

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360355

研究課題名（和文） Step-by-Step 合成法の開発による新規ゼオライトの創出と応用

研究課題名（英文） Development of a step-by-step method for synthesizing novel zeolites and their applications

研究代表者

大久保 達也（OKUBO TATSUYA）

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：40203731

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、有機鋳型分子と無機物質の相互作用の制御と合成プロセスのシステム化を組み合わせることで Step-by-Step 合成法を開発し、広範な応用が期待される新規マイクロポーラス結晶の合成について検討した。ケージ状のシロキサンユニットを原料とし、層状結晶を中間体とする合成ルートにより純シリカ SOD 型ゼオライトの合成に成功した。また、種結晶を用いることにより、有機鋳型分子を用いずに MTW 型や BEA 型ゼオライトを再現性良く合成する手法を確立した。

研究成果の概要（英文）：

In this research, a step-by-step method for producing novel microporous crystals is developed based on the control of the interactions between organic templates and inorganic matters in combination with systematization of synthesis processes. A new type of pure silica sodalite was successfully synthesized using cage-type siloxane units as a starting unit and a layered crystal as an intermediate. On the other hand, by using seed crystals, a highly reproducible method was developed for synthesizing MTW-type and BEA-type zeolites without the use of any organic templates.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2009 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：ゼオライト、マイクロポーラス、水熱合成、構造規定剤

## 1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは分子サイズの空間を内包するマイクロポーラス結晶であり、その結晶骨格は、T 原子（Si, Al）と O 原子から構成される。ゼオライトに代表されるマイクロポーラス結晶は、産業・民生両分野で広範に利用されている現代の「基幹材料」であり、今後の

持続可能な社会の実現に向け、これらの材料の更なる機能化にかかる期待は大きい。一方これを支えるゼオライト生成機構に関する理解は依然として十分でなく、試行錯誤の取り組みにより、ゼオライトは合成・製造されている。

ゼオライト合成は、有機鋳型分子と無機物

質の自己組織化に基づく平衡論的アプローチと無機物質の前駆体の形成制御に基づく速度論的アプローチに大別される。それぞれの研究の結果、2008年までに160を超える骨格構造が見いだされてきたが、理論的には数万を超える構造が可能であると予測されており、そのほんの一部の構造のみしか実現されていないことがわかる。新規ゼオライト構造に関しては、最近は大きな展開がなく、新たな手法の開発による breakthrough が不可欠である。

## 2. 研究の目的

ゼオライトをはじめとするマイクロポラス材料の合成は、生成物が準安定相であることから、前駆体制御に基づく反応ネットワークとして捉えることが重要である。研究代表者らはこのような考えのもと、前駆体形成・核生成・結晶成長に関する一連の過程をこれまでに検討してきた。

本研究においては、鑄型分子の設計と無機物質の制御に基づいて前駆体を調製し、これらプロセスをシステム化することで順次組織化する手法(Step-by-Step 合成法)を開発し、これまでになかった新規マイクロポラス結晶を創出すること、更にこれらを新規な対象に応用することを目指して研究を進めることを目的とする。

## 3. 研究の方法

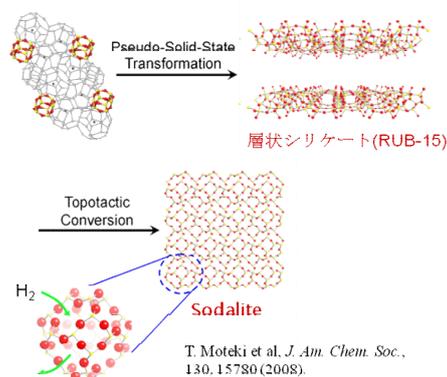
有機系や気相系の反応プロセスに学び、ゼオライトの水熱合成法をシステム的に見直す。ゼオライトの前駆体を化学的に安定化して取り出し、次段階の反応に利用する、あるいは反応系中で前駆体が生成した段階で適宜、構造を指向する鑄型分子を添加する方法を検討する。例えば、まず基本単位である二重四員環(D4R)や二重六員環(D6R)構造のシロキサンユニットを合成した後、これらを単離したのち次の反応に用いることを狙う。さらに、ゼオライトの結晶をシードとして添加するアプローチについても検討を行った。

