

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/180540 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 39/48 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/010205

(22) 国際出願日: 2018年3月15日(15.03.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-071539 2017年3月31日(31.03.2017) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 萩尾 健史(HAGIO Takeshi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 野田 憲一

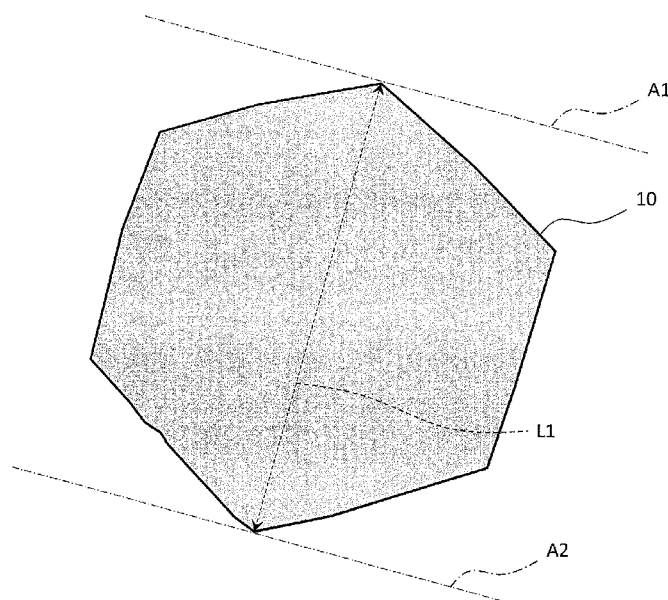
(NODA Kenichi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 宮原 誠(MIYAHARA Makoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 清水 克哉(SHIMIZU Katsuya); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 新樹グローバル・アイピー特許業務法人(SHINJYU GLOBAL IP); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町1丁目4番19号 サウスホレストビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: AFX-STRUCTURE ZEOLITE CRYSTAL, AND SYNTHESIS METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: A F X構造のゼオライト結晶、及びその合成方法



(57) Abstract: This AFX-structure zeolite crystal (10) is formed in a hexagonal plate shape, and the ratio of the maximum Feret diameter (L1) in planar view with respect to the plate thickness (W1) in side view is greater than or equal to 2.

(57) 要約: A F X構造のゼオライト結晶(10)は、六角板状に形成されており、側面視における板厚(W1)に対する平面視における最大フェレー径(L1)の比が2以上である。

[続葉有]



WO 2018/180540 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： A F X構造のゼオライト結晶、及びその合成方法 技術分野

[0001] 本発明は、A F X構造のゼオライト結晶、及びその合成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、吸着剤や触媒として利用されるA F X構造のゼオライトが知られている。

[0003] 非特許文献1には、構造規定剤、ヒュームドシリカ、水酸化アルミニウム、リン酸、水及び、A F X構造のゼオライト種結晶を混合して水熱合成することで合成されるA F X構造のゼオライト結晶が開示されている。非特許文献1に開示されたA F X構造のゼオライト結晶は不定形である。

[0004] 非特許文献2には、構造規定剤、アルミニウムイソプロポキシド、リン酸、エチレングリコール、及びリン酸水素マグネシウム三水和物を混合して水熱合成することで合成されるA F X構造のゼオライト結晶が開示されている。非特許文献2に開示されたA F X構造のゼオライト結晶は六方両錐形である。

[0005] 特許文献1には、構造規定剤、水酸化ナトリウム、及びY構造のゼオライト種結晶を混合して水熱合成することで合成されるA F X構造のゼオライト結晶が開示されている。特許文献1に開示されたA F X構造のゼオライト結晶は六方両錐形である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2016-169139号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：日本化学会講演予稿集，89 [1]，（2009），p. 518「A F X型ゼオライトS A P O - 5 6の粒子径制御とM T O反応への応用」

非特許文献2 : MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, 50, (2001), 145-149「Synthesis and single crystal structure of an AFX-type magnesium aluminophosphate」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、非特許文献1に開示されたAFX構造のゼオライト結晶は不定形であって結晶性が高くない。そのため、吸着剤や触媒としての耐久性が低いという問題がある。
- [0009] また、非特許文献2及び特許文献1に開示されたAFX構造のゼオライト結晶はAFX構造の六方晶系に属する結晶構造を反映した結晶性の高い六方両錐形であるが、等方的な形状であり、表面から中心までの距離が長い。そのため、結晶の中心部まで物質が到達しにくく、結晶全体を吸着剤や触媒として有効に機能させにくいという問題がある。
- [0010] 本発明は、上述の状況に鑑みてなされたものであり、結晶性の高い六角板状のAFX構造のゼオライト結晶、及びその合成方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明に係るAFX構造のゼオライト結晶は、六角板状に形成されており、側面視における板厚に対する平面視における最大フェレー径の比が2以上である。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、結晶性の高い六角板状のAFX構造のゼオライト結晶、及びその合成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]AFX構造のゼオライト結晶の平面図

