

《 解 説 》

ベータ型ジンコシリケート CIT-6:
その合成と種々のベータ型ゼオライト合成への利用

武脇隆彦

三菱化学株式会社 横浜総合研究所

ベータ型構造の新しい大口径ジンコシリケートである CIT-6 (California Institute of Technology Number-6) が TEOH (tetraethylammonium hydroxide) をテンプレートとして用い、 Li^+ 、 Zn^{2+} を含む反応混合物から合成できた。合成条件について調べた結果、 Li^+ 、 Zn^{2+} 、TEOH の濃度には、CIT-6 合成のための決まった濃度領域がある事がわかった。

また、Zn が CIT-6 の骨格内に組み込まれている事を ^{29}Si MAS-NMR を用いて確認した。CIT-6 は Al-ベータと異なり、酢酸水溶液で処理する事により TEA カチオンを容易に抽出する事ができる。同時に Zn も抽出され、処理温度により、高度に疎水的な Si-CIT-6 や内部シラノール基を有する Si-CIT-6 が得られる。この特徴を利用する事により、種々の性質を持ったベータ型構造のゼオライトの合成が可能である。

1. はじめに

結晶性ジンコシリケートとは、通常のアルミノシリケートの Al の代わりに Zn が入ったものであり、触媒、吸着剤、イオン交換材料としてアルミノシリケートとは異なる性質が期待されている。すでに本誌においての吉川による解説記事¹⁾にあるように、Zn 濃度の高いジンコシリケート ($\text{Si}/\text{Zn} < 5$) は 3 員環を有する構造を持ちやすい。例としては、VPI-7²⁻⁷⁾、VPI-9⁵⁻⁸⁾、RUB-17⁹⁾等があげられる。これに対して、VPI-8^{5,6,10-13)}は高シリカゼオライトであり、12 員環、1 次元構造で、新規な pinwheel unit を有している。また、この pinwheel unit 間に 4 員環を加えていくことにより、14 員環以上の超大孔径を有するゼオライトができる事が提案されている¹¹⁾。

筆者らもそのような超大口径ジンコシリケートの合成を目指して研究をおこなってきたが、未だ実現できていない。しかし、その過程で、新規な Zn が骨格内に入ったベータ型ゼオライトを合成する事ができた。筆者らはこれを CIT-6 (California Institute

of Technology Number-6) と称している。

一方、ベータ型ゼオライトは科学的、工業的興味から、種々の性質のものの合成が望まれている。我々は CIT-6 について色々調べていくうちに、CIT-6 がこれまでのゼオライトに無い特異な性質を持ち、これを利用して多くの種類のベータ型ゼオライトの合成が可能である事がわかった。本稿では、これらについても解説する。

2. CIT-6 の合成^{14,15)}

高シリカジンコシリケートである VPI-8 合成のための典型的なゲル組成は、 $0.2\text{LiOH}:0.4\text{TEOH}:0.1\text{Zn}(\text{OAc})_2:\text{SiO}_2:30\text{H}_2\text{O}$ (TEOH: tetraethylammonium hydroxide) である。このような一般的な VPI-8 の出発反応混合物は白色ゲルである。また VPI-7 や VPI-9 のような他のジンコシリケートも白色ゲルから合成される。これに対して CIT-6 は透明溶液から合成されるはじめてのジンコシリケートである。

出発反応混合物の組成を変えて、 $0.05\text{LiOH}:0.55\text{TEOH}:0.03\text{Zn}(\text{OAc})_2:\text{SiO}_2:30\text{H}_2\text{O}$ (シリカ原料は Ludox HS-30) とすると、透明溶液となり、これをオートクレーブに仕込み 150°C で加熱すると、3 日

後我々がCIT-6と名付けたベータ型構造のジンコシリケートが得られた。さらに加熱を続けると、CIT-6とVPI-8の混合物が得られ(5日後)、最終的には完全なVPI-8が得られた(7日後)。

このように、上記のような透明溶液から、まずCIT-6が形成され、その後VPI-8に変換されていく事がわかる。

一般に、ベータ型ゼオライトの水熱合成では、 Al^{3+} が結晶化に重要な役割を果たしており、通常TEAOHをテンプレートとして用いた場合、 SiO_2/Al_2O_3 比が250以上のものの合成は容易では無い¹⁶⁾。これに対して、Alを実質的に含まないベータ型のジンコシリケートであるCIT-6が簡単に合成できる事は興味深い。そこで、CIT-6の合成条件について種々検討した結果、次のような事がわかった。