## 4. 研究成果

### 1) D4R ユニットの原料として用いた純シリカソーダライトの合成

一部のゼオライトの構成単位であるD4Rユニットについては、テトラメチルアンモニウム(TMA)カチオンを含むケイ酸水溶液中にはほぼ定量的に形成されることが知られている。これらの水和物の結晶を密閉容器中で水熱処理することによって、層状ケイ酸塩 RUB-15 が従来の手法よりも短時間で合成できることを見いだした。さらに、酢酸処理により層間の TMA カチオンをプロトン交換した後、500°C で加熱した結果、層間のシ

ラノール基の脱水縮合により構造が3次元化し、ソーダライトが生成することを見いだした(下図)。



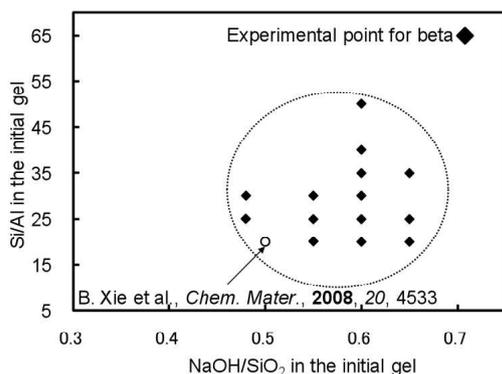
この手法によって得られるソーダライトは RUB-15 由来の平板状の形態を持つことが特徴である。また、既往の純シリカソーダライトはケージ内に有機分子を含むため、細孔が効果的に利用されてこなかったが、本ソーダライトは 800°C の熱処理を加えてもその構造を保持し、水素吸着試験により中空構造であることが確かめられた。

また、さらなる検討の結果、カルボン酸のアルキル鎖長と濃度が、得られる中間体の規則性とトポタクティック合成の成否を決める重要な因子であることを見出した。特に、適切な濃度の酢酸とプロピオン酸を用いた場合に結晶性の高いソーダライトが得られることがわかった。このソーダライトは数百ナノメートルの厚さの板状結晶であり、(110) が表面に並行に配向していることが確認された。本トポタクティック合成には、(i) 層間カチオンのプロトン交換による層間距離の縮小と SiOH 基の生成、(ii) 中間体構造を安定に保つための層間へのカルボン酸のインターカレーションが重要な役割を果たすことが示された。

### 2) 種結晶添加法による BEA 型、MTW-型ゼオライトの有機構造規定剤フリー合成

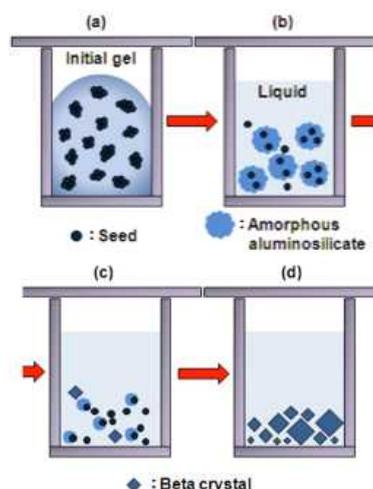
BEA 型ゼオライトは工業的に重要なゼオライトの一つであり、近年、コストや環境面への配慮から四級アンモニウムカチオンなどの有機構造規定剤(OSDA)を用いない合成法の開発が望まれてきた。最近国外のグループにより報告された種結晶添加・OSDA 無添加法によるベータ型ゼオライトの合成に注目し、反応混合物の組成範囲を拡張すると同時に、生成物の構造や結晶化機構について詳しく検討した。純水に乾式法シリカ、水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム及び種結晶を加えて調製した反応混合物をオートクレーブ内で 140°C、自生圧力下で水熱処理し、OSDA-free ベータ型ゼオライトを合成した。生成物の評価は X 線回折 (XRD)、電子顕微