[図2] A F X構造のゼオライト結晶の側面図

[図3] 実施例 1 で得た A F X構造のゼオライト結晶の S E M観察画像

[図4] 実施例 1 で得た A F X構造のゼオライト結晶の X R D測定結果

発明を実施するための形態

[0014] (A F X構造のゼオライト結晶)

図 1 は、本実施形態に係る A F X構造のゼオライト結晶 1 0 の平面図である。図 2 は、本実施形態に係る A F X構造のゼオライト結晶 1 0 の側面図である。

[0015] 以下の説明では、A F X構造のゼオライト結晶 1 0 を「A F X結晶 1 0」と略称する。

[0016] A F X結晶 1 0 は、A F X構造のゼオライトによって構成される結晶である。A F X構造とは、国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association) の Structure Commission が定めている I U P A C 構造コードで A F X 型となる構造である。

[0017] A F X結晶 1 0 を構成するゼオライトとしては、ゼオライトを構成する酸素四面体 (TO_4) の中心に位置する原子 (T 原子) がケイ素 (S i) とアルミニウム (A l) からなるゼオライト、T 原子が A l と P (リン) からなる A l P O 型のゼオライト、T 原子が S i と A l と P からなる S A P O 型のゼオライト、T 原子がマグネシウム (M g) と S i と A l と P からなる M A P S O 型のゼオライト、T 原子が亜鉛 (Z n) と S i と A l と P からなる Z n A P S O 型のゼオライトなどが挙げられる。T 原子の一部は、他の元素に置換されていてもよい。

[0018] A F X結晶 1 0 は、複数の酸素 8 員環細孔を内部に有する。酸素 8 員環細孔とは、酸素 8 員環の環からなる細孔である。酸素 8 員環とは、単に 8 員環とも称され、細孔の骨格を構成する酸素原子の数が 8 個であって、酸素原子が前述の T 原子と結合して環状構造をなす部分のことである。

[0019] A F X結晶 1 0 は、特定成分に対する吸着性や触媒活性を付与するなどの

目的のため、金属や金属イオンを含有していてもよい。このような金属や金属イオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属からなる群から選択される１種以上の金属を挙げることができる。遷移金属としては、具体的には、例えば白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、銀（Ag）、鉄（Fe）、銅（Cu）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）及びインジウム（In）などが挙げられるが、これに限られるものではない。

[0020] 図１に示すように、AFX結晶１０は、平面視において六角形状に形成される。図２に示すように、AFX結晶１０は、側面視において板状に形成される。従って、本実施形態において、AFX結晶１０は、六角板状の外形を有する。

[0021] このように、AFX結晶１０がAFX構造の六方晶系に属する結晶構造を反映した六角板状であることは、例えば不定形状、球状、又は楕円球状のAFX結晶に比べて、AFX結晶１０の結晶性が高いことを意味する。従って、吸着剤や触媒として利用する際の耐久性を向上させることができる。

[0022] 図１に示すように、AFX結晶１０は、平面視において最大フェレー径 L_1 を有する。図２に示すように、AFX結晶１０は、側面視において板厚 W_1 を有する。本実施形態において、板厚 W_1 に対する最大フェレー径 L_1 の比（ L_1/W_1 比）は２以上である。

[0023] このように、 L_1/W_1 比が２以上であることは、AFX結晶１０が扁平であることを意味する。そのため、等方的な形状の同一体積のAFX結晶に比べて、AFX結晶１０の比表面積を大きくするとともに、AFX結晶１０の表面から中心までの距離を短くすることができる。従って、吸着剤や触媒として利用する際に、結晶全体を有効に機能させることができる。

[0024] AFX結晶１０の L_1/W_1 比は２以上であればよく、特に制限されるものではないが、より大きい方が好ましい。これによって、結晶内部がより有効に機能しやすくなる。AFX結晶１０の L_1/W_1 比の上限値は特に制限されないが、例えば５０以下とすることができる。