- ① Li^+ と Zn^{2+} の両方が必須であり、 Li^+ を Na^+ に代替してもCIT-6は得られない。
- ② CIT-6の結晶化が生じる Li^+ と Zn^{2+} の濃度には、ある決まった領域がある。
- ③ 比較的高いTEAOH濃度(TEA/Si比が0.55以上)が必要で、この比が低い場合はVPI-8しか得られない。
- ④ 反応温度は135~150℃が良く、175℃のような高温ではVPI-8しか得られない。

これらの結果と、ベータ型アルミノシリケートはアルカリ金属イオンを含まない系からも合成できる事¹⁷⁾から考えると、次のような事が示唆される。Znが骨格に入ったベータ構造を形成する際、骨格中のZnにより生じる二つのマイナスチャージを補償する必要がある。ジンコシリケートの場合はアルミノシリケートに比べて、Alと同量のZnが存在した場合、電荷補償のために2倍のカチオンが必要となる。その場合、TEAカチオンだけで補償しようとしてもベータ構造のユニットセルに収まらず、小さい無機カチオンである Li^+ によりバランスする必要が生じてくる。そのため、ジンコシリケートアニオンとTEA⁺、 Li^+ の間の微妙な相互作用がCIT-6の結晶化のために極めて重要であると考えられる。

以上の種々の検討から、CIT-6合成のための最適条件としては、出発反応混合物の組成が0.05LiOH:0.65TEAOH:0.03Zn(OAc)₂:SiO₂:30H₂Oであり、150℃、4日間の水熱合成条件が適当である。

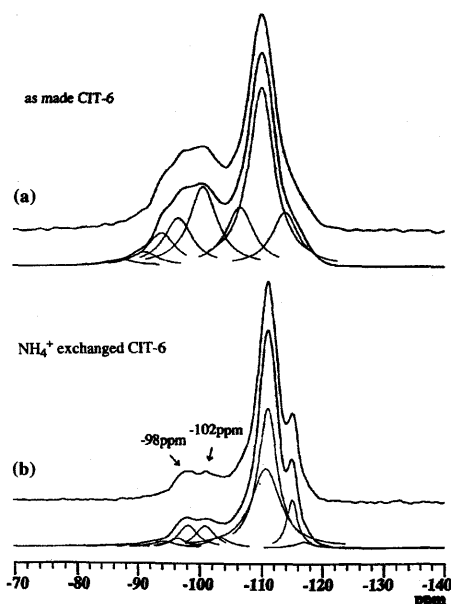


図1 ^{29}Si MAS-NMR spectra.

(a) as-made CIT-6, (b) NH_4^+ exchanged CIT-6

3. CIT-6のキャラクタリゼーション^{14,18)}

CIT-6はVPI-8よりもはるかに多くのイオン交換容量を持ち、Znがベータ構造の骨格内に組み込まれている事を示している。さらに、 ^{29}Si MAS-NMRを用いて、その確認を試みた。as-made品のCIT-6の ^{29}Si MAS-NMRの結果を図1(a)に示す。-90から-105 ppmの領域に数個のピークが複雑にあらわれ、これらを区別する事はできなかった。その原因の一つとして、ゼオライト内にあるTEA⁺が影響していると考え、 NH_4^+ で部分的に交換させたサンプルを調製した。その ^{29}Si MAS-NMRの結果は図1(b)のようになり、Q3サイト、あるいはSi(1Zn)サイトに帰属される領域⁷⁾に-98 ppmと-102 ppmの2本のピークが観測された。これを 1H - ^{29}Si CP/MAS-NMRで分析したところ、この2本のうち、-102 ppmのピークのみが増大して観測された。この結果から-102 ppmのピークがQ3サイトに起因するものであり、-98 ppmのピークがSi(1Zn)サイトに帰属される事がわかった。このNMRの結果と元素分析、イオン交換容量の結果をあわせて考えると、Znは図2に示すような二つの配位状態をしていると考えられる。

