となるように調製し、150 °C、静置条件下で 7 日間水熱合成を行った(AEI_2)。得られたサンプルのキャラクタリゼーションは XRD, SEM, ²⁹Si, ²⁷Al MAS NMR, FT-IR 等を用いて行った。

3. 結果と考察

得られたサンプルの XRD パターンより両サンプルは AEI 型のピークパターンを示した。Fig. 1 に各サンプルの SEM 像を示す。SEM 像より AEI_1 は粒子径が 500 nm 程度のキュービクな 1 次粒子が凝集した粒子形態であるのに対し、AEI_2 は 1.5 μm 程度の薄い直方体の粒子であった。得られたサンプルの組成を Table 1 に示す。ICP による元素分析より、AEI_1 および AEI_2 のそれぞれ仕込みの Si/Al 比は異なっているが、生成物は 9.4 および 9.8 となっておりほぼ等しい値を示した。それに伴い、NH₃-TPD 測定による酸量もほぼ等しい値を示した。今回、合成時の組成

比が異なったが、粒子形態は異なるものの、ほぼ同様な組成の AEI 型ゼオライトが得られた。

Fig. 2 に各サンプルの ²⁹Si MAS NMR スペクトルを示す。AEI_1 および AEI_2 のスペクトルを比較すると Q⁴(0Al)のピークに対して-105 ppm の Q⁴(1Al)のピーク面積が大きいことが分かる。また-100 ppm 付近の Q⁴(2Al)由来のピーク面積を比較すると AEI_1 のピーク面積の割合が大きいことが分かる。すなわち、合成に用いる原料および組成を変化させることで、Q⁴(1Al)および Q⁴(2Al)の割合が僅かに異なることが示唆された。

このように環境の異なる Al が存在しているサンプルにおいて、触媒特性および物理化学的特性の違いについて調査を行った。また、さらに合成条件を詳細に検討することで AEI 型ゼオライトの触媒特性の向上を試みた。

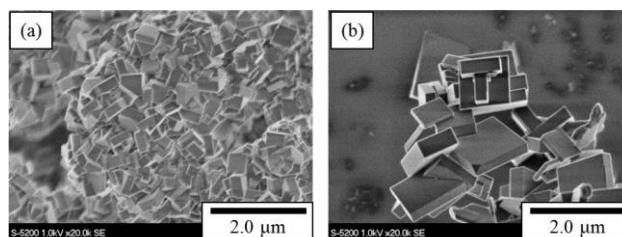


Fig. 1 SEM images of (a) AEI_1 and (b) AEI_2.

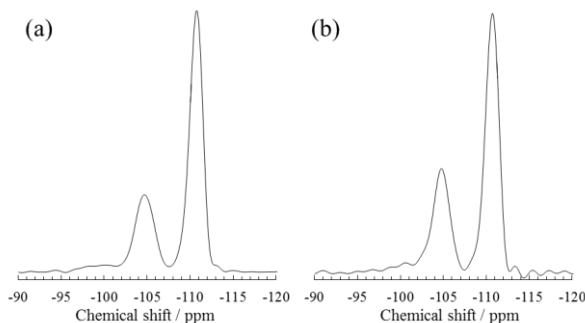


Fig. 2 ²⁹Si MAS NMR spectra of (a) AEI_1 and (b) AEI_2.

参考文献

- [1] M. E. Davis *et al.*, ACS Catal. 5 (2015) 6078
- [2] A. Corma *et al.*, Chem. Commun. 48 (2012) 8264
- [3] R. F. Lobo *et al.*, Chem. Commun. 51 (2015) 4447

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

くにたけゆうすけ・のむらじゅんこ・よこいとしゆき

Table 1 Compositions of obtained products.

Sample	In gel Si/Al	In solid ^a Si/Al	Acid amount ^b / mmol g ⁻¹	Yield / %
AEI_1	20	9.8	0.84	30
AEI_2	15	9.4	0.82	47

a: Determined by ICP. b: Determined by NH₃-TPD

乾燥ゲルからのベータ型ゼオライトの結晶化挙動

(名工大) ○中嶋健人・賈朋飛・吉田健人・本多沢雄・大幸裕介・岩本雄二*

【諸言】一般にゼオライトはプレカーサーゲルを出発原料として水熱合成法によって合成される。しかし、その生成過程は未だ十分な理解が得られていない。その要因の一つとして、液相からの析出過程における原料ゲルと生成物の間での化学組成の変動が挙げられる。そこで我々は乾燥ゲルの直接加熱によるゼオライトの合成法に注目した。これは原料ゲルを乾燥させ、微量の水分を含有するドライゲルとした後に、液相を加えずに加熱することでゼオライトを得る方法である。この方法では反応系内の化学組成変動が抑制されることから、諸条件と原料ゲルからのゼオライトの初期結晶化挙動の関係を明らかにすることが期待される。我々は透過性能の点から、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、本合成手法による合成検討を行っている。本研究では特に原料として調製するドライゲルの含水率がベータ型ゼオライトの初期結晶化挙動に及ぼす影響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 (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 $\text{Si}:\text{Al}:\text{TEA}^+=1:0.01:0.33$ ($\text{Si}/\text{Al}=100$) とした。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 $145 - 175^\circ\text{C}$ 、 $2 - 6\text{ h}$ の条件で加熱した。この際、原料ゲルの乾燥時間を制御することでドライゲルの含水率を $23\% - 75\%$ の範囲で変化させ、得られた試料の結晶化挙動を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。また各合成時間における試料の XRD パターンをリートベルト法で解析してゼオライトの結晶化度を算出して、結晶化の速度論的解析を行うことにより初期結晶化挙動の定量的評価を試みた。

【結果】ドライゲルを加熱して得られた生成物の XRD パターンは、すべてベータ型ゼオライトに帰属された。含水率の異なる原料ゲルを 165°C 、 4 h の条件で加熱した際の各生成物について、XRD の回折強度より相対結晶化度を求めた結果を Fig. 1 に示す。相対結晶化度は含水率の低下に伴い高くなる傾向が見られたが、単純な直線関係ではなく 26.7% で最大値を示したことから、含水率が結晶化挙動に特異な影響を与えることが示唆された。また、結晶の回折ピーク

が出現した直後の初期結晶化試料において TEM 観察を行ったところ、初期結晶サイズが $10 - 400\text{ nm}$ の範囲でばらついており、その生成箇所も局在化する傾向がみられた。こうした初期結晶化挙動を定量的に評価するため、 $145 - 175^\circ\text{C}$ の加熱温度における含水率 26.7% の原料ゲルから生成したゼオライトの結晶化度の加熱時間依存性を XRD 解析で定量化し、Avrami-Erofe'ev 式を用いて速度論的解析を行った。Fig. 2. に各合成温度における結晶化度の時間変化を示す。速度論的解析により、原料成分の移動配列に起因する誘導期 (領域 I)、拡散律速反応による速い結晶化 (領域 II)、脱水縮合反応の限界による結晶加速度の鈍化 (領域 III) の存在が示唆された。当日の発表では、速度論的解析結果に、原料ゲルの含水率の影響、構造規定剤の熱安定性に関する結果を合わせて考察されるベータ型ゼオライト初期結晶化メカニズムについて報告する予定である。

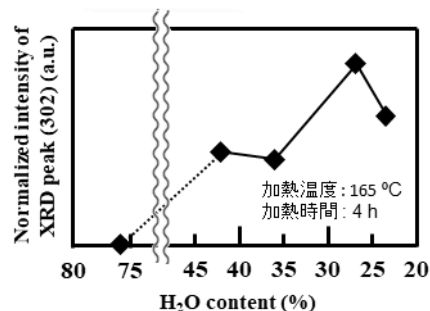


Fig. 1. ドライゲル含水率と結晶化度の関係

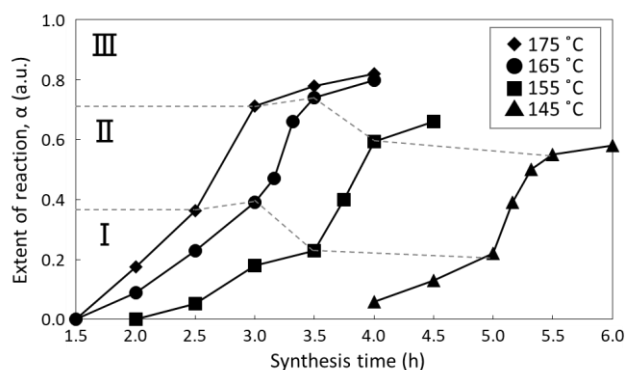


Fig. 2. 各合成温度における合成時間に伴う結晶量の変化

【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機能分離材料の創製」の一部として実施した。

岩本雄二 : E-mail iwamoto.yuji@nitech.ac.jp
なかしまけん、かほうひ、よしただけと、
ほんださわお、だいこうゆうすけ、いわもとゆうじ

濃厚シリケート溶液から出発するゼオライトの水熱合成

(横浜国大院工) ○中澤直人・吉田友香・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

ゼオライトの結晶化の手法には種々のものがあるが、最も重要かつ広範に行われている方法はアルカリ媒体を用いる水熱合成法である。水を溶媒として用いることが一般的であるが、有機溶媒の存在下¹⁾やイオン液体中での結晶化²⁾といった特殊な条件下の水熱合成法も報告されている。また、乾燥ゲルを用いた dry-gel conversion (DGC) 法も注目されている³⁾。これら従来型合成法から脱却し、今までにない結晶化の手法を開発することは、新規なゼオライトを得る手段として非常に有用であると考えられる。

我々は、濃厚シリケート溶液から出発するハイシリカゼオライトの水熱合成法について検討し、high-silica SSZ-39 (AEI) の合成⁴⁾や新規ゼオライト YNU-5 の合成⁵⁾に成功した。これらに加え今回は、類似条件下での **GME**、**MSE** および ***BEA** 型ゼオライトの合成についても報告する。

2. 実験

2-1 TMP^+OH^- を用いた水熱合成

1,1,3,5-Tetramethylpiperidinium hydroxide (TMP^+OH^- , Fig. 1) を有機構造規定剤 (OSDA) として用いる high-silica SSZ-39 の合成法はつぎのとおりである。まず Ludox AS-40,

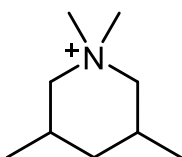


Fig. 1 TMP^+ .

NaOH aq., H_2O を混合し、攪拌しながら加熱することで濃厚シリケート溶液を調製し、同時に H_2O を蒸発させることでゲル化させた。室温まで冷却したのち、**FAU** 型ゼオライト (東ソー製 HSZ-350HUA への酸処理により調製, $\text{Si}/\text{Al} = 10.3$) を加え、ゲルを手動でよく混合した。得られたゲルの組成は $1.0 \text{ SiO}_2\text{-}0.017 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}0.17 \text{ TMPOH}\text{-}0.18 \text{ NaOH}\text{-}3.3 \text{ H}_2\text{O}$ 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、静置条件下で行った。生成物は遠心分離により回収し、 100°C で一晩乾燥させた。これとは異なる組成領域における類似の合成法で **GME** 型ゼオライトを得た。

2-2 $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^-$ を用いた水熱合成

$\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^-$ を OSDA として用いる YNU-5 の合成法はつぎのとおり。 $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^-$ aq., NaOH aq., KOH aq. 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ることで濃厚シリケート溶液を調製した。室温まで冷却したのち、**FAU** 型ゼオライト (東ソー製 HSZ-350HUA, $\text{Si}/\text{Al} = 5.3$) を加え室温で 10 分間攪拌した。得られた混合液の組成は $1.0 \text{ SiO}_2\text{-}0.025 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}0.17 \text{ Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^-\text{-}0.15 \text{ NaOH}\text{-}0.15 \text{ KOH}\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ となった。結晶化はオートクレーブを用いて 160°C , 7 日間、静置条件下で行った。固体生成物はろ過で回収

した。これとは異なる組成領域における類似の合成法で **MSE** 型ゼオライトおよび、***BEA** 型ゼオライトを得た。

3. 結果と考察

3-1 TMP^+OH^- を用いた水熱合成

Table 1 に各 Si/Al 比の SSZ-39 の合成法とその結果を示す。希薄なシリケート溶液を用いた従来法⁶⁾ (Entry 1) では、合成に多量の NaOH を使わなければ SSZ-39 が結晶化しなかったが、結果的に結晶化後に溶け残るシリケート種が増え、低 Si/Al 比および収率が問題であった。そこで我々は、NaOH とともに H_2O を減らすことで high-silica SSZ-39 ゼオライト (Entry 2, 3) を収率よく得ることに成功した。

一般に、水が少ない合成混合物を扱うとき、原料同士を十分に混合することがしばしば困難となる。今回、Entry 3 で $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3.3$ という高度に水が少ないゲルを調製する必要があったが、我々は濃厚シリケートを調製したあとに **FAU** 結晶を加えることにより、原料同士を十分に混合することに成功した。本手法による SSZ-39 の合成領域の拡大は、濃厚条件下では OSDA とシリケートが相互作用しやすいことを反映していると推測している。

Table 1 Synthesis of SSZ-39 with various Si/Al ratios

Entry	Synthetic conditions ^a			Product		
	Si/Al ^b of FAU	NaOH / SiO_2	H_2O / SiO_2	Phase	Si/Al ^b	Yield ^c (%)
1	3.6	0.45	20.0	AEI	7.8	39
2	5.3	0.30	8.0	AEI	12.7	56
3	10.3	0.18	3.3	AEI	16.4	69

^aInput Si/Al molar ratio is 30.

^b Si/Al molar ratio of the sample was determined by ICP-AES.

^cMass of as-synthesized product over that of SiO_2 used in the synthesis.

SSZ-39 の合成は input $\text{Si}/\text{Al} = 30$ の条件で検討したが、input $\text{Si}/\text{Al} = 15$ かつ $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.50$ の条件では **GME** 型ゼオライトが結晶化することがわかった。 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20$ では、原料由来の **FAU** に加えて **ANA** との混合物として

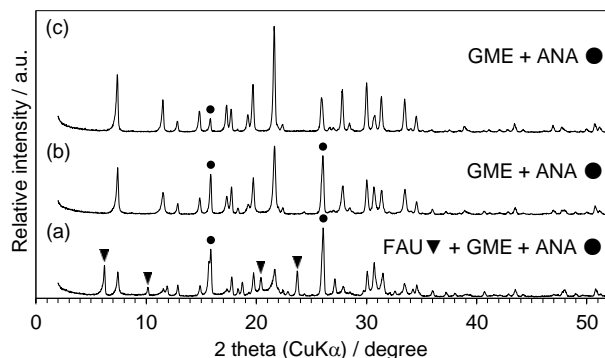


Fig. 2 XRD patterns of the **GME**-type zeolite samples synthesized under the conditions with $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 =$ (a) 20, (b) 15 and (c) 10, respectively. The crystallization was carried out at 140°C for 40 h.

得られたが、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$ では原料 **FAU** は完全に消費され、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10$ では **ANA** の結晶化も十分に抑えられた。これも **SSZ-39** の合成系と同様に、合成時の出発シリケート溶液を濃厚にすることで結晶化領域の拡大に成功した例の1つである。

3-2 $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^-$ 用いた水熱合成

$\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ を **OSDA** として用いて濃厚条件下での合成検討を行ったところ、興味深いことに、わずかな合成条件の変更によっても、誘導されるゼオライト相が大きく変化する傾向があった。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。 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 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**)。このうち **YNU-5** は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が 5~8 の狭い領域で結晶化し、特に 7 のときに純度が最も高かった⁹⁾。このように、既存ゼオライトの結晶化領域の境界に、新規ゼオライトの結晶化領域を見つけることができた。

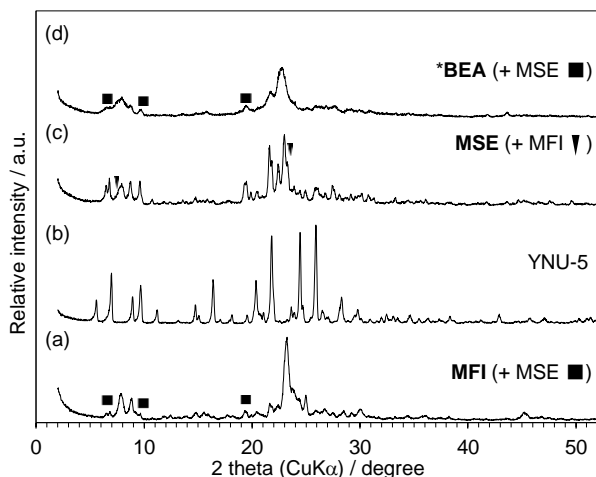


Fig. 3 XRD patterns of as-synthesized samples synthesized under the conditions with $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios (a) 10, (b) 7, (c) 4, and (d) 3. Crystallization times are (a) 7 d, (b) 7 d, (c) 3 d, and (d) 3 d, respectively

本手法で **MSE** 型ゼオライトが得られたことも意義深い。 $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ から得られる **MSE** 型ゼオライトは **UZM-35**⁷⁾ として知られ、type material である **MCM-68**⁸⁾ と比べて、必要となる **OSDA** の構造が簡単であることから注目されているが、結晶化の際の競合相は多い。

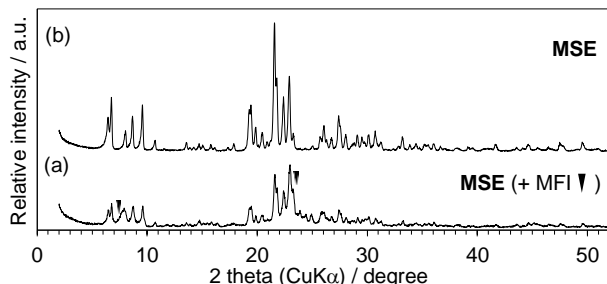


Fig. 4 XRD patterns of as-synthesized **UZM-35** samples. (a) The first generation with **MFI** impurity phase and (b) the second generation obtained by using the first generation samples as seed crystals.