- [0025] 本実施形態において、最大フェレー径 L_1 とは、SEM（電子顕微鏡）を用いてAFX結晶10を平面視した場合に、図1に示される平行な2本の直線A1，A2間の距離が最大になるようにAFX結晶10を挟んだときの2本の直線A1，A2間の距離である。AFX結晶10の平面形状は六角形状であるため、最大フェレー径 L_1 は、平面視においてAFX結晶10の略中央を通る3本の対角線のうち最も長い対角線の長さとはほぼ同じである。
- [0026] 最大フェレー径 L_1 は特に制限されないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下とすることができる。AFX結晶10を触媒として用いる場合、最大フェレー径 L_1 は、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。これによって、触媒活性を向上することができる。AFX結晶10を吸着剤として用いる場合、最大フェレー径 L_1 は、 $1\mu\text{m}$ 以上、かつ、 $25\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以上、かつ、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。これによって、廃液等の液体中で使用する際の吸着性能を担保しつつ、使用後の吸着剤を沈降やろ過することで、回収しやすくすることができる。
- [0027] 本実施形態において、板厚 W_1 とは、SEMを用いてAFX結晶10を側面視した場合に、図2に示される平行な2本の直線A3，A4間の距離が最小になるようにAFX結晶10を挟んだときの2本の直線A3，A4間の距離である。従って、板厚 W_1 は、側面視における最小フェレー径ということができる。
- [0028] 板厚 W_1 は特に制限されないが、例えば、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下とすることができる。AFX結晶10の板厚 W_1 は、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。これによって、結晶内部がより有効に機能しやすくなる。
- [0029] X線回折（XRD：X-ray diffraction）法を用いて、AFX結晶10にX線を照射して得られるX線回折パターンにおいて、（004）面のピーク強度は、（110）面のピーク強度の4.5倍以上であることが好ましく、5倍以上であることがより好ましい。X線回折パターンは、X線回折装置（リガク社製、型式MiniFlex600）を用いて、A

F X 結晶 1 0 に C u K α 線を照射することによって得られる。X 線出力：6 0 0 W（管電圧：4 0 k V、管電流：1 5 m A）、走査速度：5° / m i n、走査ステップ：0. 0 2°、C u K β 線フィルタ：0. 0 1 5 m m 厚 N i 箔とする。また、X 線回折パターンの測定は、測定粉末を十分な深さの試料ホルダに緻密に詰めて行われる。（0 0 4）面のピークは $2\theta = 18^\circ$ 付近に、（1 1 0）面のピークは $2\theta = 13^\circ$ 付近に観察される。

[0030] （A F X 結晶 1 0 の製造方法）

1. 種結晶の作製

種結晶には、以下に説明する D D R 構造のゼオライト結晶（以下、「D D R 種結晶」という。）を用いることができる。また、種結晶には、後述するように D D R 種結晶を用いて合成した A F X 結晶 1 0 を用いることができる。さらに、種結晶には、A F X 結晶 1 0 を種結晶として合成した A F X 結晶 1 0 を用いることができる。

[0031] このように、本実施形態に係る A F X 結晶 1 0 を入手できれば、A F X 結晶 1 0 をそのまま種結晶として利用でき、本実施形態に係る A F X 結晶 1 0 を入手できなければ、以下のように D D R 種結晶を作製すればよい。

[0032] D D R 種結晶は、国際公開第 2 0 1 0 / 9 0 0 4 9 号に記載の手法に従って作製できる。

[0033] 当該手法で作製された D D R 種結晶をそのまま種結晶として用いることが好ましいが、D D R 種結晶を適宜粉砕したものを種結晶として用いてもよい。

[0034] D D R 種結晶の表面は、R 面（{0 1 2} 面）と平行な面が表れていることが好ましい。R 面が表れていることは、D D R 種結晶の結晶性が高く、A F X の a 軸方向の成長を促進する良好な下地となることを意味する。そのため、結晶表面に R 面を表すことによって、当該結晶を種結晶として合成される A F X 結晶 1 0 の結晶性を高めて六角板状にすることができる。また、D D R 種結晶の粒子径は $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。D D R 種結晶の粒子径が大きいと、A F X 結晶の成長中に D D

R種結晶が残存してしまう可能性がある。

[0035] なお、DDR種結晶の表面に表れている結晶面は、透過型電子顕微鏡（TEM）によって確認することができる。また、DDR種結晶の表面にR面を出すには、例えば、原料組成やpHなどの合成条件を調整して結晶表面に発達する結晶面を制御すればよい。

[0036] 2. 原料混合液の調製

シリカ源、アルミニウム源、リン源などのT原子源、構造規定剤（SDA）を純水に溶解・分散させることによって原料混合液を調製する。AFX結晶10の結晶性を向上させることができることから、T原子としては、Si、Al、Pのうちいずれか2つ以上を含有することが好ましく、少なくともAl、P及びOを含有することがより好ましい。

