

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13800

研究課題名（和文）トポタクティック層間架橋による新規メタロアルミノホスフェートゼオライト骨格形成

研究課題名（英文）Formation of novel metalloaluminophosphate zeolite frameworks through topotactic interlayer pillaring

研究代表者

前田 和之（Maeda, Kazuyuki）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：60343159

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では層間に有機カチオンを有する既知構造の層状アルミノホスフェート（ALPO）のカチオン交換により、ALPO層構造を基本的に保持したまま層間を金属イオンで架橋させ、メタロアルミノホスフェート（MeAPO）ゼオライトを合成することを目的とした。有機溶媒中での二段階のカチオン交換によりトポタクティックな層間架橋を伴って3D骨格が形成され、有機SDAを含まないAFY型MeAPOの合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：This study aims at novel preparation of metalloaluminophosphate (MeAPO) zeolites by cation exchange of interlayer cationic organic amines of layered aluminophosphates (ALPOs) with metal cations to realize topotactic pillaring of the ALPO layers. Two-step cation exchange of a 2D ALPO in organic solvents resulted in topotactic pillaring to form a 3D open-framework, and AFY-type MeAPOs without organic SDA were successfully prepared.

研究分野：無機合成化学、無機材料化学

キーワード：ゼオライト アルミノホスフェート 多孔体 層状物質 イオン交換

1. 研究開始当初の背景

アルミノホスフェート(AlPO_4 、ALPO)ゼオライトは、基本的に AlO_4 及び PO_4 四面体ユニットが交互に頂点共有により縮合した骨格構造からなり、結晶構造に由来する均一なマイクロ孔を有する広義のゼオライトである。ALPO系では、シリケート系と異なる骨格構造のゼオライトが数多く得られ、金属カチオンで Al の一部を骨格置換したメタロアルミノホスフェート(MeAPO)を形成しやすい等の特徴がある。特に、水蒸気等に対する特異な吸着挙動から近年ヒートポンプ用水蒸気吸着剤として実用化されるなど、吸着剤、固体触媒を中心に応用例も増えている。従来 ALPO 系の合成戦略は、有機カチオンを構造規定剤(SDA)とする水熱合成法による骨格形成にほぼ限られてきた。研究代表者らは、金属ホスフェートと類似した結晶構造や化学的性質を有する金属ホスホネート系材料を扱ってきたが、1,3,5-ベンゼントリホスホン酸(BTP)、ZnO、有機カチオンの混合物より水熱合成により得られた層状亜鉛ホスホネート(ZnBP)が、無機層状金属ホスフェートと関連した層構造を有し、層構造を保持したまま層間有機カチオンがイオン交換されることを見出した(K. Maeda *et al.*, *Chem. Lett.*, **40**, 215 (2011))。特に ZnBP を KBr 等のアルカリ金属塩水溶液で処理することにより、イオン交換で層間に K^+ イオンが挿入されるだけでなく、 Zn^{2+} イオンが層間に挿入され架橋が起こり、ゼオライト類似のアニオン性 3D オープンフレームワークが形成されることを見出した(K. Maeda *et al.*, *Dalton Trans.*, **42**, 10424 (2013))。この知見を基に、層状 ALPO のイオン交換によりトポタクティックに層間を架橋できれば新規 MeAPO 骨格を構築できるのではないかと着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、層間に有機カチオンを有する既知構造の層状 ALPO のカチオン交換により、層構造を基本的に保持したまま層間を金属イオンで架橋させ、MeAPO を合成することである。このため、まず安定な結晶性アニオン性層構造 $[\text{Al}_n(\text{PO}_4)_m]^{(m-n)-}$ ($1.5 \leq m/n > 1$) を有し、容易に単相で得られ、層間架橋により構造的に無理のないゼオライト骨格の形成が期待できるような層状 ALPO を選択し、イオン交換と層間架橋が可能となる反応条件を詳細に検討する。層間架橋カチオンとして通常の MeAPO で骨格置換の報告が多い Zn、Mg、Co 等の 2 価カチオン及びアルカリ金属イオン溶液中でのイオン交換を行い、骨格置換カチオンによる層間架橋を行うことで、骨格組成 $[\text{Al}_n\text{Me}_{(m-n)}(\text{PO}_4)_m]^{(m-n)-}$ の新規 MeAPO の合成を目指す。