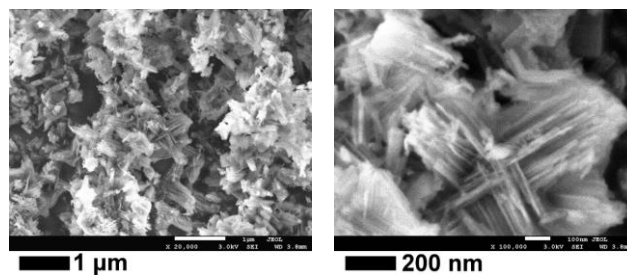


Fig. 5 FE-SEM images of the ***BEA**-type zeolite sample (with minor **MSE** phase) synthesized under the conditions with $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3$.

我々はまず、**UZM-35** を約 50% の純度で合成し (Fig. 4a), これを種結晶 (SiO_2 ベースで 2wt%) として同様の合成を再度行い、**UZM-35** を単相で得ることに成功した (Fig. 4b). 得られたサンプルの Si/Al 比は 10.8 と、十分にハイシリカであり、ポスト処理による脱 **Al** が容易に行えることから、触媒反応への応用に高いポテンシャルを有する⁹⁾。

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3$ という高度に水が少ない条件下で得られた ***BEA** 型ゼオライト (不純物として少量の **MSE** 型ゼオライトを含む) の FE-SEM 像を Fig. 5 に示す。興味深いことに、厚さ 50 nm 以下の薄片状の粒子が主として観察された。不純物の量が十分少ないことから薄層粒子は ***BEA** 型ゼオライトと考えられる。

$\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ は比較的小さく、親水的な **OSDA** であることから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 H_2O 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。このように濃厚シリケート溶液から出発する合成系では、競合相が多く存在する **OSDA** を用いた場合に、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比を制御することで骨格密度に応じてゼオライトを作り分けられるポテンシャルを有すると考えられる。

また、本合成系では無機カチオンの働きも重要である。特に **YNU-5** では、独特な 1 次元 8 員環細孔が **OSDA** ではなく K^+ によって支えられている。これとは独立に存在する **YNU-5** の 3 次元 12-12-8R 細孔は、結晶化直後には主として $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ により満たされている。したがって、**YNU-5** は有機・無機 **SDA** の協奏的な働きによって結晶化したと考えられる⁹⁾。

1) R.E. Morris, S.J. Weigel., *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 309 (1997)

2) E.R. Cooper *et al.*, *Nature*, **420**, 1012 (2004)

3) M. Matsukata *et al.*, *Top. Catal.*, **9**, 77 (1999)

4) N. Nakazawa *et al.*, *Chem. Lett.*, **45**, 919 (2016)

5) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)

6) M. Moliner *et al.*, *Chem. Commun.*, **48**, 8264 (2012)

7) J.G. Moscoso, D.Y. Jan, US Patent., 7 922 997 B2 (2011)

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

9) 池原悠哉ら, 第 120 回触媒討論会, 討論会 A 予稿集 (2017)

*窪田 好浩 E-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp

なかざわ なおと, よしだ ゆか, いながき さとし, くぼた よしひろ

SAPO-5 の粒子成長における合成条件の影響

(北九州市大) ○今井裕之*・加藤政也・黎曉紅

1. 緒言

有機構造規定剤 (organic structure-directing agent, OSDA) は、ゼオライト合成において重要な役割を果たすことは良く知られている。結晶構造を決めるだけでなく、粒子形態、結晶中の組成、酸性質にも影響を及ぼすことが報告されている^{1), 2)}。我々は、SAPO-5 の合成において OSDA が及ぼす影響について検討を行い、OSDA に用いるアミンのアルキル鎖の長さや数を変えるだけで、結晶構造および粒子形態が顕著に変化することを見出している³⁾。また、2種類の OSDA を混合して用いることで、同一構造のまま、粒子形態が大きく変化することを見出した。

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、各種合成条件の検討を行った。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、数、構造が異なるアミン類、4 級アンモニウム塩を用いた。

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 H_3PO_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

TEA を OSDA に用いて水熱合成を行い、回収したサンプルから SAPO-5 の平板結晶の生成が観測され始める時間を検討した。次に、同様に水熱合成を行い、平板状結晶の生成始めの時間で、各種 OSDA を追加混合し、水熱合成を続けた。いずれのサンプルからも AFI 構造に由来する XRD パターンが単相で観測された。これらのサンプルの FE-SEM 像を図 1 に示す。生成始めの結晶は典型的な平板状であり (図 1a)、水熱合成時間を延ばしても変化は見られなかった。水熱合成途中で TEA を追加混合すると、c 軸方向への粒子成長が見られた。トリプロピルアミン (TPA) の追加混合でも同様に c 軸方向への粒子成長が観測された。一方で、ジエチルアミン (DEA) を追加混合した場合では面での粒子成長が見られた。

水熱合成中の生成始めの平板結晶が種結晶と見なせるため、水熱合成始めに種結晶を加えて影響を検

討した (図 2)。平板結晶を種結晶として加えた場合、元の平板結晶は水熱合成後に観測されず、水熱合成中に溶解/分解しているものと考えられる。得られたサンプルは微結晶で、いずれの合成条件で得られたサンプルとも異なっていた。このことから、結晶生成初期で発生する結晶は、種結晶とは性質が異なると考えられる。

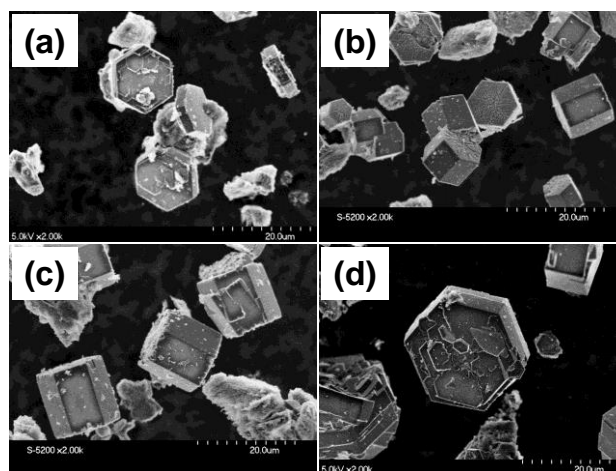


図 1 水熱合成途中で OSDA を追加して合成したサンプルの FE-SEM 像. (a) TEA のみでの結晶生成始め, (b) TEA 追加, (c) TPA 追加, (d) DEA 追加.

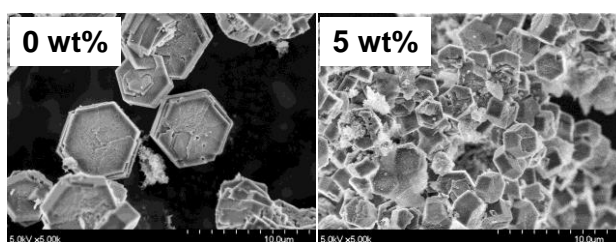


図 2 種結晶の粒子形態への影響.

参考文献

- 1) L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, F. Corà, C.R.A. Catlow, T. Blasco, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21539 (2005).
- 2) L. Gómez-Hortigüela, C. Márquez-Álvarez, M. Grande-Casas, R. García, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **121**, 129 (2009).
- 3) 今井裕之, 加藤政也, 寺坂一沙, 黎 曉紅, 第 32 回ゼオライト研究発表会, A22, (2016).

*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・りしゃおほん

ハイシリカゼオライトへの異種元素導入法の開発と触媒特性

(阪大院基工)

○中井雅大・三宅浩史・小野開登・廣田雄一朗・内田幸明・西山憲和*

1. 緒言

ゼオライトのミクロ細孔径は、小細孔径 (8員環)、中細孔径 (10員環)、大細孔径 (12員環以上)の三つに大きく分類される。小・中細孔径ゼオライトに比べ、大細孔径ゼオライトは形状選択性を利用した例が少なかった。しかし、拡散性の向上、嵩高い分子を扱う系への応用という観点から、大細孔径ゼオライトの重要性も増してきた。中でも、BEA 構造のゼオライト Beta がバイオマス系の反応において広く用いられている^[1]。

しかし、一般的に Si/Al 比の大きいゼオライト Beta は合成が困難であるうえ、Si や Al 以外のヘテロ原子を骨格内に導入する方法は、有害なフッ化物を用いた方法がほとんどである^{[2][3]}。そこで本研究では、フッ化物フリー条件下でハイシリカなゼオライト Beta にヘテロ原子を導入する手法の開発を目指した。また、合成したゼオライトの触媒特性について検討した。

2. 実験

Al-Beta を脱アルミ処理し、それをシリカ源の一部として用いたドライゲルコンバージョン(DGC)法を考案した。まずシリカ源としてコロイダルシリカ(CS)を用い、5 SiO₂: 0.1 Fe³⁺: 0.33 NaOH : 2.5 TEAOH : 100 H₂O のモル比で前駆溶液を調製した。さらに脱アルミ Beta を CS 由来の SiO₂ と等量加え、2 h 撹拌した。この溶液を 90 °C で乾燥させ、得られた前駆ゲルに高温高压下で水蒸気を供給するドライゲルコンバージョン法によって 120 °C で結晶化を行い、Fe-Beta を得た。また、比較としてシリカ源に片方のみを用いたサンプル、水熱合成(HS)法を用いたサンプルも合成した。さらに、本手法の他のヘテロ原子への適応性を調べるため、Fe の代わりに Ga を用いた Ga-Beta も合成した。

合成したサンプルのキャラクタリゼーションとして、XRD 測定、UV-vis 測定、NH₃-TPD 測定を行った。また、Fe-Beta の触媒特性を調べるために、Acetone to Olefins (ATO)反応試験を行った。

3. 結果・考察

Fe-Beta の各結晶化時間での XRD 測定結果を、Fig. 1 (a)に示す。ドライゲル(DG)にはピークが表れていないが、結晶化時間12 h 後から BEA 型構造由来のピークが表れている。従って、DG の状態になる際に一度結晶構造が崩れ、DGC 法によって再結晶化が行われていると考えられる。

Fe-Beta の各シリカ源での XRD 測定結果を、それぞれ Fig. 1 (c), (d)に示す。脱アルミ Beta と CS の両方をシリカ源として用いると BEA 型構造のピークが確認できたが、片方のみを用いるとピークが現れなかった。従って、シリカ源として2つの存在が重要である

と考えられる。

Fe-Beta の各結晶化方法での XRD 測定結果を、Fig. 1 (d)に示す。DGC 法では結晶化していたが、HS 法では結晶化しなかった。従って、結晶化には DGC 法が有用であると考えられる。

Ga-Beta の各結晶化時間での XRD 測定結果を、Fig. 1 (b)に示す。Fe-Beta と同様の傾向が見られることから、Fe と同じような結晶化過程を経ていると考えられる。

また、UV-vis 測定や NH₃-TPD 測定の結果より、Fe や Ga がゼオライト骨格中に高分散に取り込まれていることが分かった。さらに ATO 反応試験では、Fe-Beta は Al-Beta や Fe-MFI より高いイソブテン選択性を示した。

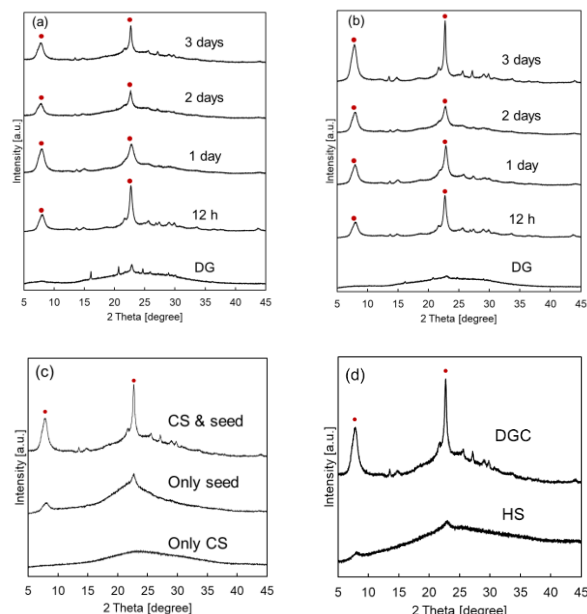


Fig 1. XRD patterns of (a)Fe-Beta, (b)Ga-Beta, (c) Effect of silica sources (Fe-Beta) and (d) Effect of synthesis methods (Fe-Beta)

4. 謝辞

本研究は、JST-CREST の支援を受けたものである。

5. 参考文献

- 1) Shu Q. *et al.*, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 2159
- 2) Zhu Z. *et al.*, *J. Catal.*, 2017., **352**, 1
- 3) Kang Z. *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2013, **218**, 425

*西山憲和 TEL&FAX : 06-6850-6255

E-Mail : nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

なかいまさひろ・みやけこうじ・おのかいと・ひろた
ゆういちろう・うちだよしあき・にしやまのりかず

均一ゲルを原料とした有機物を用いない ジンコアルミノシリケート*BEA, MFI, MOR 型ゼオライトの合成

(東大院工^A・ユニゼオ^B) 小池夏萌^A・○Watcharop Chaikittisilp^A・
伊與木健太^A・Shanmugam Palani Elangovan^{A,B}・
板橋慶治^{A,B}・大久保達也^{A*}

【緒言】 多価カチオン交換型ゼオライトは NO_x 還元反応等において注目されているが、アルミノシリケートゼオライトにおいて多価カチオンのイオン交換には近傍に存在する 2 つ以上の Al が必要となる。一方、Zn(II)を骨格内に有するゼオライトは、Zn 原子当り 2 価の負電荷が誘起されるため、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増加による活性向上等が期待される^[1]。

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有機構造規定剤 (OSDA) を用いて CHA、AEI、GME 型ゼオライトに関して報告された^[2]。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、得られる Zn 含有ゼオライトはジンコシリケート特有の骨格の 7 員環を有する VET 型や 3 員環を有する VSV 型等に限定されていた^[3]。我々は、アルミノシリケートゼオライトの系において、Composite Building Unit (CBU)の類似性を指針として様々なゼオライトの OSDA-free 合成に成功してきた^[4]が、Al 以外の金属を含有したゼオライトの系において同手法は十分な検討がなされていなかった^[3]。

本発表では、中和による沈殿によってジンコアルミノシリケートゲルを調製し MOR 型、さらにそれと共通の CBU を持つ MFI 型および*BEA 型ゼオライトの OSDA-free 合成に成功した結果を報告する。

【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 pH 7 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 Na₂O : 0.5 (1-x) Al₂O₃ : x ZnO : 8.0 SiO₂ : 120 H₂O (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、目的ゼオライトの種結晶を 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、加熱処理 (800 °C、6 時間) 後も UV-vis 測定において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)比のゲルに MOR、MFI 及び*BEA 型ゼオライト種結晶を加え水熱合成を行ったところ、それぞれ

Zn/(Zn+Al) = 0–0.6 の範囲で MOR 型、Zn/(Zn+Al) = 0–0.8 の範囲で MFI 型、Zn/(Zn+Al) = 0–0.2 の範囲で*BEA 型ゼオライトが得られた。図左に MFI 型ゼオライトの XRD パターンを例として示す。得られた MFI 型ゼオライトは Zn の導入量増加にともない形状の変化が確認された(図右)。得られたゼオライトの Zn/(Zn+Al)比は用いたジンコアルミノシリケートゲルと等しく、UV-Vis 測定、イオン交換量測定、固体 NMR 測定等から、Zn 及び Al が共にゼオライト骨格内に導入されたことを確認した。

また、比較として Si 源をヒュームドシリカ、Zn 源を酢酸亜鉛とし Zn/(Zn+Al) = 0.6 の条件で MOR 型種結晶を用い同様に合成を行ったところ、MOR 型ゼオライトとともに酸化亜鉛の生成が確認された。このように Zn は水熱合成条件化で酸化物等として沈殿しやすいため、予め調製したジンコアルミノシリケートゲルを原料として用いることが亜鉛含有ゼオライト合成に重要であると考えられる。

MOR、MFI、*BEA 型ゼオライトは共通の CBU を持つ。アルミノシリケートゼオライトの系で提唱された構造類似性に基づく合成条件の類似性^[4]が Zn を含む系にも適用され、同様の合成条件で種結晶のみ変えることで目的とするゼオライトが得られたと考えられる。

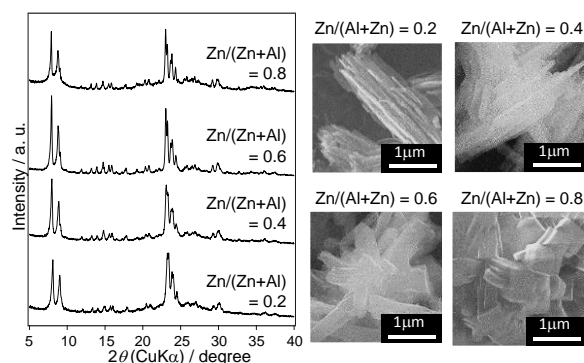


図 共沈ゲルを用いて得られたジンコアルミノシリケート MFI ゼオライトの XRD パターン (左) 及び SEM 像 (右)

- 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. [4] K. Itabashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11542.