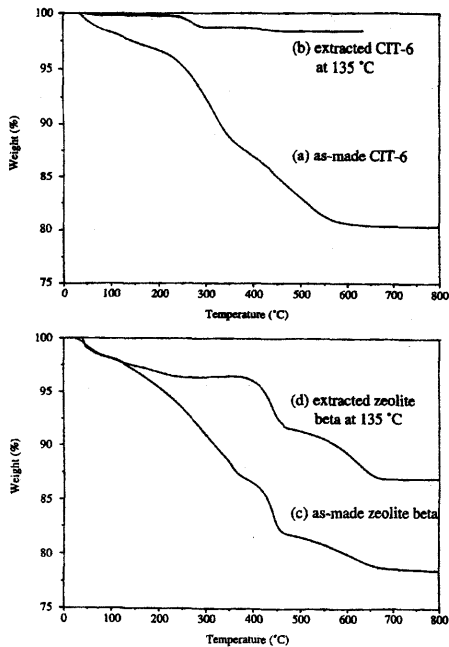
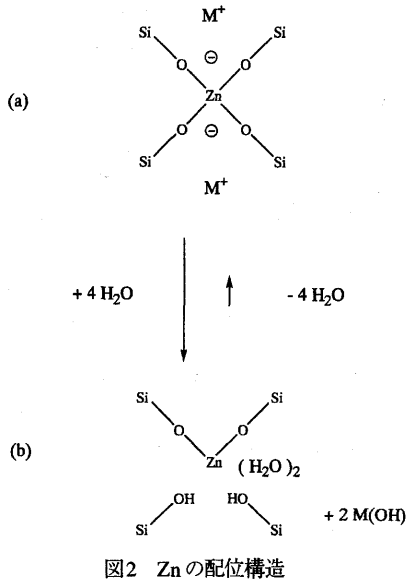


図3 TGA patterns. (a) as-made CIT-6, (b) extracted CIT-6, (c) as-made Al-ベータ, (d) extracted Al-ベータ

4. CIT-6の溶媒によるテンプレートの除去¹⁸⁾

図3にCIT-6とAl-ベータのTGA結果を示す。これから、CIT-6の方がより低い温度でゼオライト内の有機物の除去が完了している事がわかる。この結果より、CIT-6は溶媒による抽出でテンプレートが

表1 種々の方法による as-made CIT-6からのTEA カチオンの除去効果

Molecular sieves	Method	% TEA removed ^a	Si/Zn ration from elemental analysis
CIT-6	none	0	32
CIT-6	calcined at 550 °C	100	32
CIT-6	extracted with acetic acid at 135 °C for 2 d ^b	>90	>2000
CIT-6	extracted with acetic acid at 60 °C for 3 d ^b	90	452
CIT-6	extracted with NH ₄ NO ₃ aq at 80 °C for 10 h ^c	65	32
Al-containing CIT-6	none	0	22(56) ^d
Al-containing CIT-6	extracted with acetic acid at 135 °C for 2 d ^b	85	>2000(57) ^d

^a (1.0 - (% weight loss for extracted sample / % weight loss for as-made sample)) × 100 %.

^b 0.1 g molecular sieve/6 ml AcOH/10 ml H₂O.

^c 0.1 g molecular sieve/10 ml 1M-NH₄NO₃aq, 4 times repeated.

^d Values in parentheses are Si/Al ratio.

取り除けるのではないかと考えた。酢酸水溶液により135 °Cで抽出を試みたところ、ほとんどのテンプレートが除去できた。これに対して、Al-ベータで同様な処理を行った場合は40 %程度しか除去できなかった(図3)。また、60 °C程度の低温でもCIT-6の場合は90 %程度のテンプレートが除去可能であった。これらの結果について処理後のSi/Zn比とあわせて表1にまとめて示した。これらの結果はCIT-6の骨格とTEA カチオンとの相互作用がAl-ベータとは異なり、かなり弱いものであるという事を示している。

図4にCIT-6のXRD図を示したが、テンプレート抽出後も高い結晶性を維持したままのベータ型構造である事がわかる。

5. CIT-6の特徴とベータ型ゼオライト合成への利用¹⁸⁾

前項でCIT-6は溶媒抽出により容易にテンプレートの除去が可能である事を示した。図5にas-made品、550 °Cでの焼成品、135 °Cでの抽出品の²⁹Si MAS-NMR図を示す。この図でわかるように、抽出品の結果は他のものと大きく異なっている事がわかる。すなわち、Q4サイト領域以外のQ3サイトやSi(1Zn)サイトの領域にはピークが観測されず、Q4

