

《 解 説 》

コンビケムによる水熱合成—実用化装置へのアプローチ

Duncan Akporiaye, Rune Wendelbo, Ørnulv Vistad*, Arne Karlsson,

Martin Plassen, Karl Petter Lillerud*, and James McCoy**

SINTEF Applied Chemistry,

*Dept. of Chemistry, University of Oslo, **Torial Technology LLC

ECの主要研究機関の一つであるSINTEF（ノルウェー）と化学プロセス開発会社UOP（米国）は、共同開発により、新規物資の合成から触媒調製および評価スクリーニングにいたるコンビケム装置を開発し2002年、Torial LLCを設立、固体触媒、吸着剤、複合酸化物などを対象とした当該装置の販売と当該技術をベースとした共同開発事業を開始した。

本稿では、コンビケムの実用化モジュール開発の主役を担った水熱合成に焦点を合わせ、ゼオライト、 AlPO_4 、亜鉛シリケートおよびペロブスカイトのコンビケム合成の実施例を紹介し、固体複合物質へのコンビケム利用のメリットと実用性について解説した。

1. はじめに

現在100種類余りのゼオライト相りが知られているが、ゼオライトは、触媒、吸着剤、イオン交換剤など幅広く利用されているため、常に新規な構造、組成の発見が求められている。しかしながら、現在既知のゼオライト構造の数は、理論的に可能な数²⁾に比べればほんのわずかであるにもかかわらず、年間数件の新規ゼオライト構造物しか合成されていないのが実情である。一方、従来のケイ酸アルミ、リン酸アルミに加えて、数多くのフレームワーク組成が知られるようになり、また最近では、ベリリウムシリケート、亜鉛シリケート³⁾のような変わった組成から、未知の構造が得られることが証明されつつある。

（このようなニーズと実践のギャップは）基本的に、合成領域の探索において、実験のキャパ、即ち、世界で年間あたり実施可能な合成試験の件数が限られていることによる。我々の非公式な検索によれば、

実施されるべき合成数は、重要とされている実験パラメーターを勘案すると 10^{18} に上ると推測される。しかるに、世界における年間合成数は $10^4 \sim 10^5$ 程度にとどまっており、これは、水熱合成装置が高額であること、かさばることなどが主要因と考えられる。

また、ゼオライト合成事情を複雑にしている要因としては、合成パラメーターが多いことに加えて、ゼオライトの結晶が基本的に非平衡化学に属しており、結晶化プロセスがなお一部未解明であることが上げられる。即ち、熱力学よりも動力学が重要なのであるが、複合物質の結晶化動力学は非常に複雑で反応工程を予測しにくい。特に、ナノメータースケールでの均一性と凝集性に関する実験条件の制御がまずいと、合成実験結果が意味不明になってしまうことが多い。ゼオライトは一般に準安定相であるが、ある実験条件下でどのような準安定相が結晶化するかを予測する手段としては、現在の知見レベルでは経験に頼るしかない。最初に結晶化した相が、結晶化時間を延長した場合に再溶解することもしばしば見られるのである。

（以上、合成数を飛躍的に増加させる必要があることから）明らかに、この分野への新しい加速試験手法の導入の意義は大きいと考えられる。反応が複雑で従来の実験手法では限界がある場合、多数の試験を同時に平行して実施するコンビケム手法は、例

P.O. Box 124 Blindern, 0314 Oslo, Norway

SINTEF Applied Chemistry

翻訳：日揮ユニバーサル（株）、Tel. 0463-53-8211

e-mail: RFujinaga@n-u.co.jp

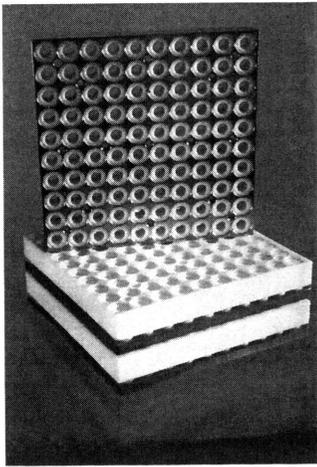


図1 View of prototype Multi Autoclaves allowing parallel synthesis under hydrothermal conditions.