*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

リン修飾小細孔ゼオライト触媒の調製とその触媒活性評価

(広大院工^A・東ソー^B) ○垣内友太郎^A・船瀬菜摘^A・山崎義貴^A・高光泰之^B
・津野地直^A・定金正洋^A・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

8員環細孔を有する小細孔ゼオライトは、NH₃による NO_x の選択的触媒還元(NH₃-SCR)およびアルコールからの低級オレフィン製造への応用が期待されている。しかし、これらの反応中では、触媒は高温の水蒸気にさらされるため、十分な触媒性能を発揮するためには高い耐水熱安定性が要求される[1]。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)の合成に成功し[2-5]、細孔内に取り込まれた OSDA の分解/酸化によりリン修飾ゼオライトを直接合成できることを明らかにした。また、銅担持リン修飾ゼオライトは NH₃-SCR 触媒として極めて高い触媒耐久性を示した。本発表では本リン修飾手法を用い、様々な骨格構造を持つ小細孔ゼオライトにリン修飾を行い、エタノールからの低級オレフィン合成(Ethanol-to-olefin(ETO))触媒としての性能を評価した。

2. 実験

リン修飾 CHA(CHA(P))および AEI(AEI(P))ゼオライトは当研究室で以前行った、OSDA にアンモニウムカチオンとホスホニウムカチオンを併用する合成手法(混合テンプレート法)により合成した[4-5]。リン修飾 LEV ゼオライト(LEV(P))は OSDA にテトラメチルホスホニウム水酸化物(TMPOH)および N,N-ジメチルピペリジニウム水酸化物(DMPOH)を用いる同手法により合成した。また、アンモニウムカチオンのみを用いて種々のリン未修飾小細孔ゼオライトも合成した(LEV(N), AEI(N), CHA(N))。得られたゼオライトは焼成により OSDA を除去し、NH₄型にイオン交換した後に焼成により H 型のゼオライトを調製した。ETO 反応は、固定床流通式反応装置を用いて触媒 0.45 g、混合ガス(C₂H₅OH : N₂ = 50 : 50), W/F = 0.025 g_{cat}/ml/min, 反応温度 400 °C の条件で行った。

3. 結果と考察

ゼオライト水熱転換条件、結果および得られたゼオライトの XRD パターンを Table 1 および Fig. 1 にそれぞれ示す。得られたゼオライトはいずれも収率 83 % 以上、ミクロ孔容積 0.28 cm³g⁻¹ 以上の値を示し、リン修飾の有無によって XRD パターンの強度に変化が観察されなかったため、高結晶性のゼオライトが高収率で得られたことを確認した。Fig. 2 に H 型サンプルの ³¹P MAS NMR スペクトルを示す。いずれのサンプルも 0 から -40 ppm 付近にゼオライト骨格と結合したリン酸化合物種に帰属されるピークが観察されたことからゼオライトがリン修飾されていることが分かった。

Table 2 に ETO 反応における反応開始から 0.5 h 後

Table 1 Synthesis of various small-pore zeolites and characteristics.

Sample name	Starting gel		Product				
	N-OSDA / %	P-OSDA / %	Yield / %	Si/Al ^{b)}	P/Al ^{b)}	BET surface area / m ² g ⁻¹	Micropore volume / cm ³ g ⁻¹
CHA(N)	100	-	99	12.1	0	933	0.35
CHA(P)	10	90	86	11.1	0.51	737	0.28
AEI(N)	100	-	95	13	0	897	0.33
AEI(P)	70	30	91	13	0.12	860	0.32
LEV(N) ^{a)}	100	-	84	11.9	0	769	0.34
LEV(P) ^{a)}	50	50	83	12.2	0.23	769	0.33

^{a)}H₂O/SiO₂ = 5.0, NaOH/SiO₂ = 0.05, Temp. = 150 °C, Synthesis time = 2 days.

^{b)}Determined by ICP.

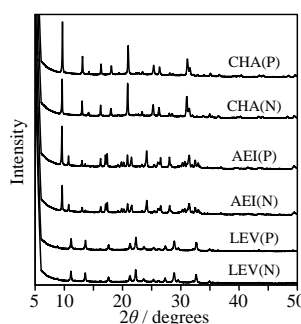


Fig. 1 XRD patterns of LEV, CHA and AEI zeolites(H-form).

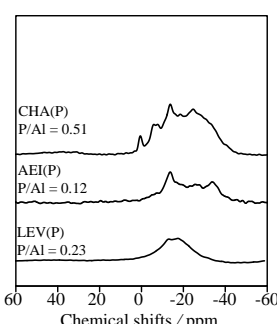


Fig. 2 ³¹P MAS NMR spectra of LEV(P), AEI(P) and CHA(P)(H-form).

Table 2 Initial product distribution on ethanol conversion over various small-pore zeolites^{a)}.

Sample name	Yield / C%				
	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ -C ₄ paraffins	others
CHA(N)	21.7	35.4	23.7	9.2	10.1
CHA(P)	28.7	36.5	14.4	6.2	14.2
AEI(N)	55.4	12.3	12.3	5.1	14.8
AEI(P)	60.3	10.0	11.1	4.3	14.3
LEV(N)	14.5	20.3	41.3	5.2	18.7
LEV(P)	14.3	20.3	40.7	4.2	20.5

^{a)}Catalyst = 0.45 g, W/F = 0.025 g_{cat}/ml/min, C₂H₅OH/N₂ = 50 : 50, Reaction temp. = 400 °C, Time-on-stream = 0.5 h.

の生成物分布を示す。CHA(N), AEI(N)および LEV(N)のプロピレン収率はそれぞれ 35.4 %, 12.3 %および 20.3 %であり、CHA(N)が最も高いプロピレン収率を示した。一方、リン修飾触媒では、プロピレン収率に大きな変化は観察されなかったが、エチレン収率が増加またはブテン収率が減少する傾向にあった。これはリン修飾によってゼオライトの酸性質が変化し、エチレンの重合が抑制されたためであると考えられる。

[1] N. Tsunoji *et al.*, *Appl. Catal. A*, **481**, 161 (2014).

[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.*, *Micropor. 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

かきうちゆうたろう・ふなせなつみ・やまさきよし
か・たかみつやすゆき・つのじなお・さだかねまさ
ひろ・さのつねじ

種結晶添加法によるシンプルな有機構造規定剤を用いた CON 型ゼオライトの合成

(東大院工^A・ユニゼオ^B) ソウグクカンルシベル^A・○伊與木健太^A・

エランゴバンシヤンムガム^{A,B}・板橋慶治^{A,B}・大久保達也^{*A}

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。特に近年注目を集めている、異なる径の細孔が多次的に連結した細孔構造を有するマルチポアゼオライトの合成には多くの場合、複雑で高価な 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^[1]。我々はこれまで、種結晶添加法による OSDA フリー合成法を開発し、OSDA 必須であると考えられていた種々のゼオライトを、OSDA を用いずに合成することが可能であることを示してきた^[2]。また、その際に合成条件探索のための指針となる仮説 (Composite Building Unit 仮説) も提唱している^[3]。しかしながら、一部の OSDA フリー合成には、生成物の組成に限られる、収率が低下してしまう場合があるなどの問題点があることも分かってきた。そこで、OSDA フリー合成が困難な系における新たなアプローチとして複雑で高価な OSDA をシンプルで安価な OSDA へ置換するという方針を示し、水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH) を用いた MSE 型ゼオライトの合成に成功した^[4]。

本研究では、MSE 型ゼオライトと同じくマルチポアゼオライトのひとつである CON 型ゼオライトに着目し、OSDA の置換についての検討を行った。CON 型ゼオライトは、2つの 12 員環とひとつの 10 員環が 3 次的に交差した構造を有し、MTO 反応において特異的な長寿命を示すなど、触媒としての応用が期待されている^[5]。しかしながら、CON 型ゼオライトの合成には複雑な OSDA である *N,N,N*-trimethyl-(*-*)-cis-myrtanylammonium hydroxide を必要とし、OSDA フリー合成は報告されていない。

2. 実験

純水に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、TEAOH、水酸化アルミニウム、ホウ酸、ヒュームドシリカ、及び既報に基づいて合成した CON 型ゼオライト種結晶^[4] (未焼成品、シリカに対して 20 wt%) を加えて反応混合物を調製した。反応混合物組成は SiO_2 : $0.02\text{B}_2\text{O}_3$: $0.0025\text{Al}_2\text{O}_3$: $0.069\text{K}_2\text{O}$: $0.206\text{Na}_2\text{O}$: $0.11\text{TEA}_2\text{O}$: $60\text{H}_2\text{O}$ とした。水熱処理は 160 °C にて 7 日間行った。生成物の評価は XRD, FE-SEM, ICP-AES, NMR, TG-MS, 窒素吸脱着測定およびラマン分光によって行った。

3. 結果と考察

粉末 XRD パターンより、CON 型ゼオライトの生成を確認した(図(a))。ミクロ孔容積は $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、既報と比較して同等以上の高い細孔特性を示した。SEM 像より種結晶と生成物で形態が異なっていることが分かる (図(b))。本合成条件では限られた MOH/Si 比 ($M = \text{Na} + \text{K}$) においてのみ CON 型ゼオライトが得られ、異なる条件では容易に*BEA や層状ケイ酸塩であるケニアイトが副生した(図(a))。ラマン分光測定より、TEA カチオンが細孔に内包されていること、そのコンフォメーションは 60% が *all-trans* (*tt,tt*), 40% が *trans-gauche* (*tg,tg*) であり、95% の TEA カチオンが *tt,tt* コンフォメーションをとる*BEA 型ゼオライトの場合とは異なっていた。

また、比較のために OSDA として水酸化テトラプロピルアンモニウム (TPA) および水酸化テトラメチルアンモニウム (TMA) を用い、同様の条件にて合成したところ、CON 型ゼオライトは得られず、TPA では MFI 型、TMA では RUT 型ゼオライトが得られた。どちらもそれぞれの OSDA を用いて合成可能であることが知られているゼオライトである。いずれの OSDA もシンプルな 4 級アンモニウムカチオンであるが、親疎水性などが異なっており、最適なものを選択する必要があると考えられる。

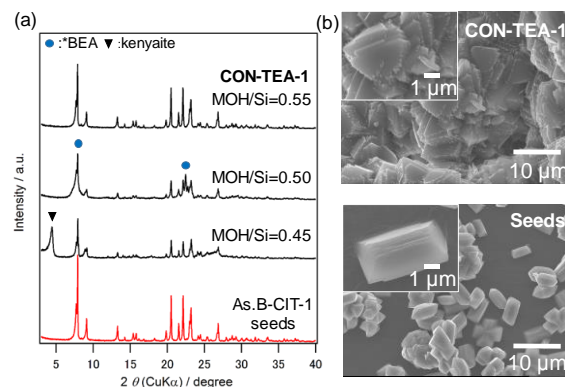


図 (a)粉末 XRD パターンと(b)SEM 像

引用文献

- [1] S. I. Zones; *Microporous Mesoporous Mater.*, **144**, 1–8 (2011). [2] K. Iyoki, et al.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **189**, 22–30 (2014). [3] K. Itabashi, et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11542–11549, (2012) [4] S. Sogukkanli, et al.; *Microporous Mesoporous Mater.* **245**, 1–7 (2017). [5] R. F. Lobo, M. E. Davis; *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3766–3779 (1995).

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

そうぐくかんるしべる・いよきけんた・えらんごばんしやんむがむ・いたばしけいじ・おおくぼたつや

種結晶添加法を用いたブレンステッド酸点量の多い MWW 型ゼオライトの合成とその特性

(産総研^A, 鳥取大工^B, 横国大工^C, ユニゼオ^D)

○上村 佳大^{A*}・遠藤 明^A・菅沼 学史^B・片田 直伸^B・窪田 好浩^C・山崎 康夫^D

1. 緒言

MWW 型ゼオライト(以下 MWW)は、10 員環 sinusoidal channel と 12 員環 super cage の細孔構造を有する結晶性の多孔体であり、エチルベンゼンやクメンの合成触媒として利用が期待されている[1,2]。近年 Kamimura[3]らは、種結晶添加法を用いることで、有機構造規定剤(OSDA)であるヘキサメチレンイミン(HMI)を含まない反応混合物に、従来技術[2]で合成した未焼成種結晶(MCM-22(P))を添加して水熱処理することで、MWW が得られる条件を見出した。この手法[3]は、HMI 使用量の低減が期待される反面、従来品に比べて、生成物のマイクロ細孔容積が小さい、酸点量が少ない、明確なモルフォロジーの差異が見られない等の課題があった。一方で、種結晶添加法で得られた OSDA-free beta[4-7]は、従来品よりも明確なモルフォロジーや大きいマイクロ細孔容積を示す傾向があり、また、骨格中の Al 分布が従来品と異なることが示唆されている。構造と酸点の相関について Corma[8]らは、Al 分布やマイクロ細孔の大きさが酸点量に影響すると報告している。Katada[9]らは、ブレンステッド酸点の酸強度は、ゼオライトの骨格構造の違いのみではなく、酸点の周囲に存在する原子間距離や角度によって制御され、それに応じて触媒性能が変化することを報告している。これらの背景から、文献[3]で報告した種結晶添加法において、MWW の結晶成長を促進するための条件を見出すことにより、従来品とは異なる特性を有した MWW を生成することができると考えた。

2. 実験

本研究では、種結晶を含む反応混合物の水熱処理において種結晶の安定性に着目し、HMI を可能な限り用いない条件下で MWW の合成を行い、得られた MWW の物性評価について検討した。種結晶は従来技術[2]を参照し、OSDA として HMI を含む反応混合物を水熱処理して合成した。得られた MCM-22(P)を高温で焼成し、残存する HMI を骨格中から除去したものを種結晶(3D-MCM-22)として用いた。種結晶添加法による MWW の合成は、以下の手順で行った。従来技術に比べて少量の HMI と種結晶を含む反応混合物を調製し、それを特定の時間と温度において水熱処理した。その後、洗浄・回収・乾燥工程を経て生成物を得た。生成物は XRD、FE-SEM、ICP-AES、N₂ 吸脱着測定、TG-DTA、NMR、IRMS-TPD 等を用いて評価した。

3. 結果と考察

Figure 1 (a)と(b)に従来技術で合成した種結晶(焼成品)と種結晶添加法により得られた生成物(焼成品)の XRD パターンを示す。図 1 に示すように、種結晶と得られた生成物は文献[1,2]を参照すると、主に MWW の結晶構造に帰属する回折ピークであることがわかった。生成物は種結晶に比べて相対的に XRD 回折ピークの半値幅が狭い。また、FESEM 観察の結果(図は未掲載)、生成物は種結晶に比べて明瞭な六角板状のモルフォロジーを示す傾向にあった。

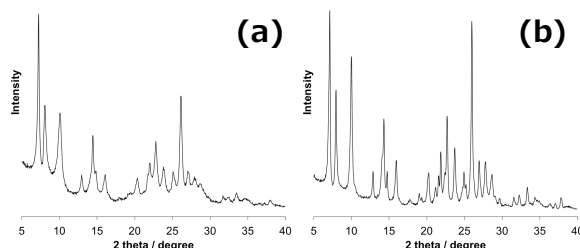


Figure 1. Examples for XRD patterns of the (a) calcined MCM-22 seed and (b) calcined MWW product obtained in this study.

