

1. 緒言

UiO-66¹⁾は、金属に Zr、有機配位子にテレフタル酸(BDC)を有する金属-有機構造体(MOF)であり、高い結晶性、気孔率、比表面積を持ち、さらに高耐熱性、高化学的安定性を有することから、耐久性の高い吸着材、触媒として近年注目されている。しかし、UiO-66 は合成時に有機溶媒である *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF) を大量に消費することが環境負荷やコストの面で問題視されている。そこで本研究では、UiO-66 の合成に用いる DMF 量を低減し、UiO-66 の合成を試みた。

2. 実験

UiO-66 の合成は、金属源に ZrCl_4 、有機配位子に BDC、溶媒に *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、モデュレータにギ酸を用い、ソルボサーマル条件下で行った。 ZrCl_4 : BDC: DMF: HCOOH のモル比が 1:1: $x:y$ ($x=5\sim 100$, $y=0\sim 8$) となるよう反応溶液を調製し、オートクレーブに導入し、120℃で24時間合成した。生成物は遠心分離により回収し、DMFにより数回洗浄したのち60℃で一晩乾燥させた。構造欠陥の修復は、20mLのDMFにサンプル1g、BDC0.4gを加え、120℃で24時間加熱することにより行った。キャラクターゼーションはXRD、SEM、窒素吸着測定、FT-IRにより行った。また、構造欠陥の割合を示す配位子占有率(BDC/Zr)は、TG/DTA測定結果から算出した。吸着性能は H_2O 、 EtOH を吸着質に用いた単成分ガス吸着試験により評価した。吸着試料は前処理として120℃で10時間真空排气処理を行ったのち、吸着温度を25℃として定容吸着法により吸着試験を行い、吸着等温線を得た。

3. 結果と考察

UiO-66 の合成に及ぼす DMF 量(DMF/Zr 比)の影響について検討した。XRD 測定結果より、DMF/Zr 比に寄らず、得られたサンプルの XRD パターンは UiO-66 と一致し、DMF/Zr 比を5まで減少させることに成功した。しかし、得られたサンプルの SEM 観察結果から、DMF/Zr 比100に比べ5は、結晶径が小さく、また収量も少なかった。また、窒素吸着等温線から算出した BET 比表面積は、DMF/Zr 比を100から5へ減少するにつれ、1275 から 739 m^2/g と低下した。これらの結果から、DMF/Zr 比の減少により、UiO-66 結晶が十分に結晶成長していないことが明らかとなった。そのため、DMF/Zr 比を5に固定し、モデュレータの添加(ギ酸/Zr 比)により、結晶成長の促進を試みた。その結果、ギ酸/Zr 比0, 3~6で、UiO-66 が得られた。

これらのサンプルの XRD パターンの $2\theta=20\sim 40^\circ$ の主要なピーク強度の和をとり、DMF/Zr 比=100 で合成されたサンプルの結晶化度100として相対結晶化度を算出したところ、ギ酸/Zr 比5で最も高い値を示し、最も高い結晶性を有する UiO-66 の合成に成功した(Fig. 1)。また、BET 比表面積も 990 m^2/g と増加したが、DMF/Zr 比100と比較し、小さかった。これは、モデュレータの添加により結晶成長は促進されたものの、構造欠陥が生じたためであると考えられる。そこで、UiO-66 に BDC を添加し、ソルボサーマル処理を行う(Healing 処理)ことで、構造欠陥の修復を試みた。欠陥がない UiO-66 は配位子占有率(BDC/Zr 比)が1であり、処理前後で、BDC/Zr 比は0.61から0.99と増加したことから、Healing 処理により大部分の構造欠陥が修復されたことがわかった。処理後の BET 比表面積は増加し、また窒素等温線は構造欠陥のない UiO-66 と同じ I 型等温線を示した(Fig. 2)。

以上の結果より、DMF/Zr 比を低減しても構造欠陥のない UiO-66 の調製出来ることが明らかとなった。

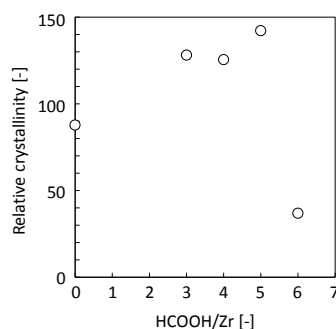


Fig. 1 ギ酸/Zr 比で合成した UiO-66 の相対結晶化度曲線

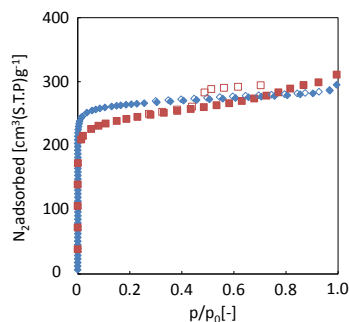


Fig. 2 Healing 処理前後の窒素吸着等温線 (□: 処理前、◆: 処理後)

参考文献

1) L. Valenzano, et al., *Chem. Mater.*, **23**, 1700 (2011)

*近江靖則 Fax:058-293-3335, E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp

たかやなおき・たかやなおき・うえのきょうへい
みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・おうみやすのり

(産総研) ○若林隆太郎、木村辰雄*

1. 緒言

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は、シリカ系ではケイ酸化学の知見を活かし多様な有機基の導入が行われてきた。他方、非シリカ系のハイブリッド型メソポーラス材料では、2003 年に有機架橋ホスホン酸と金属源 (塩化アルミニウム) の反応を利用した非シリカ系ハイブリッドメソポーラス材料の合成法を我々が初めて提案して以来、メチレンやエチレンといった小さな有機架橋基しか導入できなかった (図 1 : 1st step)。¹⁾ 近年、我々は、金属源に対するホスホン酸化合物の反応性を設計することで幾つかの芳香族化合物を骨格に含むメソポーラスホスホン酸アルミニウムの合成に成功した (図 1 : 2nd step)。²⁾ ホスホン酸エステルを酸処理することで、分子構造中の 4 個のエステル基 ($\equiv\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5$) を部分的に水酸基 ($\equiv\text{P}-\text{OH}$) に置換する。その程度を変えることで連続的に反応性が制御できる。この反応性制御を利用することで、シリカ系と同様に多様な有機基を導入できつつあるので、非シリカ系ハイブリッドメソポーラス材料の合成研究に関する成果の一部を報告する。

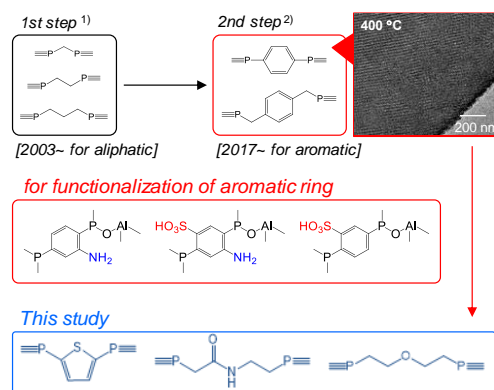


図 1. ホスホン酸化合物と塩化アルミニウムから得られるメソポーラスホスホン酸アルミニウムの架橋有機基の拡張

2. 実験

有機架橋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た。別に用意した界面活性剤 (ここでは Pluronic F127 を使用) の溶液と混合して前駆溶液とした。得られた前駆溶液をガラス基板上にスピコートしてホスホン酸アルミニウムを成膜し、界面活性剤を除去するために低温 (250°C) で焼成した。

3. 結果と考察

有機基としてチオフェン、アミド結合及びエーテル結合を有する有機架橋ホスホン酸エステルを出発原料とした。所定の条件で酸処理した有機架橋ホスホン酸エステルの溶液 ^{31}P NMR 測定から、エステル基の加水分解が進行したことを確認した。同一分子構造中にエステル基と水酸基が同時に存在していたが、それらの存在割合には分布があった。部分的に酸処理した各種の有機架橋ホスホン酸化合物を用いてメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜の合成を行った。XRD 測定及び TEM 観察 (図 2 参照) から、チオフェン及びアミド結合を有する有機基で架橋されたものからは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。耐熱性があまり高くないエーテル結合を有するものでは構造規則性がかなり低下している様子も確認した。

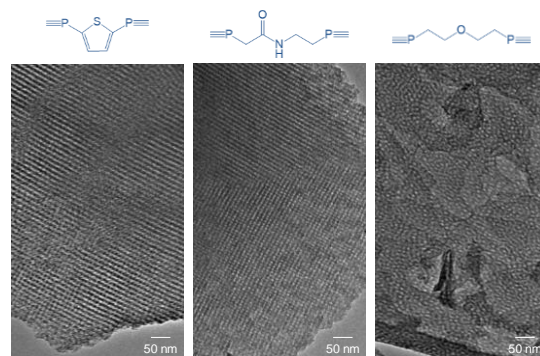


図 2. 有機架橋ホスホン酸化合物と塩化アルミニウムから得られた各種メソポーラスホスホン酸アルミニウムの TEM 像

以上より、我々が提案しているホスホン酸化合物の反応性制御技術が多様な有機基を含む非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の設計に活用できることが確認できたことは、有機機能の精密設計に向けて有益な知見になると確信している。

本研究の一部は、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, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 13459.

* 木村辰雄 Fax: 052-736-7397

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

○わかばやしりゅうたろう、きむらたつお

(産総研) ○木村辰雄*・丸岡敬和・富田衷子・劉崢

1. 緒言

両親媒性有機分子を利用するメソポーラス材料の合成は、シリカやカーボンを除けば、ほとんどが薄膜合成に関するものである。我々は、数例しかない構造規則性が高いメソポーラスアルミナの粉体合成¹⁾を参考に追試を行ったが、同様の結果は再現できなかった。以上の経緯から、本研究ではアルミナで検討した結果を紹介するが、我々は、汎用性の高いメソポーラス材料の粉体合成技術を確認したいと考えている。本研究では特にケージ状メソ孔の連結性を向上させるために有効な手段を提案するが、その結果、世界最高レベルの比表面積を有するメソポーラスアルミナの粉体合成を実現²⁾したので紹介する。

2. 実験

構造規則性が高いメソポーラスアルミナ薄膜の報告例³⁾を参考に、以下の手順でメソポーラスアルミナの粉体試料を合成した。濃塩酸を含むエタノール溶液中でアルミニウム *n*-ブトキシド ($\text{Al}(\text{O}i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$) の加水分解反応を進行させ透明溶液を得た。両親媒性有機分子である Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) を溶解させたエタノール溶液と混合し透明な前駆溶液を調製した。噴霧乾燥して回収した粉体試料を所定の温度で焼成して有機成分を除去した。X線回折 (XRD) 測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察及び窒素吸着測定によりメソポーラス構造や多孔性について評価した。

3. 結果と考察

回収 (400℃焼成) したメソポーラスアルミナに関して各種分析を行った。TEM 観察から、噴霧乾燥で得られる試料に特徴的な球状粒子として回収され、球状粒子の内部に直径約 5 nm のメソ孔が存在している様子を確認した。窒素吸着測定 (図 1 参照) から、均一なメソ孔が直径 4.7 nm 付近に分布していることを確認したが、比表面積は $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度であった。

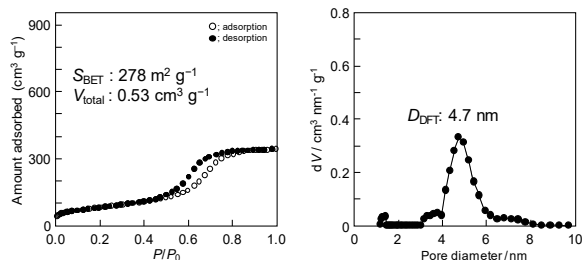


図 1. $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ を用いて合成したメソポーラスアルミナ粉体 (400℃焼成、有機助剤なし) の窒素吸着等温線と孔径分布曲線

本研究では、規則的に積層したケージ状メソ孔を含むアルミナ薄膜の合成用に最適化した前駆溶液を使

用している。また、噴霧乾燥によって形成する球状粒子内で均一なケージ状メソ孔は幾何学的に細密充填できない。こうしたことを考慮すると、球状粒子内には孤立したメソ孔も比較的多く存在していると考えられ、比表面積があまり大きくないメソポーラスアルミナ粉体しか得られなかったと結論した。

以上の考察から、球状粒子内で孤立するケージ状メソ孔の連結性を向上させるため、前駆溶液中に有機助剤を添加して噴霧乾燥を行った。有機助剤に 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン (1, 3, 5-TIPBz) を用いた場合を例に説明する。回収 (400℃焼成) したメソポーラスアルミナに関して各種分析を行った結果、有機助剤を添加しない場合と比較して比表面積が 2 倍程度 (約 $540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) にまで増大した (図 2 参照)。

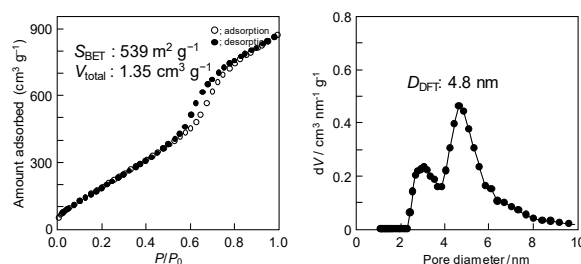


図 2. 1,3,5-TIPBz を添加して合成したメソポーラスアルミナ粉体 (400℃焼成) の窒素吸着等温線と孔径分布曲線

孔径分布曲線 (図 2 参照) からは、約 3 nm 程度の新たなメソ孔が生成した様子が確認されている。有機助剤を添加したことでケージ状メソ孔の直径が僅かに増大、ケージ状メソ孔同士の連結性が大幅に改善 (新たな連結孔が生成) した結果として、比表面積が飛躍的に増大したと解釈できる。今後は、他の組成での比表面積の大きいメソポーラス材料の粉体合成にこの知見も活用したいと考えている。

本研究は、「(NEDO 事業) エネルギー・環境新技術先導プログラム/外部からのアンモニア等の供給が不要で広く産業界利用可能な燃焼由来 NO_x 処理のための革新的触媒技術/精密制御技術を駆使した脱硝触媒の高度利用技術開発」に係る委託業務 (平成 29 年度) の支援を受けて推進したものである。

- 1) Q. Yuan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3465.
- 2) H. Maruoka et al., *Langmuir* (Just Accepted). DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02880.
- 3) X. Jiang et al., *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 10851.

* 木村辰雄 Fax: 052-736-7397
E-mail: t-kimura@aist.go.jp
○きむらたつお・まるおかひろかず・とみたあつこ・りゅうずん

(The University of Queensland)

○可児顕也・山内悠輔*

緒言

燃料電池、排ガス浄化、バイオセンサ等の様々な分野の反応において優れた活性を示し、高い耐腐食性を有する貴金属触媒は現在広く実用的に使用されている。コスト面の問題から近年では貴金属を使用しない、または他の金属との合金化による新規触媒の開発が盛んに行われているが、その性能は貴金属に劣るものが多い。その中で多孔質空間の設計は表面積を増大させると共に特異な反応場を生み、貴金属が本来持つ力を飛躍的に向上させることが出来る事から、使用量削減につながり注目を集めている。我々のグループではこれまでに自己組織化した高分子ミセルを鋳型として用いることで化学還元法、電解析出法により金や白金族のメソ多孔質材料を合成してきた。[1-3] とりわけ、電解析出法は任意の基板上に成長させることができ、直接電極触媒として使用する事ができるため非常に有益な手段である。本研究では水電解反応のカソード触媒として、新たにメソポーラスルテニウム電極の合成を報告する。

実験

鋳型となるジブロックポリマー (PEO-*b*-PMMA) を THF に溶かした後、ルテニウム前駆溶液 (RuCl_3 水溶液) を加え複合ミセル溶液とした。一般的な三電極系 (対電極: 白金, 参照電極: Ag/AgCl , 作用電極: 金被覆シリカ基板) を用いてルテニウム塩をミセルの周りで還元し、鋳型を除去することでメソ細孔を有するルテニウム薄膜を基板上に析出させた。サンプルの構造は SEM, TEM, XRD により観察し、また SANS, UV-vis 測定によりミセルの構造やルテニウム塩との相互作用についても調べた。電気化学的有効表面積 (ECSA) は Cu upd stripping 法で算出し、水電解のカソード反応である水素発生反応 (HER) への触媒活性を市販の白金担持炭素触媒 (Pt/C) と比較し評価した。

結果と考察

SEM, TEM, XRD の結果から合成した薄膜中に直径 13 nm の細孔と厚さ 11 nm の結晶化 (*hcp*) した細孔壁で形成されるメソ細孔空間を確認することができた。(Fig. 1a) この細孔径は TEM で観察したミセルの大きさと等しく、また UV-vis 測定でミセルとルテニウム塩との相互作用が示唆されたことから、ミセルが鋳型として働いていることが確認できた。薄膜の厚さは析出時間に比例することが分かり、1200 秒の析出でおよそ 120 nm の膜厚が得られた。(Fig. 1b) Cu upd stripping 法により算出された

ECSA ($49 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-1}$) はミセルを含まない溶液から作製したルテニウム薄膜に比べて 5 倍も大きな値を示した。

アルカリ溶液中の HER 活性については、電流密度 10 mA cm^{-2} において市販の Pt/C 触媒より小さい過電圧を示し、4000 回の CV サイクル、10 時間の連続試験後もその活性はほとんど衰えることはなく、反応後の SEM 観察においても多孔質構造は保たれていた。(Fig. 1c-e)

今回報告する高分子ミセルを用いた電解析出法によるメソ多孔体の合成は、異なる金属や合金の作製、またマイクロパターンを有する基板への応用等、幅広く展開されていくと期待している。

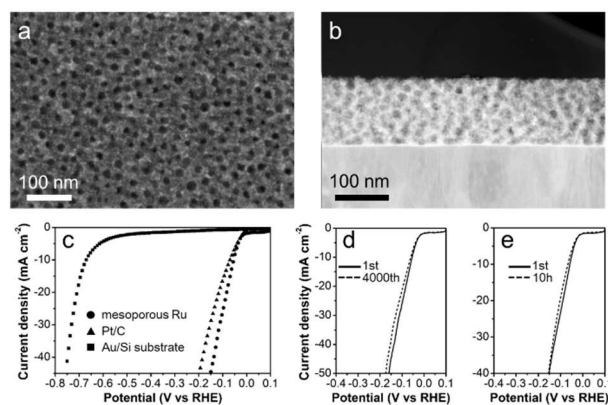


Fig. 1 (a) Top surface SEM image and (b) cross-sectional HAADF-STEM image of mesoporous Ru film deposited at -0.5 V (vs Ag/AgCl) for 1200s. (c) HER performance comparison. (d) Stability tests showing LSV curves before and after 4000 cycles and (e) before and after 10 h reaction at 10 mA cm^{-2} . All polarization curves were obtained in 1 M KOH at a scan rate of 5 mV 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 Jian, 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)
- [3] Bo Jiang, Yanna Guo, Jeonghun Kim, Andrew E. Whitten, Kathleen Wood, Kenya Kani, Alan E. Rowan, Joel Henzie, and Yusuke Yamauchi*, *Journal of the American Chemical Society*, 140 (39), 12434-12441 (2018)

*山内悠輔 E-mail: y.yamauchi@uq.edu.au

かに けんや・やまうち ゆうすけ

(阪大院基礎工)