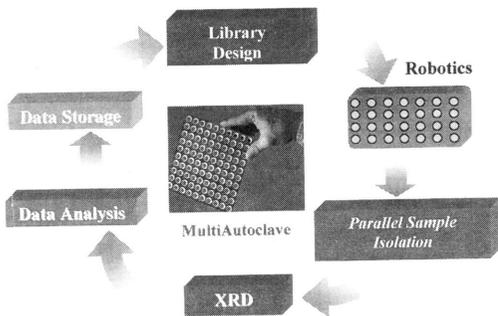


図2 Materials Synthesis System, workflow for hydrothermal synthesis.

例えばゼオライト合成のような、多変数領域でのスクリーニングにきわめて適したものといえる。本手法は、未知の物質がより短期間に合成できるだけでなく、発見された有望新物質の合成条件の最適化にも利用可能であり、何ヶ月も要するテストを週単位で完了することも可能となる。

2. 水熱合成用機器とシステム

多孔性物質の水熱合成へのコンビケム応用は、多数の水熱合成を同時に実施できるマルチオートクレーブ (図1) を核とした複合系システムの開発をベースに行われてきた。このようなシステム開発の成功は、図2に示したように、従来法である“single-experiment-at-a-time手法”を“parallel/automated methodologies手法”に置き換

えることにより達成されたものである。このような複合系へのアプローチの目的は、実験計画からデータの取得解析にいたる過程におけるボトルネックを解消することにある。水熱合成は化学的に複雑で多様であるため、フレキシブルな操作とテクニックが要求される。また、このようなタイプの実験に特有の、ゲルと生成物の混合、処理など、きわめて困難な作業に挑戦することも大事である。

開発されたキーとなる操作、機能例を示す。

- 自動粉体秤取
- 自動液送
- 耐腐食性テフロンライニングのマルチオートクレーブ
- 試薬輸送の均一性
- 最高225℃での水熱合成
- 結晶化における均質性
- 固液分離、洗浄、調製の平行化
- 粉碎、秤取の平行化
- 高速自動X線回折分析
- 試験計画からデータの視覚化にいたる情報処理

平行手法のメリットは、情報処理と自動化を備えた単位操作を円滑に複合化することによってもたらされるもので、このようなメリットは、実験の途中で多くの遷移状態のサンプルを採取すること、また、調製法および性状の基準設定および品質管理などから生れる。さらに、平行手法の価値は、多数の実験、多くの高品質データ取得そしてデータベース構築にいたる研究開発のスピードアップにより高められるものである。

3. コンビケム水熱合成例

3.1 ゼオライト

ゼオライト合成において、最もシンプルでよく知られているのは $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ である。この系は、低コストでかつ比較的低温で合成可能ということで工業的な関心が高く、A、X、Y型のような汎用品、更に、NaP1, sodalite, chabasite, gmeliniteなどは、大量かつ低コストで生産されている。しかしながら、この系に関しても完全に解明されたということではなく、なお、新規な相、既知物質への新たな特性付加および既知物質の安価な合成方法などが発見される余地は残されている。このようなことから、1998年に公開された最初のゼオライ

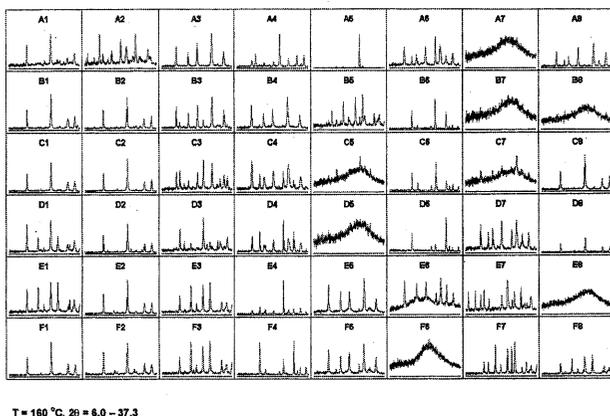


図3 X-ray diffraction pattern thumbnails from a set of zeolite syntheses.