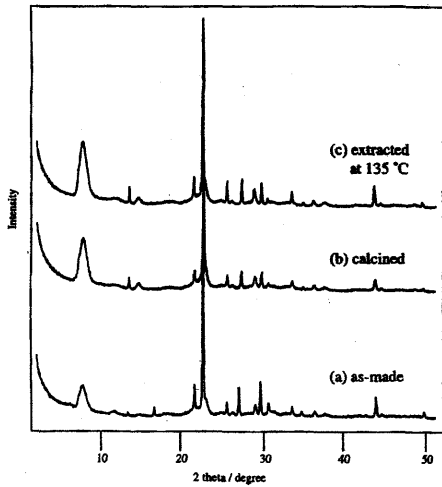


図4 XRD patterns. (a) as-made CIT-6, (b) calcined CIT-6, (c) extracted CIT-6 at 135 °C

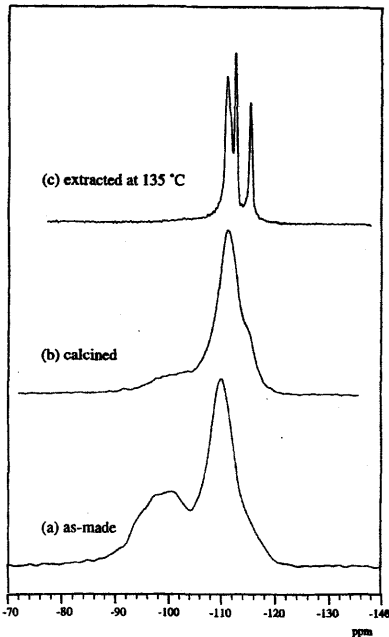


図5 ^{29}Si MAS-NMR spectra. (a) as-made CIT-6, (b) calcined CIT-6, (c) extracted CIT-6 at 135 °C

サイトも数種のピークに分裂している。このようなスペクトルはF法合成や、高温条件下で強度に脱Al処理したSi-ベータと類似している¹⁹⁻²¹⁾。これは、抽出操作により、テンプレートが除去されると同時にZnも抽出され、さらに、面白い事にテンプレートや

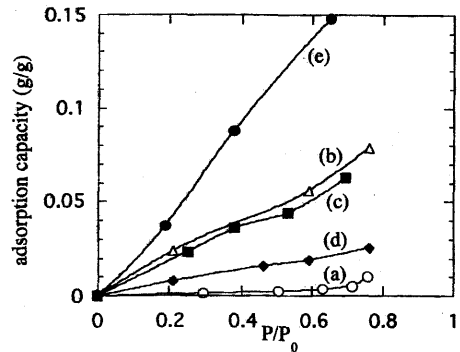


図6 水の吸着等温線 at 25 °C. (a) extracted CIT-6 at 135 °C, (b) calcined CIT-6, (c) Al-inserted CIT-6 (extracted at 60 °C), (d) extracted Al-containing CIT-6, (e) calcined Al-ベータ

Znの除去により生じるであろう欠陥サイトやシラノール基もアニールされ、結果的に欠陥部分の少ない、高度に疎水的なSi-ベータ型ゼオライトが得られた事を示している。このようにして調製されたSi-CIT-6は800 °C以上の高温で焼成処理を行っても安定であり、結晶化度は変化しない。

CIT-6の焼成品、135 °C抽出品の水の吸着等温線を図6に示す。これから明らかなように、抽出により得られたSi-CIT-6はきわめて疎水的である事がわかる。疎水的なSi-ベータはF法により水熱合成が可能であるが¹⁹⁾、HFを使用しなければならず、得られるゼオライトの粒径が数ミクロンと比較的大きい。これに対して、このCIT-6を利用した疎水性ベータ型ゼオライトの合成方法は、HFを使用せず、テンプレートも原理的には回収可能であり、粒径が小さいゼオライトが得られるという点で、使用目的によっては、より有用であると言える。

また、表1に示したようにCIT-6は60 °Cの低温でも酢酸水溶液を用いた抽出操作により、ほとんどのテンプレートが除去できる。この場合もZnはほとんど抽出される。しかし、60 °C抽出品の ^{29}Si MAS-NMRを測定すると、135 °C抽出品と異なり、Q3サイトに帰属されるピークが観測される。これは、60 °Cと低温で抽出した場合はテンプレート、Znが除去されるのは同様であるが、Znが抜けた後の内部シラノール基がそのまま残存している事を示している。この内部シラノール基を利用する事により、Al, B, Fe, Ti等の他の金属をベータ骨格内に導入する事が