鏡 (FE-SEM、TEM)、ICP-AES、窒素吸脱着測定、固体 NMR などにより行った。代表的な生成物の XRD パターンにはベータ型ゼオライトの結晶構造に帰属される回折ピークのみが見られた。このことから、種結晶添加法によって不純物を含まないベータ型ゼオライトが OSDA なしで合成可能であることが確認された。さらに、OSDA-free ベータ型ゼオライトは従来の報告よりも遥かに広い反応混合物の組成範囲 (下図の丸で囲った領域) で合成可能であることを示した。



FE-SEM 観察の結果から、OSDA-free ベータ型ゼオライトは約 300-400 nm の粒子径を有し、種結晶(OSDA-beta 焼成品)の粒子径 (200-300 nm) に比べて大きいことがわかった。ベータ型ゼオライトの結晶化速度は種結晶添加量、種結晶の Si/Al 比、反応混合物組成等によって変化した。また、種結晶を添加しない場合は、ベータ型ゼオライトの結晶化が起らないことから、種結晶は反応混合物中で核としての役割を担っていると考えられる。以上の結果から、種結晶添加法において、反応混合物組成や反応条件等を制御することで OSDA-free ベータ型ゼオライトを再現性良く合成する方法を見出すことが出来た。

さらに、種結晶有無による反応混合物を様々な条件で水熱処理して得られた生成物の評価を行い、これまで未解明であった種結晶添加・有機構造規定剤無添加の反応混合物系におけるベータの結晶化機構について検討した。X線回折、SEM、TEM、Raman、NMR 及び高エネルギーX線回折の結果、種結晶の有無によらず、ベータが結晶成長する直前のアルミノシリケート前駆体構造には大きな変化は見られなかった。このことから種結晶は反応混合物から直接結晶化するのではなく、アルミノシリケート前駆体を液相から種結晶表面に供給することで、種結晶と同様の構造を有したベータが結晶成長することを初めて明らかにした (下図)。



同様の種結晶添加法の展開として、反応ゲル中に種結晶とLiBr を添加することにより、OSDA を用いずにMTW型アルミノシリケートゼオライトの合成にも成功した。本合成法においては、種結晶添加のみではMFI 型ゼオライトが主生成物となり、純粋なMTW型ゼオライトの結晶化にはLi+が不可欠であった。得られたMTW型ゼオライトの特徴として、低Si/Al 比の結晶の合成が可能であることが挙げられる。

## 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 10 件) すべて査読有り

- ① T. Moteki, W. Chaikittisilip, A. Shimojima, T. Okubo, Silica Sodalite without Occluded Organic Matters by Topotactic Conversion of Lamellar Precursor, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130, 15780-15781
- ② Y. Suzuki, T. Wakihara, K. Itabashi, M. Ogura, T. Okubo, Cooperative Effect of Sodium and Potassium Cations on Synthesis of Ferrierite, *Topics in Catalysis*, 2009, 52, 67-74.
- ③ T. Wakihara, Y. Suzuki, W. Fan, S. Saito, S. Kohara, G. Sankar, M. Sanchez-Sanchez, M. Ogura, T. Okubo, Changes in the medium-range order during crystallization of aluminosilicate zeolites characterized by high-energy X-ray diffraction technique, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2009, 117, 277-282.
- ④ T. Mathew, S. P. Elangovan, T. Yokoi, T. Tatsumi, M. Ogura, Y. Kubota, A. Shimojima, T. Okubo, Synthesis and characterization of aluminium containing CIT-1 and their structure-property relationship to hydrocarbon trap performance, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 129, 126-135.
- ⑤ R. R. Mukti, H. Hirahara, A. Sugawara, A.