[0037] シリカ素源としては、例えばコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、テトラエトキシシラン、ケイ酸ナトリウムなどを用いることができる。アルミニウム源としては、例えばアルミニウムイソプロポキシド、水酸化アルミニウム、ベーマイト、アルミン酸ナトリウム、アルミナゾルなどを用いることができる。リン源としては、例えばリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素アンモニウムなどを用いることができる。構造規定剤としては、例えばN, N, N', N'-テトラメチルジアミノヘキサン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、1, 4-ジアザビスクロ[2, 2, 2]オクタン-C4-ジクワットジブロミド、1, 3-ジ（1-アダマンチル）イミダゾリウムジブロミドなどを用いることができる。

[0038] 3. AFX結晶10の合成

調製した原料溶液に上述の種結晶を添加した後、圧力容器に投入して水熱合成（160～200℃、15～100時間）することによって、AFX結晶10を合成する。水熱合成温度は、DDR種結晶を用いる場合は、DDR種結晶の残存を防ぐため、180℃～200℃が好ましい。

[0039] その後、合成されたAFX結晶10を回収して、純水で十分に洗浄した後、所定温度（65～120℃）で完全に乾燥させる。

実施例

[0040] 以下において本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は以下に説明する実施例に限定されるものではない。

[0041] (実施例1)

実施例1では、DDR種結晶を用いてAFX結晶を合成した。

[0042] まず、上記した国際公開第2010/90049号に記載の手法に従って水熱合成(160℃、16時間)することによってDDR種結晶を合成し、それを十分に洗浄した。DDR種結晶の平均粒子径は、196nmであった。また、DDR種結晶は、表面にR面に平行な{024}面が発達した結晶性の高いDDR結晶であった。

[0043] 次に、シリカ源であるコロイダルシリカ、アルミニウム源であるアルミニウムイソプロポキシド、リン源である85%リン酸、及び構造規定剤であるN, N, N', N'-テトラメチルジアミノヘキサンを純水に溶解させることによって、組成が4.1SDA:1.7SiO₂:1Al₂O₃:2.1P₂O₅:1525H₂Oの原料混合液を調製した。

[0044] 次に、原料溶液40gに種結晶0.3gを添加して圧力容器に投入した後、水熱合成(190℃、20時間)した。

[0045] 次に、水熱合成によって得られた結晶を回収して純水で十分に洗浄した後、120℃で乾燥させた。

[0046] その後、X線回折測定によって結晶相を確認するとともに、SEMによって結晶の外形を確認したところ、図3に示すように、得られた結晶は六角板状のAFX結晶であった。AFX結晶の平面視における最大フェレー径は2~6μmであり、AFX結晶のL1/W1比は2.5~5であった。また、AFX粉末10をサンプルホルダーに十分に刷り込んでX線を照射して得たX線回折パターンにおいて、(004)面(c面)のピーク強度は、図4に示すように、(110)面のピーク強度の9.7倍であった。

[0047] (実施例2)

実施例2でも、DDR種結晶を用いてAFX結晶を合成した。

[0048] まず、原料の混合比率を変更した以外は、実施例 1 と同じ方法で D D R 種結晶を作製した。D D R 種結晶の平均粒子径は、190 nm であった。また、D D R 種結晶は、表面に R 面に平行な {0 2 4} 面が発達した結晶性の高い D D R 結晶であった。

[0049] 次に、シリカ源であるコロイダルシリカ、アルミニウム源であるアルミニウムイソプロポキシド、リン源である 85% リン酸、及び構造規定剤である N, N, N', N' -テトラメチルジアミノヘキサンを純水に溶解させることによって、組成が 2.5 S D A : 0.8 S i O₂ : 1 A l₂O₃ : 1.3 P₂O₅ : 50 H₂O の原料混合液を調製した。

[0050] 次に、原料溶液 86 g に種結晶 0.15 g を添加して圧力容器に投入した後、水熱合成 (190℃、50 時間) した。

[0051] 次に、水熱合成によって得られた結晶を回収して純水で十分に洗浄した後、65℃で乾燥させた。

[0052] その後、X線回折測定によって結晶相を確認するとともに、SEM によって結晶の外形を確認したところ、得られた結晶は六角板状の A F X 結晶であった。A F X 結晶の平面視における最大フェレー径は 10~25 μm であり、A F X 結晶の L1/W1 比は 3~3.5 であった。また、A F X 粉末 10 をサンプルホルダーに十分に刷り込んで X 線を照射して得た X 線回折パターンにおいて、(0 0 4) 面 (c 面) のピーク強度は、(1 1 0) 面のピーク強度の 61.7 倍であった。

[0053] (実施例 3)