○Soekiman Christine Natalia・三宅 浩史・太田 岬・廣田 雄一朗・内田 幸明・西山 憲和*

1. 緒言

MFI 型チタノシリケートである TS-1 は、過酸化水素を酸化剤とした酸化反応に有望なゼオライト触媒である。これまでに、ゼオライトの骨格中の Ti 種が酸化反応の活性種であると報告されている[1,2]。これは、骨格中に取り込まれた Ti 種の含有量が触媒活性に対して重要な因子となることを意味する。しかしながら、通常の水熱合成法では、ゼオライト骨格中の T サイトのうち Ti に置換できるのは最大 3% であった[2,3]。そこで、本研究では、高 Ti 含有量の TS-1 を合成する新規な合成手法を開発した。本手法は、(1) ゼルゲル法による TiO_2 と SiO_2 の均一な混合物 ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) の合成と、(2) ドライゲルコンバージョン (DGC) 法を用いた $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ から TS-1 への結晶化の 2 つを組み合わせる手法である。

2. 実験

ゼルゲル法による $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ の合成にはチタンテトライソプロポキシドおよびオルトケイ酸エチルを原料とし、溶媒にはテトラヒドロフランを用いた。DGC 法による結晶化にはテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドを SDA として用いた。得られた TS-1 を TS-1-DGC と名付けた。一方、通常の水熱合成法により $\text{Ti}/(\text{Si}+\text{Ti})$ 比が 0.01 および 0.03 の条件にて TS-1 を合成した。それぞれ TS-1-HT-1%、TS-1-HT-3% とする。

3. 結果・考察

X 線回折 (XRD) 測定を行なったところ、全てのサンプルに関して、MFI 構造由来のピークのみが存在した。 TiO_2 結晶に由来するピークは見られなかった。また、結晶のエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) による元素分析により、TS-1-DGC では、Ti 含有量 ($\text{Ti}/(\text{Si}+\text{Ti})$) が 12% 程度であることがわかった。水熱合成法により得られた TS-1 では、TS-1-HT-1% が 1.2%、TS-1-HT-3% が 3.0% と、ほぼ仕込み値と同じであった。比較実験として、ゼルゲル法を経ずに DGC 法のみで合成したサンプルは、結晶内の Ti 含有量は、仕込み値と同じにはならず 3.7% であったことから、高 Ti 含有 TS-1 を合成するためには、ゼルゲル法と DGC 法を組み合わせる必要があることがわかった。つまり、ゼルゲル法によって Ti-O-Si 種を $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合体中に高分散させる必要があると思われる。

Fig. 1 に XRD パターンにおける TS-1 の (020) 面のピーク位置および d 値を Ti 含有量に対してプロットした。(020) 面の面間隔は Ti 含有量が増加するにつれ増加することがわかった。従来の TS-1 に比べて、高 Ti 含有 TS-1 では格子の歪みが大きいことが示唆された。

それぞれの結晶の電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 像および TS-1-DGC 結晶の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を Fig. 2 に示す。TS-1-HT の場合、20 μm 程度の MFI ゼオライトの結晶が確認されたが、TS-1-DGC は 1 次粒子径が 100 nm、2 次粒子径が 1 μm 程度の多結晶体であった。DGC 法では、ゲルの乾燥中に高密度に核形成が

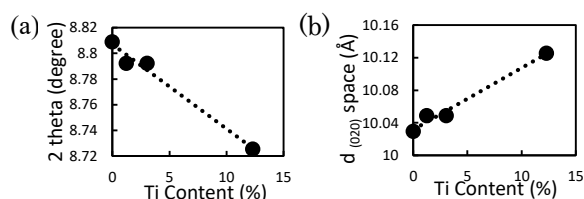


Figure 1. XRD (020) peak positions (a) and $d_{(020)}$ spacing (b) as a function of Ti content.

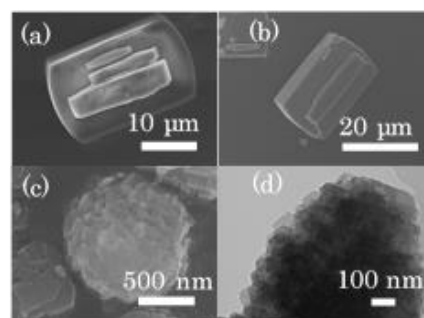


Figure 2. FE-SEM images of (a) TS-1-HT-1%, (b) TS-1-HT-3%, (c) TS-1-DGC, and TEM images of (d) TS-1-DGC

起きる。また、高 Ti 含有条件では結晶のひずみが大きく結晶成長が抑制されると考えられる。その結果、DGC 法では、多結晶体となったものと思われる。また、電子スピン共鳴 (ESR) 分光測定により、TS-1-DGC サンプルでは、水熱合成サンプルでは見られない酸素欠陥に起因するシグナルが見られた。窒素吸着測定により、メソ孔の存在も確認できた。以上の結果から、TS-1-DGC は多くの欠陥サイトを含むと予想でき、それに起因する触媒活性の向上も期待できる。1-ヘキセンのエポキシ化を行ったところ、TS-1-HT に比べて TS-1-DGC は優れた触媒活性を示したことから、TS-1-DGC は多くの活性点を有することが示唆された。

4. 謝辞

本研究は、JEOL の支援を受けたものである。

5. 参考文献

- 1) B. Notari, *Catal. Today*, **1993**, 18, 163.
- 2) *Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications*; F.S. Xiao, X. Meng; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: New York, 2016; Chapter 11.
- 3) J. Su *et al.*, *J. Catal.*, **2012**, 288, 1.

*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

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

すきまん くりすていん なたりあ・みやけ こうじ・おおたみさき・ひろた ゆういちろう・うちだ よしあき・にしやまのりかず

1. 緒言

シリケート骨格へのヘテロ金属原子の導入は新規構造ゼオライト開発へのアプローチとして用いられており、なかでも三員環を形成しやすいとされる Zn 原子¹⁾の導入は VPI-7 (VSV)²⁾、RUB-17 (RSN)³⁾、VPI-9 (VNI)⁴⁾など特異な構造のゼオライトを生み出してきた。これらのゼオライトは、2つの三員環を繋いだような spiro-5 構造ユニットを持ち、Znを含む前駆体ゲルを比較的高温で水熱合成することにより得られ、有機 SDA を使わずとも結晶化させることができるという共通点を持つ。その結晶化過程では前駆体ゲル中に含まれるアルカリ金属カチオンが無機 SDA として働くと考えられ、VPI-7 は Na を、RUB-17 は Na と K を、VPI-9 は K と Rb を含む前駆体ゲルから合成される。そこで発表者らはアルカリ金属カチオンとして Li を含む前駆体ゲルの水熱処理を行い、新規構造物質を得ることに成功したので、ここに報告する。

2. 実験

ケイ素源としてコロイダルシリカ(日産化学スノーテックス-N)を、亜鉛源として酢酸亜鉛(和光純薬)をそれぞれ用いた。これらと水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム(すべて和光純薬)を用いて調製した前駆体ゲルを 180 °C で 4 日間、攪拌下で水熱処理して生成物を得た。

3. 結果および考察

前駆体ゲル中のアルカリ金属組成を変化させながら水熱合成して得られた生成物の粉末 X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。アルカリ金属として Li と Na を混合して用いた場合、それぞれを単独で用いた場合とは異なる結晶性生成物が得られた。Li と K を混合して用いた場合も同様であり、Li : K = 0.40 : 0.25 の時に最も結晶性の良い生成物が得られた。

この Li-K 混合系で得られた生成物の粉末 X 線結晶構造解析を行ったところ、Fig. 2(a)に見られるように、扁平な一次元 12 員環細孔(Fig. 2(b))を含む層状シリケートが spiro-5 (Fig. 2(c))を形成しながら積層する構造であることが明らかになった。上に挙げた VPI-7 などに含まれる spiro-5 のスピロ原子は Zn であるのに対し、この物質の spiro-5 は RUB-23⁵⁾と同様に Li をヘテロ原子に持つ特異なものであった。

参考文献

1. 吉川正人, ゼオライト, **15**, 12 (1998).
2. M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1175 (1991).
3. C. Röhrig, H. Gies, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 63 (1995).
4. L. B. McCusker, R. W. Grosse-Kunstleve, Ch. Baerlocher, M. Yoshikawa, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **6**, 295 (1996).
5. S. H. Park, P. Daniels, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.*, **37**, 129 (2000).

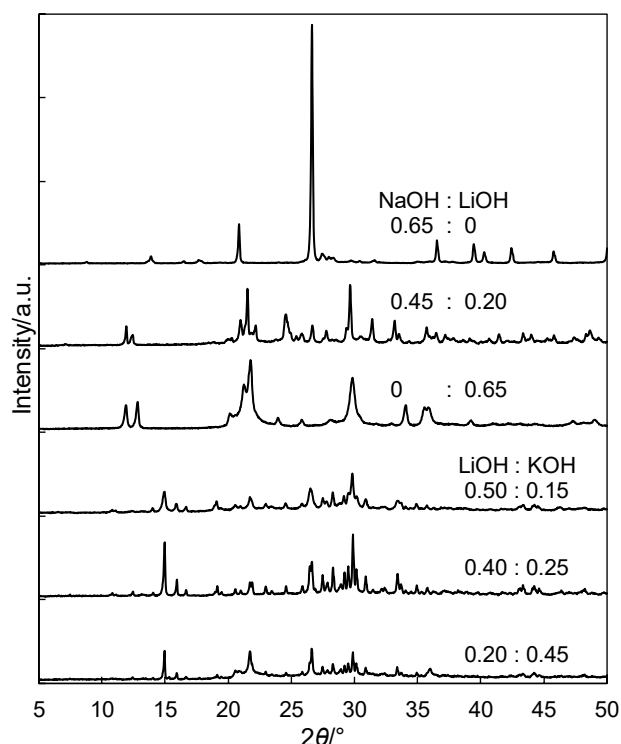


Fig. 1. アルカリ金属組成を変化させながら合成した生成物の粉末 X 線回折パターン。

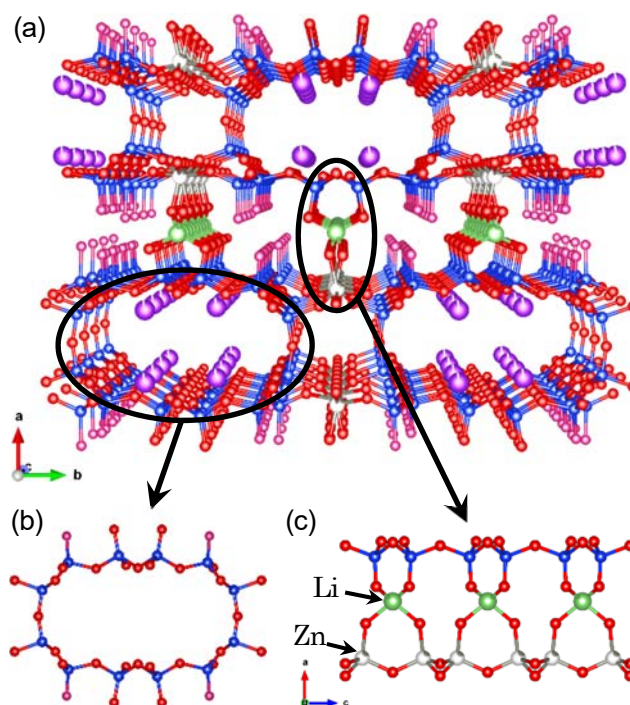


Fig. 2. (a) 001 方向から見た結晶構造, (b) 12 員環, (c) 010 方向から見た spiro-5.

^{*}山本勝俊, katz@kitakyu-u.ac.jp
やまもとかつとし・いけだたくじ・いまづまいか

1. 諸言

ゼオライト骨格内部に金属粒子を固定した金属粒子内包ゼオライトは、金属粒子の凝集抑制や反応選択性の出現、金属粒子と酸点の協奏反応効果などが期待できる¹⁾。古屋らは、水/界面活性剤/有機溶媒のマイクロエマルジョン場で Rh 微粒子をシリカ層で包接しゼオライト構造に転換する方法によって Rh 微粒子をゼオライト骨格に内包した Birdcage 構造 Silicalite-1(Rh@ Silicalite-1)が合成できることを報告した²⁾。しかしながら、本製法は多量の有機物を用いており、安全性やコストの面から工業化が難しいと考えられる。

そこで本研究では、水溶媒系で Pt 微粒子を内包した MFI ゼオライト(Pt@ MFI)を合成する方法を検討した。

2. 実験方法

H₂PtCl₆・6H₂O 水溶液に、錯化安定剤として Na₃(C₃H₅O(COO))₃、還元剤として NaBH₄ を加え、平均粒子径約 3nm の Pt 微粒子分散液を調製した³⁾。NH₄ 型 MFI に 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、Pt 微粒子分散液を加えた後、ケイ酸ナトリウムを脱塩して得られたケイ酸オリゴマー、アルミン酸ナトリウム水溶液を同時添加することによって、表面を SiO₂-Al₂O₃ コートした Pt 微粒子担持 MFI を調製した。洗浄・乾燥後・550℃焼成後、これに構造規定剤(NaOH, TPAOH)を加え、ドライゲルコンバージョン法で結晶化(180℃, 12h)を行った。洗浄、乾燥、550℃焼成し、Pt@MFI (Pt 0.04wt%, SiO₂/Al₂O₃=29)を合成した。対比サンプルとして Pt 微粒子分散液を Na 型 MFI に担持し、550℃焼成して Pt/MFI を合成した。

得られたサンプルの結晶性や形状は XRD、窒素吸脱着測定、SEM により評価し、Pt 微粒子のサイズや位置は TEM で観察した。

3. 結果と考察

Pt@MFI の XRD パターンは MFI に起因するピークのみを示した(Fig.1)。窒素吸着等温線より、Pt@MFI は種結晶 MFI と同等のマイクロ孔容積(1.1ml/g)を保持し、結晶内部にメソ孔を有していることが示された。

Fig. 2 に Pt 微粒子担持 SiO₂-Al₂O₃ コート MFI(結晶化前)と Pt@MFI(結晶化後)の TEM 像を示す。結晶化前は、MFI(平均粒子径 4.2 μm)表面に厚さ 20-30nm のアモルファスの SiO₂-Al₂O₃ 層が析出し Pt 微粒子を包んでいた。結晶化後、Pt 微粒子は表面から 100nm 程度までの距離に内包されており、Pt 微粒子の周囲ではゼオライト構造

に由来する格子縞が観察された。Pt@MFI 中の Pt 微粒子の粒子径は、SiO₂-Al₂O₃ コート、結晶化、焼成を経ても約 3nm で変化しなかったのに対し、Pt/MFI では 550℃焼成によって 52nm にまで成長していた(Table 1)。Pt 微粒子を SiO₂-Al₂O₃ 層で包接することによって凝集を抑制し、周囲が溶出することなく Pt 微粒子を内包したまま MFI へと結晶化できたと考えられる。

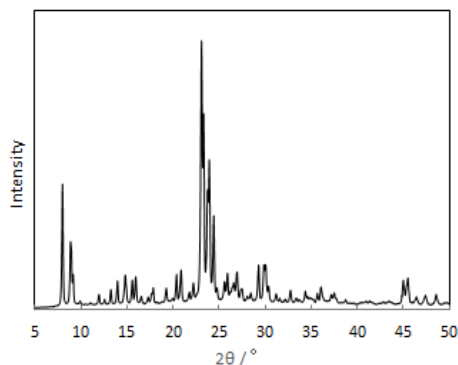


Fig.1 Pt@MFI の XRD パターン

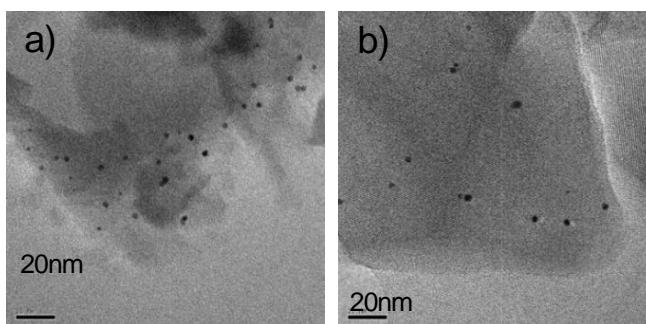


Fig.2 Pt 微粒子担持 SiO₂-Al₂O₃ コート MFI (結晶化前, a) と Pt@MFI(結晶化後, b))の TEM 像

Table.1 各工程での Pt 微粒子の平均粒子径[nm]

	担持前	担持、 焼成後	担持、SiO ₂ -Al ₂ O ₃ コート、焼成後	結晶化、 乾燥後	焼成後
Pt@MFI	3.1	—	3.3	3.3	3.1
Pt/MFI	3.1	52	—	—	—

4. 参考文献

- 1) D. Farrusseng et al., *New J. Chem.*, **40**, 3933(2016)
- 2) 古屋ら, 第 32 回ゼオライト研究発表会, 東京, B5(2016)
- 3) 特開 2005-118671

*稲木千津 Email:inaki.chizu@jgccc.com, Tel:093-751-9806

いなきちづ・つるたしゅんじ・ふじつかひろやす・たごてるおき・なかしまあきら

1. 緒言

幅広く活用されているゼオライトは、構造や特性について様々な手法で解析・評価されてきた。中でもゼオライト細孔内における分子の吸着構造に関する研究は単結晶 X 線構造解析によって数多く明らかにされてきた。しかしながら、a 軸と b 軸の格子定数が非常に近い MFI 型ゼオライトでは intergrowth が起こりやすく、intergrowth した結晶内の吸着分子の構造を X 線の回折により解析することは困難であるため、結晶構造を制御することが重要である。Intergrowth は単結晶合成における障害であるが、すでにいくつかの合成法によって単結晶合成は報告されている^[1,2]。

本研究では、KOH が ZSM-5 合成に与える影響を検討し、KOH 量によって結晶構造を制御することで単結晶合成を試みた。

2. 実験

原料として Si 源に Fumed Silica を使用し、組成比 $60 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 : n \text{ KOH} : 4 \text{ TPA} : 3000 \text{ H}_2\text{O}$ ($n = 9 - 21$) となるよう前駆溶液を調製し、 180°C で 7 日間水熱合成を行った。水熱合成後、洗浄・ろ過・乾燥させて得られたサンプルは XRD を用いて解析を行った。

3. 結果と考察

KOH 量を変えて合成した結晶の写真を Fig. 1 に示す。最も KOH 量の少ない $n = 9$ では、結晶径は大きい、c 軸を共有して 90° 回転するように intergrowth した結晶が得られた。(Fig. 1a) KOH 量を増やすと c 軸方向の成長が優先的に抑制されてアスペクト比が変化し、結晶の外形も coffin-shape 型のような角張った結晶から rounded-boat 型のような丸みを帯びた結晶に変化した。また、intergrowth も抑制されていき、最適条件下 ($n = 18$) では、intergrowth が抑制された単結晶の合成に成功した (Fig. 1d)。しかしながら、最適条件よりも KOH 量が増えると再び intergrowth した結晶が合成された。(Fig. 1e)

Intergrowth の有無が明確に異なる合成条件 ($n = 9$ および 18) について結晶化の経時変化を調べた。XRD パターンを Fig. 2 に示す。 $n = 9$ では、10 時間の合成で結晶化度 40% 程度、14 時間で 60% 程度であった。 $n = 18$ では 10 時間、14 時間ともに 90% 程度であった。KOH 量が増加することで、結晶化が

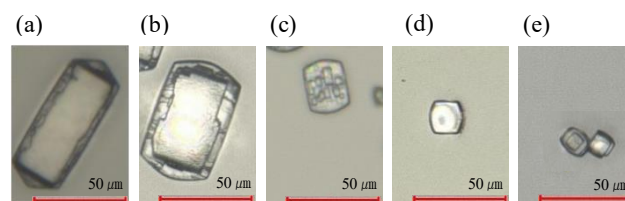


Fig. 1 Optical microscope images of ZSM-5 crystals synthesized under the conditions with $n =$ (a) 9, (b) 12, (c) 15, (d) 18 and (e) 21.