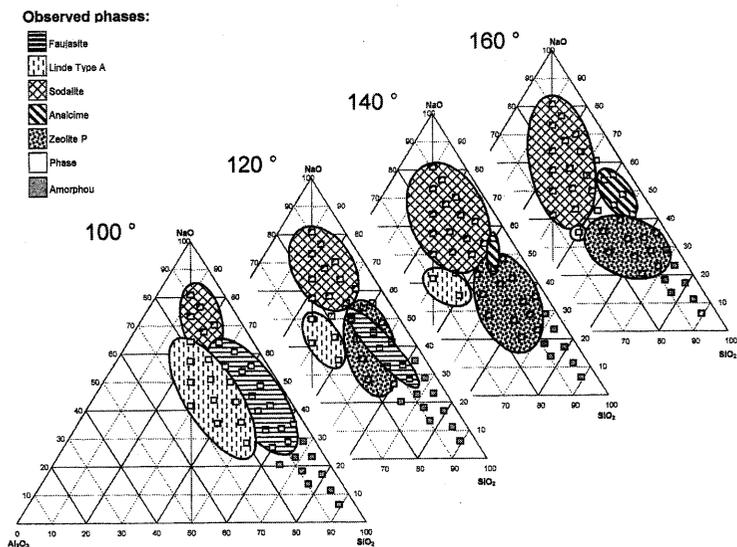


図4 The crystallisation fields for the different zeolite phases obtained at different temperatures are plotted in the four phase diagrams.

ト合成へのコンビナトリアル研究⁴⁾では、この $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系が選ばれた。この研究では、合成パラメーターとして化学組成のみが検討され、他の重要なパラメーターである水の量、結晶化時間、熟成時間、温度などは固定されたが、当然、製品に影響を与える他の重要なパラメーターである原料、添加物、不純物なども、より詳細にスクリーンにかける必要がある。

現在では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系においても、新しい改良品や既存品のコストダウンをめざした多くの研究が行われており、化学組成に加えて、水分含有

量、温度、熟成および反応時間を変化させた試験が実施された。ある一連の実験では、異なった組成40種類と、再現性試験のために、これら40種類のうち8種類について同じものを加えた合計48種を充填したプレートで繰り返し試験された。また、いくつかの同組成48充填のいくつかのプレートについて条件を振った試験も実施された。通常のエイジングをしない、即ち、試薬混合後すぐにプレート加熱を実施する方法で、100、120、140、160℃と温度を変えて24時間結晶化したX線回折パターン例を図3に示す。回折線の測定時間は、相解析の場合は低収率

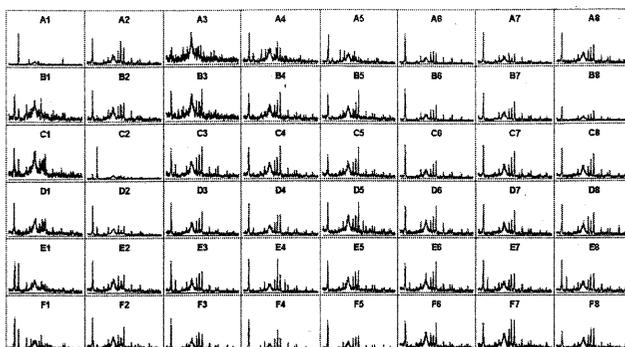


図5 X-ray diffraction pattern thumbnails from a plate of metalloaluminophosphate samples.

かつ混合系であっても2分で充分であった。

得られた各相の結晶化領域を図4の相図にプロットした。ここでは、5タイプの純粋な結晶、2個以上の相が同量程度で結晶化したもの（白抜き）、およびアモルファス（灰色）が示されている。明らかに、異なった相の安定領域は、異なった温度で、異なった広さを示す。100℃においては、中程度のアルカリ組成ではゼオライトAおよびfaujasiteが支配し、強アルカリ組成ではsodaliteとなる。純粋なfaujasiteは120℃では生じず140℃では生成しなかった。その他の低温相であるゼオライトAは昇温に対して鈍感であったが、結晶域は昇温とともに徐々に消滅し、160℃では、たったひとつとなった。つまり、sodaliteの安定領域が温度とともに増加し、analcimeが140℃ぐらいから生ずることがわかる。再現性については、ほとんどが満足できるものであったが、様々な相の異なった結晶間の境界領域では化学反応が非常に敏感であるため、若干の不一致が見られた。

この研究は、(多くのデータ取得が不可欠な)結晶化領域のマッピングという、コンビケム手法ならではの好実施例であり、ここに示した結果はすべて、4個のマルチオートクレーブを用いた、たった一回の試験で得られたものである。

3.2 AIPO₄

多数の合成を同時に実施できるコンビの利点を更に展開するための研究として、メタルアルミノフォスフェートをベースにした複合多成分系の研究が選ばれた。これらは、無機および有機成分に基いた様々なゲル混合物のスクリーニングに焦点を合わせたもので、次の2点を含むものである。① いろいろな組合せのCo, Mg, Siを導入しフレームワーク組