比較合成実験として、焼成種結晶のみ、または少量の HMI のみを同組成の反応混合物に添加して同条件で水熱処理を行なった場合、MWW を得ることが困難であった。また、過去の結果[3]では同組成の反応混合物に未焼成種結晶を添加すると結晶性の低い MWW が得られることから、種結晶の添加は重要であるが、それに加えて、少量の HMI が水熱処理過程において種結晶の安定性(溶解性)と MWW の結晶化に関与していると考えられる。MWW の合成条件、物性評価、触媒性能評価等については、本講演で報告する。

4. 参考文献

- [1] Exxon Mobil Chemical Patens Inc., *JP Patent 5537813* (2014)
- [2] A. Corma *et al.*, *Zeolites*, **15**, p.2-8 (1995)
- [3] Y. Kamimura *et al.*, *Chem. Asian J.*, **12**, p.530-542 (2017)
- [4] K. Itabashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, p.11542-11549 (2012)
- [5] M. Ogura *et al.*, *J. Catal.*, **315**, p.1-5 (2014)
- [6] P. Sazama *et al.*, *J. Catal.*, **318**, p.22-33 (2014)
- [7] Y. Kamimura *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **219**, p.125-133 (2016)
- [8] A. Corma *et al.*, *Appl. Catal. A*, **134**, p.169-182 (1996)
- [9] N. Katada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **113**, p.19208-19217 (2009)

*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・えんどうあきら・すがぬまさとし・
かただなおのぶ・くぼたよしひろ・やまぎきやすお

ゼオライト水熱転換法を用いたリン修飾 AFX型ゼオライトの直接合成

(広大院工^A・東ソー^B) ○三谷絵美^A・山崎義貴^A・津野地直^A・高光泰之^B
・定金正洋^A・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

8員環細孔を有する小細孔ゼオライトは、NH₃によるNO_xの選択的触媒還元反応(NH₃-SCR)への応用が期待されているが、本触媒反応では高温の水蒸気存在下で反応が進行するため触媒の耐熱/耐水熱安定性の向上が要求される。

我々は最近、有機構造規定剤(OSDA)としてホスホニウムカチオン存在下でのゼオライト水熱転換により小細孔ゼオライトCHA、AEIの合成に成功した[1-4]。得られたゼオライト中のリン含有OSDA(P-OSDA)は分解/酸化によりリン酸化物種となりゼオライトのリン修飾が進行する。また、このリン修飾銅担持ゼオライトはNH₃-SCRにおいて極めて高い触媒耐久性を示すことが確認された。本発表では、*aft* ケージと *gme* ケージから成りNH₃-SCR触媒として優れた性能が報告されているAFX型ゼオライトに着目し[5]、ホスホニウムカチオンをリン修飾剤として用いリン修飾AFX型ゼオライトの直接合成を試みた。また、合成条件検討の過程で得られたGME型ゼオライトの合成に関しても報告する。

2. 実験

リン修飾AFX型ゼオライト(AFX(P))を合成するために1,4-ビス(1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン)ブチルジヒドロキシド([Dab-4](OH)₂)およびテトラエチルホスホニウムヒドロキシド(TEPOH)の2種類のOSDAを用いその比率を変化させた。脱アルミニウム処理により調製したFAU型ゼオライト(Si/Al=14-18)、OSDA、水酸化ナトリウムおよび蒸留水より調製した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、140℃で2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℃で乾燥し、このゼオライト合成品を600℃で5h焼成し、OSDAを除去した。また、[Dab-4](OH)₂のみをOSDAとして用いリン未修飾AFX型ゼオライト(AFX(N))も合成した。

3. 結果と考察

ゼオライトの水熱合成条件および生成物のXRDパターンとSEM像をTable 1およびFig. 1にそれぞれ示す。Table 1より、OSDAとして[Dab-4](OH)₂のみを用いた場合、AFX型ゼオライトが単相で得られた(AFX(N))。全OSDA量に対するP-OSDAの割合が90%の条件ではP含有AFX型ゼオライトが単相で得

られた(AFX(P), P/Al=0.07)。P-OSDAのみを用いた場合では、GME型ゼオライトが主生成相として確認された(GME(P))。SEM像観察から、AFX型ゼオライトはP添加の有無に関わらずいずれも約4μmの六方両錐形の粒子であった。一方、GME型ゼオライトは約15μmの針状結晶であった。

次に、これらの得られたAFX(N)とAFX(P)を焼成し耐熱性の評価を行った(Fig. 2)。AFX(N)の相対結晶化度は焼成温度の上昇とともに減少し900℃で結晶構造は完全に崩壊した。一方、AFX(P)は900℃においても約70%の相対結晶化度を維持していた。焼成したP-AFXの³¹P MAS NMRスペクトルから骨格内Alと結合した重合度の異なるリン酸化物種の存在が観察され、リン修飾されていることが確認できた。このことは、AFX型ゼオライト骨格へのP修飾により耐熱性が向上したことを示唆している。

Table 1 Synthesis conditions and characteristics of zeolites by hydrothermal conversion of FAU type zeolite.

Sample name	Synthesis conditions ^{a)}					Product			
	Dab-4 ²⁺ /SiO ₂	TEP ⁺ /SiO ₂	H ₂ O /SiO ₂	NaOH /SiO ₂	Phase	Yield / %	Si/Al ^{b)} P/Al ^{b)}	BET surface area / m ² g ⁻¹	Micropore volume / cm ³ g ⁻¹
AFX(N)	0.1	0	5	0.6	AFX	39.3	4.0 0	819	0.31
AFX(P)	0.03	0.27	10	0.4	AFX	40.4	6.0 0.1	799	0.29
GME(P)	0	0.2	5	0.6	GME+(ANA)	28.5	4.0 0.1	-	-

^{a)} Synthesis time = 2 days, Temp. = 140 °C. ^{b)} Determined by ICP.

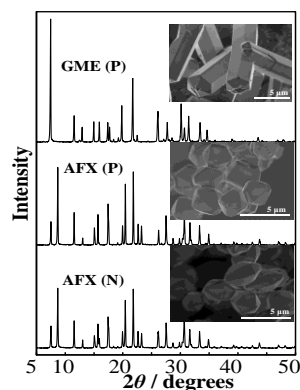


Fig. 1 XRD patterns and SEM images of obtained zeolites.

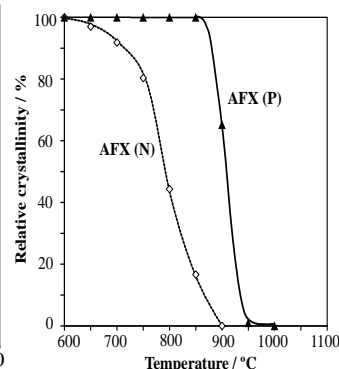


Fig. 2 Thermal stabilities of AFX(N)(◇) and AFX(P)(▲).

- [1] T. Maruo *et al.*, *Chem. Let.*, **43**, 302 (2014).
- [2] T. Sonoda *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 3857 (2015).
- [3] Y. Yamasaki *et al.*, *Micopor. Mesopor. Mater.*, **223**, 229 (2016).
- [4] Y. Kakiuchi *et al.*, *Chem. Let.*, **45**, 122 (2016).
- [5] D. W. Fickel *et al.*, *Appl. Catal., B*, **102**, 441 (2011).

*佐野庸治 Fax:082-424-7606

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

みたにえみ・やまさきよし・かつのじな・たかみつやす
ゆき・さだかねまさひろ・さのつねじ

二段階の温度制御による ZSM-5 ナノ粒子の合成

(東大院工) 出口 慎子・伊與木 健太・Anand Chokkalingam・
大久保 達也・○脇原 徹*

1. 緒言

ゼオライトは、直径2 nm 以下のミクロ孔を有していることから、細孔内での分子等の拡散が各特性に対して律速過程になり得る¹⁾。この課題を克服する手法のひとつとして結晶をナノサイズ化することが挙げられる。ゼオライトナノ粒子の合成法については、様々な報告がなされてきた²⁾。当研究室の Peng らは、粉碎した SSZ-13 (CHA 型) を種結晶として添加し、低温である程度結晶化させた後にチューブ型反応器を用いて高温で追加加熱する、という二段階加熱法を提案した。これにより、高温処理のオストワルド成長に起因する粒径の増大を抑制しつつ、水熱耐久性の高い SSZ-13を得ることに成功した³⁾。また、SSZ-13の合成において Al 源としてギブサイトを用いると、結晶相へ変化しにくい安定なアモルファスアルミノシリケートを形成することなく結晶化が継続的に進行するため、結晶化に要する時間が短縮することが報告されている⁴⁾。そこで、本研究では、ギブサイトを Al 源として用い、ZSM-5ナノ粒子の合成を試みた。

2. 実験

2.1 合成温度が粒径に与える影響

テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (40 wt%) に水酸化アルミニウム (ギブサイト) と水酸化ナトリウム水溶液 (20 wt%) を加え、5分間攪拌し、LUDOX® AS-40を加えて30分間攪拌した。得られた混合物をチューブ型反応器に入れ、60、70、90、120、150 °C で加熱した。原料の組成は50 NaOH : 1 Al₂O₃ : 300 SiO₂ : 20 TPAOH : 4500 H₂O とした。

2.2 二段階加熱

(a)と同様に調製した反応混合物をチューブ型反応器に入れ、70 °C で96 時間加熱した後、90 °C または150 °C のオイルバスに移した。

3. 結果と考察

3.1 合成温度が粒径に与える影響

各温度で合成した場合の結晶化曲線、²⁷Al MAS NMR、結晶化が完了したサンプルの SEM 像、得られた粒度分布の結果を図1 (a)-(d) に示す。合成温度の低下に伴い、結晶化時間が長くなるが、粒子径は減少し、ナノ粒子が得られた。しかし、図1(b)より、低温条件下では Al を骨格内に導入することが困難であることが分かった。一方、150 °C で合成した場合、ほとんどの Al が骨格中に導入されるものの、平均粒径は1.66 μm と大きく成長することも明らかになった。

3.2 二段階加熱

3.1より、低温で合成することで粒径は小さくなるが、Al が骨格中に導入されにくいという課題が明らかになった。そこで、Peng らの研究に基づき、二段階加熱により粒径を増大させずに Al を骨格中に導入することを目指した。²⁷Al MAS NMR、SEM 像、粒度分布測定の結果を図2 (a)-(c) に示す。いずれも結晶化が完了していることを XRD パターンから確認した。

70 °C で120時間加熱した場合の平均粒径は121 nm であった。90 °C で4時間の二段階加熱を行ったサンプルでは6配位状態の Al が残っており、さらにオストワルド成長に起因する粒成長が観測された (平均235 nm)。一方、150 °C で5分間の二段階加熱を行ったサンプルでは、粒成長を抑制しつつ (平均121 nm)、Al を骨格中に導入することに成功した。

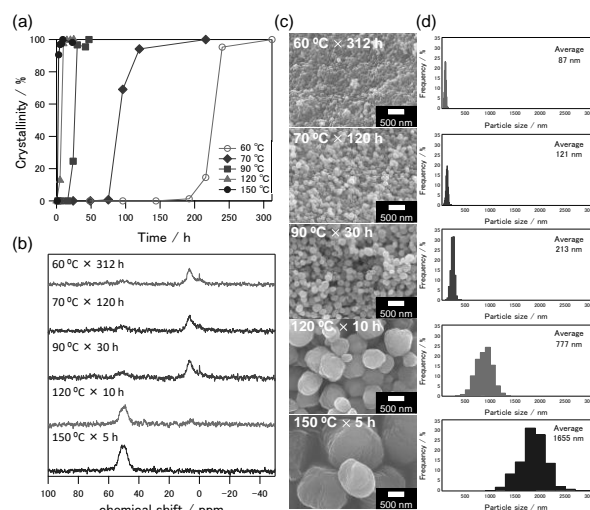


図1 一段階合成の結果: (a) 結晶化曲線、
(b) ²⁷Al MAS NMR、(c) SEM 像、(d) 粒度分布

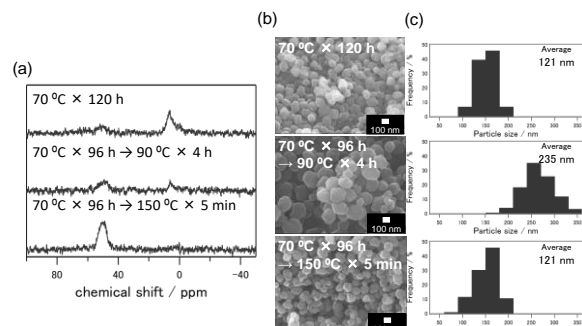


図2 二段階合成の結果: (a) ²⁷Al MAS NMR、
(b) SEM 像、(c) 粒度分布

4. 結言

ZSM-5の粒子径は合成温度の低下に伴い減少し、60 °C で88 nm の ZSM-5ナノ粒子が得られた。しかし低温合成した場合、Al が骨格中に導入されにくいという課題があった。そこで、低温で保持した後、更に高温で短時間加熱したところ、粒径の増大を抑制しつつ Al を骨格中に導入することに成功した。

参考文献

- 1) J. Pérez-Ramírez, et al., Chem. Soc. Rev., 37, 2530 (2008).
- 2) S. Mintova, et al., Chem. Soc. Rev., 44, 7207 (2015).
- 3) C. Peng, et al., Micropor. Mesopor. Mater., 255, 192 (2018).
- 4) Z. Liu, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 54, 5683 (2015).

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

でぐちまきこ・いよきけんた・あーなんどちよっかりんが
む・おおくぼたつや・わきはらとおる

Continuous Flow Synthesis of ZSM-5 on the Order of Seconds

(東大院工^A・産総研^B・東大生研^C・JASRI^D) ○劉振東^A・岡部光拳^A・Chokkalingam Anand^A
米澤泰夫^A・朱傑^A・山田大貴^A・遠藤明^B・築場豊^C・吉川健^C・尾原幸治^D・大久保達也^A・脇原徹^{A*}

Introduction

The synthesis of zeolites, typically carried out in batch reactors like autoclaves, takes a time so long (typically, on the order of days) that the crystallization of zeolites had been believed to be very slow in nature. Long periods of hydrothermal treatment also cause a burden on both energy efficiency and operational costs. Recently, we have reported the ultrafast syntheses of a class of industrially important zeolites within several minutes.^[1,2] We present herein a continuous flow method for the synthesis of ZSM-5 using pressurized hot water with extremely high temperature (370 °C) as the heating medium. With a carefully tuned gel, the crystallization could be completed in tens of or even several seconds.^[3]

Experiments

The synthesis mixture had a composition of 50 NaOH: Al₂O₃: 300 SiO₂: 20 TPAOH: 2300 H₂O. Before high temperature synthesis, this mixture was aged at 90 °C. The flowchart of the continuous flow system is shown in Figure 1A. In a typical synthesis, the gel was fed to replace the circulating water after the temperature and pressure conditions were steady. At the outlet of the continuous flow reactor, cooling water was introduced for cooling purpose. The slurry flowing out of the continuous flow reactor was centrifuged, washed, and dried to obtain the final ZSM-5 products.