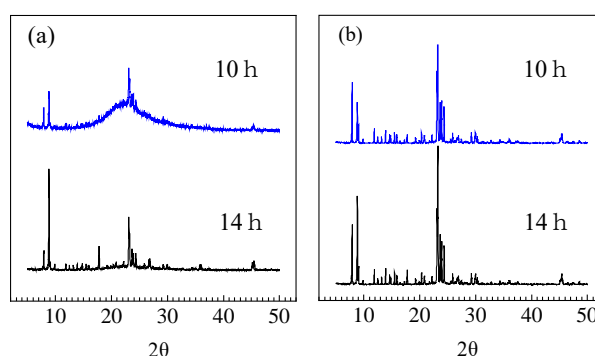


Fig. 2 XRD patterns of samples synthesized under the conditions with $n =$ (a) 9 and (b) 18.

促進されたことがわかる。

一般にゼオライト合成では、前駆溶液中で形成したケイ酸イオンの凝集体がその後の核発生・結晶成長に関与するメカニズムが提案されている。またこの凝集体の状態は、アルカリ濃度によっても異なることが報告されている^[3]。得られた結果から、KOH 量により変化したケイ酸イオンの凝集状態が結晶化の速度および最終的に得られる ZSM-5 結晶の形状に影響を与えていると予想される。そこで、水熱合成前の前駆溶液を SAXS により解析し、前駆溶液中の粒子の凝集に KOH 量を与える影響を調べた。解析の結果については、本講演で報告する。

4. 参考文献

- [1] T. Ban, *et al.*, *J. Porous Mater.*, **21**, 337 (2014).
- [2] T. Kadono, *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115**, 454 (2008).
- [3] Peter-Paul E. A. de Moor, *et al.*, *Micropor. Mater.*, **9**, 117 (1997).

*西宏二 E-mail : knishi@nda.ac.jp

しきたくや・かみやなつみ・にしこうじ

(東大院工^A・東ソー^B・東大生研^C・JASRI^D)○引地直道^A・伊與木健太^A・
檜木祐介^B・築場豊^C・尾原幸治^D・大久保達也^A・脇原徹^{A*}

1. 緒言

ゼオライト合成におけるエージング操作とは、水熱合成に先立ち室温下で反応混合物を攪拌する操作や 100 °C 以下の低温で加熱をする操作として理解されている^[1]。エージングにより生成相の制御^[1]や誘導時間の短縮^[2]、粒径制御^[3]などが可能となることが報告されており、ゼオライトの合理的合成に必要な操作であるといえる。エージング過程にゼオライト前駆体が形成されることがこれまでの報告で示されてきた^[1,4]が、どのパラメタが前駆体の形成に影響を与えているのか十分に検討されておらず、その機構は未だ十分に明らかにされていない。本研究ではアルカリ金属量のみを pH とは独立に変えることができる LEV 型ゼオライト合成レシピを用い、エージング中のアルカリ金属の役割に着目してエージング機構の更なる理解を試みた。

2. 実験

原料の組成は 1 SiO₂: 0.125 Al(OH)₃ : 1 tetrapropylammonium hydroxide : 0.2 NaBr: 0.1 OSDA : 22 H₂O とし、OSDA として 1-methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane iodide を用いた。原料を一度に混合し、反応混合物中に Na⁺存在下で室温・攪拌条件でエージングを行い、その後 150 °C で水熱合成を行った。比較のため反応混合物中に Na⁺非存在下でエージングを行い、エージング後に NaBr を添加して水熱合成を行った。

生成物及び反応混合物の評価は XRD、FE-SEM、ICP-AES、²⁹Si MAS NMR および高エネルギーX線全散乱(HEXTS)測定により行った。ここでは反応混合物とは水熱合成前の原料混合物のことを指す。

3. 結果と考察

Fig.1(a)に示す結晶化曲線より、エージングによる誘導時間の短縮が確かめられた。また、反応混合物中に Na⁺非存在下でエージングを行った場合、誘導時間が更に短縮されることが明らかになった。

エージング後の反応混合物中の固体の Si/Al 比を Fig.1(b)に示す。反応混合物中に Na⁺存在下でエージングを行った場合、Si/Al 比が大きく減少することがわかった。Si の固体収率を算出したところ、Si の収率が大きく減少していたことから、SiO₂ の溶解が促進されたことにより、Si/Al 比が大きく減少したと考えられる。また、²⁹Si MAS NMR の結果より、Na⁺存在下でエージングを行うことで、Na⁺非存在下でエージングを行った場合よりも反応混合物中の固体に Q⁴(1Al)種および Q⁴(2Al)種が増加し、アルミノシリケート種がより多く生成していることがわかった。合成前の反応混合物中

の非晶質固体について HEXTS 測定を行った結果を Fig.1(c)および(d)に示す。二体分布関数解析により、ある原子から距離 r の位置に他の原子が存在する確率が分かるため、不規則構造を有する非晶質の中距離構造を評価することができる。反応混合物中に Na⁺が存在しない状態でエージングを行った場合には大きな変化が確認されないが、Na⁺存在下でエージングを行った場合には 4 員環由来のピークが相対的に増加している。これはエージング中に 4 員環構造のアルミノシリケート種が多く生成したためと考えられる。

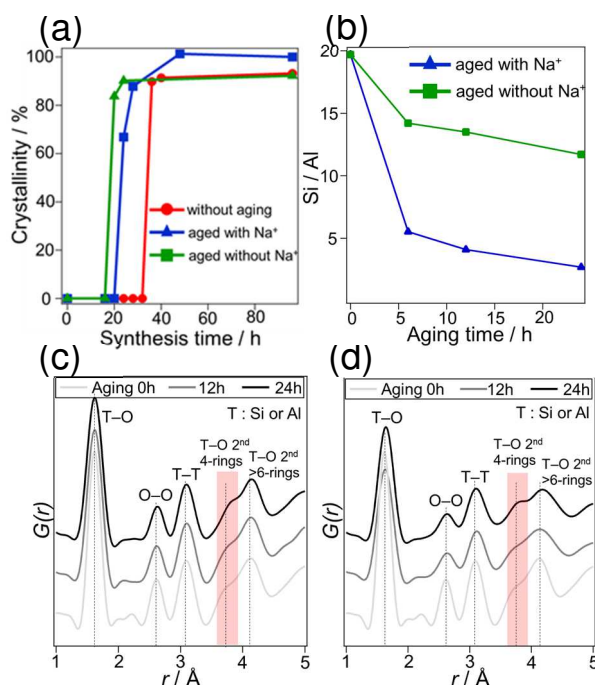


Fig.1 (a) 結晶化曲線 (b) エージング後の Si/Al 比
(c) HEXTS 測定結果(Na⁺非存在下でエージング)
(d) HEXTS 測定結果(Na⁺存在下でエージング)

以上の結果より、Na⁺存在下でエージングを行うことで、SiO₂ の溶解と、本合成系においては 4 員環を中心としたアルミノシリケート種の析出が促進され、反応混合物の固相の Si/Al 比を大きく低下させることが示唆された。誘導時間の差はエージングによる前駆体構造の違いに起因するものと推察される。

引用文献

- [1] M. Ogura et al. *Chem. Mater.* **15**, 2661–2667 (2003)
- [2] P. P. E. A. de Moor et al. *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 675–679 (1997)
- [3] S. Alfaro et al. *Mater. Lett.* **61**, 4655–4658 (2007)
- [4] D. M. Ginter et al. *Zeolites* **12**, 742–749 (1992)

*脇原徹, wakiyara@chemsys.tu-tokyo.ac.jp

ひきちなおみち・いよきけんた・ならきゆうすけ・やなばゆたか・
おはらこうじ・おおくぼたつや・わきはらとおる

(早大先進理工^A, RITE^B, 早大ナノライフ^C, 早大理工研^D)○福田紘正^A・瀬下雅博^B・酒井求^C・松方正彦^{A,D*}

1. 緒言

CHA 型アルミノホスフェートである $\text{AlPO}_4\text{-}34$ は、CHA 構造由来の 3 次元 8 員環細孔 (0.38 nm) と、カウンターカチオンを持たないながらも親水的な骨格を有しており、脱水、小分子混合物分離膜材料や、蓄熱材料としての利用が期待されている。これまで $\text{AlPO}_4\text{-}34$ の合成は Wang ら¹⁾の水熱合成法など多数報告されてきたが、その多くで有害な HF が必要とされた。一方、当研究室においては構造規定剤に tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) を用いることでフッ化物を使用せず $\text{AlPO}_4\text{-}34$ を合成可能であることを見出している。本研究では $\text{AlPO}_4\text{-}34$ の生成する合成ゲルの組成範囲および組成が生成物の選択性に及ぼす影響について検討を行なった。

2. 実験

粉末合成にあたり、蒸留水に Al 源の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、P 源の H_3PO_4 、OSDA の TEAOH を順次攪拌しつつ加え、常温で 2.5 時間熟成することで原料ゲルを調製した。組成は $x\text{Al}_2\text{O}_3 : y\text{P}_2\text{O}_5 : z(\text{TEA})_2\text{O} : 100\text{H}_2\text{O}$ ($x + y + z = 1.5\text{--}5.5$) とした。得られた原料ゲルはテフロン内筒ステンレスオートクレーブに移し、 $180\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間水熱合成を行った。得られた粉末は XRD、FE-SEM、EDX、TG-DTA、IR によるキャラクタリゼーションを行なった。

3. 結果と考察

Fig. 1 に組成を変化させて水熱合成を行った際の生成物分布を示す。各相の生成域は y 軸の原点から z 軸上に降ろした直線を境界として分布しており、 y/z の値が生成物選択性に重要であることが示唆された。CHA 型は $y/z = 1.1$ の直線上の狭い範囲でのみ生成することがわかった。 y/z は z 軸との交点が増えるほど増加する。CHA 型の生成域から y/z を小さくすると層状化合物が、大きくすると AEI 型が生成した。さらに y/z を AFI 型が混晶し、石英型やトリジマイト型などの Dense phase が生成することがわかった。

Fig. 2 には各 y/z において得られた生成物中の OSDA と骨格 Al の比および pH を示す。 y/z の増加に従い pH は減少し、骨格当たりの OSDA も減少する傾向が得られ、pH の値が骨格当たりの OSDA 量に影響を及ぼすことが示唆された。実際に、CHA 型の生成する組成に HCl を加え pH を酸性にしたところ、より骨格密度の小さい AFI 型が混晶することが確認されている。OSDA の TEA カチオンは正電荷をもつため電荷補償が必要になるが、 AlPO_4 は骨格にヘテロ原子を含まないので、骨格の Al-O-P 結合の切断、もしくは骨格原子の配位数の変化により補償が行われる。補償は水酸基が行っていると考えられ、未焼成

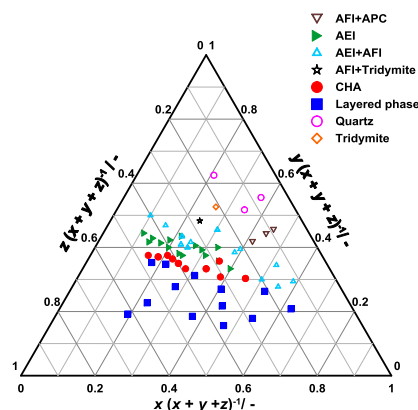


Fig. 1 合成ゲル組成を $x\text{Al}_2\text{O}_3 : y\text{P}_2\text{O}_5 : z$
(TEA) $_2\text{O} : 100\text{H}_2\text{O}$ とした際の生成物分布

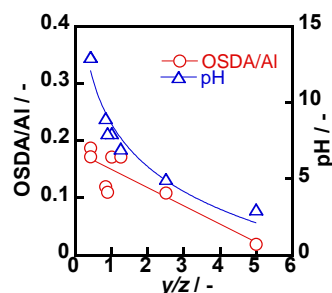


Fig. 2 y/z と OSDA/Al および pH の関係

サンプルの IR から水酸基の存在が確認されている。よって、 y/z の大きい酸性領域ほどゲル中に水酸基が少なく、骨格が補償できる正電荷の総量が小さくなるため、骨格中の OSDA が減少したと考えられる。

4. 結論

OSDA に TEOH を用いることで狭い組成範囲で $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の合成に成功した。組成による生成物選択性には y/z の寄与が大きく、 y/z が pH の変化、および骨格に対する OSDA の量に影響を及ぼすことが確認された。

5. 謝辭

本研究は JSPS 科研費若手研究 B (17K14853) および JST-CREST (JPMJCR1323) の助成を受けて行われた。

References

- 1) C. Wang *et al.*, *J. Porous Mater.*, **19** (2012) 751-759.

*松方正彦, FAX: 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp
ふくだひろまさ・せしもまさひろ・さかいもとむ・まつかたまさひこ

1. Introduction

Zeolites are traditionally hydrothermally synthesized in sealed containers at autogenous pressure, which is dependent on the crystallization temperature, the presence of organic species in the synthesis gel, and the filling level. While high pressure (HP) synthesis techniques have been established for various types of inorganic and organic materials^{1,2}, there lacks research on externally pressurized synthesis of zeolite^{3,4}. In this work, zeolites were synthesized under various hydrostatic pressures ranging from 20 to 800 MPa. Many novel crystallization behaviors were observed.

2. Experimental

Two types of pressurization equipment were used in this research. A homemade warm isostatic press (WIP) was used for lower pressure, and a large-volume WIP (KOBELCO) was used for higher pressures. The crystallization was carried out at 80°C for 1 hour unless else specified. Pressure varied from autogenous pressure to 800 MPa. Besides Si and Al sources, only NaOH or KOH or the mixture of the two were used in the experiments. Products were recovered, washed, and dried before characterized by XRD, SEM, ICP, and solid-state NMR.

3. Results and discussion

Major changes observed in the HP experiments are: (1) accelerated crystallization process, (2) alternative crystalline phase, (3) decreased Si/Al ratio, and (4) novel crystallization path. In PZ01 and PZ04 experiments, the XRD patterns (Figure 1) show that the product after 1 h crystallization at auto-P is amorphous, but a mild pressurization at 20 MPa results in the appearance of Bragg diffraction peaks. Another obvious effect is the change in crystalline phase. In PZs 01, 02, and 03, less dense FAU-type zeolite was formed at HP. To explain this anomaly, we can treat the HP crystallization as a dynamic version of the pressure-induced hydration (PIH) of zeolite, where the formation and cleavage of T-O bond take place during pressurization. At HP, more water molecules are forced into the pores, and formation of larger pores would provide more space and release the stress. So the FAU structure with larger void space might be preferably formed at HP.

To explore the HP crystallization behavior further, we

performed a time-varying control experiment of PZ04 at 800 MPa. It is clear that EDI changes into BPH with time evolution. This seems to be an apparent violation to the thermodynamic laws; however, if the whole system instead of solely the framework is considered, it could be another story.

The decrease of Si/Al ratio with pressure is another result from the dynamic PIH. At HP, more water molecule and cations interact with the framework, so that more Al atoms could be balanced. The PZ03 is one excellent example that at pressure higher than 400 MPa, a Na-only low silica zeolite X (LSX) was obtained. This could be considered as a synergetic effect between the dynamic PIH and the enhanced cation incorporation, although it could also be simply considered as the partially resemblance of sodium cation to the potassium at HP.

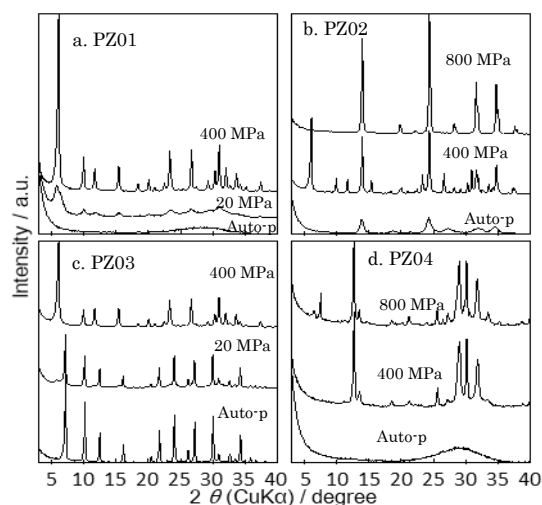


Figure 1. Selected XRD patterns of PZ01 (a), PZ02 (b), PZ03 (c), and PZ04 (d). Synthesis pressure is noted in the figure.

4. Conclusions

Zeolite synthesis experiences various changes under pressurized conditions. Crystallization is accelerated, and its reaction path and product is altered. Na-only LSX was synthesized for the first time.

Reference

- 1 V. Schettino, R. Bini, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 869.
- 2 X. Liu, *High Pressure Synthesis and Preparation of Inorganic Materials*, Elsevier B.V., **2011**.
- 3 H. Ghobarkar, O. Schäf, P. Knauth, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, 40, 3831.
- 4 S. Loera, E. Lima, H. Pfeiffer, V. H. Lara, *Cent. Eur. J. Chem.* **2012**, 10, 105.

*脇原徹 wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

Che Tan (タン チェ)

(産総研^A・防衛大応化^B)○小平哲也^{A*}、関口ちか子^A、西宏二^B、池田卓史^A、阪東恭子^A

1. 緒言 我々は、ゼオライトの合成メカニズム解明を目的として、合成溶液に対する X 線吸収分光法(XAS)の利用を図っている。軽元素から構成されるゼオライトは、当該原子の測定領域での水による X 線吸収が強い。故に XAS は従来ゼオライト合成の解明手法として、注目されて来なかった。しかし Ga のような比較的重い元素を骨格に有する場合、合成溶液中の周辺環境のプロブとして利用できる[1]。

XAS を LTA 型リン酸ガリウム(GaPO₄-LTA)の合成溶液に利用するには、その溶液を用いて 1)高収率、2)単相、であるほか、反応中途段階も評価対象にする場合には 3)合成時間が数日、等が求められる。これらの要請を満たす GaPO₄-LTA の合成条件を探索する目的で、各種合成パラメータの働きについて検討したので報告する。

2. 実験 GaPO₄-LTA は有機構造指向剤の di-*n*-propylamine (DPA)を用いるだけでなく、フッ化水素酸(HF)が必要である。参考文献2に示される GaPO₄-LTA 合成溶液のモル比を参考に、

1 Ga₂O₃ : 1 P₂O₅ : 1 HF : 6.5 DPA : 75 H₂O (1)

を基本モル比とした。このモル比から、HF、DPA、H₂O の量をそれぞれ変化させ、上記に示す合成最適条件を探索した。水熱反応は 140 °Cにて 24 時間 (h) を基本条件とした。

3. 結果と考察 (1)に示す基本モル比で合成した試料は、図1に示すように大半がアモルファスであり、LTA 相は殆ど含まれないことが粉末 X 線回折(PXRD)から示された。しかし、走査電子顕微鏡(SEM)像を観察すると、LTA 相に特徴的な一片が数 10 μm の立方体状の形状が観察された。ただし、この粒子表面には多数のマクロ孔が存在した。このことから、結晶が生成した後、水熱環境下で LTA 構造が内部から崩壊、成分溶出したものと推測した。そこで、崩壊を抑制すべく、合成反応時間を最短 3 h まで短縮したものの、結晶性の改善は全く見られなかった。(1)式の条件下での GaPO₄-LTA の結晶化とその崩壊は非常に短時間で生じていることになる。

次に、H₂O 量依存性を生成物の PXRD (図1)を元に説明する。水の量を増すとともに、LTA 相が顕著となり、H₂O/Ga₂O₃ = 150 では、回折強度が著しく増大し、GaPO₄-LTA の収率が最大となるが、H₂O/Ga₂O₃ = 200 になると、再び LTA 相が減る。H₂O/Ga₂O₃ = 200

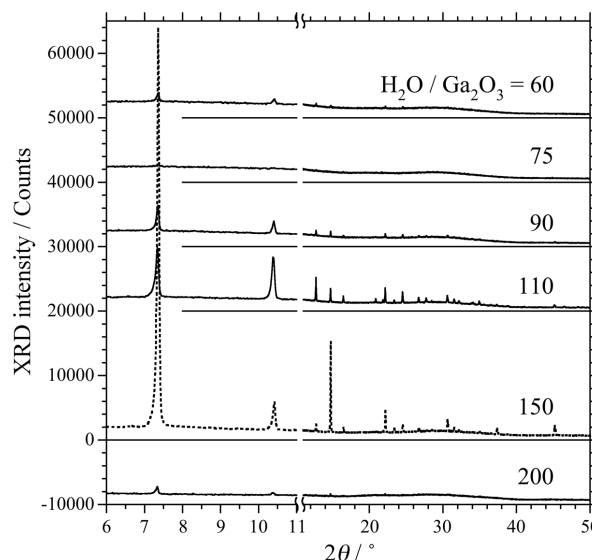


図1 生成物の H₂O 量依存性とその PXRD。

の条件にて反応時間を 48 h に増すと LTA 相は若干増えるが、72 h まで延ばすと他の結晶相に変わる。

一方、DPA/Ga₂O₃ を 0 から増していった場合、析出物無し～未知結晶相～アモルファスを主成分とする LTA 相 ～ 析出物無し、と順次変化する。

最後に HF 依存性について述べる。HF/Ga₂O₃ = 0.5 にて最高収率の単相 LTA が得られた。この結果は GaPO₄-LTA の化学組成 ((Ga₁₂P₁₂O₄₈(DPA-H⁺)₃F₃)₈) を考慮すると説明できる。即ち、F⁻イオンは LTA 相形成には必須な成分であるが、過剰な添加はフッ化水素酸による立方体形状の LTA 結晶の内部からの破壊をもたらす。故に、基本モル比では殆どアモルファスになったと考えられる。

4. まとめ GaPO₄-LTA 合成における、HF、DPA、H₂O 量依存性を検討し、適量の HF 及び H₂O が単相・高収率の LTA 生成に寄与することを明らかにした。

参考文献

- [1] 小平, 阪東, 第31回ゼオライト研究発表会講演予稿集, P87 (2015).
- [2] “Verified syntheses of zeolitic materials”, ed. by H. Robson (2001), Elsevier.