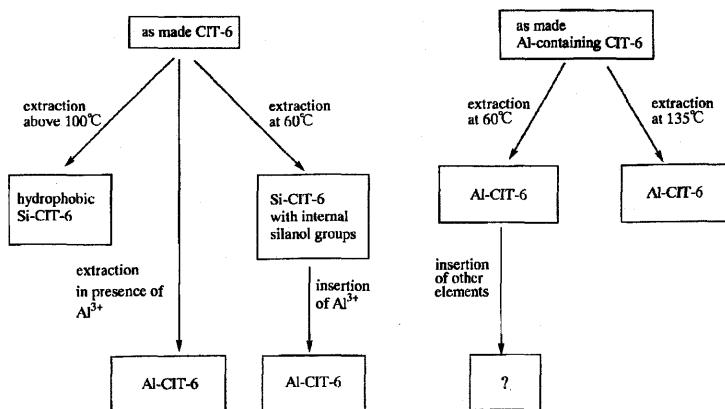


図7 CIT-6を用いたベータ型ゼオライトの合成

可能である。

これまで示してきたCIT-6の特徴を利用する事により、図7に示すように様々な性質のベータ型ゼオライトが合成可能である。ここではAlを含有したCIT-6の例を紹介する。as-madeCIT-6を60℃で抽出する事により、内部シラノール基を持ったSi-CIT-6を得る。それと硝酸Al水溶液を80℃で接触させる事により、Al-CIT-6が得られる。これの²⁹Si MAS-NMR図を図8(a)に示す。-102 ppmのブロードなQ3サイトのピークの上にSi(1Al)サイトに起因すると考えられる-104 ppmのピークが観測される²¹⁾。またAlの導入はas-madeのCIT-6を硝酸Alの酢酸水溶液で処理する事により、テンプレート、Znの除去と同時に行う事も可能である。

Al含有のCIT-6 (Zn-Al-ベータ) も、出発反応混合物にAl原料を加える事により容易に合成ができる。これについても同様にテンプレート、Znが抽出可能である。このAl含有CIT-6を135℃で酢酸水溶液により処理すると、すべてのZnと80%以上のテンプレートが抽出され、Al-CIT-6が得られる (表1)。

これの²⁹Si MAS-NMR図を図8(b)に示す。-105 ppm付近にブロードなピークが見られ、これはQ3サイトとSi(1Al)サイトより生じていると考えられる。これらのAl-CIT-6の²⁷Al MAS-NMRを測定すると52 ppm付近にゼオライト骨格内に組み込まれた4配位Al種によるピークが観測される。

このようにして調製したベータ型アルミノシリケートであるAl-CIT-6の²⁹Si MAS-NMR図を通常の合成法により作ったAl-ベータのそれと比べると

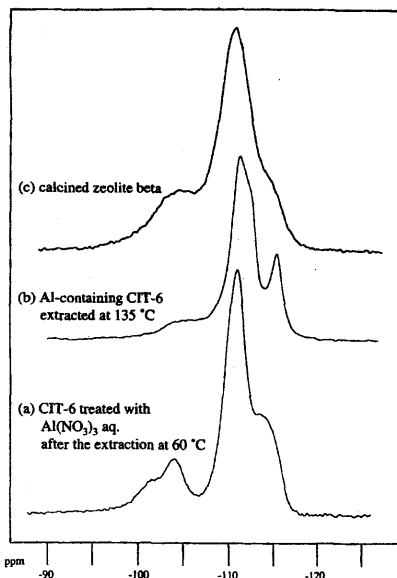


図8 ²⁹Si MAS-NMR spectra. (a) Al-inserted CIT-6(extracted at 60℃), (b) extracted Al-containing CIT-6, (c) calcined Al-ベータ

(図8), Q3サイト領域の割合が小さく、またQ4サイトが数種に分裂しているという違いがある事がわかる。その要因の一つとして、Q3サイトのアニーリングが考えられる。その結果、通常のAl-ベータよりもより疎水的である事が予想される。図6(c)-(e)にこれらの水の吸着等温線を示したが、通常のAl-ベータに比べて、AlをSi-CIT-6に導入したAl-CIT-6の方が疎水的であり、Al含有CIT-6から抽出

して調製したAl-CIT-6がより疎水的である事がわかる。このように、CIT-6を原料にして種々の吸着性能を持ったベータ型アルミノシリケートが合成可能である事がわかる。また、この方法は他のヘテロ原子にも適用でき、CIT-6から種々の性質のベータ型メタロシリケートの合成が可能である。