実施例 3 では、実施例 1 で合成した A F X 結晶を種結晶に用いて A F X 結晶を合成した。

[0054] まず、上述した実施例 1 の手法にて A F X 結晶を合成した。

[0055] 次に、シリカ源であるコロイダルシリカ、アルミニウム源であるアルミニウムイソプロポキシド、リン源である 85% リン酸、及び構造規定剤である N, N, N', N' -テトラメチルジアミノヘキサンを純水に溶解させることによって、組成が 2.5 S D A : 0.75 S i O₂ : 1 A l₂O₃ : 1.25

P_2O_5 : $50H_2O$ の原料混合液を調製した。

[0056] 次に、原料溶液 86 g に種結晶としての AF X 結晶 0.15 g を添加して圧力容器に投入した後、水熱合成（170℃、50時間）した。

[0057] 次に、水熱合成によって得られた結晶を回収して純水で十分に洗浄した後、65℃で完全に乾燥させた。

[0058] その後、X線回折測定によって結晶相を確認するとともに、SEMによって結晶の外形を確認したところ、得られた結晶は六角板状の AF X 結晶であった。AF X 結晶の平面視における最大フェレー径は5～10 μm であり、AF X 結晶の L1/W1 比は2.8～3.5であった。また、AF X 粉末 10 をサンプルホルダーに十分に刷り込んでX線を照射して得たX線回折パターンにおいて、(004) 面（c 面）のピーク強度は、(110) 面のピーク強度の9.0倍であった。

[0059] （実施例4）

実施例4では、粉砕したDDR種結晶を用いてAF X 結晶を合成した。

[0060] まず、実施例1と同じ手法で作製したDDR種結晶をビーズミルで90分粉砕することによって、結晶性を低下させたDDR結晶を作製した。

[0061] 次に、シリカ源であるコロイダルシリカ、アルミニウム源であるアルミニウムイソプロポキシド、リン源である85%リン酸、及び構造規定剤であるN, N, N', N' -テトラメチルジアミノヘキサンを純水に溶解させることによって、組成が2.5SDA : 0.75SiO₂ : 1Al₂O₃ : 1.25P₂O₅ : 50H₂O の原料混合液を調製した。

[0062] 次に、原料溶液 86 g に種結晶としての低結晶性DDR結晶 0.2 g を添加して圧力容器に投入した後、水熱合成（195℃、30時間）した。

[0063] 次に、水熱合成によって得られた結晶を回収して純水で十分に洗浄した後、65℃で完全に乾燥させた。

[0064] その後、X線回折測定によって結晶相を確認するとともに、SEMによって結晶の外形を確認したところ、得られた結晶は六角板状の AF X 結晶であった。ただし、実施例4に係る AF X 結晶の平面形状は六角形ではあるもの

の、実施例 1 に係る A F X 結晶の六角形に比べて対称性は低かった。A F X 結晶の平面視における最大フェレー径は $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、A F X 結晶の $L1/W1$ 比は $2.5 \sim 3$ であった。また、A F X 粉末 10 をサンプルホルダーに十分に刷り込んで X 線を照射して得た X 線回折パターンにおいて、 (004) 面 (c 面) のピーク強度は、 (101) 面のピーク強度の 5.0 倍であった。

[0065] (比較例 1)

比較例 1 では、種結晶を用いずに A F X 結晶の合成を試みた。

[0066] シリカ源であるコロイダルシリカ、アルミニウム源であるアルミニウムイソプロポキシド、リン源である 85% リン酸、及び構造規定剤である N, N, N', N' -テトラメチルジアミノヘキサンを純水に溶解させることによって、組成が $2.5 \text{SDA} : 0.75 \text{SiO}_2 : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 1.25 \text{P}_2\text{O}_5 : 50 \text{H}_2\text{O}$ の原料混合液を調製した。

[0067] 次に、原料溶液 86g を圧力容器に投入した後、水熱合成 (170°C 、 50 時間) した。

[0068] 次に、水熱合成によって得られた結晶を回収して純水で十分に洗浄した後、 65°C で完全に乾燥させた。

[0069] その後、X 線回折測定によって結晶相を確認するとともに、SEM によって結晶の外形を確認したところ、得られた結晶は、板状ではない不定形状の A F X 結晶であった。

[0070] (比較例 2)

比較例 2 では、比較例 1 で合成した不定形 A F X 結晶を種結晶に用いて A F X 結晶の合成を試みた。

[0071] まず、上述した比較例 1 の手法にて不定形 A F X 結晶を合成した。

[0072] 次に、シリカ源であるコロイダルシリカ、アルミニウム源であるアルミニウムイソプロポキシド、リン源である 85% リン酸、及び構造規定剤である N, N, N', N' -テトラメチルジアミノヘキサンを純水に溶解させることによって、組成が $2.5 \text{SDA} : 0.75 \text{SiO}_2 : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 1.25$