*小平哲也, kodaira-t@aist.go.jp

こだいら てつや、せきぐち ちかこ、にし こうじ、いけだ たくじ、ばんどう きょうこ

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

緒言

ゼオライト合成には、原料の化学組成、水熱合成時の加熱温度・加熱時間など多数のパラメータが関わる。そのわずかな違いによって、得られる結晶相が変化することが知られており、因果関係の解明とそれに基づく制御が求められている。しかし、これまでの研究^[1-3]は経験則に基づくものが多く、合成条件と結晶構造を記述するパラメータ（記述子）を結びつけた統一的な議論はなされてこなかった。

教師あり機械学習によるアプローチは、知見の蓄積が多いにも関わらず、一般化された原理が未解明であり、理論計算によるモデリングが難しいゼオライト合成に、有効な方法であると考えられる。そこで、本研究では、機械学習を用いて記述子を考慮しながら、既往のゼオライト合成データについて解釈を試みた。

結果と考察

文献調査によって得られた 686 の OSDA-free ゼオライト合成実験データの合成条件と結果との対を機械学習アルゴリズムの一種である XGBoost に学習させた。計算した合成記述子の重要度から $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 、 $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al})$ 、加熱温度が特に重要であることがわかり、既往の研究と一致した^[3]。また、既報に従いモデルから Decision Tree を生成し^[4]、解釈を試みた。深さ 4 の Decision Tree を図 1 に示す。 $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al})$ 、 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 、加熱温度が決定境界に頻繁に選ばれており、重要度の結果と一致する。

第一の決定境界は $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.57$ であり、図 1 左に分類される Na-rich 条件では FAU などの偶数員環のみを含むゼオライトが主に予測された。このうち、 $\text{Si}/\text{Al} > 1$ の条件では、加熱温度の上昇と共に主な生成物が FAU→GIS→ANA と変化する実験事実^[3]に符号した。Maldonado らはこうした相変化に構造の類似性がないことから、合成条件と構造の類似性に否定的である^[5]。対して、板橋らは種結晶の有無による異なる生成物の構造の類似性を通じて、ゼオライト合成における構造の類似性への影響について考察してきた^[6]。一方、図 1 右に分類される $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al}) \leq 0.57$ の条件では MFI、MOR、HEU などの 5 員環を含むゼオライトも予測された。第二の決定境界は $\text{Si}/\text{Al} =$

5 であり、 $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al}) \leq 0.57$ かつ $\text{Si}/\text{Al} > 5.0$ という条件では、MFI、MOR、LTL、ERI-OFF が主に生成すると予測された。この条件は板橋らの条件とほぼ一致する。MFI と MOR は共通部分構造として *mor* を持ち、LTL と ERI-OFF は共通部分構造として *d6r* や *can* を持つ。以上より、 $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al}) \leq 0.57$ かつ $\text{Si}/\text{Al} > 5.0$ におけるゼオライト合成条件には、合成記述子と構造記述子との間に密接な関係性が見出せる。また、既往の研究により、水溶液中のアルミノシリケートオリゴマー^[7]及び結晶中の *mor*^[8]と *d6r*^[9]に導入される Al は Al-O-Al 及び Al-O-Si-O-Al 結合を忌避することが知られている。この法則に従い、*mor* と *d6r* に Al を可能な限り導入すると、図 2 のような原子配置が考えられ、 Si/Al の期待値は共に 5 となる。 $\text{Si}/\text{Al} < 5$ で *mor* 及び *d6r* を作ろうとすると、Al-O-Al や Al-O-Si-O-Al 結合が必要になり、部分構造が不安定化する^[8,9]と考えられる。

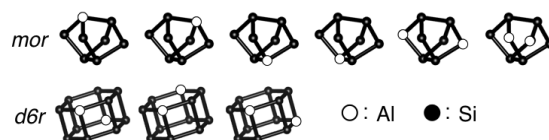


図 2. Al を可能な限り導入した *mor* と *d6r* (一部略) の原子配置

結言

合成実験データの解釈により、主要な合成記述子を同定し、特定の合成条件領域で合成記述子と構造記述子との間に密接な関係性があることを見出した。得られた記述子を用いたモデルはゼオライト合成における多くの経験則と一致した。このアプローチは、有機物や種結晶を含むゼオライト合成やメタロシリケートゼオライトの合成結果の予測にも有用と考えられる。

[1] R. F. Lobo et al., *Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, 21, 47. [2] M. Ogura et al., *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2661. [3] M. D. Oleksiak, J. D. Rimer, *Rev. Chem. Eng.* **2014**, 30, 1. [4] N. Barakat et al., *Int. J. Comput. Intell.* **2005**, 2, 59. [5] M. Maldonado et al., **2013**, 135, 2641. [6] K. Itabashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11542. [7] C. S. Yang et al., *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 24102. [8] T. Takaishi et al., *Zeolites* **1995**, 15, 21. [9] M. D. Oleksiak et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13366.

*W. Chaikittisilp, CHAIKITTISILP.Watcharop@nims.go.jp

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

さだゆうき、むらおかこうき、わっちゃんぷちやいきっていすいん、おおくぼたつや

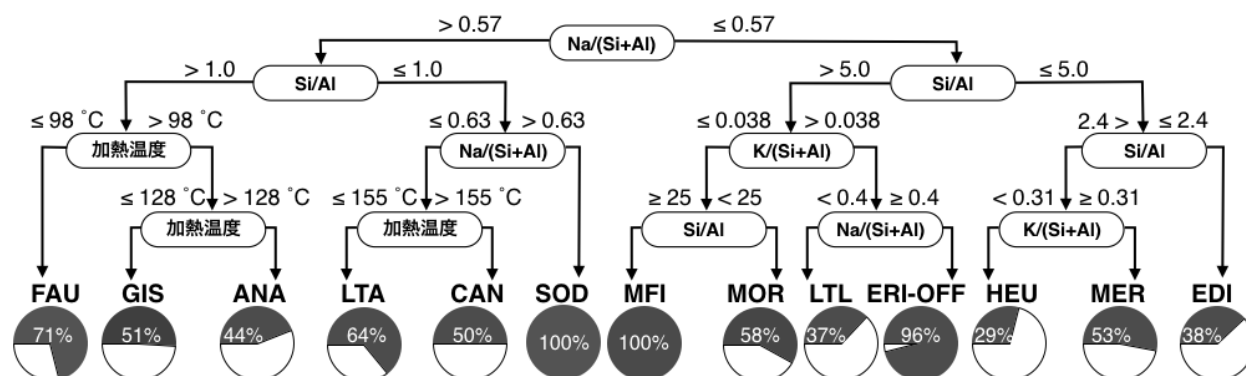


図 1. XGBoost の結果から生成した Decision Tree (円グラフ: 予測に含まれる最多結晶構造の割合)

1. Introduction

With the introduction of Ti into the zeolite framework, the discovery of Ti-MWW zeolite became a milestone in both titanasilicate catalysts and heterogeneous catalysis research field because Ti-MWW zeolite was an active, highly selective and environmentally benign catalysts for a number of important industrially organic reactions, like the liquid-phase oxidation using H₂O₂ aq. as the oxidant. However, the catalytic property of Ti-MWW zeolite depended not only on the Ti content but also on the distribution of Ti atom. Owing to the widely implying in catalyzing the epoxidation of alkene, one method using the catalytic properties to evaluate the Ti distribution was established and used into describing the location of Ti atom in Ti-MWW zeolite. Furthermore, the influence of the preparation method for Ti-MWW on the Ti distribution was also clarified based on the catalytic properties.

2. Experimental

Ti-MWW-DS-X was directly hydrothermally synthesized under the molar ratio 1.0 SiO₂ : 0.02 TiO₂ : 1.4 PI : 0.67 B₂O₃ : 19 H₂O, crystallized under 443 K for X hours, refluxed with 2 M HNO₃ aqueous solution and further calcined at 823 K for 6h. Ti-MWW-PS-X catalysts were obtained based on silica MWW material De-B-MWW by treating in PI aqueous solution under molecular ratio 1.0 SiO₂: 0.02 TiO₂: 1.0 PI: 19 H₂O at 443K for X hours.¹

The epoxidations of 1-hexene (1-HX) and 2-methyl-2-pentene (2-MP) were carried out in a mixture of catalyst (50 mg), alkene (10 mmol), oxidant (H₂O₂, 30 wt.% aqueous solution, 10 mmol) and acetonitrile (10 mL) was stirred vigorously at 333 K for 2 h. Then, the “1-HX/2-MP” index was defined as the ratio of the total yields of the products obtained by the epoxidation of 1-HX and 2-MP..

3. Results and discussion

For the two series of Ti-MWW catalysts, various

characterization methods (X-ray diffraction, UV-vis, FT-IR, and ICP et al.) were applied to ensure the similar physical properties. In Table 1, DS-168h exhibited 8% yield of 2-MP oxidation but only around 30% yield of 1-HX oxidation. Comparing with the PS-168h, the 3.4% yield of 2-MP oxidation and 56.5% yield of 1-HX oxidation were carried out. After that, the “1-HX/2-MP” index value could be calculated by the equation $\frac{1-HX}{2-MP} = \frac{Yield_{1-HX}}{Yield_{2-MP}}$. Higher $\frac{1-HX}{2-MP}$ value would impose that the Ti atoms would like to embed into narrow space like the 10-MR channels in MWW topology due to the space constraint and diffusion difficulty². The $\frac{1-HX}{2-MP}$ value of PS-168h was larger than that of DS-168h that means in the Ti-MWW-PS catalyst Ti atoms more located in the 10-MR channels than in the Ti-MWW-DS catalyst. Besides, for the Ti-MWW-PS crystallized by different times, the $\frac{1-HX}{2-MP}$ value increased from 9.37 to 16.62 by prolonging the crystallization time. This was indicated that the Ti atoms would more embed into narrow channels than the supercages with the increasing of crystallization time.

Table 1. The yield of the oxidations of 1-hexene(1-HX) and 2-methyl-2-pentene(2-MP)

Sample	Si/Ti	Yield/%		$\frac{1-HX}{2-MP}$
		1-HX	2-MP	
DS-168h	76	29.3	8	3.66
PS-6h	87	58.1	6.2	9.37
PS-48h	83	54.3	5.3	10.24
PS-168h	70	56.5	3.4	16.62

1) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Catal.* **202**, 245, (2001).

2) T. Biligetu, Y. Wang, T. Nishitoba, R. Otomo, S. Park, J. Kondo, T. Tatsumi, T. Yokoi, *J. Catal.* **353**, 1, (2017)

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

じしに・こんよしひろ・のむらじゅんこ・よこいとしゆき

1. 緒言

ゼオライト骨格中のヘテロ原子 (Al、B、Ga など) の位置は、合成条件次第で変化する^[1]。しかし、ゼオライト合成のメカニズムは詳細な理解に至っておらず、ある合成パラメタが、どのように原子位置に影響を及ぼすかは不明である。これを解明し、原子位置の制御されたゼオライトを合成するためには、実験で得られる知見と計算機でモデリングすることで得られる知見を照合することが有効であると考えられる^[1]。我々は、ヘテロ原子位置の制御されたゼオライト合成を目指し、実験と理論計算の融合による研究を行ってきた。本発表では3つのケーススタディを紹介する。

2. Al 含有量・位置のエネルギーへの影響^[2]

Al 原子位置とエネルギーとの間の関係性を探るために、様々な骨格構造、組成、原子位置を持つ、H 型ゼオライトモデルを考えた。実在する 209 のゼオライト骨格構造に対し、所定の Si/Al 比 (1、3、7、15、31、 ∞) になるように SiO₄ を AlO₄H に置換することで、43,000 以上の初期構造を生成した。これらを GULP に実装された SLC ポテンシャルで構造最適化した。Figure 1 に示すように、BEA 型ゼオライトにおいては、ランダムな位置に Al 原子を持つモデルよりも、特定の位置に原子を持つモデルの方が安定であることがわかる。特に、Si/Al=15 において T8 (Figure 1(a), (b))、Si/Al=7 において T6 (Figure 1(c), (d)) に Al を有する場合に特に安定である。これらは β イオン交換サイトに隣接する 6 員環の Al-O-Si-O-Si-O-Al 配列に対応している。この結果は OSDA-free で合成された *BEA 型ゼオライトの実験結果^[3]と符合しており、ゼオライト合成における Al 位置の分布が、特定の系では生成物の熱力学的安定性の影響を強く受けることを示唆している^[2]。

3. FAU 型ゼオライトの合成、分析及び計算^[3]

前節のような Al 位置分布と熱力学的安定性との間の関係が他の系でも現れるかどうかを確認するために、OSDA-free で合成される FAU 型ゼオライトに着目した。アルミン酸ナトリウムを NaOH 水溶液で溶解後、Si 源のコロイダルシリカ (Ludox HS-40) を加えることで反応混合物を調製した。反応混合物組成は 1.0 SiO₂: 0.17 Al₂O₃: 0.67 NaOH: 10 H₂O であった。これを室温で 24 時間攪拌後、373 K で 3 日間水熱合成処理を施すことで合成した FAU の ²⁹Si MAS NMR を測定したところ、Figure 2(a) のように 4 つのピークが得られ、ピーク面積から Si に結合した O-Al の数 n を推定できた (Figure 2(b))。このような n が、FAU の原子位置が無作為なために統計的に現れ

る値なのか、それとも何らかの偏りが生じた結果現れた値なのかを確認するために、ランダムな Al 原子位置分布を持つ Si/Al = 3 の Na-FAU 結晶モデルを 2,000 通り生成し、 n の情報を得た。モデルから得られた n の分布を Figure 2(b) に示す。原子位置がランダムであったとすると、Figure 2(b) の平均値 (\diamond) に近い実験値が現れるはずだが、²⁹Si MAS NMR による実験値 (\times) との間には乖離があり、何らかのバイアスが作用していることがわかった。このバイアスの起源を探るため、2,000 の FAU モデルのうち、最も n の実験値に近い 5 つのモデルのエネルギー値を評価し、Al 原子位置がランダムな場合と比較した。実験値と合致する n を示す構造の 1 つを Figure 2(c) に示す。Figure 2(d) にみられるように、実験値と合致するモデルは、ランダムなモデルよりも低いエネルギーを有していることがわかった。この結果は、*BEA の場合と同様、本合成経路が熱力学的安定性の影響を強く受ける系であり、平衡論的な Al 原子位置を持つ生成物を与えることを示唆している^[3]。

3. IFR 型ゼオライトの合成、分析及び計算^[4]

*BEA、FAU で見られたような Al 原子位置のエネルギー依存性が他の系でも現れるとすれば、合成条件によって人為的に系の熱力学的安定性を制御することで、ゼオライト骨格中の狙った位置に Al を導入するというアプローチが考えられる。そのような合成条件の因子として、OSDA に着目した。典型的な OSDA は有機カチオンであり、ゼオライト合成時に系に導入すると、特定の相の結晶化を促進する。一般に OSDA の正電荷は骨格内の Al 周辺の負電荷と相殺するため、

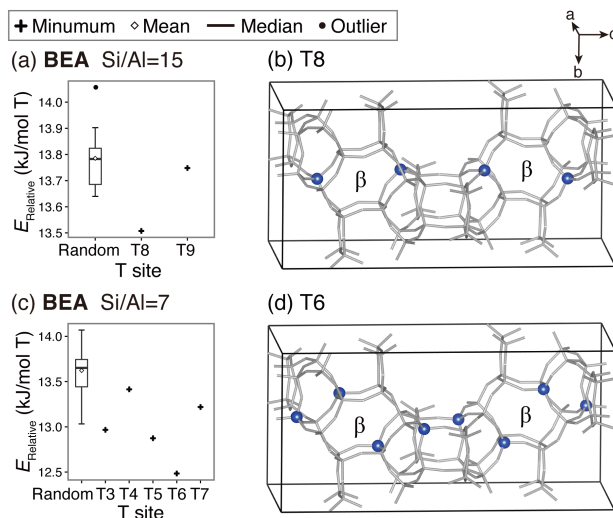


Figure 1. Box plots of relative energies in BEA with (a) Si/Al = 15 and (c) Si/Al = 7. (b) T8 sites and (d) T6 sites in BEA.

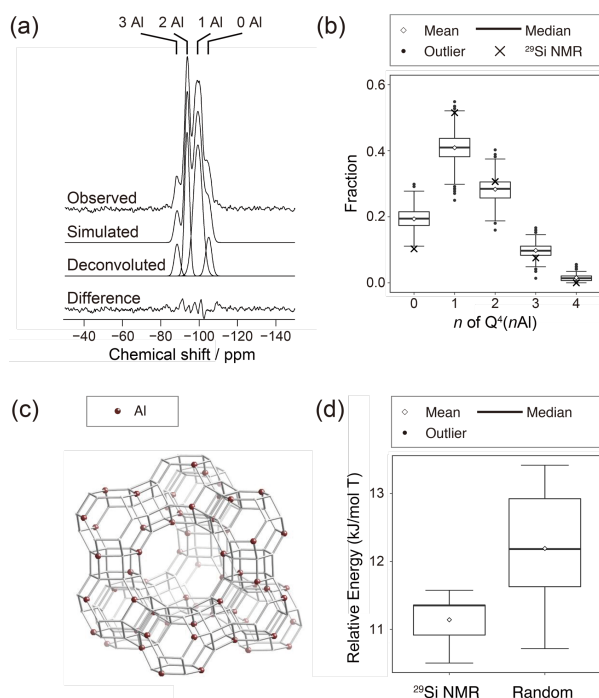


Figure 2. (a) ^{29}Si MAS NMR spectra of **FAU**. (b) Box plot of the fractions of n in 2,000 **FAU** structures generated with $\text{Si}/\text{Al} = 3$. (c) A possible Al distribution of **FAU**. (d) Comparison of the relative framework energies of **FAU** with experimentally observed n speciation and random Al distribution at $\text{Si}/\text{Al} = 3$.

