

## 論文内容の要旨

論文題目      Synthesis and crystal structure of Al-P-O materials  
                  with zeolite-type framework

Al-P-O 系ゼオライト関連物質の合成と結晶構造

氏名            高島淳矢

### 第1章 序論

Al-P-O 系物質は、地球の主成分である珪酸塩鉱物のシミュラントとして有効である理由から、これまで数多くの合成実験の対象とされてきた。特に最近では、有機物を鋳型物質として用いた新しい合成法が開発され、出発物質のアルミニウムとリン酸の比、用いる鋳型物質、溶媒などを調整することによって、多様な構造を有する結晶が合成されている。

これらの Al-P-O 系物質は、その  $\text{AlO}_x$ ( $x=4,5,6$ ) および  $\text{PO}_4$  配位多面体の連結方式によって、一次元鎖状構造、二次元層状構造および三次元網目構造と分類できるが、特に三次元網目構造を示し、天然ゼオライト類似の細孔構造を示す物質を合成することは、イオン交換能および吸着剤などとして有用な機能を持つゼオライトの開発研究に新たな可能性をもたらすものであり、現在最も注目されている研究分野の一つである。しかし、これまでの合成研究は、出発化学組成、用いる鋳型物質および溶媒などについて系統的な合成実験が行われておらず、これらの要素が構造を制御するメカニズムは未解明である。すなわち、Al-P-O 系ゼオライト関連物質の構造制御は、世界的に未開拓の研究領域である。

本研究は、鋳型物質、溶媒、合成条件を各軸に、Al-P-O 系物質の系統的な合成実験を行い、得られた全ての物質について結晶構造を決定して、ゼオライト類似構造を持つ物質を構造制御して合成することを目的とした。

### 第2章 合成実験及びX線構造解析

本章では、合成実験の実験的手法と X 線構造解析について解説する。

Al-P-O 系物質合成のアルミニウム原料は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比して反応性のよりよい Aluminium triiso-propoxide[ $\text{Al}(\text{iPro})_3$ ]を選択し、リン酸原料には正リン酸(85%)を使用した。また溶媒は、水(水熱合成)および有機酸(ソルボサーマル合成)を選択した。具体的には、溶媒に  $\text{Al}(\text{iPro})_3$  および鋳型物質を加えて攪拌し、それに規定量のリン酸を攪拌しつつ少量ずつ加える。この材料をテフロン容器に入れる。テフロン容器は、更にステンレス製の反応容器に封入し、加熱炉で一定時間加熱する。本研究では、予備実験の結果を参考に、温度は 453 ( $\pm 5$ ) K、反応時間は 96 時間に統一した。合成で得られた結晶は、水またはエタノールで繰り返し洗浄し、373K で乾燥させた。得られた物質は、走査型電子顕微鏡によ

る形態観察を行う。また、粉末X線回折実験を行い、既知の物質であるか単一物質であるかなどを調べる。構造未知の物質の場合は、イメージングプレート（IP）回折装置および四軸回折計を駆使して、単結晶構造解析を行った。測定強度に各種の補正を行い、さらに直接法を用いて結晶化学的に合理的な結晶構造モデルを選択する。得られた構造モデルを、最小自乗法および差 Fourier 法によって精密化し、最終的な結晶構造および化学組成を確定した。

### 第3章 鋳型物質を利用した Al-P-O 系物質の合成と構造決定

本章では、鋳型物質、溶媒および合成条件を系統的に変化させた合成実験を行い、Al-P-O 系物質の構造制御を目的とした。鋳型物質として imidazole (IM)、2-methylimidazole (2IM)、4-methylimidazole (4IM) および 1,2-dimethylimidazole (DIM) を用いた。溶媒は、水[H<sub>2</sub>O]および triethyleneglycol (TEG) を用い、また、アルミニウムと鋳型物質の比は 1:5 に、溶媒の量は 8ml と固定した。

まず、鋳型物質に 4-methylimidazole を用い、アルミニウムと磷の原子比を 1:3 から 1:7 まで変化させた予備的な合成実験を行った。アルミニウムと磷の原子比が 1:3 から 1:5 までは、生成物は目的とするゼオライト類似 Al-P-O 系物質であるが、1:6 以上は、石英と同構造の[AlPO<sub>4</sub>] (berlinite) であることが明らかとなった。以上の予備実験の結果から、アルミニウム : 磷 : 鋳型物質を 1:4:5 に固定し、鋳型物質 IM、2IM、4IM および DIM と溶媒 H<sub>2</sub>O および TEG についての統計的な合成実験を行った。得られた結晶は、

- ①IM/TEG: [Al<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>15</sub>(OH)][C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>
- ②IM/H<sub>2</sub>O: [Al<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(OH)][C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]
- ③2IM/TEG: [AlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)][C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>
- ④2IM/H<sub>2</sub>O: [Al<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(OH)][C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)]
- ⑤4IM/TEG: [Al<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>][C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)]<sub>3</sub>
- ⑥4IM/H<sub>2</sub>O: [Al<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(OH)][C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)]
- ⑦DIM/TEG: [Al<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>15</sub>(OH)][C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>
- ⑧DIM/H<sub>2</sub>O: [Al<sub>18</sub>P<sub>18</sub>O<sub>72</sub>][C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2-x</sub>][OH]<sub>x</sub>