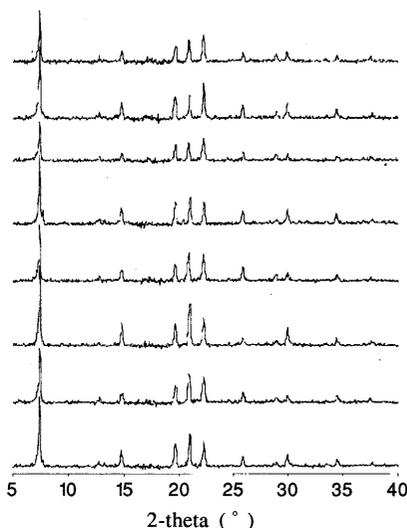


図6 Comparison of replicate samples, replicates within a single plate and between plates.

成を変化させる、同時に②有機テンプレートとして、4種のアミン、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、および4-メチルシクロヘキシルアミンの組合せを用いて有機組成を変化させる。

パラレル型実験操作の再現性実証のための一連の実験を含む200種類のゲル混合物のライブラリーを設定した。合成はすべて、最初に無機成分、次に有機成分を混合し、トータル0.5 mlのゲルとした。ゲルの結晶化は200℃、24時間、次いでろ過洗浄をパラレルで実施し、最後にXRDによる相分析を含むキャラクタリゼーションを実施した。

48サンプルを充填したプレートの一つから得た回

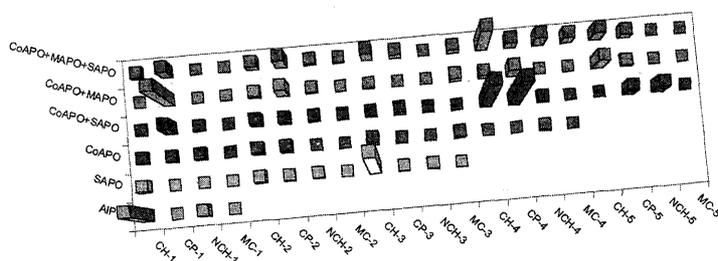


図7 Variation of crystalline products produced as function of gel composition.

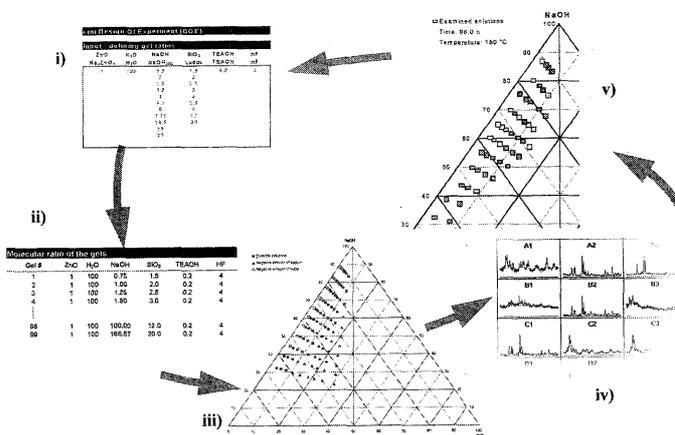


図8 Detailed view of the workflow involved in the design and execution of the combinatorial synthesis in the zinc silicate system.

折パターンを図5に示す。

結晶化度の高い純粋な相から結晶化度の低いものまで示されており、X線分析は特に問題もなく良好な品質データが得られた。図6に示した再現性評価結果も満足すべきものであり、これは、主にAFI相が得られる8種の同一のゲル組成を、プレート内、またプレート間にランダムに分布させたもので、このようなミニスケールであるにもかかわらず、パラレル合成において達成可能な再現性のレベルが判明した。

検討した組成のなかで特定された主たる相はAFIとCHAであった。これら2相について、ある合成パラメーターに基いた相関関係を図7にまとめた。

ここで示された条件下においては、AFI相の存在による影響は驚くほど少なかった。また、シクロヘキサミンとシクロペンチルアミンの存在下でのみ純粋なCHA相が得られた。文献⁵⁾とも一致するが、