OSDA の選択によって異なる位置の Al を安定化できると考えられる。そこで、3 つの異なる OSDA (Figure 3(a)) で合成できる **IFR** 型ゼオライト (Figure 3(b)) に着目した。分子動力学計算により、**IFR** 中の OSDA は運動性が低く、特定の位置の Al を合成温度中でも安定化し続ける可能性が示唆された。3 つの OSDA が **IFR** 中のどの位置の Al を安定化するかを調べるために、Quantum ESPRESSO に実装された密度汎関数法を用いて OSDA-**IFR** 複合体を構造最適化したところ、各 Al サイトの安定性が Figure 3(c) のように変化した。このエネルギー差が実際の系に現れるかを確かめるために、3 種類の異なる OSDA を用いて、**IFR** を同一合成条件で合成した。有機合成により得た有機構造規定剤 (OSDA) 水溶液を、KOH 水溶液、水、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の混合物へと添加し、Si 源のヒュームドシリカを加えることで反応混合物を調製した。反応混合物組成は 1.0 SiO_2 : $0.017 \text{ Al}_2\text{O}_3$: 0.2 OSDA : 0.13 KOH : $40 \text{ H}_2\text{O}$ であった。これを 5 分間室温で攪拌後、423 K で 7 日間、443 K で 7 日間水熱合成処理を施した。 ^{27}Al MAS NMR 及び Gaussian 09 を用いた Gauge-Independent Atomic Orbital 法によって Al サイトの占有率を評価したところ、Figure 3(d) に見られるように、エネルギー値との間に相関が見られた。この結果は、同一合成条件下で OSDA による Al 位置制御能を検証し、それを各 T サイトの存在比に定量的に帰属した初めての例であり、理論計算によってゼオライトの Al 位置を予測、制御できることを示唆している^[4]。

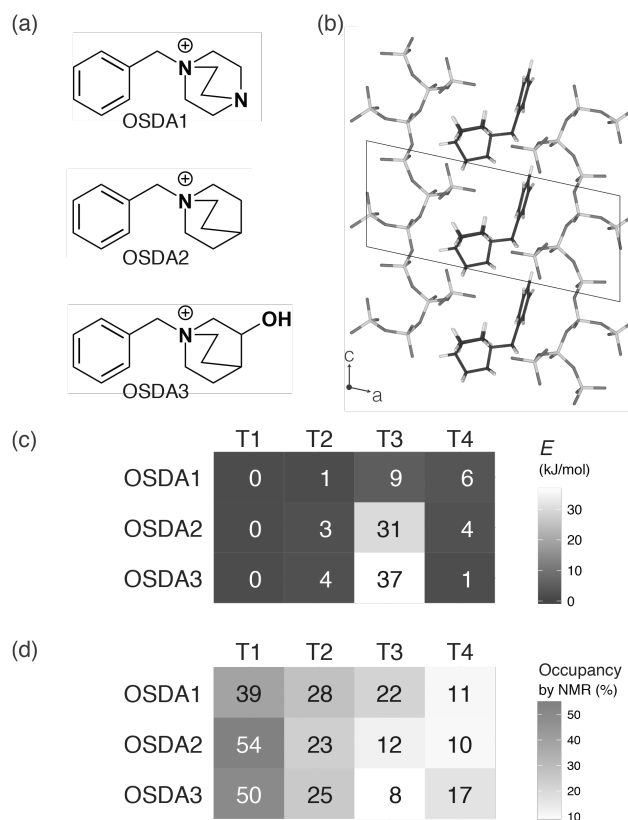


Figure 3. (a) Molecular structures of OSDAs (b) Crystal structure of **IFR**. (c) Relative energies of **IFR** with different OSDAs and Al locations. (d) Occupancy of Al in different T sites with different OSDAs.

5. 結言

ゼオライト合成は多くの場合、速度論に支配されているといわれている^[6]。一方で、OSDA が特定のゼオライトを安定化する現象は熱力学的安定性に基づいた議論が成功を収めており^[7]、我々が示してきたように、少なくとも特定の合成系では平衡論的效果が強く現れると思われる^[2-4]。このような系に注目し、実験と理論計算を組み合わせた研究を行うことで、ヘテロ原子位置の制御というゼオライト合成における最大の問題の一つにもアプローチできると考えられる。

引用文献

- [1] B.C. Knott *et al.* *ACS Catal.*, **2018**, 8, 770.
- [2] K. Muraoka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6184.
- [3] M.D. Oleksiak†, K. Muraoka† *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13366.
- [4] K. Muraoka *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3742.
- [5] P. Sazama *et al.* *J. Catal.* **2016**, 333, 102.
- [6] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 82, 1.
- [7] S.K. Brand *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2017**, 114, 5101.

*W. Chaikittisilp, CHAIKITTISILP.Watcharop@nims.go.jp

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

むらおかこうき、わっちやろつぷちやいきつていすいん、おおくぼたつや

(広島大^A・産総研^B) ○津野地直^{A*}・池田卓史^B・日吉範人^B
可愛川和希^A・山崎義貴^A・今榮一郎^A・定金正洋^A・佐野庸治^A

結晶性多孔質材料であるゼオライトは、その固体酸性質、選択的なイオン交換・吸着特性から、産業に欠かせない触媒・分離材料である。一方で、その特性は、主にマイクロ細孔内で発現するため、結晶内部への効果的な物質輸送・拡散は制限されてしまう。理論上最小の厚さ(ユニットセルオーダー)から広大な外表面積を持つゼオライトナノシート[1]は、この問題を解決する最も有望な材料である。しかしながら、既存のゼオライトナノシートの合成には高価な有機構造規定剤(OSDA)が必須であり、産業利用を含むより広範囲かつ実用的な応用への妨げとなっている。

本研究では、極めて安価に入手できる、hydroxy 基を備える OSDA を用いた、FER 骨格を持つゼオライトナノシート(NS-FER)の合成を報告する。FER ゼオライトの骨格は、層状構造ユニット(FER layer)の層間縮合によって構築され、水熱合成における骨格構築過程ではこの構造ユニットはお互いに独立している。そのため、本研究で用いる OSDA と二次元的な高異方性構造ユニットとの協奏効果によって、面内方向へ長く、積層方向へ短い結晶長を持つナノシートの結晶成長が過度に促進されると予想した。

本研究で用いる OSDA は、既存のゼオライトナノシートに用いられてきたものと比較しても極めて安価であり、その価格は ZSM-5 (MFI ゼオライト) 合成に用いられる tetrapropylammonium bromide と遜色ない (Fig.1 左)。Fig.1 右のように、NS-FER の XRD 回折ピークの一部は FER ゼオライトのシュミレーションパターンと同じ位置に観察されたが、層状ユニットの積層方向である c 軸を含んだ回折ピークの顕著なブローニングが観察された。Fig.2 の TEM 像から、NS-FER は結晶性骨格を持った非常に薄いシートの凝集体であり、そのシートの拡大像 (Fig.2 右) は FER ゼオライトの 1 ユニットセルの格子像と一致した。

さらに、NS-FER の粉末 X 線構造解析および AFM 観察によって、異方的な結晶成長によって得られたナノシートの結晶厚みが 2-5 nm に分布していること、固体 NMR (²⁷Al, ²⁹Si) および FT-IR から、骨格にほぼ構造欠損がないこと、ガス吸着 (NLDFT 解析) から、ナノシート間のメソ細孔によって広大な外表面積(約 360 m²g⁻¹)を持つことが明らかとなった。

NS-FER をプロトン交換し、その酸触媒性能を Benzylalcohol の脱水反応及び Triisopropylbenzene のクラッキングによって評価した。NS-FER は、これら反応に対して優れた特性を示し、嵩高い基質に対して有効な固体酸触媒であった。加えて、NS-FER の合成に用いる OSDA は、簡便な酸処理によってその構造中から取り除くことができ、これが、ゼオライト触媒調製時に本来進行してしまう構造崩壊を低減し、触媒性能をさらに向上させることも明らかにしている(触媒応用の詳細は次発表 A17 で述べる)。

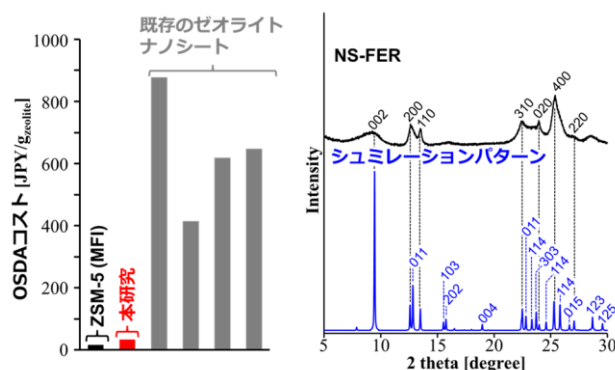


Figure 1. (left) Cost of templates for various zeolite syntheses and (right) XRD patterns of (top) NS-FER and (bottom) simulated pattern of FER zeolite.

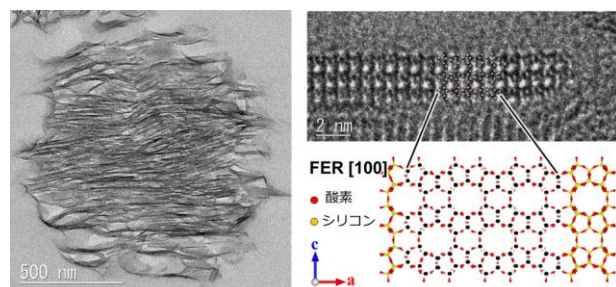


Figure 2. TEM images of cross-sections of the NS-FER embedded in resin.

参考文献

[1] M. Choi et al., *Nature*, 461, 246 (2009).

*津野地直 Fax:082-424-7606

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

つのじなお・いけだたくし・ひよしのりひと・えのか
わかずき・やまさきよしとか・いまえいちろう・さだ
かねまさひろ・さのつねじ

1. 緒言

高い外表面積を持つ結晶サイズの小さなゼオライトは、細孔以上の大きさを持つかさ高い分子の反応に対して高い触媒活性を示すことから、様々な合成法の開拓が行われてきた。しかし、ゼオライトの結晶サイズを過渡に減少させる既存の手法は、合成システムが多段階であることや特異な有機物が必要である等の特徴から容易に合成可能とは言えず、基礎/応用研究や産業利用の妨げとなっている。

我々は、異方的な2次元結晶成長を示すゼオライトFER[1]に着目し、その異方的結晶成長を過渡に促進することで、極めて高い外表面積を持つFERゼオライトナノシート(NS-FER)の合成に成功した[2]。本ゼオライトは、hydroxy基を備える安価なOSDAを用いた簡便な一段階の水熱合成によって得られる。本研究では、このNS-FERの合成条件およびプロトン交換条件を検討し、酸触媒としての触媒特性を評価した。

2. 実験

NS-FERは、OSDA、ヒュームドシリカ(Cab-o-sil M5)、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウムおよび蒸留水から出発水性ゲルを調製し、テフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブ中でタンブラー式の攪拌条件下で水熱合成することによって得た。合成後のサンプルを焼成後、硝酸アンモニウム処理によってプロトン交換を行ったサンプル(NS-FER)と、焼成を経由せず液相での温和なイオン交換によってプロトン化したサンプル(Refined NS-FER)を用いて触媒評価を行った。比較触媒として、ピペリジンをOSDAとしたFERゼオライト(Conv-FER)、ゼオライトナノシートであるITQ-6[3]、MFIナノシート[4]、SPP[5]を用いた。

酸触媒としての性能評価は、ベンジルアルコールの分子間脱水反応および1,3,5-トリイソプロピルベンゼンのクラッキング反応によって行った。

3. 結果と考察

水熱合成時の回転速度を変化させてその影響を調査した。得られたサンプルのXRDパターン(Fig. 1左)より、回転速度が大きくなるにつれてNS-FERの回折ピーク強度が増加し、ナノシートが凝集した二次粒子の粒子径が減少した。NS-FERのメソ細孔容積は30 rpmの条件で最大($0.60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)となった。回転速度を30 rpmに固定し、Si/Al比を変化させた結果、高Si/Al比では回折ピークが全体的にブローニングし、ナノシートが積層して外表面積の低いサンプルが得られた。一方、低Si/Al比では不純物であるCDOゼオライトやmagadiiteが生成し、出発組成がSi/Al = 17の条件で高結晶性と高外表面積を有するNS-FERが得られ

ることが明らかとなった。

ベンジルアルコールの分子間脱水反応において、NS-FERはConv-FERと比較して高い転化率を示した。Refined NS-FERはさらに優れた触媒活性を示したが、この温和な処理による活性向上はNS-FERのみ観察され、種々のゼオライトナノシートと比較して最も高い活性を示した。発表では、このプロトン化処理による影響についても詳しく考察する。

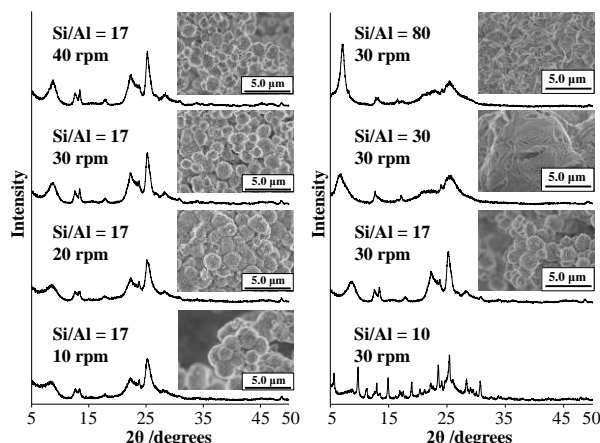


Fig. 1 XRD patterns and SEM images of NS-FERs obtained with different (left) rotation speed and (right) Si/Al ratio of starting gel.

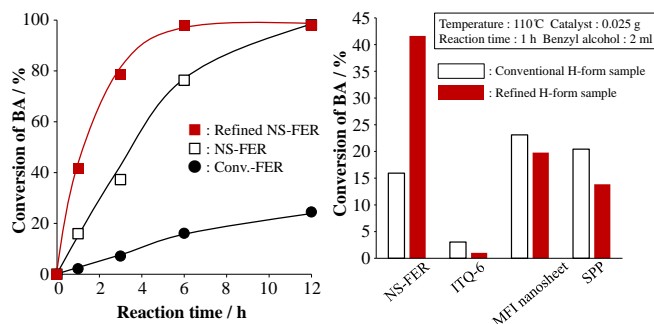


Fig. 2 Benzyl alcohol conversion over (left) H-form FER at various reaction times and (right) various H-form zeolite nanosheets.

[1] L. Schreyeck, et al., *Microporous Mater.*, **6** (1996) 259.

[2] 津野地ら, 第34回ゼオライト研究発表会, A16 (2018).

[3] A. Corma, et al., *Angew. Chem.*, **112** (2000) 1559.

[4] M. Choi, et al., *Nature*, **461** (2009) 246.

[5] X. Zhang, et al., *Science*, **336** (2012) 1684.

*津野地直 Fax:082-424-7606,

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

えのかかわずき・やまさきよし・つのじな・お

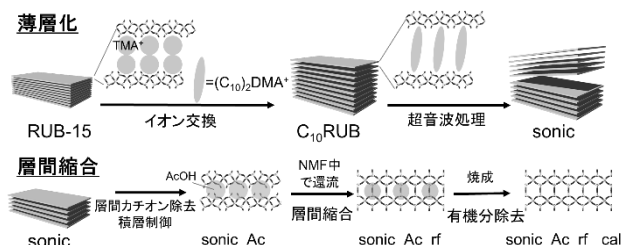
さだかねまさひろ・さのつねじ

(早大先進理工^A・東北大多元研^B・早大材研^C) ○小池正和^A・朝倉裕介^B・
和田宏明^A・下嶋敦^A・黒田一幸^{A,C*}

1. 緒言 ゼオライトの合成法の一種に層状ケイ酸塩の層間縮合法がある。層状ケイ酸塩は SiO_4 四面体のみからなる結晶性の 2 次元シートが積層した物質であり、層間には交換可能なカチオンが存在し、層表面には反応性の SiO/SiOH 基を有している。この官能基が層間で縮合し、ゼオライトへと構造転換できる。この手法では、水熱合成法では得られない組成・構造を有した板状形態のゼオライトが得られる¹⁾。また、層状ケイ酸塩は縮合する前であれば、層間に界面活性剤を導入することで層同士の相互作用を弱め、その後の超音波処理によって薄層化が可能であり、板状形態の厚さを低減できる²⁾。本研究では、層状ケイ酸塩 RUB-15 ($[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_8[\text{H}_8\text{Si}_{24}\text{O}_{56}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) を薄層化・層間縮合することで、従来より薄いゼオライトへの転換を検討した (Scheme 1)。RUB-15 の板状結晶の厚みは 50–100 nm であり、積層方向に水素分子サイズの細孔を有している。また、層間縮合によりゼオライト (sodalite) へ転換することが知られており³⁾、薄層化した RUB-15 をゼオライト化できれば、高透過性水素分離媒体として期待できる。層間縮合では近年我々が報告した、RUB-15 をアミド分子中での還流により比較的低温で層間縮合させることで、欠陥形成を抑制しつつ sodalite を得る手法を用いた⁴⁾。

2. 実験 既報²⁾を参考に、層間のテトラメチルアンモニウムカチオンとジメチルジデシルアンモニウムカチオン ($(\text{C}_{10})_2\text{DMA}^+$) を交換するために、水熱合成法により得た RUB-15 を $(\text{C}_{10})_2\text{DMABr}$ 水溶液で処理した (C_{10}RUB)。その後、超音波処理と遠心分離を行い、上澄みを回収した (sonic)。層間カチオンを除去しつつ積層を制御するため、既報³⁾と同様の条件で酢酸処理した (sonic_Ac)。得られた試料を *N*-メチルホルムアミド (NMF) 中で還流し、層間縮合を行った (sonic_Ac_rf)。そして、焼成により有機分を除去し、白色粉末を得た (sonic_Ac_rf_cal)。比較として、sonic_Ac を直接焼成した試料も作製した (sonic_Ac_cal)。

3. 結果と考察 C_{10}RUB の XRD パターンより、底面間隔の拡大を確認した。IR スペクトルから $-\text{CH}_2-$ 基に由来する吸収帯を確認し、イオン交換の進行を確認した。超音波処理後は試料の分散性が向上しており、sonic の XRD パターンから結晶性を有していることを確認した。SEM・AFM 観察 (Fig. 1, 2) からは、板状形態



Scheme 1 RUB-15 の薄層化と層間縮合の概要

のラテラルサイズに大幅な変化は見られず、層厚は 13、39 nm 程度のものもあったことから、RUB-15 の部分的な薄層化の進行を確認した。sonic_Ac の IR スペクトルから $-\text{CH}_2-$ 基由来の吸収帯の消失と $\text{C}=\text{O}$ 基由来の吸収帯を確認し、層間に残存する $(\text{C}_{10})_2\text{DMA}^+$ の除去と酢酸分子の層間への導入が確認された。還流処理後の sonic_Ac_rf における sodalite 形成は XRD パターンと電子線回折より確認した。IR スペクトルからは $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 基に由来する吸収帯を確認し、縮合後も sodalite 骨格内に有機物が存在していることが示唆された。sonic_Ac_rf_cal の XRD パターンより、sodalite 骨格の保持が示され、直接焼成した場合と比べて結晶性が高かった。これは、薄層化処理後の RUB-15 に対しても、比較的温和な温度条件下で縮合することで、欠陥形成を抑制しつつゼオライト化できたと推測される。薄層化と層間縮合を組み合わせた本手法は、薄い板状ゼオライト合成に有効であると期待できる。

4. 参考文献

- 1) B. Marler and H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, 2012, **24**, 405; 2) S. Osada *et al.*, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 80; 3) T. Moteki *et al.*, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 3564; 4) M. Koike *et al.*, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 10232.