- Shimajima, T. Okubo, Direct Hydrothermal Synthesis of Hierarchically Porous Siliceous Zeolite by Using Alkoxysilylated Nonionic Surfactant, *Langmuir*, 2010, 26, 2731-2735.
- ⑥ M. Iwama, Y. Suzuki, J. Plvert, K. Itabashi, M. Ogura, T. Okubo, Location of Alkali Ions and their Relevance to Crystallization of Low Silica X Zeolite, *Crystal Growth & Design*, 2010, 10, 3471-3479.
- ⑦ Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimajima, T. Okubo, Critical Factors in the Seed-Assisted Synthesis of Zeolite Beta and "Green Beta" from OSDA-Free Na+-Aluminosilicate Gels, *Chemistry an Asian Journal*, 2010, 5, 2182-2191.
- ⑧ Y. Suzuki, T. Wakihara, S. Kohara, K. Itabashi, M. Ogura, T. Okubo, Mechanistic Study on the Synthesis of a Porous Zincosilicate VPI-7 Containing Three-Membered Rings, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 443-446.
- ⑨ Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakihara, A. Shimajima, T. Okubo, Crystallization Behavior of Zeolite Beta in OSDA-Free, Seed-Assisted Synthesis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 744-750.
- ⑩ K. Iyoki, Y. Kamimura, K. Itabashi, A. Shimajima, T. Okubo, *Chemistry Letters*, 2010, 39, 730-731.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 磯部元洋、板橋慶治、下嶋 敦、大久保達也、OSDA-free モルデナイト及びフェリエライトの結晶化機構、第 24 回ゼオライト学会、2008/11/26、船堀
- ② 棚橋紳也、上村佳大、板橋慶治、下嶋 敦、大久保達也、種結晶添加法による OSDA-free ゼオライト beta の結晶化機構 第 26 回ゼオライト研究発表会、2010/12/2、船堀
- ③ Y. Kamimura K. Itabashi A. Shimajima, T. Okubo, Seed-Assisted Synthesis of Zeolite Beta and Green Beta in Organic Structure-Directing Agent-Free System, 2010 AIChE Annual Meeting, 2010/11/09, Salt Lake City (USA)
- ④ 棚橋紳也、上村佳大、板橋慶治、下嶋 敦、大久保達也、種結晶により誘起される有機構造規定剤を用いない\*BEA 型ゼオライトの結晶化機構、化学工学会第 42 回秋季大会、2010/09/06-08、同志社大
- ⑤ S. Tanahashi, Y. Kamimura, K. Itabashi, A. Shimajima, T. Okubo, Seed-Induced Crystallization of Zeolite Beta in the Absence of Organic Structure-Directing Agent, 9th

Korea-Japan Symposium on Materials & Interfaces, 2010/11/02, Yeosu (Korea)

- ⑥ T. Moteki W. Chaikittisilp Y. Sakamoto A. Shimajima, T. Okubo, Role of Acidic Pre-treatment of a Layered Silicate RUB-15 in Its Topotactic Conversion to Pure Silica Sodalite, 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesosstructured Materials Symposium, 2010/07/04-09, Sorrent (Italy)
- ⑦ K. Iyoki, K. Itabashi, A. Shimajima, T. Okubo, Synthesis of MTW-type zeolite in the absence of organic structure-directing agent, 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesosstructured Materials Symposium, 10/07/05, Sorrent (Italy)
- ⑧ 伊與木健太、上村佳大、板橋慶治、下嶋 敦、大久保達也、有機構造規定剤を用いない MTW 型ゼオライトの合成と特性、化学工学会第 42 回秋季大会、10/09/07、同志社大
- ⑨ 茂木堯彦、Watcharop Chaikittisilp、下嶋 敦、大久保達也、板状中空シリカソーダライト合成における酸処理の構造への影響、化学工学会第 42 回秋季大会、2010/09/08、同志社大
- ⑩ T. Moteki, W. Chaikittisilp, Y. Sakamoto, A. Shimajima, T. Okubo, Role of Acidic Pre-treatment in Topotactic Conversion of Pure Silica Sodalite from a Layered Silicate RUB-15, 11th IUMRS Internatinal Conference in Asia, 2010/09/28, Qingdao (China)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：MTW型ゼオライトの製造方法  
 発明者：板橋慶治、大久保達也、伊與木健太  
 権利者：日本化学工業(株)、東京大学  
 種類：特許  
 番号：特願 2009-264550  
 出願年月日：平成 21 年 11 月 20 日  
 国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.zeolite.t.u-tokyo.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

大久保 達也 (OKUBO TATSUYA)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：40203731

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

下嶋 敦 (SHIMOJIMA ATSUSHI)  
東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号：90424803