であった。①以外は、いずれも世界ではじめて合成された物質であった。①についても未知構造であると仮定して構造解析を行った結果、一次元構造は③、二次元構造は①、⑤、⑦、三次元構造は②、④、⑥、⑧であり、ゼオライト類縁物質であったのは、AlPO<sub>4</sub>-21 型構造を示す②、新規三次元ゼオライト構造を示す④、チャバサイト型物質⑥およびエリオナイト型物質⑧であった。そして、詳細な結晶構造解析を通して、ゼオライト類縁物質の合成には、二重結合を有する PO<sub>4</sub> が少なく AlO<sub>x</sub> 多面体との骨格構造を導入しやすい水溶媒が適していることを発見した。さらに、IM 系鋳型物質は、PO<sub>4</sub> および AlO<sub>4</sub> が交互連結した二重六員環局所構造を選択的に構築することを明らかとした。

## 第4章 チャバサイト型構造を持つ Al-P-O 系物質の合成と構造決定

AlPO<sub>4</sub>-34 の骨格構造は、AlO<sub>4</sub> 四面体、PO<sub>4</sub> 四面体および AlO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 八面体から形成され、その合成には F 原子の存在が不可欠であると考えられてきた。しかし、本研究第3章では、F を含まない AlPO<sub>4</sub>-34 の合成に世界ではじめて成功した。そこで、本章では、AlPO<sub>4</sub>-34 チャバサイト型骨格構造における F 原子の役割、また Co 等の遷移元素の添加による骨格構造の変化と空隙に位置する鋳型物質との関連性を調べる目的で、添加元素と鋳型物質に関する系統的な AlPO<sub>4</sub>-34 合成実験を行い、得られた結晶の構造を決定した。

用いた鋳型物質は piperidine (PIP)、morpholine (MOR)、4-methylimidazole (4IM)、1-(2-aminoethyl)piperazine (AEP) であり、添加物として AlF<sub>3</sub> (F)、Co(oAc)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O (Co)、また、溶媒には水を用いた。合成実験の結果、

- ①F 原子を添加しない場合、鋳型物質が 4IM の場合のみ AlPO<sub>4</sub>-34 が合成された。
- ②F 原子を添加した場合、4 種類の鋳型物質を用いた実験で AlPO<sub>4</sub>-34 が合成された。
- ③Co を添加する場合、鋳型物質が AEP の場合のみ AlPO<sub>4</sub>-34 が合成された。

実験事実①より、骨格構造に OH 基を有するチャバサイトの空隙は、OH 基の空間的な制約が厳しく 4IM のサイズおよびその N 部位とのみ良好に相互作用していることが判明した。実験事実②は、骨格構造に F を有するチャバサイトの空隙は比較的自由度が高く、IM 類似の立体構造を有するすべての鋳型物質と対応できることを明瞭に示している。一方、遷移金属元素の Co を骨格構造に導入した場合は、F および OH 基が骨格構造からなくなるためさらに空隙構造の自由度があがり、含有される鋳型物質は完全無秩序型の配置をしている。しかし、鋳型物質のイオン価数に、骨格構造中の Al を Co で置換した時における電荷の不足を相殺する制約が新たに加わるため、その制約を解決できる AEP の場合のみチャバサイト構造が実現できたと解釈できる。

## 第5章 結論

第1章では、これまで合成してきた Al-P-O 系物質の合成条件およびその結晶構造の特徴を概括した。

第2章では、本実験の結晶育成手法、合成物質の評価法および単結晶構造解析法について概説した。

第3章では、IM 系鋳型物質を用いた系統的な合成実験の結果、1 種類の一次元構造、3 種類の二次元構造、4 種類の三次元構造 Al-P-O 系ゼオライト関連物質を得た。そして、H<sub>2</sub>O および IM 系鋳型物質は、二重六員環局所構造を選択することを明らかとした。

第4章では、鋳型物質 4IM を用いて、世界ではじめて F を含まない最初の OH 型 AlPO<sub>4</sub>-34 の合成に成功し、通常の F 型 AlPO<sub>4</sub>-34 および遷移元素を含んだ AlPO<sub>4</sub>-34 の系統的合成実験を通じて、添加元素で修飾したチャバサイト型の空隙と、鋳型物質との相互作用原理を解明した。

以上をまとめると、本研究では、鋳型物質、溶媒、合成条件を変化させて、系統的な合

成実験を行って、Al-P-O 系ゼオライト関連物質の構造制御を行った結果、出発物質のアルミニウムと磷酸の比、用いる鋳型物質および溶媒などの要素が Al-P-O 系物質の結晶構造をどの様に制御しているかを明らかにした。また、F を含まないチャバサイト型物質  $\text{AlPO}_4 \cdot 34$  を初めて合成して、その生成原理を明らかにした。本研究によって、工業的にも将来重要になると考えられる新たな機能を持つゼオライト系物質の開発を Al-P-O 系物質で実現するという、新たな物質開発の可能性に道を開いた。