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp、FAX: 03-5286-3199
○こいけまさかず・あさくらゆうすけ・わだひろあき・しもじまあつし・くろだかずゆき

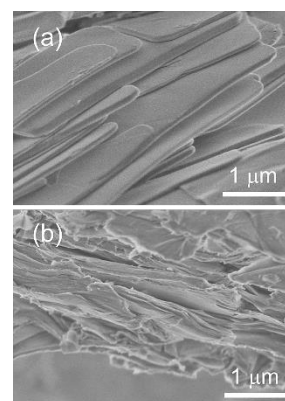


Fig. 1 (a) RUB-15, (b) sonic の SEM 像

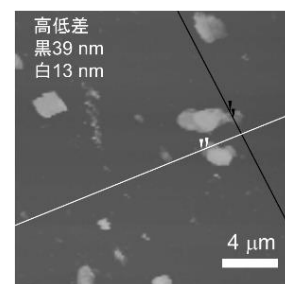


Fig. 2 sonic の AFM 像

Ultrafast Synthesis of *BEA Zeolite Without the Aid of Aging Pretreatment

(東大院工 A・東北大多元研 B・東北大院工 C) 朱傑^A・○劉振東^A・助永壮平^B
安東真理子^C・柴田浩幸^B・大久保達也^{A*}・脇原徹^{A*}

Introduction

The synthesis of *BEA zeolite involves complicated phase conversion, and other phases including MOR or MFI could potentially be formed during the synthesis as byproducts with increasing in the synthesis temperature.^[1] Therefore, the synthesis of *BEA zeolite typically requires a long period, as the crystallization at comparably low temperatures can prevent the formation of impurity phases. Although an ultrafast synthesis route has been established leading to the synthesis of a number of zeolites on the order of minutes,^[2,3] a synthesis of *BEA zeolite (either with or without OSDA) in minute order has not yet been achieved. In this contribution, we present an ultrafast synthesis of pure *BEA zeolite within 10 min in a tubular reactor, which was realized without any aging treatment but by optimizing the compositions of the starting reactant mixture (Figure 1A).^[4]

Experimental

*BEA seed crystals were synthesized under hydrothermal treatment at 160 °C for 2 days with the following chemical compositions: 0.2 TEAOH: 0.12 NaOH: 0.04 Al₂O₃: 1.0 SiO₂: 20H₂O. Fast-synthesized *BEA zeolites were prepared by adding as-synthesized *BEA seed crystals into reactant mixtures with the following chemical compositions: 0.01-0.15 TEAOH: 0.2-0.6 NaOH: 0.017-0.031 Al₂O₃: 1.0 SiO₂: 18 H₂O. The amount of seed crystals was 10 wt% based on the content of SiO₂. After the starting materials were well-mixed, 1.7 g of the homogenized reactant mixture without any aging treatment was fed into a tubular reactor and heated at 210 °C for different periods in a preheated oil bath.

Results and Discussion

By carefully tuning the composition of the initial reactant mixture, the synthesis time of *BEA zeolite was successfully shortened to 10 min at 210 °C (Figure 1B). This was realized in the tubular reactor with a synthesis mixture of the following chemical composition: 0.15 TEAOH: 0.6 NaOH: 0.022 Al₂O₃: 1.0 SiO₂: 18 H₂O. Characterization results demonstrate that the properties of

the fast-synthesized *BEA zeolite were comparable to those of the seed crystal.

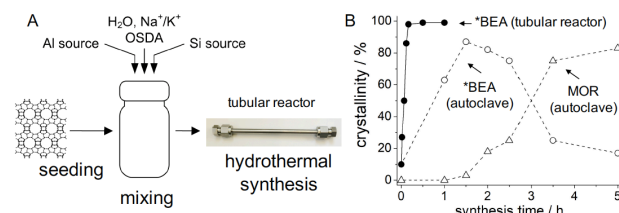


Figure 1 | A, Scheme of the ultrafast synthesis of *BEA zeolite without the aid of aging. B, Crystallization curves for *BEA zeolite in the tubular reactor and the autoclave.

The tubular reactor played an important role in obtaining the pure phase of *BEA. The crystallinity curves in a conventional autoclave (Parr #4947) indicate that the MOR phase appeared prior to the completion of the crystallization of the *BEA phase (Figure 1B). This result clearly shows that *BEA phase is kinetically favored while MOR phase is thermodynamically more stable in the synthesis conditions used here, making it difficult to obtain a pure phase of *BEA using the autoclaves. While the tubular reactor enabled a fast initiation and completion of the crystallization of *BEA zeolite before the onset of the nucleation of the MOR phase.

Conclusions

In this study, we presented the ultrafast synthesis of *BEA zeolite in 10 min without any aging treatment. Careful tuning of the precursors resulted in a condition in which the crystallization of *BEA could proceed extremely fast. Furthermore, the tubular reactor enabled us to distinguish *BEA from other possibly co-existing phases.

References

- [1] Kamimura, K.; Tanahashi, S.; Itabashi, K.; Sugawara, A.; Wakihara, T.; Shimojima, A.; Okubo, T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 744-750.
- [2] Liu, Z.; Zhu, J.; Wakihara, T.; Okubo, T. *Inorg. Chem. Front* **2018**, in press (DOI: 10.1039/C8QI00939B).
- [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*, 14267-14271.
- [4] Zhu, J.; Liu, Z.; Sukenaga, S.; Ando, M.; Shibata, H.; Okubo, T.; Wakihara, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *268*, 1-8.

*大久保達也 Email: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

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

しゅ けつ、りゅう しんとう、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

(Tokyo Institute of Technology^A · Institute of Chemical Technology^B)○R. Simancas^A · Y. Kunitake^A · S. Park^A · F. Rey^B · J. Nomura^A · T. Yokoi^{A*}

1. Introduction

The zeolite ITQ-52 (IFW) consists of channels of 8R and 10R that intersect one to each other forming large cavities, accessible through two 10R and four 8R apertures. The borosilicate material can be synthesized using as Organic Structure Directing Agent (OSDA) an aminophosphonium [1] or a tetraalkylammonium [2] cation.

The post-synthesis treatment consisting of the substitution of B by Al atoms allows preparing the acid catalyst. In general, the zeolites obtained by this method frequently present extra-framework Al being difficult to control the Al incorporation. Here, we report the first direct synthesis of aluminium-containing ITQ-52 using an aminophosphonium cation as OSDA and its acid properties.

2. Experimental

The zeolites ITQ-52 were obtained from synthesis gels having the following composition: $(1-(x+y)) \text{ SiO}_2 : x \text{ B}_2\text{O}_3 : y \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.2 \text{ OSDA} : 7.5 \text{ H}_2\text{O} : 0.04 \text{ Seeds}$, where x and y were varied from 0-0.0325 keeping constant $x+y=0.065$, OSDA is the 1,4-butanediyl-di[tris(dimethylamino)] phosphonium hydroxide, and B-ITQ-52 crystals were used as seeds. The gels were heated at their autogenous pressure at 150°C for 5 days under continuous rotation (40 r.p.m.). The as-made samples were heated at 600°C for 5 h in a stream of 20% of H_2 in N_2 (HT600), for decomposing the OSDA and partially removing of P-species, and were washed with an aqueous ammonium acetate solution at 90°C for 2 hours for the total removal of P (HT600wh).

3. Results and discussion

The borooaluminosilicate ITQ-52 prepared with different B and Al content showed the characteristic peaks of the IFW phase. All the as-made samples exhibited two resonances in the ^{27}Al MAS NMR spectra in the tetrahedral Al region, suggesting the incorporation of the Al in two

different crystallographic environments. The direct synthesis of the Al-containing ITQ-52 allowed us to control the amount of Al incorporated in the structure, but not its distribution in the different T sites.

The OSDA located inside the channels of the zeolites was decomposed by heating at 600°C under a flow of H_2/N_2 . The resonance centred at -9 ppm in the ^{27}Al MAS NMR spectrum in the HT600 sample (Fig. 1B) is assigned to Al species located in framework positions that are interacting with extra-framework P-species located inside the channels. Upon the total removal of the P, the Al species recovered the tetrahedral coordination, as it is indicated by the increase in the intensity of the resonance centred at 59 ppm.

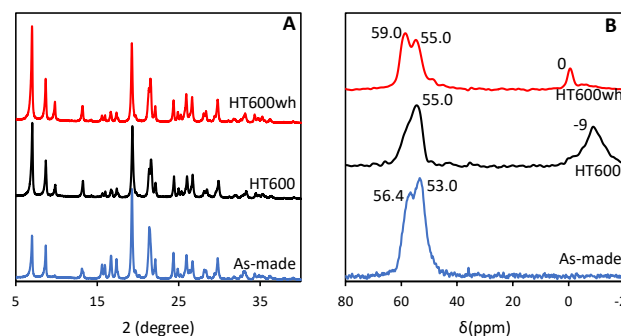


Fig. 1. XRD pattern (A) and ^{27}Al MAS-NMR spectra (B) of the as-made B,Al-ITQ-52, $\text{Si}/\text{Al}_s=34$ (as-made), after treatment at 600°C under H_2/N_2 (HT600) and subsequently washing with an ammonium acetate solution (HT600wh).

The Al-containing ITQ-52 presented relatively strong acidity with a maximum desorption temperature at 370°C in the NH_3 -TPD measurements. The presence of P-species not only reduce the number of free acid sites but also their strength (maximum desorption at 340°C).

- 1) R. Simancas et al. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 3342-3345.
- 2) S. Smeets et al. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2015-2020.

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

らけるしまんかす・ゆうすけくにたけ・そんしくぱるく・
ふえるなんどれい・じゅんこのむら・としゆきよこい

(広島大) ○三谷絵美・津野地直・定金正洋・佐野庸治*

1. 緒言

GME 型ゼオライトは、 $12 \times 8 \times 8$ 員環からなる三次元細孔構造を有しており、メインの 12 員環細孔は 8 員環細孔と直角に交差している。この特異な細孔特性から触媒としての応用が期待されているが、積層欠陥が多いため有効な細孔径は 8 員環の約 4 \AA となり、その利用は制限されている。そこで、無欠陥かつ高気孔率な GME 型ゼオライトの合成に関する研究が活発に行われている[1]。ところで最近我々は、テトラエチルホウホニウムヒドロキシド(TEPOH)を有機構造規定剤(OSDA)に用いた FAU ゼオライト水熱転換により、GME 型ゼオライトが合成できることを見出した。しかし、得られた GME は窒素吸着特性を全く示さなかった。そこで、OSDA として 1,1-ジメチル-3,5-ジメチルピペリジニウムヒドロキシド(DMDMPOH)を併用することで、高気孔率な高結晶性 GME 型ゼオライトの合成を試みたので報告する。

2. 実験

GME 型ゼオライトの合成には、TEPOH および DMDMPOH 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($\text{Si}/\text{Al} = 14\text{--}17$)、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°C 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°C で乾燥させた。このゼオライト合成品をカリウム塩でイオン交換し、 580°C で 6 h 焼成し、OSDA を除去した焼成体を得た。

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 パターンを Table 1 および Fig. 1 にそれぞれ示す。

【TEPOH のみを用いた合成】

Fig. 1 から明らかなように、OSDA として TEPOH のみを用いた場合でも GME 型ゼオライトを単相で得られることがわかった(GME(P100))。これは、OSDA としてホスホニウムカチオンを用いた初めての合成例である。しかし、得られた GME(P100)は細孔特性を示さなかった(Fig. 2)。そこでゼオライト細孔内に存在するリンの化学状態を調査するため、焼成前後のサンプルの ^{31}P MAS NMR 測定を行った。合成直後のサンプルには 40 ppm 付近に TEP 由来のピークが一本のみ観察されたのに対し、焼成後は 13 ppm ~ 40 ppm に様々な有機リン化合物およびリン酸化物種に由来するピークが観察された。このことは、細孔閉塞は細孔内に形成したこれら種々のリン化合物種に起因することを示している。

【TEPOH と DMDMPOH を用いた合成】

次に、細孔閉塞を改善するために OSDA として DMDMPOH を併用し GME 型ゼオライトの合成を試みた(GME(P50), GME(P90))。Fig. 1 の XRD パターンより明らかなように、いずれも GME が単相で得られることが確認された。Fig. 3 には SEM 像を示す。いずれのサンプルも GME 型ゼオライト結晶に特徴的な六方晶の先端が尖った形態をしていた(長さ:約 $10 \mu\text{m}$)。Fig. 2 より、得られた GME 型ゼオライトは I 型の吸着等温線を示し、細孔閉塞が改善されていることがわかる。また、TEP/DMDMP 比 = 1:1 から合成した GME(P50)の BET 表面積および細孔容積はそれぞれ $391 \text{ m}^2/\text{g}$ および $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。リン導入量の増加は、ミクロ孔容積および BET 表面積を減少させたことから、リン量の制御が重要であることがわかった。以上の結果より、OSDA として TEP および DMDMP を併用することで、高気孔率を有する高結晶性な GME 型ゼオライトを合成できることが明らかとなった。

Table 1 Synthesis conditions and characteristics of GMEs by hydrothermal conversion of FAU.

Sample	Synthesis conditions ^{a)}					Product				
	DMDMP ⁺ / 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^2g^{-1}	Micropore volume / cm^3g^{-1}	
GME(P100)	0	0.2	5	0.6	GME	21	3.0 0.10	0	0	
GME(P90)	0.02	0.18	7.5	0.55	GME	30	2.8 0.10	231	0.10	
GME(P50)	0.1	0.1	7.5	0.55	GME	30	3.2 0.07	391	0.15	

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

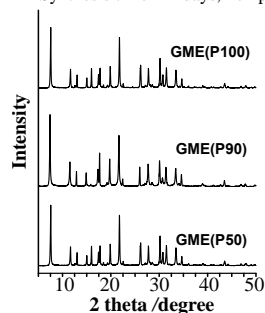


Fig. 1 XRD patterns of obtained GMEs.

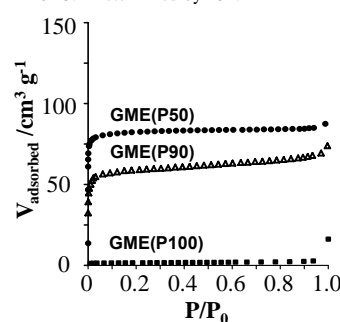


Fig. 2 N_2 adsorption isotherms of obtained GMEs.

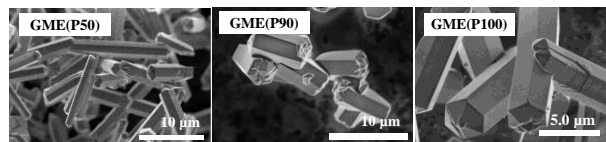


Fig. 3 SEM images of obtained GMEs.

[1](a) R.H. Daniels *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3097, (b) O. Chiyoda *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **32** (1999) 257, (c) M. Dusselier *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (2017).

*佐野庸治 Fax:082-424-7606

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

みたにえみ・つのじなお・さだかねまさひろ・さのつねじ

(広島大) ○大西美冴・松田啓吾・土谷和愛・
津野地直・定金正洋・佐野庸治*

1. 緒言

我々はゼオライトのみを出発原料に用いたゼオライト合成「ゼオライト水熱転換法」に注目して研究を進めており、様々なゼオライトの合成に成功した。本手法では、「原料ゼオライトの分解→局所的秩序構造を持つアルミノシリケート種（ナノパーツ）の生成→目的ゼオライトの再構築」というプロセスにより進行すると考えられており^{1,2)}、その有用性が期待されている^{3,4)}。

本研究では有機構造規定剤(OSDA)に1,1'-(Butane-1,4-diyl)bis[4-aza-1-azoniabicyclo[2,2,2]octane]dihydroxide([Dab-4](OH)₂)を用いたFAUゼオライト水熱転換により、これまで主にクラウンエーテル(18-crown-6)でしか合成できなかったFAUゼオライトの多形である高結晶性EMTゼオライトを短時間で合成できることを見出したので報告する⁵⁾。

2. 実験

有機構造規定剤(OSDA)として1,1'-(Butane-1,4-diyl)bis[4-aza-1-azoniabicyclo[2,2,2]octane]dihydroxide([Dab-4](OH)₂)を用いた。脱アルミニウム処理を行ったFAUゼオライト(Si/Al比:10, 17, 26, 66)、OSDA、水酸化ナトリウムおよび蒸留水より調製した出発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、100~140°Cで30 min~3 days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°Cで乾燥した後、OSDAを除去するため500°Cで10 h焼成した。ゼオライトのキャラクタリゼーションはXRD、SEM、ICP、TG、窒素吸着および各種固体NMR(²⁷Al、²⁹Si、¹³C)により行った。

3. 結果と考察

出発水性ゲル中の[Dab-4]²⁺/SiO₂比、H₂O/SiO₂比およびNaOH/SiO₂比を最適化することにより、140°C・6 hの水熱処理条件でEMTゼオライトが得られた(Table 1)。Fig. 1に得られたEMTゼオライト(Run 3)のXRDとSEM像を示す。なお、比較のため出発FAUゼオライトのXRDパターンとSEM像も併せて示す。XRDパターンにはEMTゼオライトに起因するピークのみが観察された。またSEM像にはEMTに特有な約500 nmの六角柱状の結晶が観察され、

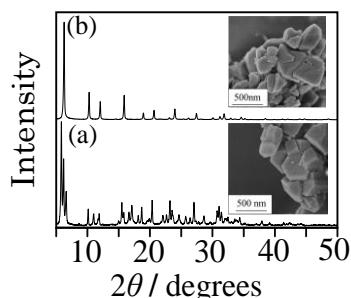


Fig. 1 XRD patterns and SEM images of (a) as-made EMT (Run 3) and (b) starting FAU

Table 1 Synthesis of EMT from FAU in the presence of [Dab-4]²⁺ cation^{a)}

No.	Synthesis conditions Si/Al of FAU	H ₂ O /SiO ₂	Phase	Yield /%	Product Si/Al	BET surface area /m ² g ⁻¹	Micropore volume /cm ³ g ⁻¹
1	10	5.8	EMT+FAU				
2	17	5.0	EMT	30	4.7	857	0.33
3	17	5.8	EMT	29	3.5	842	0.34
4	26	5.8	EMT	7	3.4	820	0.34
5	66	5.8	*BEA	6			
6 ^{b)}	17	5.8	Am.+Al(OH) ₃				
7 ^{c)}	19	5.8	Am.				
8 ^{d)}	15	5.8	Am.+Unk.				

a) [Dab-4]²⁺/SiO₂=0.1, NaOH/SiO₂=0.56, Temp.=140°C, Time=6 h.

b) Synthesized from amorphous hydrogel prepared using fumed silica(Cab-O-Sil M5) and Al(OH)₃.

c) MFI(Si/Al=19) was employed instead of FAU.

d) MOR(Si/Al=15) was employed instead of FAU.