P_2O_5 : $50H_2O$ の原料混合液を調製した。

[0073] 次に、原料溶液 86 g に不定形 AFX 結晶 0.1 g を添加して圧力容器に投入した後、水熱合成（195℃、50時間）した。

[0074] 次に、水熱合成によって得られた結晶を回収して純水で十分に洗浄した後、65℃で完全に乾燥させた。

[0075] その後、X線回折測定によって結晶相を確認するとともに、SEMによって結晶の外形を確認したところ、得られた結晶は、比較例 1 と同様、不定形と円盤状の AFX 結晶であった。

[0076] （考察）

以上のとおり、DDR 結晶を種結晶として AFX 結晶を合成した実施例 1, 2, 4、及び六角板状の AFX 結晶を種結晶として合成した実施例 3 では、六角板状の AFX 結晶を得ることができた。このように結晶性の高い AFX 結晶は、吸着剤や触媒として利用する際の十分な耐久性を有するものである。

[0077] また、実施例 1～4 では、AFX 結晶の $L1/W1$ 比を 2 以上とすることができた。このように扁平な AFX 結晶では、等方的な形状の同一体積の AFX 結晶に比べて、AFX 結晶の比表面積を大きくするとともに、AFX 結晶の表面から中心までの距離を短くすることができる。従って、吸着剤や触媒として利用する際に、結晶全体を有効に機能させることができる。

[0078] 一方、種結晶を用いずに AFX 結晶を合成した比較例 1、及び不定形 AFX 結晶を種結晶として AFX 結晶を合成した比較例 2 では、六角板状の AFX 結晶を得ることができなかった。