3. 研究の方法

ゼオライト前駆体となりうる層状 ALPO のスクリーニングを実施した結果見出された 2 種の層状 ALPO を用いて、層状 ALPO

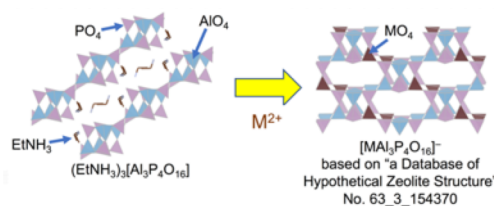


図 1. トポタクティック層間架橋による新規 MeAPO 骨格形成の可能性

(EtNH_3) $_3$ [$\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$] の新規 3 次元 MeAPO 骨格への転換、及び層状 ALPO [$\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3$] $_{1.5}$ [$\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$] の既知 3 次元 MeAPO 骨格への転換について検討を行った。

(1) 層状 ALPO (EtNH_3) $_3$ [$\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$] の新規 3 次元 MeAPO 骨格への転換

(EtNH_3) $_3$ [$\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$] の組成を有する層状 ALPO (Q. Gao *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **129**, 37 (1997)) がバルクスケールで単相で合成でき、ゼオライト骨格へ転換可能な層構造を有することがわかった。図 1 に示すように、この化合物の層間を 2 価金属イオン Me^{2+} (Me: Zn, Mg, Co 等) でトポタクティックに架橋して $[\text{MeAl}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^-$ の組成を有する 3 次元 MeAPO 骨格に変換できれば、10 員環×8 員環の 2 次元細孔を有するこれまで報告例のない新しい骨格トポロジーの MeAPO ゼオライトが得られるはずである。この骨格トポロジーは Database of Hypothetical Zeolite Structure で No. 63_3_154370 として登録されており、これを基に構造モデルを構築することができる。また、理想的に Me^{2+} イオンが挿入されれば、 Me^{2+} は選択的に細孔内の特定のサイトを占めることになる。この化合物は細孔内に骨格外カチオンを必要とするので、細孔内に 1 価陽イオン (M^+) を保持しつつ Me^{2+} による層間架橋がトポタクティックに進行するような反応条件を検討した。ZnBP 系での経験を踏まえた基本方針として、原料層状 ALPO のイオン交換容量に対し過剰量のアルカリ金属イオン (M^+) を含む溶液中に、骨格形成に必要量以上の Me^{2+} イオンを共存させ、イオン交換を検討する。この際の溶媒、濃度、反応温度等を検討した。本反応系では Al が両性元素であるため、一般に溶液の pH が低いと ALPO 層が溶解しやすく、また pH が高い場合にも ALPO 層が崩壊する以外に、添加金属カチオンの水酸化物が沈殿する可能性がある。こうした点を踏まえ反応系の pH 制御について特に精密に検討する。カチオンの組み合わせや反応条件を変化させ、合成条件を最適化する。

(2) 層状 ALPO [$\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3$] $_{1.5}$ [$\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$] の AFY 骨格への転換

[$\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3$] $_{1.5}$ [$\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$] の組成を有し、12 員環細孔が層内に存在する層状 ALPO (J. M. Thomas *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 929 (1992)) が、トポタクティック層間架橋に