Results and Discussions

Direct mixing of synthesis precursor and the pressurized hot water in a millimeter-sized continuous flow reactor could result in immediate heating up to high temperatures; consequently, the crystallization of ZSM-5, from amorphous state to full crystallinity, proceeded to completion at a remarkably fast rate in a system without the addition of any seed. The well-tuned synthesis precursor, obtained by aging the initial aluminosilicate gel at 90 °C for a certain period, triggered the nucleation and ensured the formation of ZSM-5 without any byproduct at extremely high temperatures. The crystallization rate surpassed the decomposition rate of OSDA because of

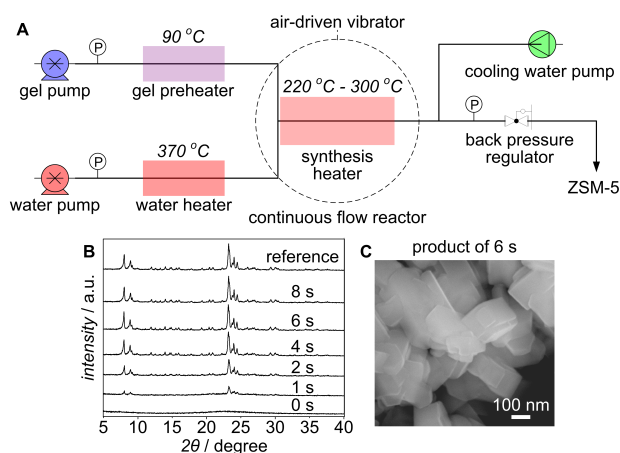


Figure 1 | **A** Flowchart for the continuous flow synthesis. **B** XRD patterns for the products synthesized over different periods at 260 °C. **C** SEM image for the ZSM-5 product synthesized in 6 s.^[3]

the creation of a favorable environment for crystallization. When a gel aged for 16 h was employed, fully crystalline ZSM-5 was obtained after a synthesis for 6 s (Figure 1B). SEM image in Figure 1C shows that the ZSM-5 synthesized after 6 s exhibited well crystallized facets.

Conclusions

We demonstrate herein the continuous flow synthesis of ZSM-5, where direct mixing of a well-tuned precursor with pressurized hot water at high temperature was used to quicken the crystallization rate, resulting in the synthesis on the order of seconds. These unexpectedly fast crystallization rates in a continuous flow apparatus helped us to approach the limit of the zeolite crystallization.

References

- [1] Liu, Z.; Wakihara, T.; Oshima, K.; Nishioka, D.; Hotta, Y.; Elangovan, S. P.; Yanaba, Y.; Yoshikawa, T.; Chaikittisilp, W.; Matsuo, T.; Takewaki, T.; Okubo, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5683.
- [2] Liu, Z.; Wakihara, T.; Nomura, N.; Matsuo, T.; Anand, C.; Elangovan, S. P.; Yanaba, Y.; Yoshikawa, T.; Okubo, T. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4840.
- [3] Liu, Z.; Okabe, K.; Anand, C.; Yonezawa, Y.; Zhu, J.; Yamada, H.; Endo, A.; Yanaba, Y.; Yoshikawa, T.; Ohara, K.; Okubo, T.; Wakihara, T. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113*, 14267.

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

りゅう しんとう、おかべ こうたつ、あーなんど ちょっかりんが
む、よねざわ やすお、しゅ けつ、やまだ ひろき、えんどう あ
きら、やなば ゆたか、よしかわ たけし、おはら こうじ、おおく
ぼ たつや、わきはら とおる

Ultrafast Synthesis of High-Silica Erionite Zeolite with Improved Hydrothermal Stability

(東大院工^A・JFCC^B・東北大多元^C) ○朱傑^A・劉振東^A・伊與木健太^A・
Chokkalingam Anand^A・吉田要^B・佐々木優吉^B・助永壮平^C・安東真理子^C・
柴田浩幸^C・大久保達也^{A*}・脇原徹^{A*}

Introduction

Small pore zeolites, a class of zeolites whose largest pores are limited to eight-membered ring, have recently received much interest due to their excellent performances in catalytic reactions such as conversion of methanol to olefins (MTO) and selective catalytic reduction (SCR) of NO_x.^[1] Erionite (ERI) is a high-silica, small pore zeolite. Its synthesis was firstly reported by the researchers at UOP via the so-called charge density mismatch (CDM) approach. Usually it takes several days to weeks to synthesize ERI zeolite by the CDM method.^[2] In this work, we report the ultrafast synthesis of ERI zeolite. We found that, via the CDM approach, the crystallization rate of ERI could hardly be enhanced by common techniques such as seeding and the high temperature synthesis. We therefore focused on the synthesis without employing the CDM method.^[3] Upon this strategy, ERI could be directly synthesized by the simple seed-assisted method. Further optimization of the synthesis parameters led to the ultrafast synthesis of ERI in as short as 2 h.^[4]

Experimental section

The conventional synthesis of ERI using the CDM approach was performed in the autoclave at 150 °C for 5 days. The composition of the initial mixture was as follows: 6.37 TPAOH :1.63 RBr₂ :1.43 KOH :0.8 Al₂O₃ :16 SiO₂ :258 H₂O, where TPAOH represents tetrapropylammonium and RBr₂ represents hexamethonium bromide.^[2] The fast-synthesized ERI was prepared from the starting reactant mixture with the following composition: 1.63 RBr₂ :7.8 KOH :0.8 Al₂O₃ :16 SiO₂ :258 H₂O. 10 wt% ERI seed crystals synthesized by the CDM method were added into the aluminosilicate mixture before the hydrothermal treatment. Finally 1.7g of the reactant mixture was fed into a tubular reactor (4.4 mm i.d., 6.6 mm o.d., 13.5 cm length) and heated at 210 °C in a preheated oil bath for different periods of time.

Results and discussion

In the conventional synthesis, fully crystalline ERI was obtained within 5 days at 150 °C. We found that with the CDM approach, the crystallization rate of ERI zeolite could hardly be enhanced by common techniques such as seeding, high-temperature synthesis and even the combination of both. Based on the CNH elemental analysis, it was found that tetrapropylammonium, the CDM template, was not occluded into the final product. Only hexamethonium bromide was incorporated. We thus tried to synthesize ERI zeolite without

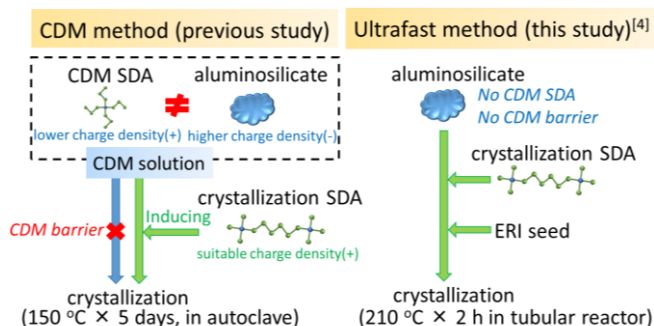


Figure 1. Ultrafast synthesis of high-silica ERI zeolite by overcoming the charge density mismatch (CDM) barrier with seeding method

employing the CDM method, as shown in Figure 1. It turned out that fully crystalline ERI crystals were obtained within 2 h at 210 °C using the seed-assisted approach. The fast-synthesized ERI with sphere-like shape has a particle size of 700 nm, which is much larger than that of the conventional ERI product (*ca.* 100 nm). Furthermore, the N₂ adsorption-desorption data also confirmed the similar property of the fast-synthesized ERI crystals, from which the micropore volumes for the fast-synthesized ERI and the conventional ERI were calculated as 0.20 cm³/g and 0.21 cm³/g, respectively. In addition, the fast-synthesized ERI was proved to have hydrothermal stability higher than the conventionally synthesized product.

Conclusions

We herein demonstrated an ultrafast route, which could synthesize ERI in as short as 2 h at 210 °C without employing the CDM method. The ERI crystals prepared by the simple, seed-assisted method possess comparable properties to those of the conventional products. In addition, the fast-synthesized ERI zeolite shows higher hydrothermal stability, which could not be achieved by ERI prepared by the conventional synthesis route.

References

- [1] M. Moliner, C. Martínez and A. Corma, *Chem. Mater.*, **26**, **2014**, 246.
- [2] J. H. Lee, M. B. Park, J. K. Lee, H. K. Min, M. K. Song and S. B. Hong, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, **2010**, 12971.
- [3] T. Moteki and T. Okubo, *Chem. Mater.*, **25**, **2013**, 2603.
- [4] J. Zhu, Z. Liu, K. Iyoki, C. Anand, K. Yoshida, Y. Sasaki, S. Sukenaga, M. Ando, H. Shibata, T. Okubo and T. Wakihara, *Chem. Commun.*, **53**, **2017**, 6796.

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

しゅ けつ、りゅう しんとう、いよき けんた、あーなんど ちよつかりん
がむ、よしだ かなめ、ささき ゆうきち、すけなが そうへい、あんどう
まりこ、しばた ひろゆき、おおくぼ たつや、わきはら とおる

Preparation of nanosized SSZ-13 zeolite with enhanced hydrothermal stability by a two-stage synthetic method

(U. Tokyo)* Peng Ce · Liu Zhendong · Anand Chokkalingam · Yamada Hiroki · Okubo Tatsuya · (○) Wakihara Toru*

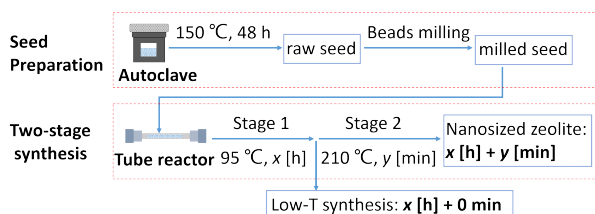
1. Introduction

Improving the hydrothermal stability of zeolites promises attractive benefits for several applications, especially in the case of nanosized zeolite. Increasing the Si/Al ratio and the modification on the external surface are effective ways to enhance the hydrothermal stability of zeolites, while simultaneously reduce the acid sites or result in blocked surface pore openings. Thus, a more facile method that can intrinsically help stabilize structure of nanosized zeolite is highly desired.

Here, a two-stage synthetic method, conducted at low (95 °C) and high (210 °C) temperatures (low-T and high-T, respectively) sequentially, was developed to prepare nanosized SSZ-13 zeolite with enhanced hydrothermal stability.

2. Experimental

All the syntheses were conducted with the same gel composition: 1 SiO₂: 0.025 Al₂O₃: 0.4 TMAdaOH: 16 H₂O (if seed used, 10 wt% on the basis of SiO₂). The synthesis processes are shown in Scheme 1. The nanosized SSZ-13 zeolites prepared from the two-stage method were designated as x [h] + y [min]. The hydrothermal stability of the products was tested in humid air containing 10 vol% H₂O at 700 °C, 750 °C, or 800 °C.



Scheme 1. Two-stage synthesis with using milled seed.

3. Results and discussion

After beads milling treatment, milled seed with anomalous shape was obtained from the fed raw seed (Fig 1). Nanosized SSZ-13 (~50 nm) was prepared after 72 h of hydrothermal treatment at 95 °C (72 h + 0 min). However, the crystallinity of this product (~84 %) is not as high as that of the raw seed.

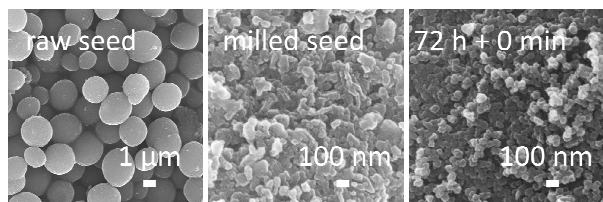


Fig 1. SEM images of seeds and low-T products

The results of the two-stage syntheses are summarized in Fig 2. The high-T treatment not only remarkably accelerates the synthetic process (less than 60 min), but also reasonably controls the particle size of the SSZ-13 zeolite (50–300 nm).

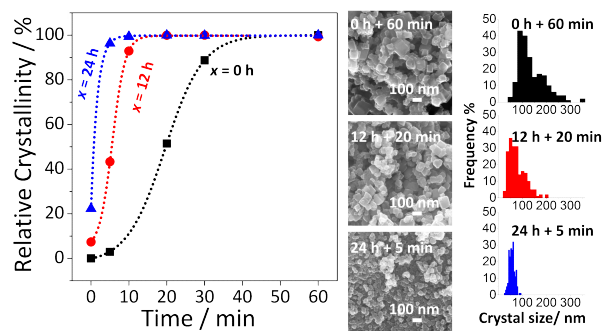


Fig 2. Crystallization curves, SEM images, and crystal size distribution of the two-stage synthesized products.

The hydrothermal stability of products prepared from conventional way (raw), low-T synthesis (72 h + 0 min) and two-stage synthesis (12 h + 20 min) was tested (Fig 3). The 72 h + 0 min sample shows lower crystallinity as well as micropore volume, and it degrades rapidly (triangle). On the other hand, benefited from the two-stage synthesis, the 12 h + 20 min sample shows much more enhanced hydrothermal stability than the raw material (star and square).

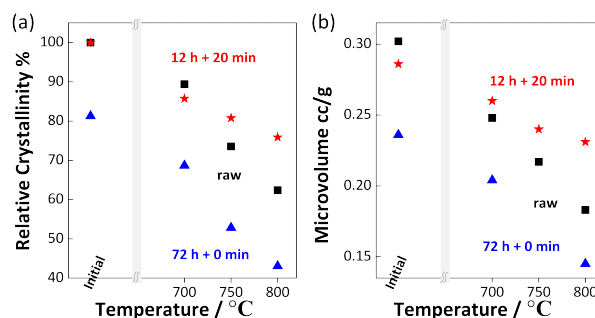


Fig 3. Crystallinity (a) and micropore volume (b) changes during hydrothermal stability tests.

Reference

- (1) Liu Z., et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 127 (2015), p. 5775
- (2) Liu Z., et al. *Chem. Commun.*, 51 (2015), p. 12567
- (3) Peng C., et al. *Micropor. Mesopor. Mater.* 255 (2018), p.192

*Toru Wakihara, wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

ほう さく・りゅう しんとう・あーなんど ちょっかりん
がむ・やまだ ひろき・おおくぼ たつや・わきはら とお
る。

新規層状ケイ酸塩HUSを用いた高活性触媒の設計

(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 (SiOH と 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り、高選択的な吸着場[1]や新規ゼオライト構築のための前駆体[2]として近年注目されている。

本材料は触媒設計の母体としてみても、①層表面に高密度かつ規則的に配列した結合可能部位(架橋水酸基)、②架橋水酸基が固定される機能ユニットに規定された結合環境を付与、③層構造由来の修飾性による階層的機能の構築、④シートの異方性を活用した高次構造構築の可能性、のような有益な特徴を持ち合わせている。現在までに、層表面修飾処理や特異な反応場との組み合わせによって、高機能な触媒反応場の構築が報告されてきた。しかしながら、既存の研究は構造の精密設計やそれに伴う特異的または選択的な触媒機能の発現に焦点が置かれ、極めて重要な要素である触媒高活の向上に関してはほとんど検討されてこなかった。数多の材料の中で該当材料の立ち位置を明確にし、今後の構造設計の指針にするためにも、層状ケイ酸塩を用いた触媒設計において活性向上へ向けたアプローチは必要不可欠である。

我々は、新規骨格構造を持つ層状ケイ酸塩 Hiroshima University Silicate(HUS)の合成およびそれらを用いた材料設計を行ってきた[3]。本講演では、HUSを母体とした高活性触媒設計に焦点をあて、その合成手法と触媒性能評価の結果について紹介する。

層状ケイ酸塩 HUS-2 および HUS-7

我々は、様々な有機アンモニウムを構造規定剤 (OSDA) として、種々の層状ケイ酸塩の合成を行ってきた。その中でも新規層状ケイ酸塩 HUS-2 および HUS-7 は、HEU 型ゼオライトの composite building unit

である *bre* に類似した新規のシリケート骨格構造を持つ (Fig. 1)。このシート表面の架橋水酸基は結晶格子の *a* (または *b*) 軸方向に向かって平行に配列しており、他の層状ケイ酸塩 (または層状ゼオライト) と比べても特異である。

金属活性種の高密度固定化と配位環境の精密制御

固体表面上に孤立して固定された金属活性種は、しばしば特異な触媒特性を示すが、一般的な固体材料は不均一な表面を持つ都合上、金属活性種同士の縮合を抑制できず、その高密度固定化は困難であった。最近我々は、層状ケイ酸塩表面の水酸基を活用することで、均質な配位環境をもつ分子性活性種を高密度に固定可能であることを見出した。層状ケイ酸塩 HUS-2 の表面水酸基に Ti(IV)アセチルアセトナートを反応させることで、極めて高い四配位 Ti 含有量をもつ触媒の合成に成功した[3]。本触媒はその高い Ti 含有量 (約 8wt%, Si/Ti = *ca.* 10) が反映され、該当活性種が有効に作用する反応 (シクロヘキサンの光触媒的部分酸化) に対して優れた性能を示した。