出発原料のFAUゼオライト結晶は観察されなかった。なお、FAUゼオライトの代わりにアモルファス原料、MFIおよびMORゼオライトを用いて場合には(Runs. 6-8)、EMTゼオライトは得られなかった。このことは、出発ゼオライトと目的ゼオライトの構造類似性が極めて重要な要因であり、出発ゼオライトの分解により生成する局所的秩序構造を有するナノパーツが大きな役割を果たしていることを示している。Fig. 2には合成直後のEMTゼオライト(Run 3)の²⁷Al MAS NMRスペクトルを示す。60 ppm付近に4配位Alに帰属されるピークのみが観察された。また、窒素吸着等温線はI型を示し、ミクロ孔が存在していることが明らかとなった。各ゼオライトの吸着等温線より算出したBET表面積およびミクロ孔容積はそれぞれ820-860 m²g⁻¹と0.33-0.34 cm³g⁻¹であった。

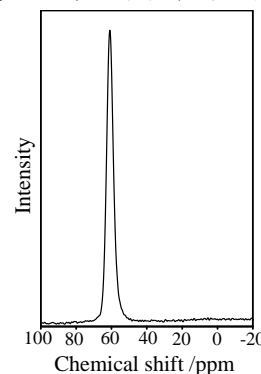


Fig. 2 ²⁷Al MAS NMR spectrum of as-made EMT (Run 3).

以上の結果から、FAUゼオライト水熱転換より高結晶性のEMTゼオライトが単相で得られることが明らかになった。

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

[2] 津野地直, 佐野庸治, “高機能ゼオライトの最新技術”, シーエムシー出版, (2015), p.78-88.

[3] M. Dusselier, M.E. Davis, Chem. Rev., **118**, 5265 (2018).

[4] C. Li, M. Moliner, A. Corma, Ange. Chem., Int. Ed., DOI: 10.1002/anie.201711422

[5] K. Matsuda, K. Tsuchiya, N. Tsunoji, M. Sadakane, T. Sano, Microporous Mesoporous Mater., **274**, 299 (2019)

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

おおにしみさえ・まつだけいご・つちやかずよし・

つのじなお・さだかねまさひろ・さのつねじ

(横国大院工) ○中澤直人・吉田友香・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

種結晶添加法やゼオライト水熱転換法など、ゼオライト自身を原料として用いる合成法は新たな特徴を有するゼオライトを得るために有効な手段である。特に FAU 型ゼオライトは骨格密度が低く、広い Si/Al 比で入手容易なゼオライトであることから、これを原料とする合成は幅広く行われている。本研究では結晶化の誘導期における FAU 原料の結晶性や組成などの変化に着目し、いくつかの合成系で生成ゼオライトの構造との関連性を調べた。

2. 実験

YNU-5 は以下のようにして合成した。Me₂Pr₂N⁺OH⁻, NaOH, KOH の水溶液および Ludox AS-40 を混合し、加熱しながら一定量の水を蒸発させた。次に FAU 型ゼオライト (東ソー製, HSZ-350HUA, Si/Al = 5.3) を加え室温で 10 分間攪拌した。得られた合成混合物の組成は 1.0 SiO₂-0.025 Al₂O₃-0.17 Me₂Pr₂N⁺OH⁻-0.15 NaOH-0.15 KOH-7 H₂O となった。結晶化はオートクレーブを用いて 160 °C, 1~7 日間, 静置条件で行った。固体生成物はろ過で回収した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に YNU-5 の結晶化の経時変化を示す。

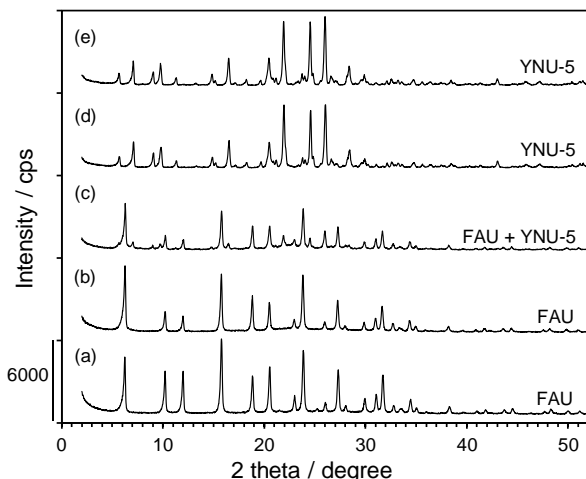


Fig. 1 Time-course of crystallization of YNU-5. Powder XRD patterns of (a) starting FAU and recovered solid after heating for (b) 16 h, (c) 28 h, (d) 45 h and (e) 165 h.

合成時間 16 h では YNU-5 の結晶化はまだ起こっておらず、アモルファス由来のハローがわずかに確認できるものの、ほぼ単相の FAU が得られた。合成時間 28 h では YNU-5 が現れ始め、単相で得られた事がわかった。その後、結晶化は急速に進み 45 h で YNU-5 は単

相で得られ、165 h まで伸ばしても不純相はほとんど現れなかった。

今回、YNU-5 が結晶化する直前の、合成時間 16 h の FAU に着目した。ICE-AES による組成分析により、Si/Al = 7.2, Na/Al = 0.25, K/Al = 0.39 であった。出発 FAU では Si/Al = 5.3 であるので、誘導期で高シリカ化が起こった事が考えられる。また K/Na = 1.6 であり、K を優先的に取り込んだことがわかった。TG-DTA より有機物の含有量は 10.8wt% であり、誘導期に OSDA も取り込まれた事がわかった。

Fig. 2 に ²⁷Al DE-MAS NMR スペクトルを示す。

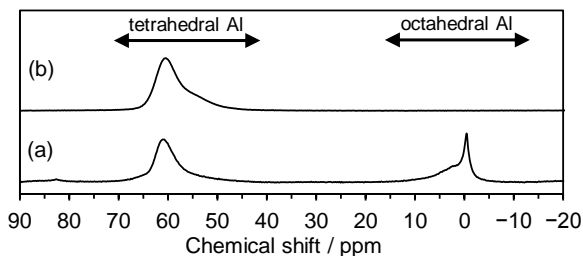


Fig. 2 ²⁷Al DE-MAS NMR spectra of (a) starting FAU and (b) recovered solid after heating for 16 h.

出発 FAU では 6 配位 Al が見られるが、誘導期を経た FAU では 6 配位は見られなかった。Fig. 3 に ²⁹Si DD-MAS NMR スペクトルを示す。ここで Q⁴(nAl) =

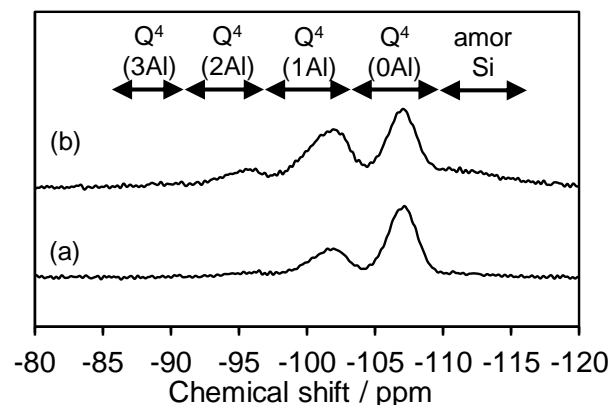


Fig. 3 ²⁹Si DD-MAS NMR spectra of (a) starting FAU and (b) recovered solid after heating for 16 h.

Si(OAl)_n(OSi)_{4-n}である。出発 FAU では骨格 Si/Al 比が 9.4 であった。一方、誘導期を経た FAU では -112 ppm 付近に非晶質由来の Si が確認された。FAU 骨格の Si/Al 比は 5.6 であり、6 配位だった Al が誘導期において骨格内に取り込まれたと考えられる。

他の合成系での検討については講演の中で述べる。

*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

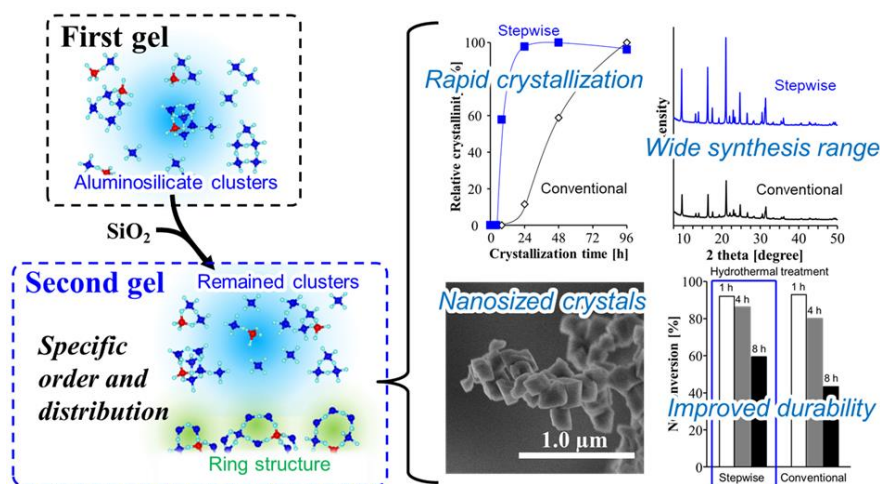
(広島大^A・東ソー^B) ○津野地直^{A*}・城一洋子^A・
下野大悟^A・高光泰之^B・定金正洋^A・佐野庸治^A

結晶性多孔質アルミノシリケートであるゼオライトは、その広い工業用途による需要から、様々な合成技術が発展してきた。古典的かつ最も単純なゼオライト合成では、シリカ-アルミナ-アルカリ源から合成ゲルを構成するが、今日までの合成技術の発展に伴って、様々な要素が合成系に加えられ、ゼオライトの構造は制御されてきた。しかしながら、ゼオライトは水熱条件下で合成されるため、その骨格構築過程を直接的に操作することは困難である。

一方で、CDM法[1]、ゼオライトを出発原料[2]および層状前駆体[3]を用いることで、ゼオライト骨格構築段階へ意図的に変化を与え、間接的に優位なゼオライト合成結果を得ることができる。特に、合成原料であるゼオライトは、特定の骨格構造を構築するのに不可欠であったり、目的ゼオライトの迅速な結晶化をもたらす。この有意義な合成特性は、出発ゼオライト原料の分解により生じた特異なアルミノシリケート種に依存しており、出発原料の適切な選択によって、ゼオライト合成の更なる多様化が期待される。しかしながら、上述のゼオライト出発原料を用いた合成系を含む意図的な制御法は、いまだに特異な出発物質、添加物を必要とし、その応用範囲を狭めていた。

本研究では、ゼオライト合成の更なる多様化を目指し、多段階の合成ゲル調製を試みた (Stepwise gel preparation, SGP) [4]。一般的には、目的のゼオライトに適した Si/Al および NaOH/Si 比のゲルを一段階で作成し、ゼオライト合成ゲルを調製するが、本手法は、あらかじめ極めて低 Si/Al 比かつ高 NaOH/Si 比の合成ゲルを調製し (First gel)、その後、SiO₂ の添加によって、目的ゼオライトの形成に適した組成に再調製した後 (Second gel)、水熱処理を行う。

本研究では、この SGP 法を、安価な OSDA である benzyltrimethylammonium 存在下での CHA ゼオライト合成に適用した。その結晶化挙動を一般的な一段階の合成ゲル調製法 (CGP 法) と比較したところ、SGP 法



によって、高結晶性のゼオライトナノ結晶が迅速に得られ、さらに、合成可能な出発ゲル組成が拡大し、生成ゼオライトの組成がより広く調節可能となった。

SGP 法によって得られた合成ゲル中の固相および液相を XRD、Raman 分光法、ESI-MS 分析により調査したところ、First gel 中に存在する高い縮合度を持ったアルミノシリケート種が、SiO₂ 添加後も残存し、効果的に CHA ゼオライトの形成に寄与したことが示唆された。さらに、SGP 法によって得られた CHA ゼオライトの NH₃-SCR 触媒特性を評価し、一般的な手法で調製した CHA と比較したところ、SGP 法によって得られた CHA ゼオライト触媒は、高い NO 浄化能力と高い触媒耐久性を示すことが明らかとなった。

本合成コンセプトは様々な組成、添加物を伴う合成ゲルに展開できると考えられるため、ゼオライト合成の更なる多様化をもたらすことが期待される。

参考文献

- [1] C. S. Blackwell et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 1737 (2003).
- [2] T. Sano et al., *J. Jpn. Pet. Inst.*, 56, 183 (2013).
- [3] T. Ikeda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 116, 1737 (2003).
- [4] N. Tsunoji et al., *Cryst. Growth Des.*, 18, 5652, (2018).

*津野地直 Fax:082-424-7606

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

つのじなお・じょういちようこ・しものだいご・たかみつやすゆき・さだかねまさひろ・さのつねじ

(広島大^A・東ソー^B) ○下野大悟^A・城一洋子^A・高光泰之^B・
津野地直^A・定金正洋^A・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

小細孔ゼオライトの一つである AEI 型ゼオライトは、NH₃-SCR や MTO 反応における優れた性能から、近年注目されているが、その合成には出発ゼオライト原料が必要である[1]。最近、我々は、本合成系において、出発原料や用いる有機構造規定剤(OSDA)を様々な検討し、種結晶添加法[2]および 2 段階ゲル調製法[3]を用いることで、非晶質原料のみからの AEI 型ゼオライトの合成に成功した[4]。一方、上述の合成系に種結晶として加える AEI 型ゼオライトは、ゼオライト前駆体から合成しなければならず、AEI 型ゼオライトの合成を完全に出発ゼオライトフリーにできてはいない。そこで、本研究では、種結晶を用いない非晶質原料のみからの AEI 型ゼオライトの合成を試み、合成条件を入念に調査した。また、種結晶を用いて様々なシリカアルミナ源から合成される AEI 型ゼオライトの NH₃-SCR 特性評価も行った。

2. 実験

非晶質シリカアルミナ原料として多段階ゲル調製法(SGP)と一般的なゲル調製法(CGP)により得られた合成ゲルを用いた。SGPでは、まずSi/Al比5のゲルを調製し、24時間エージングした後、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。CGPでは、Si/Al比10-20のゲルを一段階で調製した。ゼオライト原料として、Si/Al比20のFAUゼオライトのみ(HSY)と、Si/Al比5.5のFAUゼオライトとシリカ原料(LSY+S)をそれぞれ用い合成を行った。AEI型ゼオライト合成のOSDAには、N,N-dimethyl-3,5-dimethylpiperidinium(DMDMP)を選択した。NH₃-SCR特性評価は、ゼオライトをCuイオン交換した後、固定床常圧流通式反応装置を用いて行った。触媒の耐水熱安定性も評価するために、10 vol%H₂Oを含む空気流通下900℃で1~8時間処理した後の活性も評価した。

3. 結果と考察

不純物相生成の抑制を期待して、SGPにより調製した出発原料を用いた。合成条件と反応結果をTable 1に示す。SGP原料および種結晶を2 wt%用いるAEI型ゼオライトの合成条件(Sample no.1)で種結晶無添加にすると(Sample no. 2)、GIS型ゼオライトが生成した。同温度(150℃)で、Si/Al、OSDA/Si、H₂O/SiO₂比を最適化することで、AEI型ゼオライトの生成は確認されたが、GIS、GME型ゼオライトの副生を完全には抑制できなかった(Sample no. 3)。そこで、これら高い骨格密度の不純物相が生成するような苛烈な条件を避けるため、合成温度を125℃に下げ合成を行った。合成時間3日では結晶化が進まず、アモルファス相が観測されたが、合成時間7日以上では、FAU型ゼオライトと同時にAEI型ゼオライトの生成が観察され、合成時間28日とすると、わずかにANA型ゼオライトが副生したが、AEI型ゼオライトを高純度で得るこ

Table 1 Hydrothermal synthesis of AEI zeolites.

Sample no.	Synthesis conditions ^{a)}						Product	
	Starting material	Si/Al	OSDA /SiO ₂	H ₂ O /SiO ₂	Temp / °C	Time / day	Phase	
1 ^{b)}	SGP	20	0.2	10.0	150	3	AEI	
2	SGP	20	0.2	10.0	150	3	GIS	
3	SGP	15	0.27	13.3	150	3	AEI, GIS, GME	
4	SGP	15	0.27	13.3	125	3	Amor.	
5	SGP	15	0.27	13.3	125	7	FAU, AEI, GIS	
6	SGP	15	0.27	13.3	125	14	FAU, AEI, GIS	
7	SGP	15	0.27	13.3	125	28	AEI, ANA (trace)	
8	CGP	15	0.27	13.3	125	28	FAU, AEI, GIS	
9 ^{c)}	SGP	20	0.2	10	150	3	AEI	

a) OSDA = DMDMPOH, SiO₂/NaOH = 0.45, b) Seed (2wt %) = AEI-type zeolite

c) Seed (2wt %) = Sample no. 7.

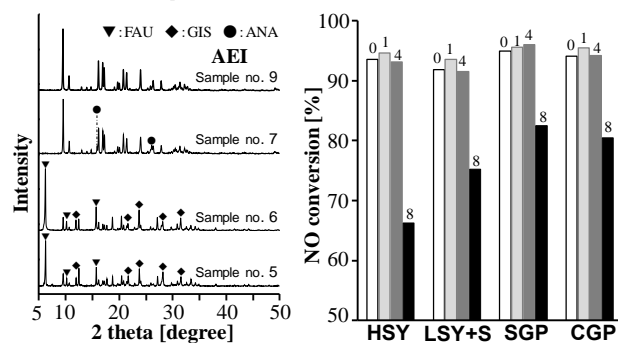


Fig. 1 (left) XRD patterns of the obtained zeolite. (right) NO conversion over Cu-loaded AEI catalysts zeolite at 300 °C. The inside numbers indicate hydrothermal treatment time.