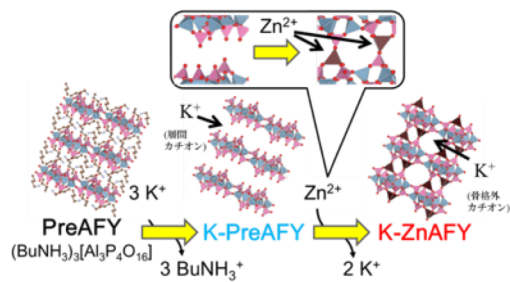


図2. トポタクティック層間架橋によるAFY型MeAPO骨格への転換

より既知ゼオライト骨格であるAFY (CoAPO-50等に見られる骨格トポロジー)に転換できる可能性が見出された。このためには層間に存在する四面体位置に Me^{2+} イオンが選択的に移動する必要がある。この場合、既知のMeAPO-50と同じ骨格が得られるはずであるが、既報のAFY型MeAPOはいずれも細孔内に有機SDAを含んでおり、AFY型骨格構造を保持したままのSDA除去やガス吸着等の細孔性評価に関する報告はない。また、理想的に架橋反応が進行すれば、AFY骨格内のAlサイトである3カ所の一般位置と1カ所の特殊位置(空間群 $P31m$ を仮定)のうち、特殊位置のみに選択的にMが挿入されるはずである。そこで、この層状ALPOをPreAFYと称し、(1)と同様の方針でカチオン交換条件をスクリーニングした結果を踏まえ、図2に示す2段階のカチオン交換によるAFY骨格への転換条件を検討した。

4. 研究成果

(1) 層状ALPO (EtNH₃)₃[Al₃P₄O₁₆]の新規3次元MeAPO骨格への転換

層状ALPO (EtNH₃)₃[Al₃P₄O₁₆]のカチオン交換条件を検討した。当初アルカリ金属塩や亜鉛塩の水溶液を用い、溶液内pHや共存イオン濃度等を変化させ、生成物の結晶性及び組成を調査した。水溶媒中ではカチオン交換は起こりやすいものの、原料層状構造由来の構造規則性は消失もしくは著しく低下した。XRDで回折線が見られる場合でもALPO相の溶解・再析出や添加カチオンの水酸化物等の析出に由来すると考えられた。そこで有機溶媒を用いたカチオン交換を試みた。溶解できる塩/有機溶媒の組み合わせには限界があり、多くの場合カチオン交換が進行しなかったものの、水酸化ナトリウム/メタノール溶液を用いることで結晶性をある程度保持したままカチオン交換が進行したと考えられる結果が得られた。しかしながら、想定される金属イオンによる層間架橋の達成にはまだ至っておらず、さらに反応条件を精査する必要がある。

(2) 層状ALPO [H₃N(CH₂)₄NH₃]_{1.5}[Al₃P₄O₁₆]のAFY骨格への転換

層状ALPO [H₃N(CH₂)₄NH₃]_{1.5}[Al₃P₄O₁₆] (PreAFY)のカチオン交換についても当初水

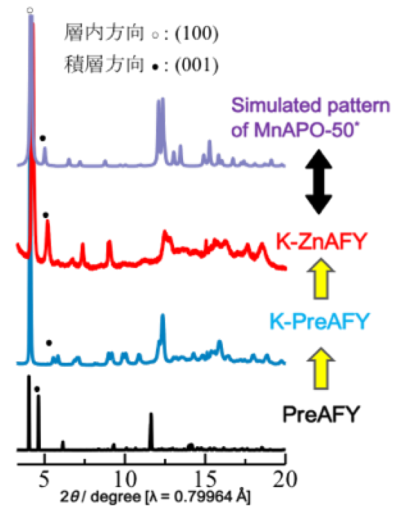


図3. K-ZnAFYのXRDパターン

系での反応を検討したが、適切な条件が見出されなかったため有機溶媒系を検討した。また、 K^+ 及び Zn^{2+} のカチオン交換はカチオン源となる塩の溶解度の関係や水酸化亜鉛の析出から一段階での反応が困難であり、図2に示すような最初に K^+ 交換、次に Zn^{2+} 交換という二段階での反応を検討した。最も良好な結果を与えた手順は次の通りである。PreAFYを酢酸カリウムのアセトニトリル/メタノール混合溶液中に分散し、60℃、24時間加熱して K^+ 交換体(K-PreAFY)を得た。さらにK-PreAFYを酢酸亜鉛二水和物及び硝酸亜鉛六水和物の混合物のアセトニトリル/メタノール混合溶液に分散し、60℃、5日間加熱した後、ろ過、メタノール洗浄によりK-ZnAFYを得た。以下でこれ以外のアルカリ金属カチオン(M^+)及び2価カチオン(Me^{2+})を使用した場合も同様にM-PreAFY、M-MeAFYと表記する。ここでM-PreAFYは空気中での乾燥により結晶性が大きく低下するものの、溶媒存在下では高い結晶性を保持することがわかったので、溶媒共存下でガラスキャピラリに封じてXRD測定を行った。