本触媒に固定された Ti 種は、結晶性層表面から規定された結合・配位環境を付与されており、その配位環境を緻密に制御することで、高密度に固定された活性種の触媒性質を均質に改善することが可能である。そこで、この Ti 活性種の光応答性、触媒特性の改善を目的とし、塩素による配位子交換を試みたところ、部分酸化物の高い選択率を維持しつつ、その収率を約 50 倍向上させることに成功した (1.9 から 119 μ mol) (Fig. 2) [4a]。不均一な表面を持つ他のチタン含有触媒 (ゼオライトやチタニア) に同様な処理を行っても、特出した性能向上は見られず、層表面の結晶性の配位場を活用した効果的な触媒反応場設計の可能性が示唆された。

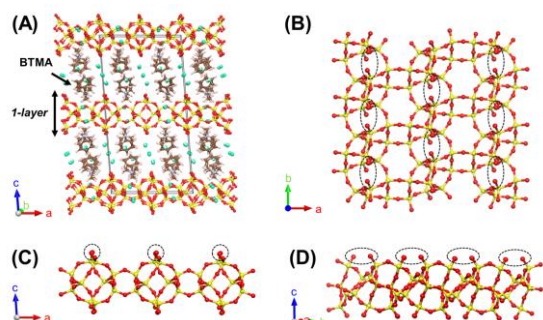


Fig. 1 HUS-7 の結晶構造(A)とシリケート骨格(B, C, D)。点線の囲みは層表面の架橋水酸基

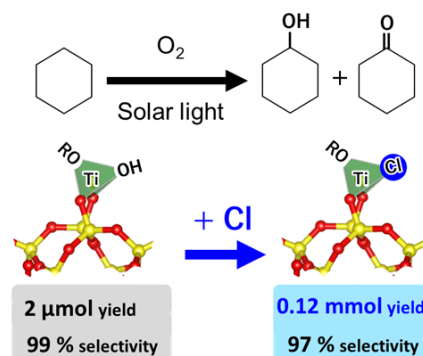


Fig. 2 層状ケイ酸塩表面での孤立 Ti 活性種構築

層ナノ空間における触媒反応場の拡散性改善

層状ケイ酸塩の積層構造は2次元的限制によって、層ナノ空間の拡散性の低下を招き、効率的な反応場設計の弊害となる。層剥離やピラー化は層状化合物の層間の拡散性改善に有益であるが、これら手法は、骨格構造の一部崩壊や架橋水酸基の被覆を引き起こすため、層状ケイ酸塩特有の修飾特性を損なう。

そこで我々は、層状ケイ酸塩の修飾性を活かせる高拡散性層ナノ空間の構築を検討した。層表面構造を維持した触媒前駆体として、直鎖アルキルアンモニウム交換層状ケイ酸塩に着目し、種々の有機溶媒処理を経由することで、ナノシート状の層状ケイ酸塩を調製した (Fig. 3) [4b]。層状ケイ酸塩の構造、用いる有機溶媒によって前駆体の形態は大きく異なり、HUS-2 から得られた前駆体は層状結晶特有の板状形態であったが、HUS-7 をシクロヘキサン溶媒処理することで、数 nm の薄いシートが乱雑に凝集した様子が観察された。これら層状前駆体へアミノプロピル基を固定化し、メタノールによるトリアセチンのエステル交換反応に固体塩基触媒として用いたところ、HUS-7 ナノシートを前駆体として得られた触媒は既存塩基触媒の中で最も高い触媒活性を示した ($7.79 \text{ mmol}_{\text{triacetin}} \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)。調製した触媒は、窒素吸着測定からいずれも低い表面積値を示したこと ($20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下)、反応条件で層間隔の増大が確認され、反応活性が層間距離に強く依存したことから、この高活性化の要因は、ナノシート化と層間環境の変化による層ナノ空間反応場の拡散性の向上であることが強く示唆された。

より効率的な反応場利用を目的に、層反応場への異種ユニットの追加修飾を検討した。Fig. 4 に Ti 固定化層状ケイ酸塩ヘドデシルベンゼンスルホン酸 ($\text{C}_{12}\text{BSO}_3\text{H}$) を追加修飾した触媒 ($\text{SO}_3\text{Ti-HUS}$) の、オレフィンのエポキシ化活性を示す。本触媒は、追加修飾によって著しく活性が向上し、Ti 固定化メソポーラスシリカ Ti-MCM-41 と比較しても高い活性を示した。さらに、Ti-MCM-41 は触媒再利用によってその活性が徐々に低下したのに対し、 $\text{SO}_3\text{Ti-HUS}$ は再利用性のたびに活性が向上する特異な挙動を示し、その活性は、既報の高活性メソ多孔質触媒の約 2 倍であった (約 $280 \text{ mmol}_{\text{cyclohexene oxide}} \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)。これは反応によって、層間の分子配置が改善され、反応最適な層空間が構築されたためと考えられる。

まとめ

金属活性種の高密度固定化・配位制御および層ナノ空間の拡散性改善に焦点を当て HUS を用いた高活性触媒の設計を行った。本研究から、既存触媒に

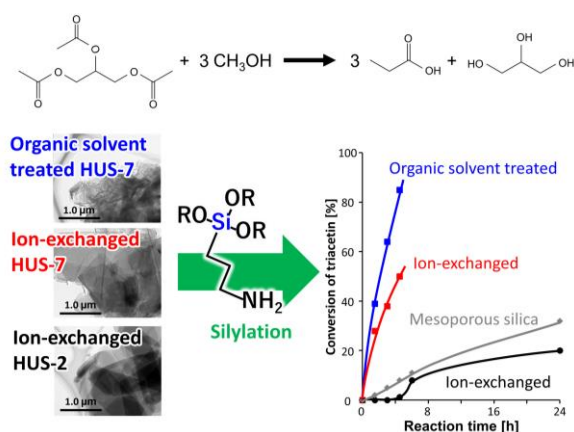


Fig. 3 有機溶媒処理を経由して調製した層状ケイ酸塩塩基触媒の触媒活性

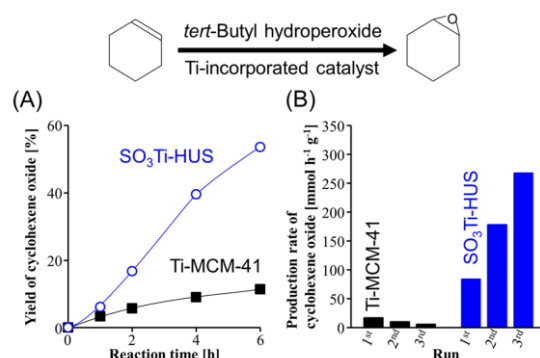


Fig. 4 $\text{C}_{12}\text{BSO}_3\text{H}$ 修飾 Ti 固定化触媒 $\text{SO}_3\text{Ti-HUS}$ と Ti 固定化メソポーラスシリカ Ti-MCM-41 のオレフィンのエポキシ化特性 (A) と触媒再利用性 (B)

比肩し得る高活性触媒として層状ケイ酸塩の有用性が明らかになったと共に、該当材料独自の特徴を最大限に活かした触媒反応場の構築は、触媒設計における新たなアプローチとして期待できる。

謝辞

$\text{C}_{12}\text{BSO}_3\text{H}$ を用いた触媒設計に関しては J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry の Jiří Čejka 教授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 科研費、特別研究員奨励費 JP13J01966、研究活動スタート支援 JP15H06425 および若手研究 (B)JP17K17906 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] (a) N. Takahashi et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 14336 (2011); (b) T. Okada et al., *Chem.-Asian J.*, **7**, 1980 (2012).
- [2] Ikeda et al., *Angew. Chem.*, **116**, 5000 (2004).
- [3] 津野地ら, ゼオライト vol. 32, No. 4 (2015).
- [4] (a) 西田ら, 第 121 回触媒討論会, 3I15; (b) N. Tsuboi et al., *Dalton Trans.*, **44**, 7441 (2017).

*津野地直 Fax:082-424-7606

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

つのじなお・さだかねまさひろ・さのつねじ

金属酸ナノフレークおよびナノシートのボトムアップ合成

(岐阜大工) ○ 伴 隆幸* ・ 大矢 豊

1. はじめに

二次元材料は、その構造異方性に起因する興味深い物性が期待される材料である。金属酸ナノシートは、そのような二次元材料のひとつであり、嵩高い有機陽イオンを層間にもつ層状金属酸塩の合成を通して調製される。つまり、嵩高い層間イオンをもつ層状金属酸塩は水中で膨潤して層剥離することでナノシートを与える。しかし、そのような層状金属酸塩を一段階で合成することは難しいと考えられており、二段階のイオン交換により嵩高い陽イオンを層間にインターカレートして調製されている。まず、層間にアルカリ金属イオンなどをもつ層状金属酸塩を酸処理し、層間陽イオンを水素イオンにイオン交換する。次に、層間の水素イオンと水酸化テトラブチルアンモニウム ($\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$; TBAOH) などとの酸塩基反応を利用して、層間に TBA^+ などの嵩高い陽イオンをインターカレートする。この方法では、最初の層状金属酸塩さえ合成できれば、それが剥離した金属酸ナノシートは調製できる。しかし、二段階のイオン交換には長い時間を要する。

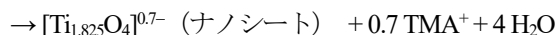
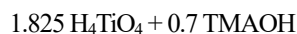
そこで本研究では、嵩高い層間陽イオンをもつ層状金属酸塩を **one pot** でボトムアップ合成することを検討した。この合成法では、短時間で簡単に金属酸ナノシートが合成できる。ここでは、この金属酸ナノシートの合成反応や形態制御についてと、そのチタン酸ナノシートを用いた酸化チタンナノ材料の作製について紹介する。

2. 金属酸ナノシートの合成反応

まず、合成方法についてであるが、チタン酸ナノシートの場合、チタニイソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$; TIP) などのアルコキシドと、水酸化テトラメチルアンモニウム ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$; TMAOH) や TBAOH の高濃度水溶液を $\text{TMAOH/TIP} \geq 0.4$ のモル比で十分に混合し、Ti 濃度が 1.2 M 以下になるように水で希釈すると、透明なゾルが得られる¹⁾。このゾル中にはチタン酸ナノシートが分散している。結晶化が不十分な場合は、二酸化チタンへ構造変化しない程度に 80~100 °C で加熱すると結晶性の高いナノシートが得られる。また電子回折の結果などから、このナノシートは、 TMAOH/TIP 比に関係なくレピドクロサイト型構造 ($[\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4]^{0.7-}$) をもつことも分かった²⁾。(Fig. 1a)

同様の合成法により、ヘキサニオブ酸ナノシート ($[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-}$)³⁾ (Fig. 1b) やヘキサタンタル酸ナノシート ($[\text{Ta}_6\text{O}_{17}]^{4-}$)⁴⁾ (Fig. 1c) も合成された。また、非常に合成条件が限られるもののタングステン酸ナノシート (Fig. 1d) も得られた^{5,6)}。

次に、合成反応についてであるが、金属アルコキシドの加水分解により生じた金属酸と TMAOH や TBAOH との酸塩基反応によりナノシートが生成すると考えられた。チタン酸ナノシートの場合の反応式は次のようになる。



Ti 成分が完全に反応するには TMAOH が TMAOH/Ti 比で 0.38 (= 0.7/1.825) 以上必要であるが、 $\text{TMAOH/TIP} \geq 0.4$ の条件でナノシートゾルが得られたことは、この反応が起こっていることを示唆するものである¹⁾。同様のことがニオブ酸およびタンタル酸ナノシートの生成においても認められた^{3,4)}。また、TMAOH の代わりに種々のアミンを用いて、アミンの塩基性とナノシート生成の関係を調べた結果も、ナノシート生成に酸塩基反応が大きく寄与していることを示唆するものであった¹⁾。

さらに、ナノシートの結晶構造についてであるが、チタン酸ナノシートの場合、多くの層状チタン酸塩が知られているものの、この合成法ではレピドクロサイト型構造のナノシートしか得られない²⁾。そこで何によって生成するナノシート構造が決まるのかを調べた結果、チタン酸、ニオブ酸、タンタル酸のいずれのナノシートも、負電荷密度が小さい構造が生成することが分かった。また、層状コバルト酸塩の層間への水や TMA^+ のインターカレートやマンガン酸ナノシートの生成に対する層内の金属イオンの酸化数の影響を調べた結果、金属イオンの酸化数の増加、つまり金属酸層の負電荷密度の減少に伴い、これらの現象が起こりやすいことも分かった。このことからナノシート生成にその負電荷密度が関係すると考えられた。

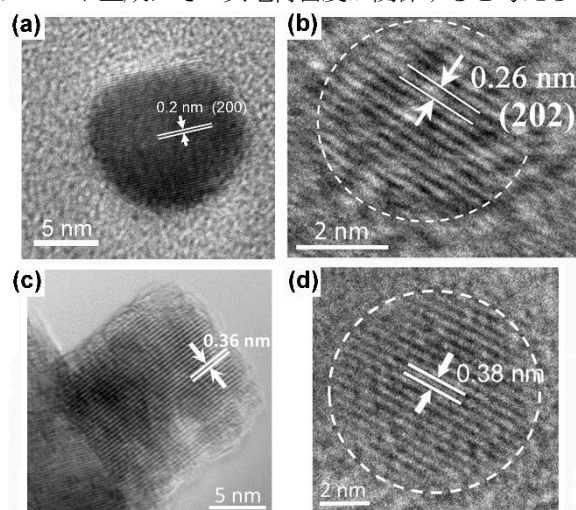


Fig. 1 (a) チタン酸, (b) ニオブ酸, (c) タンタル酸, (d) タングステン酸ナノシートの TEM 像

3. チタン酸ナノシートの形態制御

この合成法で作製したチタン酸ナノシートは厚さが約1 nmで、面内サイズは5~20 nmであった。室温で結晶化するくらいなので結晶核生成は速く、結果として面内サイズが非常に小さい。そこで、面内サイズをどれくらいの範囲で変化させられるかを調べた。

まず、TIPの代わりにTi錯体を用いてナノシートを合成した⁷⁾。錯体を用いることでゾル中のチタン酸濃度が減少して結晶核生成が抑制され、ナノシートサイズが大きくなると考えた。水溶性のTi錯体の水溶液にTBAOHを添加した段階では結晶化は起こらず、80℃で加熱することでナノシートが生成した。これによりナノシートの面内サイズは約100 nmまで大きくなった (Fig. 2a)。

次に、このナノシートゾルを透析した。透析によりpHがゆっくり減少し、ナノシートが面内方向に凝集して大きな多結晶ナノシートが得られないかと考えた。その結果、透析初期では、有機配位子の除去によりナノシート形態が菱形に変化し、面内方向に凝集する様子が観察された (Fig. 2b, c) ⁷⁾。さらに透析を続けると、しわのよった大きなナノシートが得られた (Fig. 2d)。これは部分的に非晶質化していたので、少量のTBAOHを添加したところ、多結晶ではあるものの面内サイズが数十μmのナノシートとなった。

また、水溶媒ではなく、イオン液体溶媒を用いることも検討した⁸⁾。TBA⁺の塩のなかには比較的融点の低いものがあるので、そのなかのひとつであるTBACl中でナノシートを合成した。ナノシートはTBAClイオン液体中では積層して層状チタン酸塩として生成した。また、TBA⁺が多量に存在するため結晶核生成が速く、面内サイズが約4 nmまで小さくなった。

これらの結果より、この合成法では、面内サイズが約4 nmのナノフレークから数十μmの多結晶ナノシートまで様々なサイズのものが合成できることが分かった。

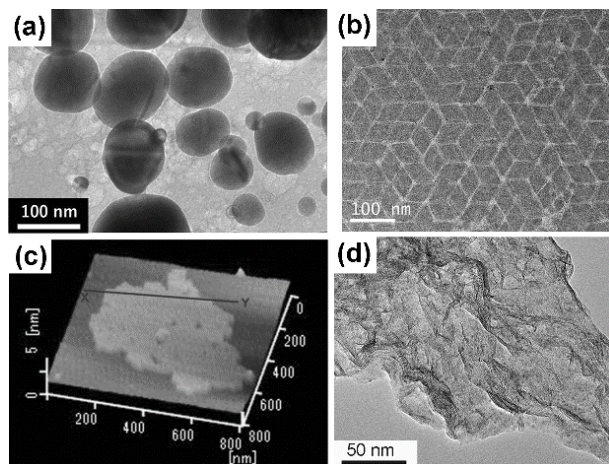


Fig. 2 (a) Ti錯体を用いて合成したチタン酸ナノシートのTEM像, (a)のナノシートのゾルを透析した際、透析初期に見られたナノシートの(b) TEM像と(c) AFM像, (d)長時間の透析後に得られたナノシートのTEM像