符号の説明

[0079] 10 AFX 構造のゼオライト結晶（AFX 結晶）
L1 最大フェレー径
W1 板厚

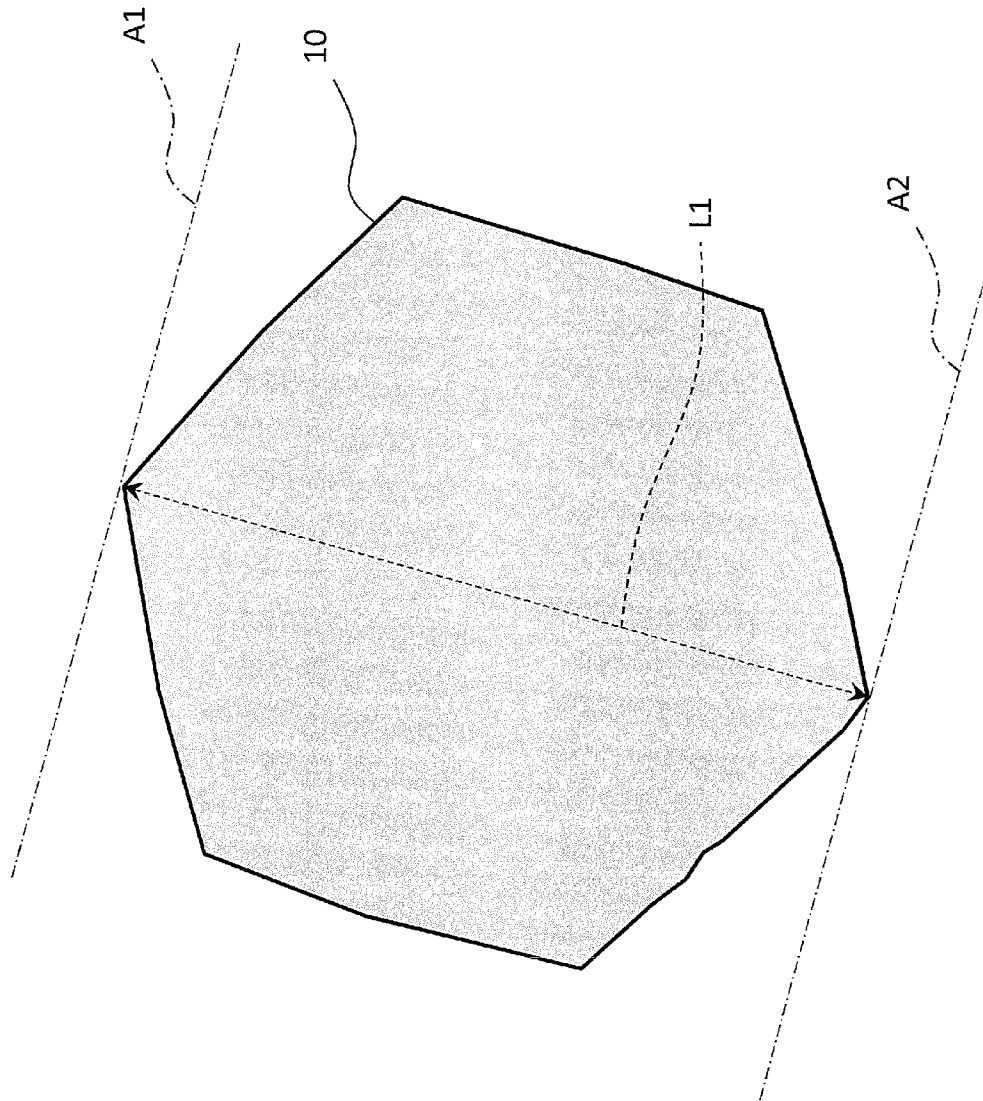
請求の範囲

- [請求項1] 六角板状に形成されており、
側面視における板厚に対する平面視における最大フェレー径の比が
2以上である、
A F X構造のゼオライト結晶。
- [請求項2] 前記最大フェレー径は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、
請求項1に記載のA F X構造のゼオライト結晶。
- [請求項3] 前記最大フェレー径は、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、
請求項2に記載のA F X構造のゼオライト結晶。
- [請求項4] 前記板厚に対する前記最大フェレー径の比は、2.5以上である、
請求項1乃至3のいずれかに記載のA F X構造のゼオライト結晶。
- [請求項5] S i、A l、Pのうちいずれか2つ以上を含有する、
請求項1乃至4のいずれかに記載のA F X構造のゼオライト結晶。
- [請求項6] 少なくとも、A l、P、及びOを含有する、
請求項5に記載のA F X構造のゼオライト結晶。
- [請求項7] X線を照射して得られるX線回折パターンにおいて、(004)面のピーク強度は、(110)面のピーク強度の4.5倍以上である、
請求項1乃至6のいずれかに記載のA F X構造のゼオライト結晶。
- [請求項8] シリカ源、アルミニウム源、リン源のうちいずれか2つ以上、及び
構造規定剤を含む原料溶液に、D D R構造のゼオライト結晶を種結晶
として添加する工程と、
前記種結晶が添加された前記原料溶液を水熱合成することによって、
A F X構造のゼオライト結晶を合成する工程と、
を備えるA F X構造のゼオライト結晶の製造方法。
- [請求項9] 前記種結晶の表面にはR面と平行な{012}面が表れている、
請求項8に記載のA F X構造のゼオライト結晶の製造方法。
- [請求項10] シリカ源、アルミニウム源、リン源のうちいずれか2つ以上、及び
構造規定剤を含む原料溶液に、請求項1に記載のA F X構造のゼオラ