上記生成物の高分解能XRD測定の結果を図3に示す。PreAFY、K-PreAFY及びK-ZnAFYは、それぞれ異なる回折線を示している。特にK-ZnAFYは、既報のMnAPO-50のシミュ

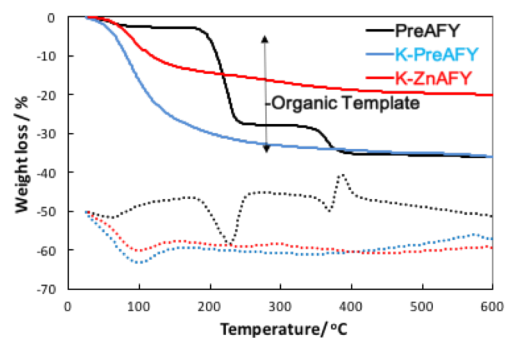


図4. K-ZnAFYのTG-DTA曲線

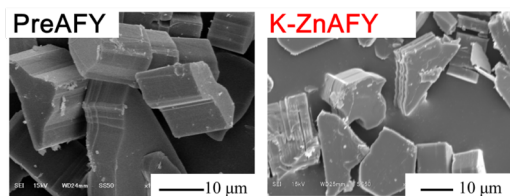


図5. PreAFY 及び K-ZnAFY の SEM 像

レーションパターンとよく似た回折パターンを与えている。次に、K-PreAFY 及び K-ZnAFY の TG-DTA を図4に示す。PreAFY でみられる 200°C から 400°C 付近における層間有機アミンの脱離による重量減少は、K-PreAFY、K-ZnAFY ではみられない。また、図2において想定された K-PreAFY、K-ZnAFY の組成 ($K_3[Al_3P_4O_{16}]$ 、 $K[ZnAl_3P_4O_{16}]$) と EDX による組成分析の結果は概ね一致している。よって、一連のカチオン交換操作において、一段階目では $BuNH_4^+$ が K^+ に、二段階目では K^+ の一部が Zn^{2+} にそれぞれ交換されたことがわかった。SEM から、PreAFY、K-ZnAFY は板状結晶が積み上がった柱状結晶粒子であることが観察された(図5)。カチオン交換の前後でひび割れはあるものの結晶形態に大きな変化がみられないことから、K-ZnAFY は新たな核発生により生成したものではなく、PreAFY に由来するトポタクティックな構造変化により生成した結晶相であることが裏付けられた。K-ZnAFY の XRD パターンを解析したところ、ZnAPO-50 と同じく三方晶系の空間群 $P3$ で指数付け可能であり、得られた格子定数 $a = 12.432 \text{ \AA}$ 、 $c = 8.870 \text{ \AA}$ は、既報の ZnAPO-50 の格子定数 ($a = 12.730 \text{ \AA}$ 、 $c = 9.006 \text{ \AA}$) と概ね一致した。後者は細孔内に有機 SDA を含んでおり、Zn がランダムに置換されていることなどを考えるとこの違いは許容される範囲内であると考えられる。また、この格子定数に DLS (Distance-Least Square) 法を適用し、K-ZnAFY の構造モデルを得たが、骨格の歪みの指標となる R 因子から構造的に無理のない骨格形成が可能であることが裏付けられた。骨格架橋金属として、 Zn^{2+} の代わりに Mn^{2+} または Co^{2+} によるカチオン交換を行ったところ、K-ZnAFY と同様の XRD パターンを与える K-MnAFY 及び K-CoAFY が得られた。よって本手法は、 Zn^{2+} に限定されるものでない汎用的な手法であると考えられた。以上の結果から、層状 ALPO 前駆体のトポタクティック架橋により結晶性メタロアルミノホスフェートへ転換されたことが結論付けられた。