CoAPOのゲル組成の中で、CHA相はCo比が高い時に、AFI相は低いCo/Al比においてのみ得られた。

3.3 Zn シリケート

Brunner-Meierの、フレームワーク密度と構造内の最少リングサイズとの相関関係⁶⁾によれば、非常に大きい細孔容積を持つ結晶構造を得る重要なルートの一つは、フレームワーク構造内にある3員環の数を最大化し安定化することである。この原理にそった大細孔容積を実現出来ることが、最近、3員環のみで作られた初めてのゼオライト構造物であるOSB-1構造の合成によって確認されている。この新規構造の発見は、細孔が3員環だけで出来ている多孔性物質が、Beシリケートシステムから造られ得ることを示唆しているが、Beは毒性が強いため安全な代替イオンが望ましい。一つの候補がZnであり、3または4員環内にZnを入れたVPI-7の合成に成功している。この構造は、天然のBeシリケート鉱物で

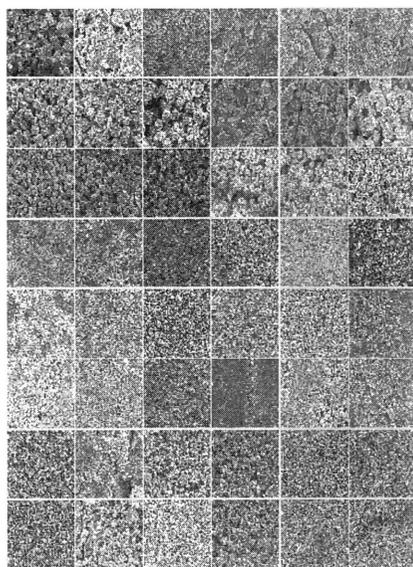


図9 SEM thumbnail pictures obtained from the hydrothermal synthesis of perovskite materials.

ある Lovdarite にきわめて近いものであり、シリケート内の Be と Zn カチオンの結晶化学的な類似性を示している。更に確認するために、Dmol3 を用いた理論計算が行われ、OBS-1 構造⁷⁾において Be の Zn 代替が可能であるとの結果を得た。

現在最も興味深い 3 元系 Zn-SiO₂-NaOH 相において、TEAOH のあり、なしにおけるスクリーニングにコンビケムが利用されてきており、実験の設計と結果を表示出来る汎用のツールが開発されている。実験設計におけるインプット、アウトプットの例を、これらの合成から得られた生成物も含めて図8に表した。ゲル比を表すインプット表 i) から、ゲルの組合せのリスト ii) がつくられる。これらのリストは、実験計画内容を表す 3 相図 iii) の作成に使われる。可能な組合せのリストは試薬輸送ロボットへのインプットに利用される。合成はすべてゲル量 0.95 ml で実施した。同じプレート内でホモジナイズ、ゲルの結晶化は 72~96 時間、180 °C、次いでパラレルろ過、洗浄を実施した。最後に生成物について、XRD による相解析 iv) および 3 相図表示 v) などのキャラクター化を実施した。

いくつかのゲルでは、結晶のほかにもアモルファスが生成した。ゲル調製に使用される試薬液によっては、希望する組成が得られない場合があるが、これ

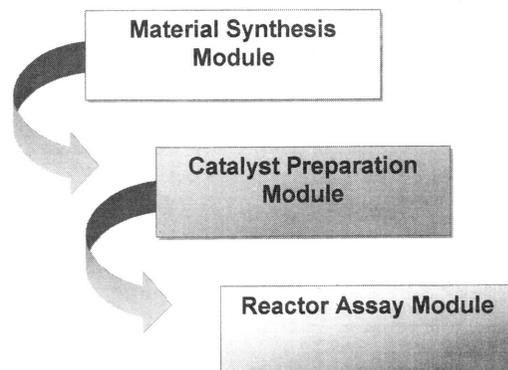


図10 End-To End™ approach to catalyst development.