4. チタン酸ナノシートをビルディングブロックとした酸化チタンナノ材料の合成

金属酸ナノシートを使うと、ナノシートからなる様々なナノ材料や、それが構造変化した金属酸化物のナノ材料が合成できる。例えば、ここで合成したチタン酸ナノシートゾルにクエン酸を添加して水熱処理すると、アナターゼ型酸化チタンは高い屈折率をもつにもかかわらず、アナターゼのナノ微粒子の透明ゾルが調製できる (Fig. 3a)^{9,10)}。また、何も添加せずに水熱処理すると、アナターゼ結晶は正方晶系であるにもかかわらず、六方向に腕が伸びた、針状アナターゼ結晶の星形集合体が見られる (Fig. 3b)^{2,11)}。Ti箔を浸して水熱処理すると、その表面に星形結晶集合体の腕が立った薄膜が形成する (Fig. 3c)¹²⁾。この薄膜はナノスケールの凹凸をもつため、いかなる液滴に対しても高い濡れ性を示すという面白い性質を示した。

今後、この方法では面内サイズの小さいナノフレークが合成しやすいという特長を活かしながら、この合成法特有の興味深い特性をもつ新たなナノ材料の作製を検討していければと考えている。

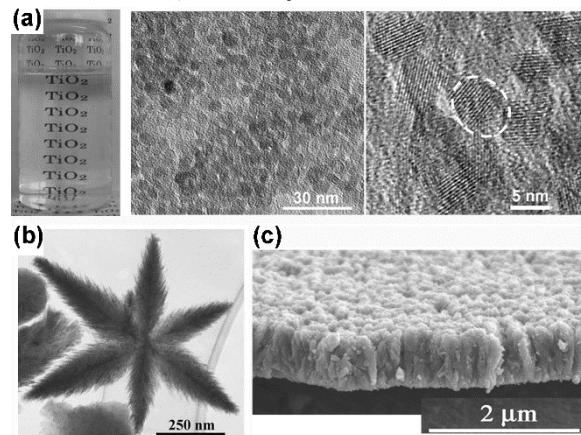


Fig. 3 チタン酸ナノシートから合成されたアナターゼの (a) 透明ゾル, (b) 星形結晶集合体, (c) ナノスケールの凹凸をもつ薄膜

- 1) T. Ohya et al., *Chem. Mater.*, **14**, 3082 (2002).
- 2) T. Ban et al., *Cryst. Growth. Des.*, **8**, 935 (2008).
- 3) T. Ban et al., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **364**, 85 (2011).
- 4) T. Ban et al., *CrystEngComm*, **14**, 7709 (2012).
- 5) T. Ban et al., *Inorg. Chem.*, **52**, 10520 (2013).
- 6) T. Ban et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **68**, 88 (2013).
- 7) T. Ban et al., *Cryst. Growth. Des.*, **15**, 1801 (2015).
- 8) T. Ban et al., *CrystEngComm*, **18**, 8731 (2016).
- 9) T. Ban et al., *J. Nanopart. Res.*, **13**, 273 (2011).
- 10) T. Ban et al., *Thin Solid Films*, **519**, 3468 (2011).
- 11) T. Ban et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 268 (2009).
- 12) T. Ban et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1230 (2009).

伴 隆幸 ban@gifu-u.ac.jp

ばん たかゆき, おおや ゆたか

金属酸ナノフレークおよびナノシートのボトムアップ合成

(岐阜大工) ○ 伴 隆幸* ・ 大矢 豊

1. はじめに

二次元材料は、その構造異方性に起因する興味深い物性が期待される材料である。金属酸ナノシートは、そのような二次元材料のひとつであり、嵩高い有機陽イオンを層間にもつ層状金属酸塩の合成を通して調製される。つまり、嵩高い層間イオンをもつ層状金属酸塩は水中で膨潤して層剥離することでナノシートを与える。しかし、そのような層状金属酸塩を一段階で合成することは難しいと考えられており、二段階のイオン交換により嵩高い陽イオンを層間にインターカレートして調製されている。まず、層間にアルカリ金属イオンなどをもつ層状金属酸塩を酸処理し、層間陽イオンを水素イオンにイオン交換する。次に、層間の水素イオンと水酸化テトラブチルアンモニウム ($\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$; TBAOH) などとの酸塩基反応を利用して、層間に TBA^+ などの嵩高い陽イオンをインターカレートする。この方法では、最初の層状金属酸塩さえ合成できれば、それが剥離した金属酸ナノシートは調製できる。しかし、二段階のイオン交換には長い時間を要する。

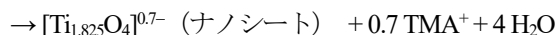
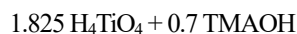
そこで本研究では、嵩高い層間陽イオンをもつ層状金属酸塩を **one pot** でボトムアップ合成することを検討した。この合成法では、短時間で簡単に金属酸ナノシートが合成できる。ここでは、この金属酸ナノシートの合成反応や形態制御についてと、そのチタン酸ナノシートを用いた酸化チタンナノ材料の作製について紹介する。

2. 金属酸ナノシートの合成反応

まず、合成方法についてであるが、チタン酸ナノシートの場合、チタニイソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$; TIP) などのアルコキシドと、水酸化テトラメチルアンモニウム ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$; TMAOH) や TBAOH の高濃度水溶液を $\text{TMAOH}/\text{TIP} \geq 0.4$ のモル比で十分に混合し、Ti 濃度が 1.2 M 以下になるように水で希釈すると、透明なゾルが得られる¹⁾。このゾル中にはチタン酸ナノシートが分散している。結晶化が不十分な場合は、二酸化チタンへ構造変化しない程度に 80~100 °C で加熱すると結晶性の高いナノシートが得られる。また電子回折の結果などから、このナノシートは、 TMAOH/TIP 比に関係なくレピドクロサイト型構造 ($[\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4]^{0.7-}$) をもつことも分かった²⁾。(Fig. 1a)

同様の合成法により、ヘキサニオブ酸ナノシート ($[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-}$)³⁾ (Fig. 1b) やヘキサタンタル酸ナノシート ($[\text{Ta}_6\text{O}_{17}]^{4-}$)⁴⁾ (Fig. 1c) も合成された。また、非常に合成条件が限られるもののタングステン酸ナノシート (Fig. 1d) も得られた^{5,6)}。

次に、合成反応についてであるが、金属アルコキシドの加水分解により生じた金属酸と TMAOH や TBAOH との酸塩基反応によりナノシートが生成すると考えられた。チタン酸ナノシートの場合の反応式は次のようになる。



Ti 成分が完全に反応するには TMAOH が TMAOH/Ti 比で 0.38 (= 0.7/1.825) 以上必要であるが、 $\text{TMAOH}/\text{TIP} \geq 0.4$ の条件でナノシートゾルが得られたことは、この反応が起こっていることを示唆するものである¹⁾。同様のことがニオブ酸およびタンタル酸ナノシートの生成においても認められた^{3,4)}。また、TMAOH の代わりに種々のアミンを用いて、アミンの塩基性とナノシート生成の関係を調べた結果も、ナノシート生成に酸塩基反応が大きく寄与していることを示唆するものであった¹⁾。

さらに、ナノシートの結晶構造についてであるが、チタン酸ナノシートの場合、多くの層状チタン酸塩が知られているものの、この合成法ではレピドクロサイト型構造のナノシートしか得られない²⁾。そこで何によって生成するナノシート構造が決まるのかを調べた結果、チタン酸、ニオブ酸、タンタル酸のいずれのナノシートも、負電荷密度が小さい構造が生成することが分かった。また、層状コバルト酸塩の層間への水や TMA^+ のインターカレートやマンガン酸ナノシートの生成に対する層内の金属イオンの酸化数の影響を調べた結果、金属イオンの酸化数の増加、つまり金属酸層の負電荷密度の減少に伴い、これらの現象が起こりやすいことも分かった。このことからナノシート生成にその負電荷密度が関係すると考えられた。

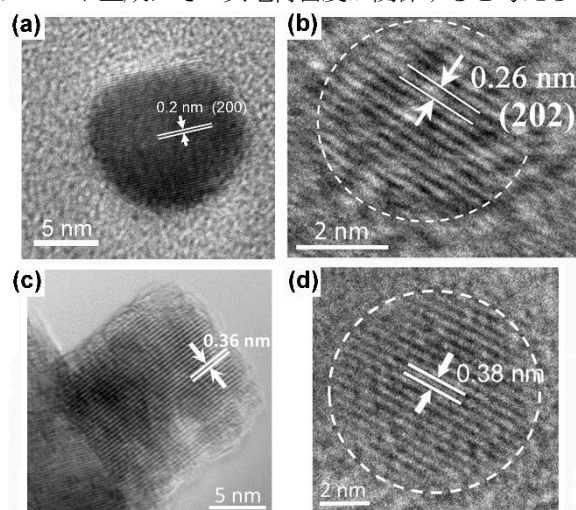


Fig. 1 (a) チタン酸, (b) ニオブ酸, (c) タンタル酸, (d) タングステン酸ナノシートの TEM 像

3. チタン酸ナノシートの形態制御

この合成法で作製したチタン酸ナノシートは厚さが約1 nmで、面内サイズは5~20 nmであった。室温で結晶化するくらいなので結晶核生成は速く、結果として面内サイズが非常に小さい。そこで、面内サイズをどれくらいの範囲で変化させられるかを調べた。

まず、TIPの代わりにTi錯体を用いてナノシートを合成した⁷⁾。錯体を用いることでゾル中のチタン酸濃度が減少して結晶核生成が抑制され、ナノシートサイズが大きくなると考えた。水溶性のTi錯体の水溶液にTBAOHを添加した段階では結晶化は起こらず、80℃で加熱することでナノシートが生成した。これによりナノシートの面内サイズは約100 nmまで大きくなった (Fig. 2a)。

次に、このナノシートゾルを透析した。透析によりpHがゆっくり減少し、ナノシートが面内方向に凝集して大きな多結晶ナノシートが得られないかと考えた。その結果、透析初期では、有機配位子の除去によりナノシート形態が菱形に変化し、面内方向に凝集する様子が観察された (Fig. 2b, c) ⁷⁾。さらに透析を続けると、しわのよった大きなナノシートが得られた (Fig. 2d)。これは部分的に非晶質化していたので、少量のTBAOHを添加したところ、多結晶ではあるものの面内サイズが数十μmのナノシートとなった。

また、水溶媒ではなく、イオン液体溶媒を用いることも検討した⁸⁾。TBA⁺の塩のなかには比較的融点の低いものがあるので、そのなかのひとつであるTBACl中でナノシートを合成した。ナノシートはTBAClイオン液体中では積層して層状チタン酸塩として生成した。また、TBA⁺が多量に存在するため結晶核生成が速く、面内サイズが約4 nmまで小さくなった。

これらの結果より、この合成法では、面内サイズが約4 nmのナノフレークから数十μmの多結晶ナノシートまで様々なサイズのものが合成できることが分かった。

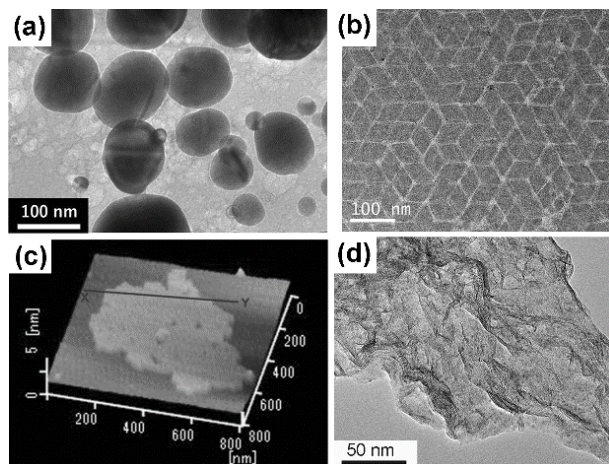


Fig. 2 (a) Ti錯体を用いて合成したチタン酸ナノシートのTEM像, (a)のナノシートのゾルを透析した際、透析初期に見られたナノシートの(b) TEM像と(c) AFM像, (d)長時間の透析後に得られたナノシートのTEM像

4. チタン酸ナノシートをビルディングブロックとした酸化チタンナノ材料の合成

金属酸ナノシートを使うと、ナノシートからなる様々なナノ材料や、それが構造変化した金属酸化物のナノ材料が合成できる。例えば、ここで合成したチタン酸ナノシートゾルにクエン酸を添加して水熱処理すると、アナターゼ型酸化チタンは高い屈折率をもつにもかかわらず、アナターゼのナノ微粒子の透明ゾルが調製できる (Fig. 3a)^{9,10)}。また、何も添加せずに水熱処理すると、アナターゼ結晶は正方晶系であるにもかかわらず、六方向に腕が伸びた、針状アナターゼ結晶の星形集合体が見られる (Fig. 3b)^{2,11)}。Ti箔を浸して水熱処理すると、その表面に星形結晶集合体の腕が立った薄膜が形成する (Fig. 3c)¹²⁾。この薄膜はナノスケールの凹凸をもつため、いかなる液滴に対しても高い濡れ性を示すという面白い性質を示した。

今後、この方法では面内サイズの小さいナノフレークが合成しやすいという特長を活かしながら、この合成法特有の興味深い特性をもつ新たなナノ材料の作製を検討していければと考えている。

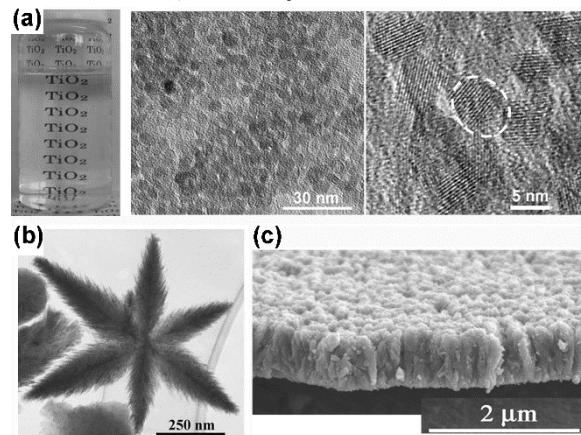


Fig. 3 チタン酸ナノシートから合成されたアナターゼの (a) 透明ゾル, (b) 星形結晶集合体, (c) ナノスケールの凹凸をもつ薄膜

- 1) T. Ohya et al., *Chem. Mater.*, **14**, 3082 (2002).
- 2) T. Ban et al., *Cryst. Growth. Des.*, **8**, 935 (2008).
- 3) T. Ban et al., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **364**, 85 (2011).
- 4) T. Ban et al., *CrystEngComm*, **14**, 7709 (2012).
- 5) T. Ban et al., *Inorg. Chem.*, **52**, 10520 (2013).
- 6) T. Ban et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **68**, 88 (2013).
- 7) T. Ban et al., *Cryst. Growth. Des.*, **15**, 1801 (2015).
- 8) T. Ban et al., *CrystEngComm*, **18**, 8731 (2016).
- 9) T. Ban et al., *J. Nanopart. Res.*, **13**, 273 (2011).
- 10) T. Ban et al., *Thin Solid Films*, **519**, 3468 (2011).
- 11) T. Ban et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 268 (2009).
- 12) T. Ban et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1230 (2009).