6. おわりに

本稿ではCIT-6についての合成と特徴、その利用について記してきたが、CIT-6からは他にも色々な新しいゼオライト合成へのヒントを汲み取る事ができる。たとえば、3次元構造のCIT-6が1次元のVPI-8の途中の段階で生じるという現象から、他の1次元構造のゼオライトにおいても合成条件を工夫する事により、その途中段階での準安定な3次元構造のゼオライトを得られるかもしれない。また、もしZnがAlなどと違い、ある特定のサイトに配位する傾向があるとすれば、Znを除去したところへAlを導入する事により、Alの配位状態がランダムでないゼオライトが得られ、それは触媒性能や吸着性能に影響を及ぼすかもしれない。このような様々な角度からのジンコシリケートの研究の発展を期待したい。

謝 辞

本稿で紹介した内容は筆者がCalifornia Institute of TechnologyのMark E. Davis研究室で行った研究であり、指導していただいたDavis教授、協同で研究を行って、現在はUniversity of Michiganに在籍しているLarry W. Beck教授、公私にわたり有益な助言をいただいた辻勝行博士（現：昭和電工（株））を始めとするDavis研究室の方々、2年間の海外留学の機会を与えて頂いた三菱化学（株）に感謝致します。

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, and J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1175 (1991).
- 3) M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **233**, 245 (1991).
- 4) M. J. Annen and M. E. Davis, *Synthesis of Microporous Materials*, Vol.1, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1992), p.344.
- 5) M. J. Annen, Ph. D. dissertation, Blacksburg, VA, 1992.
- 6) M. J. Annen and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **1**, 57 (1993).
- 7) M. A. Cambor and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13151 (1994).
- 8) L. B. McCusker, R. W. Grosse-Kunstkeve, Ch. Baerlocher, M. Yoshikawa, and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **6**, 295 (1996).
- 9) C. Rohrig and H. Gies, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 63 (1995).
- 10) M. A. Cambor, M. Yoshikawa, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, Clays, Nanocomposites*, Marcel Dekker, New York, p.243 (1996).
- 11) C. C. Freyhardt, R. F. Lobo, S. Khodabandeh, J. E. Lewis Jr., M. Tsapatsis, M. Yoshikawa, M. A. Cambor, M. Pan, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7299 (1996).
- 12) M. Yoshikawa, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **11**, 127 (1997).
- 13) M. Yoshikawa, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **11**, 137 (1997).
- 14) T. Takewaki, L. W. Beck, and M. E. Davis, *Top. Catal.*, **9**, 35 (1999).
- 15) T. Takewaki and M. E. Davis, U. S. Patent filed 1998.
- 16) J. Perez-Pariente, J. A. Martens, and P. A. Jacobs, *Zeolites*, **8**, 46 (1988).
- 17) M. A. Cambor, A. Corma, A. Mifsud, J. Perez-Pariente, and S. Valencia, *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Science and Catalysis*, **105**, 341 (1997).
- 18) T. Takewaki, L. W. Beck, and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **103**, 2674 (1999).
- 19) M. A. Cambor, A. Corma, and S. Valencia, *Chem. Commun.*, 2365 (1996).
- 20) C. A. Fyfe, H. Strobl, G. T. Kokotailo, C. T. Pastor, G. E. Barlow, and S. Bradley, *Zeolites*, **8**, 132 (1988).
- 21) J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, and J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 1 (1998).

CIT-6, Zincosilicate with the *BEA Topology:
Its Synthesis and Use as a Precursor to a Family of *BEA-type Molecular Sieves

Takahiko Takewaki
Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama Research Center

A new, large pore zincosilicate denoted CIT-6 with the framework topology of zeolite beta has been synthesized from reaction mixtures containing Li^+ , Zn^{2+} and tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) as a structure-directing agent. The effects of the concentrations of Li^+ , Zn^{2+} and TEAOH on the preparation of CIT-6 are investigated and it is shown that there are critical ranges in concentration for all three components for the crystallization of pure CIT-6. The incorporation of Zn^{2+} into the CIT-6 framework is confirmed by ^{29}Si MAS-NMR. CIT-6 is the first molecular sieve to contain framework zinc sites accessible to organic molecules.

CIT-6 can be used as a precursor to a family of *BEA-type molecular sieves. Unlike zeolite beta, TEA cations can be easily extracted with acetic acid containing solution from CIT-6. The extraction simultaneously removes TEA cations and zinc, and forms a highly hydrophobic Si-CIT-6 with very little defects or Si-CIT-6 with internal silanols depending on temperatures. Applying such properties of CIT-6, a wide range of new molecular sieve materials that are of the *BEA-type can be prepared.

Keywords: Zincosilicate, CIT-6, VPI-8, Extraction, Hydrophobicity, *BEA