とができた。一方、同条件で CGP 原料を用いた場合には、FAU、GIS 型ゼオライトが副生し、SGP 原料の有用性が示された (Sample no. 8)。

さらに、この SGP 原料から得られた ANA をわずかに含む AEI 型ゼオライトを種結晶とすると、AEI 型ゼオライトを純相で作ることができ、ゼオライト原料を完全に用いない合成が可能となった (Sample no. 9)。

種結晶存在下で、4 種の異なる原料から合成した AEI 型ゼオライトの NH₃-SCR 特性評価結果を Fig.2 に示す。すべての AEI 触媒は水熱処理がない場合は、良好な浄化性能を示したが、水熱処理後は NO 転換率が低下した。しかし、SGP 原料から合成した AEI 型ゼオライトは活性劣化が抑えられ、最も高い水熱安定性を持つことが示された。

[1] D. Michiel *et al.*, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2695.[2] K. Iyoki *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **12**, 530.[3] Y. Joichi *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 5652

[4] 下野大, 第33回ゼオライト研究発表会 A12, 2017

*佐野庸治 E-mail : tsano@hiroshima-u.ac.jp

しものだいご・じょういちようこ・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

1. 緒言

小細孔を持つゼオライトは Methanol To Olefin (MTO) 反応や、NH₃ 選択的還元触媒 (NH₃-SCR) 反応において注目を集めている。¹⁾ 小細孔ゼオライトである **CHA** 型ゼオライトでは Al 源に **FAU** 型ゼオライトを用いて合成できることが知られており、Al 源に非晶質なアルミナを用いて合成した場合とでは、構造特性が異なることが報告されている。^{2,3)} 原料であるゼオライトの部分構造が生成物に与える影響をさらに検討するために、本研究では、**LTL** 型ゼオライトを Al 源に用いて小細孔ゼオライトの合成を行い、Al 源である **LTL** が生成物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、Al 源として K 体 **LTL** 型ゼオライト (Si/Al = 3.1) を、SDA として Tetraethylammonium hydroxide を用いて合成を行った。合成組成は 1 SiO₂ : 0.033 Al₂O₃ : 40 H₂O : 0.3 NaOH : 0.05 KOH : 0.6 SDA とした。得られたゼオライトに対して、粉末 X 線回折、SEM、ICP、NH₃-TPD、²⁹Si/²⁷Al MAS NMR 測定により解析を行った。

3. 結果と考察

Al 源として **LTL** を用いて 5 日間結晶化を行ったところ、**CHA** 型ゼオライトが単一層で生成した。Si/Al 比は 10.5 であった。また、SEM 像より粒子径が 300-500 nm であり **FAU** 型ゼオライトを用いた場合 (100-200 nm) よりも大きい粒子であった。

次に、原料である **LTL** が **CHA** の生成に与える影響を検討するために、結晶化時間を変化させて **CHA** の合成を行った。XRD パターン (Figure 1) より、結晶化時間が 24 h で **CHA** 由来のピークが観測されはじめ、48 h でほぼ単相で **CHA** が生成することが分かった。また、SEM 観察より、24 h で **CHA** の粒子が生成し、48 h で大きい粒子の **CHA** が生成した。また、ICP から、24 h から 48 h の間で Si/Al お

よび収率が向上することが分かった。結晶化時間が 48 h 以上の場合では、結晶化時間を長くするに伴い、収率が向上した。一方、粒子径および Si/Al には変化がみられなかった。

続いて、各サンプルの ²⁹Si MAS NMR 測定を行ったところ、24 h までは **LTL** 由来のピークが観測されており、48 h から、**CHA** 由来のピークが観測された。骨格内の Si/Al についても、48 h 以上の場合では変化がみられなかった。

以上のことから、24 h で結晶核が生成し、その後 **LTL** からの Al の供給とアモルファスシリカからの Si の供給が同時に起こり結晶が成長していると考えている。

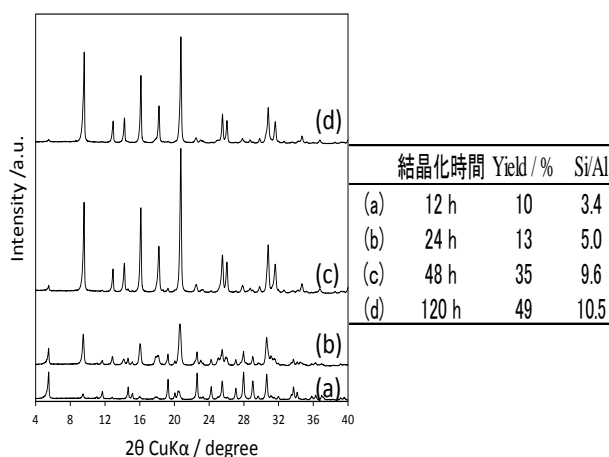


Figure 1 アルミナ源に **LTL** を用いたときの結晶化時間と生成物の XRD パターンの関係

- 1) J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, T. Kvisle, *Catal. Today*, **106**, 103-107 (2005)
- 2) T. Takata, N. Tsunaji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **225**, 524-533 (2016)
- 3) T. Nishitoba, N. Yoshida, J.N. Kondo, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 3914-3922 (2018).

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

のざきたくや・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

(広島大) ○土谷和愛・津野地直・定金正洋・佐野庸治*

1. 緒言

我々は既存のゼオライトを出発原料にゼオライトを合成する「ゼオライト水熱転換」について検討をしており、これまでに様々なゼオライトの合成に成功している。ところで、現在ディーゼル車の NO_x 除去触媒への応用の観点から、AFX や CHA 型ゼオライトといった 8 員環の小細孔ゼオライトが注目されている[1]。この 2 つのゼオライトの結晶構造は類似しており、BEA/BEB や MFI/MEL のように積層不整による連晶化が期待される[2, 3]。このような観点から、我々は 2 種類のアンモニウムカチオンを組み合わせた混合テンプレート法を用いた連晶化による新規細孔システムの構築の可能性について検討している。ごく最近、檜木らは AFX と CHA の連晶構造を持つゼオライト(連晶体)の合成に成功した[4]。そこで本研究では、AFX と CHA の連晶体の合成条件の更なる検討を行うとともに、リン修飾による高機能化を試みた。

2. 実験

AFX/CHA 連晶体の合成は有機構造規定剤(OSDA)に 1,4-ビス(1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン)ブチルジブロマイド([Dab-4]Br₂)と N,N,N'-トリメチルアダマンタンアンモニウムヒドロキシド(TMAdaOH)を用いて合成した。リン修飾のための OSDA にはテトラエチルホスホニウムブロマイド(TEPBr)を用いた。出発原料に FAU 型ゼオライト、Si 源(3 号ケイ酸ナトリウム)、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 (SiO₂/Al₂O₃=25, TMAda⁺/SiO₂ = 0.025, Dab-4²⁺/SiO₂ = 0.096, TEP⁺/SiO₂ = 0-0.35, H₂O/SiO₂ = 28.40, NaOH/SiO₂ = 0.78)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、攪拌条件下で 140°C、4 日間で水熱処理した。得られた生成物は蒸留水中性になるまで洗浄し 70 °C で乾燥した後、XRD、SEM/EDX、TEM、窒素吸着測定、ICP および ²⁷Al MAS、³¹P MAS、¹³C DD/MAS NMR によりキャラクタリゼーションを行った。また、連晶体の耐久性を調査するため 600-900°C で耐熱試験も行った。

3. 結果と考察

Table 1 に合成条件を示す。TMAda⁺/SiO₂、Dab-4²⁺/SiO₂、H₂O/SiO₂ 比などを最適化することで、AFX/CHA 連晶体の合成に成功した(Sample No. 1)。この合成条件をもとに、合成系に TEP カチオンを複合化させ、AFX/CHA 連晶体へのリン修飾を試みた。Fig. 1(left)の XRD パターンより、連晶体に特徴的なシャープなピークとブロードなピークが混合したピークが観測された。このようにピークがブロード化するの

Table 1 Synthesis conditions and characteristics of AFX/CHA zeolites.

Sample no.	Synthesis conditions ^{a)}					Product	
	Si/Al of starting FAU	Total Si/Al	TMAda ⁺ /SiO ₂	[Dab-4] ²⁺ /SiO ₂	TEP ⁺ /SiO ₂	Phase	Si/Al ^{b)}
1	2.75	12.5	0.025	0.096	0	AFX/CHA	6.19
2	2.75	12.5	0.025	0.096	0.20	AFX/CHA	4.85
3	2.75	12.5	0.025	0.096	0.35	AFX/CHA	2.55

^{a)} Temp.=140°C, Time=4 days, H₂O/SiO₂=28.4, NaOH/SiO₂=0.775, ^{b)} Determined by ICP.

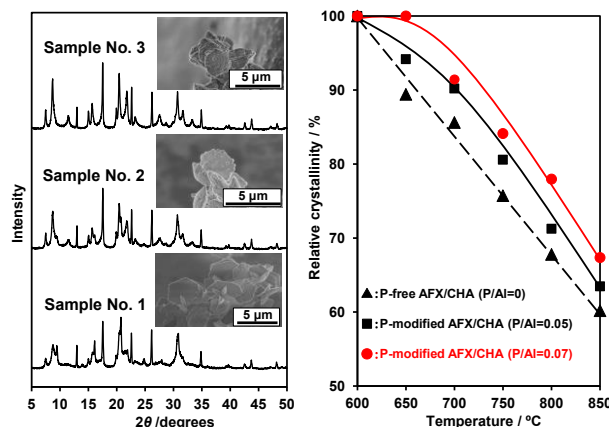


Fig. 1 (left) XRD patterns and SEM images of obtained zeolites. (right) Relative crystallinity of zeolites after calcination at various temperatures for 1 h.

が起こったためであると考えられる。また、SEM 像観察の結果より、Sample No. 1 では AFX や、CHA の結晶形態とは異なる円盤状の結晶形態が観察された。リン修飾が示唆される Sample No. 2, 3 も同様の円盤状結晶が観察された。焼成したリン含有連晶体の ³¹P MAS NMR 測定結果から、リン酸化物種の形成が確認でき、連晶体へのリン修飾に成功した。窒素吸着測定により Sample No. 1-3 の細孔容積は 0.28-0.31 cm³ g⁻¹ であり、リン修飾による顕著な細孔閉塞は観察されなかった。リン未修飾の連晶体(P-free AFX/CHA)とリン修飾された連晶体(P-modified AFX/CHA)の耐熱安定性を比較した。Fig. 1(right)より P/Al の増加と共に、僅かだが耐熱安定性が向上した。この結果より、TEP カチオンを用いたリン修飾は連晶構造をもつゼオライトの耐熱安定性向上にも有効であることが明らかとなった。

- [1] D. W. Fickel et al., *Appl. Catal. B*, **102** (2011) 441.
- [2] A. Corma et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 2277.
- [3] G. T. Kokotailo et al., *Nature*, **275** (1978) 119.
- [4] Y. Naraki et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **4** (2017) 160.

*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

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

つちやかずよし・つのだなお・さだかねまさひろ・さのつねじ

Crystallization of Germanosilicate ECNU-16 with A Novel Topology Provides Insights into the Space-Filling Effect on Zeolite Crystal Symmetry

(East China Normal Univ^A · Peking Univ^B · Univ Tokyo^C) ○Le Xu^{A,B,C} · Lin Zhang^A · Jian Li^B · Koki Muraoka^C · Watcharop Chaikittisilp^C · Junliang Sun^B · Toru Wakihara^C · Tatsuya Okubo^{C*} · Peng Wu^{A*}

1. Introduction

Although the studies of OSDAs in zeolite synthesis have allowed the discovery of attractive structures,^[1,2] the synthesis of new zeolites is still far away from the rational design due to the lack of enough knowledge on the definitive effects of OSDA on zeolite phase selectivity. In this study, the ECNU-16 with a new topology is synthesized by a “dimer” organic of 1-ethyl-3-methylimidazolium, while the “monomer” organic leads to a symmetry-related zeolite IM-16 (UOS topology) under the same condition. The computational study on these two related syntheses reveals that the zeolite phase selectivity is determined by the unique space-filling of the organics, which is related to their rotation freedom and the included volume in zeolite channels.

2. Results and discussion

The doubly-charged OSDA 4BI, composed of two methylimidazolium moieties linked via a bridge of four methylene groups (**Fig. 1a**), was adopted as a representative for the comparative zeolite synthesis. The controlled zeolite synthesis was performed under the identical condition as those of IM-16^[3] but replacing the “monomer” 1E3MI (**Fig. 1b**) with the “dimer” 4BI as an OSDA. It was surprising that the 1E3MI and 4BI resulted in the IM-16 and a new ECNU-16, respectively, indicating that both of the “dimer” and “monomer” OSDAs could play the role of promoting zeolite crystallization, but leading to different phase.^[4]

The structure of ECNU-16 was determined by rotation electron diffraction (RED), and refined by Rietveld refinement. The ECNU-16 showed the structural similarity with IM-16 in the building units, column and layer. Nevertheless, the significant difference lied in the symmetry element by which the common layers were related. The ECNU-16 framework was constructed by connecting the layers through inversion centers. However, the layers in IM-16 structure were related by a mirror plane.^[4] As a result, two similar but distinct zeolite topologies, the new ECNU-16 with the space group of $C2/m$ and the known IM-16 with the space group of $Cmcm$ (**Fig. 2**), were directed by two relevant OSDAs (4BI for ECNU-16 and 1E3MI for IM-16).

The close topology correlation between ECNU-16 and IM-16 zeolites is usually observed between the existing zeolite structures.^[5,6] It is observed that intergrowths easily occur between the topologically correlated zeolite phases. For the zeolite synthesis involving OSDA, the intergrowth of polymorphs is an indication of the non-specific OSDA/zeolite interaction that exist for similar zeolite phases. The experimental observation that the ECNU-16 and IM-16 zeolites are directed by two relevant OSDAs independently without polymorphism sheds light on the significantly differentiated structure-directing roles of the 4BI and 1E3MI during zeolite construction.

Therefore, a computational study was carried out to reveal the different structure-directing effects observed for the “dimer” 4BI and the “monomer” 1E3MI. The results indicated that the 4BI preferred to fill in the [010] 10-ring channels. On the other hand, the requirement of the orientation adjustment of 1E3MI at channel intersections in IM-16 would induce the formation of 8-ring pores with the mirror plane between the layers, since a relatively large host volume would be generated at the channel intersections.^[4]

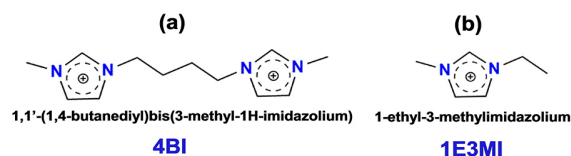


Fig. 1 The structures of 1,1'-(1,4-butanediyl)bis(3-methyl-1H-imidazolium) and (b) 1-ethyl-3-methyl imidazolium, which are denoted as 4BI and 1E3MI, respectively.

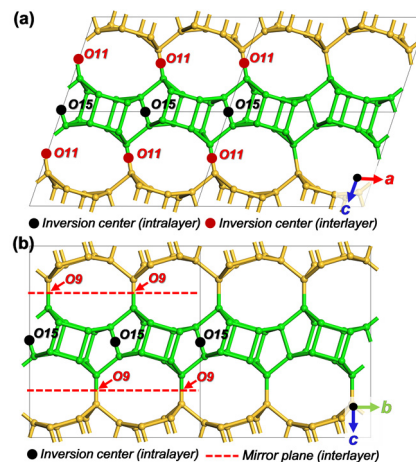


Fig. 2 The structure description of (a) ECNU-16 and (b) IM-16 in the respective of symmetry operations within a unit cell.

References

- [1] M. Moliner, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 13880.
- [2] Z. Wang, J. Yu, R. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1729.
- [3] Y. Lorgouillous, M. Dodin, J. Paillaud, P. Caullet, L. Michelin, L. Josien, O. Ersen, N. Bats, *J. Solid State Chem.*, **2009**, 182, 622.
- [4] L. Xu, L. Zhang, J. Li, K. Muraoka, F. Peng, H. Xu, C. Lin, Z. Gao, J. Jiang, W. Chaikittisilp, J. Sun, T. Okubo, P. Wu, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 9247.
- [5] H. Gies, H. Van Koningsveld, Catalog of disorder in zeolite framework: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [6] T. Willhammar, X. Zou, *Z. Kristallgr.*, **2013**, 228, 11.

*pwu@chem.ecnu.edu.cn, okubo@chemsys.t-u-tokyo.ac.jp

じょ らく、じゃん りん、り じあん、むらおか こうき
ちやいきつちしるふ わちゃろつぷ、さん じゅんりやん、
わきはら とおる、おおくぼ たつや、う ペン

(広島大) ○谷川卓矢・山崎義貴・津野地直・
定金正洋・佐野庸治*

1. 緒言

ゼオライトの合成は一般的にアモルファス原料を用いた水熱合成によって行われる。一方で我々はゼオライトを出発原料としたゼオライト合成、ゼオライト水熱転換法を検討してきた。本手法は、出発ゼオライトの分解により生じた局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種が、目的ゼオライトの構築に寄与し、結晶化が速く、高結晶性のゼオライトを得ることができる。一方で、本合成法においては、分解可能な出発原料を用いる必要があるため、必然的に高 Si/Al 比の出発原料を用いなければならない、目的物の Si/Al 比を広い範囲で制御することが難しかった。そこで、つい最近、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 源を添加する手法を検討し、CHA ゼオライトの合成を試みた。様々な出発原料と合成結果を比較した結果、本手法は、迅速な結晶化速度でCHA ゼオライトのナノ結晶が得られると同時に、合成可能な出発ゲルの Si/Al 比が広く、CHA ゼオライトに適した結晶成長場を与えていることが分かった [2]。本研究では本手法が、CHA ゼオライトの形成に適していた要因を解明するため、結晶化過程の生成物を詳細に調査し、他の出発原料における合成過程と比較、考察した。

2. 実験

以下に、本研究で用いる出発シリカアルミナ源とその略称を示す。

- Cab-o-sil+Al(OH)₃(Amor.) • FAU(Si/Al = 2.8)+Cab-o-sil(LSY+Si)
- FAU(Si/Al = 6.8-60)(HSY) • FAU(Si/Al = 93)+Al(OH)₃(HSY+Al)

HSY は原料 FAU ゼオライト(Si/Al=6.8)の脱 Al 処理により出発 Si/Al を調整し、HSY+Al では脱 Al 処理により Si/Al = 93 程度とした FAU ゼオライトに加える水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)の量を変更することで Si/Al 比の調節を行った。各出発ゲルをテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブに仕込み、所定の時間、温度で水熱合成を行いCHA ゼオライトの合成を行った。合成過程で、得られた固相および液相をXRD、SEM/EDX、ICP、ESI-MS および ²⁷Al、²⁹Si MAS NMR により解析し、ゲル中のアルミノシリケート種の状態を考察した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に示すように HSY+Al から得られた CHA ゼオライトは粒子径が 70 nm 程度と小さく、3 h で単相で得られることがわかる。Fig. 2 より、水熱処理前(0 h)では FAU ゼオライトと Al(OH)₃ に由来するピーク

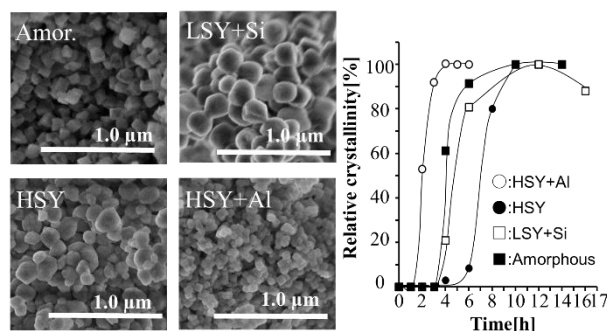


Fig. 1 (left) SEM images and (right) crystallization curves of CHA zeolites from various starting gels.

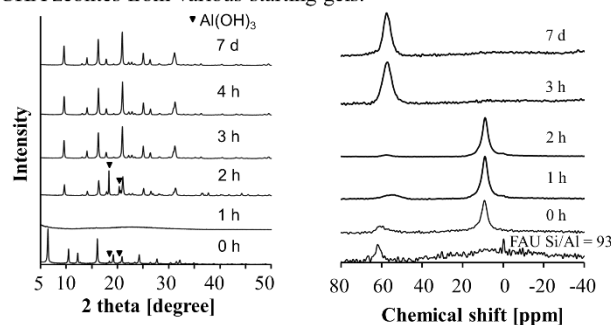


Fig. 2 (left) XRD patterns and (right) ²⁷Al MAS NMR spectra of solid products obtained at various synthesis time.

が観察され、1 h の水熱処理によってアモルファス相が生成した。2 h では Al(OH)₃ とともに CHA ゼオライトに由来するピークが観察された。得られた固相の ²⁷Al MAS NMR スペクトルには(Fig. 4)、添加した Al(OH)₃ に由来するピークが 10 ppm 付近に観察され、CHA ゼオライトの結晶化が完結した際には、CHA ゼオライトの 4 配位 Al の生成とともに、該当ピークは完全に消失した。よって HSY+Al を用いた際の著しく速い結晶化速度は、ゼオライトの分解により生成した高 Si/Al 比のアルミノシリケート種に追加して添加した Al 種が導入されることに起因すると考えられる。非晶質原料のみを出発原料とした合成では Al(OH)₃ が完全に分解するのに 10 h を要するという事実から、FAU ゼオライトを用いることで Al(OH)₃ を取り込みやすいアルミノシリケート種を供給できることが確認できた。当日はほかの原料を用いた合成法との比較した結果についても発表する。

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

[2] 谷川ら, 第33回ゼオライト研究発表会 A10

*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・つじな・さだかね
まさひろ・さのつねじ