伴 隆幸 ban@gifu-u.ac.jp

ばん たかゆき, おおや ゆたか

層表面をホスホン酸基で被覆した層状シリケートの合成と ナノマテリアルへの展開

(東農工大院工) ○野見昌史・近藤篤・前田和之*

1. 緒言

層状シリケートは SiO_4 四面体から構成され、表面に Si-OH/Si-O 基が存在する 2 次元シート構造を有する結晶性層状化合物である。中でも層間に交換性カチオンを含むものはイオン交換によって層間を広げた後に Si-OH/Si-O 基に対してオルガノシランなどをグラフトさせることが可能であり、機能性ナノシートや表面構造を活かした触媒設計などの研究が多数行われている。

本研究では、グラフティング剤としてフェニルホスホン酸エステル部位を有するオルガノシランである *p*-PPS-E: $[(\text{EtO})_2\text{OP-C}_6\text{H}_4\text{-Si}(\text{OEt})_3]^{[1]}$ に着目した。ホスホン酸エステルは加水分解によってホスホン酸に変換可能であり、ホスホン酸基修飾アモルファスシリカは中程度の酸性度を有する固体酸として研究されているほか^[2]、金属ホスホネートの形成によって酸化触媒としての報告例もある^[3]。そこで本研究では、ホスホン酸基の規則的な配列を目指して、ホスホン酸基修飾層状シリケートの調製方法の検討を行った。

2. 実験

既報^[4]を参考に酸性層状シリケート H-RUB-18 を *n*-hexylamine (HA) に 2 日間浸漬した後、ジクロロメタンおよび *p*-PPS-E を添加し、室温で 7 日間攪拌することで HA-PPS-RUB-18 を得た。乾燥後にエタノール中で加熱攪拌して HA を抽出し、白色粉末状の生成物 PPS-RUB-18 を得た。続いて濃塩酸中で 3 日間還流することでホスホン酸エステル部位を加水分解し、ホスホン酸基修飾層状シリケート H-PPS-RUB-18 を得た。

3. 結果

XRD パターンより、H-PPS-RUB-18 の底面間隔 ($d = 1.56 \text{ nm}$) は H-RUB-18 ($d = 0.74 \text{ nm}$) よりも増加しており、*p*-PPS ユニットの導入によって層間が広がったことが示された。また H-RUB-18 と H-PPS-RUB-18 の底面間隔の差から、H-PPS-RUB-18 は約 0.8 nm の層間距離を有し、上下の *p*-PPS ユニットの傾きつつ層間を支える構造を形成していると推定される (Figure 1. (left)). H-PPS-RUB-18 における ^{29}Si MAS NMR では、グラフティングに伴い H-RUB-18 ($\text{Q}^3/\text{Q}^4 = 1$) と比較して Q^3/Q^4 比が $1/3$ に減少していることから、層表面の Si-OH/Si-O 基の約 50% がシリル化されたものと推定される (Figure 1. (right)). TG-DTA, 元素分析, ^{31}P MAS NMR などの結果から、修飾された *p*-PPS ユニットの

加水分解処理によってホスホン酸エステル部位がホスホン酸基に変換されたことが確認された。

SEM 像より各処理を行った後も出発物質である H-RUB-18 の薄板状結晶の形態が概ね維持されており、層構造内部で修飾および加水分解が進行したことが示唆される (Figure 2). また H-PPS-RUB-18 は、アルキルアミンによる再膨潤が可能であり、有機溶媒中で超音波処理を行うことで、1 層に相当する厚みのナノシートが得られた (Figure 3).

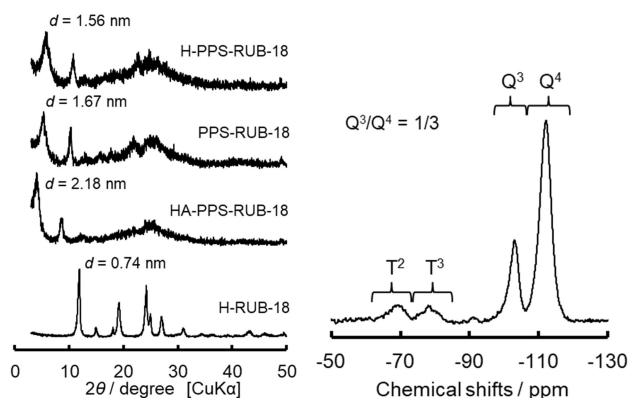


Figure 1. XRD patterns (left) and ^{29}Si MAS NMR spectrum of H-PPS-RUB-18 (right).

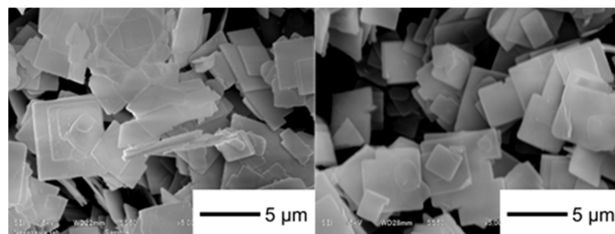


Figure 2. SEM images of H-RUB-18 (left) and H-PPS-RUB-18 (right).

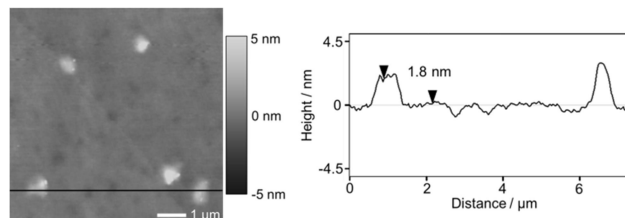


Figure 3. AFM image of exfoliated H-PPS-RUB-18 cast on Si wafer.

[1] K. Maeda *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, 87, 570.

[2] R. E. Mishler II *et al.*, *Chem. Commun.*, **2009**, 6201.

[3] M. Jurado-Gonzalez *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 3605.

[4] R. Ishii *et al.*, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2009**, 311, 417.

*前田和之 TEL/Fax: 042-388-7040 E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp
のみまさふみ・こんどうあつし・まえだかずゆき

有機-無機ハイブリッド型層状物質の結晶化

(北九大^A・産総研^B) ○山本勝俊^{*A}・塚本悠介^A・

中岡琢磨^A・山本康司^A・池田卓史^B

1. 緒言

我々は、親水的なナノ空間と疎水的なナノ空間を併せ持つ結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体 KCS-2 の合成に成功したことを報告^{1,3}した。この KCS-2 は、原料の架橋型有機シランに由来する架橋フェニレン基を持つシリケート層と Q² ケイ素により架橋されたシリケート層が交互に積層するという、非常に特異な構造を持っている。本研究ではこの合成を展開させ、BTEB 以外の原料から得られる生成相を調べるとともに、得られる有機-無機ハイブリッド型物質の結晶化ルートについて考察する。

2. 実験

KCS-2 は、bis(triethoxysilyl)benzene (BTEB)を水酸化ナトリウム水溶液に混合し室温で 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、100 °C で 7 日間、静置下で水熱処理して合成した。本研究では、BTEB 以外の架橋型有機シラン、あるいは末端型有機シランをケイ素源とし、KCS-2 の場合と類似の条件、手順で合成した。

3. 結果および考察

BTEB 以外の架橋型有機シランを用いた合成でも、層状構造が予想される生成物が得られた。KCS-2 では、BTEB の加水分解により生じた両親媒性分子が層状ミセルを形成し、シリケートの縮合によりそれらが架橋され三次元構造体が形成される (Fig. 1 上)と考えているが、ここでも層状ミセルを経由する同様のルートにより結晶化したと考えられる。

界面活性剤のような両親媒性分子からの層状ミセル形成を考えたとき、架橋型有機シランからだけでなく末端型有機シランからの層状ミセル形成も期待できる (Fig. 1 下)。そこで methyltriethoxysilane (MTES) をケイ素源として用いたところ、H₂O/Si 比が大きな領域では結晶性物質は得られなかったものの、小さい領域では層状シリケート物質 KCS-9 が得られた (Fig. 2)。一般に、界面活性剤濃度が高いときに層状ミセルができやすいことを考えるあわせると、KCS-9 も層状ミセルを経由したルートで結晶化していると考えられる。

一方、シリケート層自身の構造に目を向けると、上記の KCS-9 や phenyltriethoxysilane から得られる KCS-5 など多くの物質が共通して、6-ring と 4-ring からなる RUB-15 と同じトポロジーを持っていた。ここから、層内構造はアルカリ金属種や合成温度などこれらの物質に共通した合成条件により決定されていると思われる。しかし、これら以外の末端有機基を持つ原料から異なるトポロジーが形成される例も認められており、末端有機基のシリケート層トポロジーに対する影響の存在も示唆される。

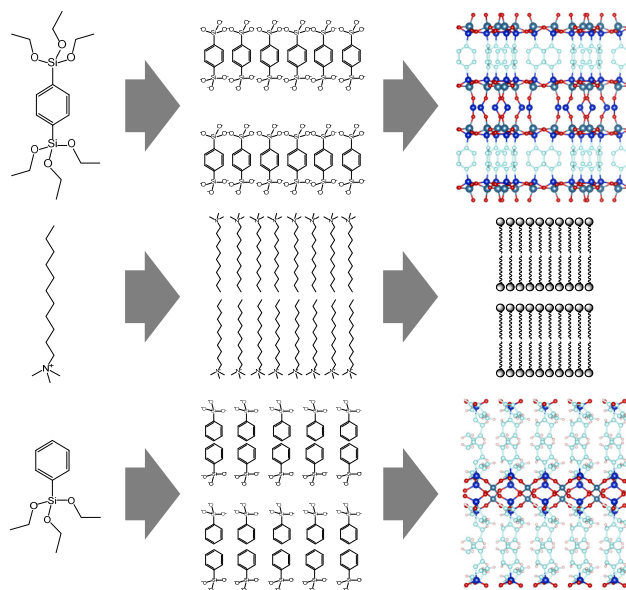


Fig. 1. 層状ミセル形成を経由する KCS 物質結晶化ルート。

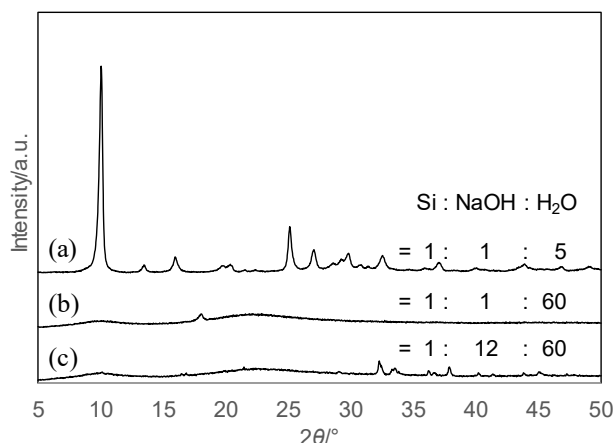


Fig. 2. 生成物の粉末 XRD パターン. (a) MTES をケイ素源とし、典型的条件で得られた KCS-9, (b) (a)で H₂O/Si = 60 と合成したもの, (c) (a)と同じ NaOH/H₂O で H₂O/Si = 60 と合成したもの. 100 °C, 7 days, static.

謝辞 本研究の一部は科学研究費補助金 (基盤研究(B) 16H04569, 挑戦的萌芽研究 16K14096) の助成を受けて行われた。

参考文献

1. K. Yamamoto, A. Iriya, M. Kawano, T. Ikeda, *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 376.
2. T. Ikeda, N. Hiyoshi, S. Matsuura, T. Kodaira, T. Nakaoka, A. Iriya, M. Kawano, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 7994.
3. 山本, 池田, 日吉, 中岡, 入佐, 河野, 第 31 回ゼオライト研究発表会, **2015**, A4 総.

*山本勝俊, katz@kitakyu-u.ac.jp

やまもとかつとし・つかもとゆうすけ・なかおかたくま・やまもとこうじ・いけだたくじ

ナノ細孔を持つ層状ペロブスカイト型化合物の作製

(産総研) ○(正)片岡 祥*・遠藤 明

1.緒言: 有機無機ハイブリッド型層状ペロブスカイト化合物は、ハロゲン化金属層と絶縁体である有機層が交互に存在する低次元材料である。層間にある有機層がバリア層として働くため、電子や励起子などが無機層に閉じ込められるため、通常のペロブスカイト型化合物とは異なる性質を持つことが知られている。このような有機無機層状ペロブスカイト型化合物は半導体材料や発光素子材料などの分野において、大きな注目を集めている¹⁾。筆者らは、層間材料としてカゴ状シルセスキオキサンを用いて、ハロゲン化金属とのハイブリッド型層状ペロブスカイトを作製した(Fig. 1)²⁾。シルセスキオキサンとは、ケイ素原子が3つの酸素原子と1つの有機基に結合した構造を持つ有機ケイ素である。シルセスキオキサンは様々な構造を持つが、カゴ型構造を持つことが知られている。ゼオライトの基本単位である二重四員環(D4R)ユニットと同様の構造であり、8つのケイ素原子は有機基を末端に持つ。その強固な構造を持つシルセスキオキサンを層間材料として利用することにより、ペロブスカイト層間にナノ細孔を持つことが分かった。そこで本研究では、カゴ状シルセスキオキサンに加えて、小さなアンモニウム塩を層間に混合することで、ナノ細孔の拡大を試みた。

2.実験: 8つアミノプロピル基を末端にもつカゴ状シルセスキオキサン(以下、POSSとする)とエチルアンモニウム塩化物(EA)、塩化銅(II)2水和物の混合物を水に溶解させた。完全に溶解した後、その混合溶液を貧溶媒である1-プロパノールに滴下することで、複合体を得た。得られた複合体のX線回折(XRD)パターンを測定することで、ブラッグの法則により層間距離を決定した。また、この複合体を高周波誘導結合プラズマ発光分光法(ICP)により、複合体に含まれる銅とケイ素の比を計算して、エチルアンモニウム塩の含有率を決定した。更に、窒素吸着測定により、ミクロ細孔容積を決定した。

3.結果と考察: XRDパターンより、得られた複合体は、層間材料にPOSS単独で用いた複合体と同じ層状ペロブスカイト構造を持つことが分かった(Fig. 2)。またブラッグの法則より、層間距離は 1.71nmである。ICPにより、複合体にはEAが 16.1%含まれていることが分かった。更に窒素吸着測定により(Fig. 3)、POSS単独よりも窒素吸着量が多いことが明らかであり、細孔容積が拡大していることが分かった。

【引用文献】

- 1) Kagan, C. R. et al., *Science*, **286**, 945-947 (1999).
- 2) Kataoka, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 4158-4163 (2015).

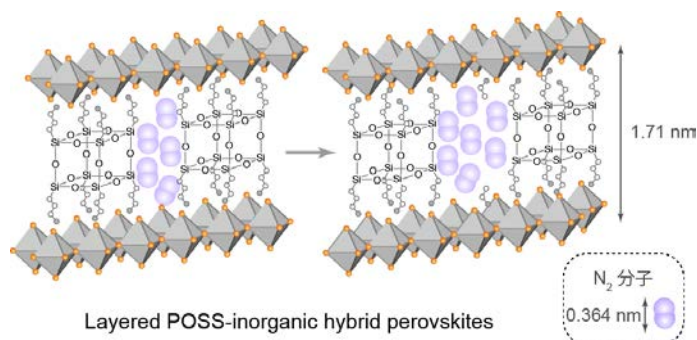


Fig.1 Schematic illustrations of hybrid POSS-inorganic layered perovskites with expanded nanopores.

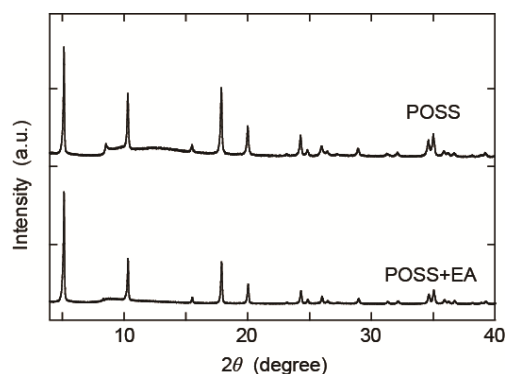


Fig.2 XRD patterns of hybrid layered perovskites with POSS and EA interlayers.

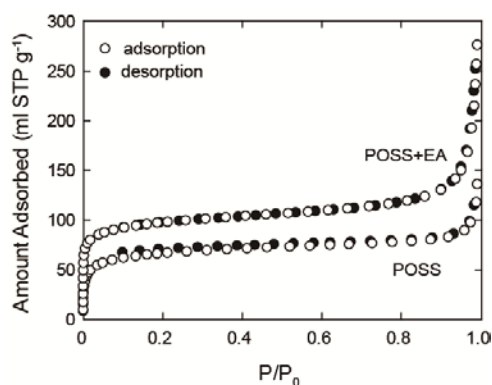


Fig.3 N₂ sorption isotherms of layered perovskites with POSS and EA interlayers.

謝辞: 本研究はJSPS科研費 (16K05902)の助成を受けたものである。

*Fax:029-861-4660, E-mail:s-kataoka@aist.go.jp,
かたおかしょう、えんどうあきら