は Zn 試薬に起因する。即ち、より高濃度の Zn 水酸化物を原料とすることが必要で、これにより水の添加量の調節幅が広がるため、Zn 濃度をより自由にコントロールでき、結果としてより幅広い組成探索が可能となる。高濃縮した Na₄ZnO₃ 溶液の場合は、Na/Zn 比が最少の 4 となった。プレートごとの再現性は良好で、選ばれたいくつかのゲル組成でスケールアップに成功した。

Zn シリケート合成のコンビケム研究では、現在では更に、結晶化促進剤として濃フッ酸を導入すること、またゲルへの遷移金属の添加などに焦点が合わされている。

3.4 ペロブスカイト

以上のような、コンビケムの多孔性物質合成へのアプローチの成功は、当然ながら、更に他の物質の合成ルートの研究を加速することにもなった。一例として、重要な物質の一つであるペロブスカイト水熱合成へのアプローチがある。ペロブスカイトについて、工業的に関心が高いパラメーターの一つが結晶サイズである。固体と気または液間の物質交換をとまなう場合は固相表面での物質交換が律速となる。このような場合、結晶サイズが小さいほど表面積が大きくなるので有利なことが多い。最近のペロブスカイト水熱合成のスクリーニングにおいては、均一かつ小さい結晶サイズが目標とされ、メタル組成に加えて、結晶化時間、pH、PAAm (polyacrylamide) 添加などをパラメーターとしている。48 サンプルの連続写真を撮るため、コンビ用 SEM セットが使用された。200 °C、23 時間で結晶化させた一連の (Ba, Pb)(Zr, Ti)O₃-ペロブスカイトの SEM 像 (図9) は、

結晶サイズと形態の変化を示している。粒子サイズと化学組成には高い相関関係があるが、pHとPAAm添加の影響は少ないことがこの研究から分かった。たった一回のコンビ実験によって、Tiフリーのサンプルが大きい結晶を形成し、Tiを含む場合はすべて結晶サイズが小さくなるという明確な傾向が得られたのである。

4. むすび

以上、コンビのパラレル水熱合成手法が、ポーラス、ノンポーラスにかかわらず様々な物質合成に適用でき、かつ実用性が高いことを示した。即ち、コンビケムによれば、従来手法では達成不可能な、非常に多くの合成条件を高速度でスクリーニングすることが可能となる。

このような合成装置は、End-To-End™を標榜した固体触媒開発の第一段階で開発されたものであり、更に、触媒調製、反応装置の単位操作が追加され、合成から触媒化、評価そして触媒スクリーニングまでのモジュール (図10) がセットアップされるに至った。このコンビケム触媒開発システムはSINTEF

(ノルウェー)とUOP (USA)により共同開発されたものであり、2002年、UOPにより設立された「Torial LLC」⁸⁾によって、固体触媒、吸着剤その他無機物質の開発をめざしたコンビ装置の販売およびコンビ技術をベースにした開発受託ビジネスを展開している。

文 献

- 1) <http://www.iza-structure.org/database/>
- 2) M. M. J. Treacy, S. Rao, and I. Rivin, Proc. of 9th Int. Zeolite Conf., Montreal, Vol.1, p.381 (1992).
- 3) T. Cheetham, H. Fjellvåg, T. E. Gies, K. O. Kongshaug, K. P. Lillerud, and G. D. Stucky, Proc. Of 13th Int. Zeolite Conf., Montpellier, France, 05-O-05 (2001).
- 4) D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, and R. Wendelbo, *Angewandte Chemie*, **110**[5], 629-631 (1998).
- 5) J. Batista, V. Kaucic, N. Rajić, and D. Stojaković, *Zeolites*, **12**, 925 (1992).
- 6) G. O. Brunner and W. M. Meier, *Nature*, **337**, 146 (1989).
- 7) O. Swang and K. P. Lillerud, in preparation.
- 8) <http://www.torial.com/>

Combinatorial Hydrothermal Synthesis

Duncan Akporiaye, Rune Wendelbo, Ørnulv Vistad*, Arne Karlsson,
Martin Plassen, Karl Petter Lillerud*, and James McCoy**

SINTEF Applied Chemistry,

*Dept. of Chemistry University of Oslo, **Torial Technology LLC

Some experiment results presented here have demonstrated that combinatorial / parallel hydrothermal synthetic approaches can be successfully applied to a diverse set of chemistries for the preparation of microporous as well as non-microporous materials.

The entire research and development process for material and catalyst preparation, optimization and screening has been achieved through an extensive collaboration between SYNTEF and UOP LLC.

In 2002, UOP formed Torial LLC to commercialize the state-of-the-art combinatorial tools and techniques. Torial provides collaborative research services and combinatorial tools and services to develop zeolite, heterogeneous catalyst, adsorbents, and inorganic materials such as Perovskite.

Keywords: combinatorial, hydrothermal, zeolite, perovskite, catalyst