M-PreAFY が M によらず概ね同様の回折パターンを与えていることから、PreAFY の層構造を保持し、アルカリ金属カチオンが層間にインターカレートされた構造であると推定される。また、Na-PreAFY を用いて 2 価カチオンを同様の手順で導入した試料について、組成分析からカチオン交換が起こっていることは確認できたものの、XRD パターンは概ね

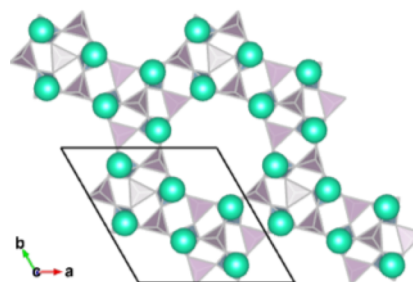


図6. Cs-PreAFY の結晶構造
緑色球：Cs、溶媒分子は非表示

Na-PreAFY とよく似ており、層間距離もあまり変化しておらず、層間架橋には至らなかったと判断される。そこで層間架橋のメカニズムを解明する上で構造の解明、特に層間カチオンの配置が重要であると考えられるので、Cs-PreAFY の高分解能 XRD データを用いて粉末結晶構造解析を行った。図6に示すように、Cs サイトは 2D ALPO 層の層間に 12MR チャンネルを避けるように比較的均等に位置しており、 Me^{2+} が挿入される擬四面体サイトの周囲に 3 回対称をなして配置されている。12MR 中には溶媒分子等が存在していると考えられ、Cs イオンはこうした分子による溶媒和を受けるとともに骨格酸素に配位して安定化を受けている。他の M^+ カチオンについても概ね同様の構造であると推定される。

この結晶構造モデルを基にトポタクティック層間架橋のメカニズムについて考察する。 Me^{2+} カチオンはまず M^+ カチオンと交換される形で層間に導入され、その後中央の四面体サイトに移動して挿入されるものと考えられる。この反応が進行するかどうかは、層間距離、カチオンサイズ、他の M^+ カチオンとの位置関係、溶媒和の状況、対アニオン等多くの因子により影響されるはずである。Na⁺ カチオンを用いた場合は層間架橋が起らなかったにも関わらず、 K^+ カチオンで起きたのは、層間がより開きやすく、比較的溶媒和の影響が小さいなど、 Me^{2+} カチオンが四面体サイトに移動ししやすい条件が揃っていたためと推測される。

本研究では、新規 MeAPO の形成には至らなかったものの、有機 SDA を含まない AFY 型 MeAPO の合成には成功し、トポタクティック層間架橋という新しいアプローチによるゼオライト骨格形成の可能性を示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

1) 涌井健太郎、近藤篤、前田和之、「層状 ALPO を前駆体とする AFY 型 MeAPO 合成条件の検

討」日本ゼオライト学会 第 32 回ゼオライト
研究発表会 (2016 年 12 月 2 日、東京・タワー
ホール船堀)

2) 涌井健太郎、近藤篤、前田和之、「層状 ALPO
前駆体の層間カチオン交換による AFY 型
MeAPO への転換」ゼオライト学会第 31 回ゼ
オライト研究発表会 (2015 年 11 月 26 日、鳥
取市・とりぎん文化会館)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称:ゼオライトの製造方法及び AFY 型メタ
ロアルミノホスフェートゼオライト

発明者: 前田和之、涌井健太郎、近藤篤

権利者: 東京農工大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-230002

出願年月日: 2015 年 11 月 25 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

前田 和之 (MAEDA KAZUYUKI)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 60343159

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

近藤 篤 (KONDO ATSUSHI)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 60533619

(4)研究協力者

涌井 健太郎 (WAKUI KENTARO)

東京農工大学・大学院工学府・大学院生