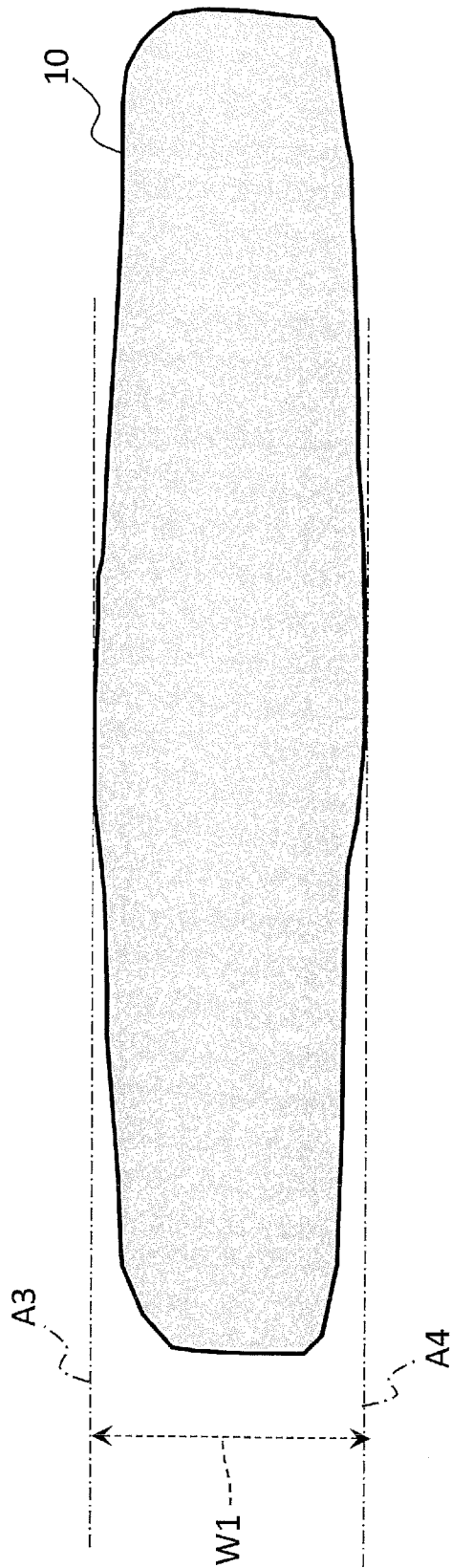
イト結晶を種結晶として添加する工程と、

前記種結晶が添加された前記原料溶液を水熱合成することによって、
A F X構造のゼオライト結晶を合成する工程と、
を備えるA F X構造のゼオライト結晶の製造方法。

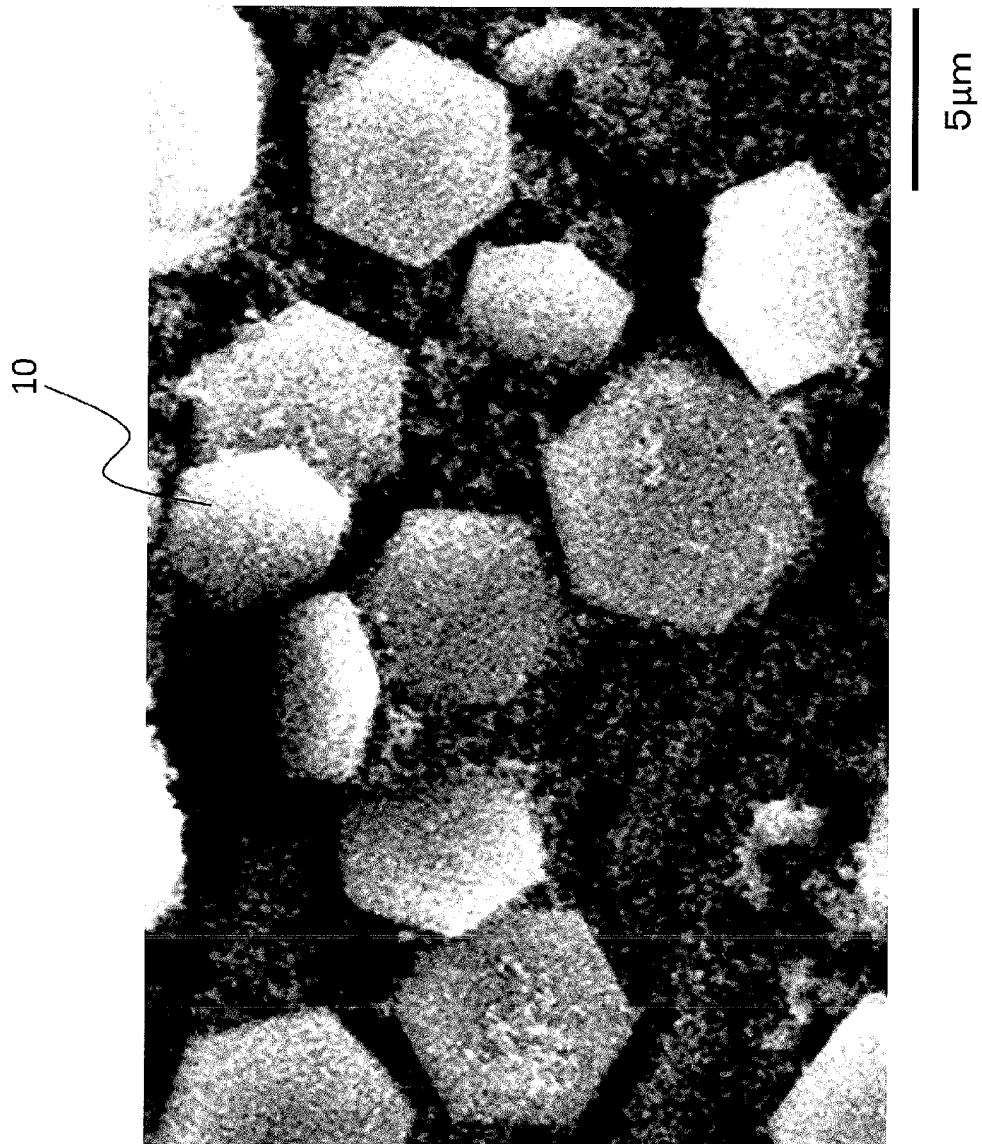
[図1]



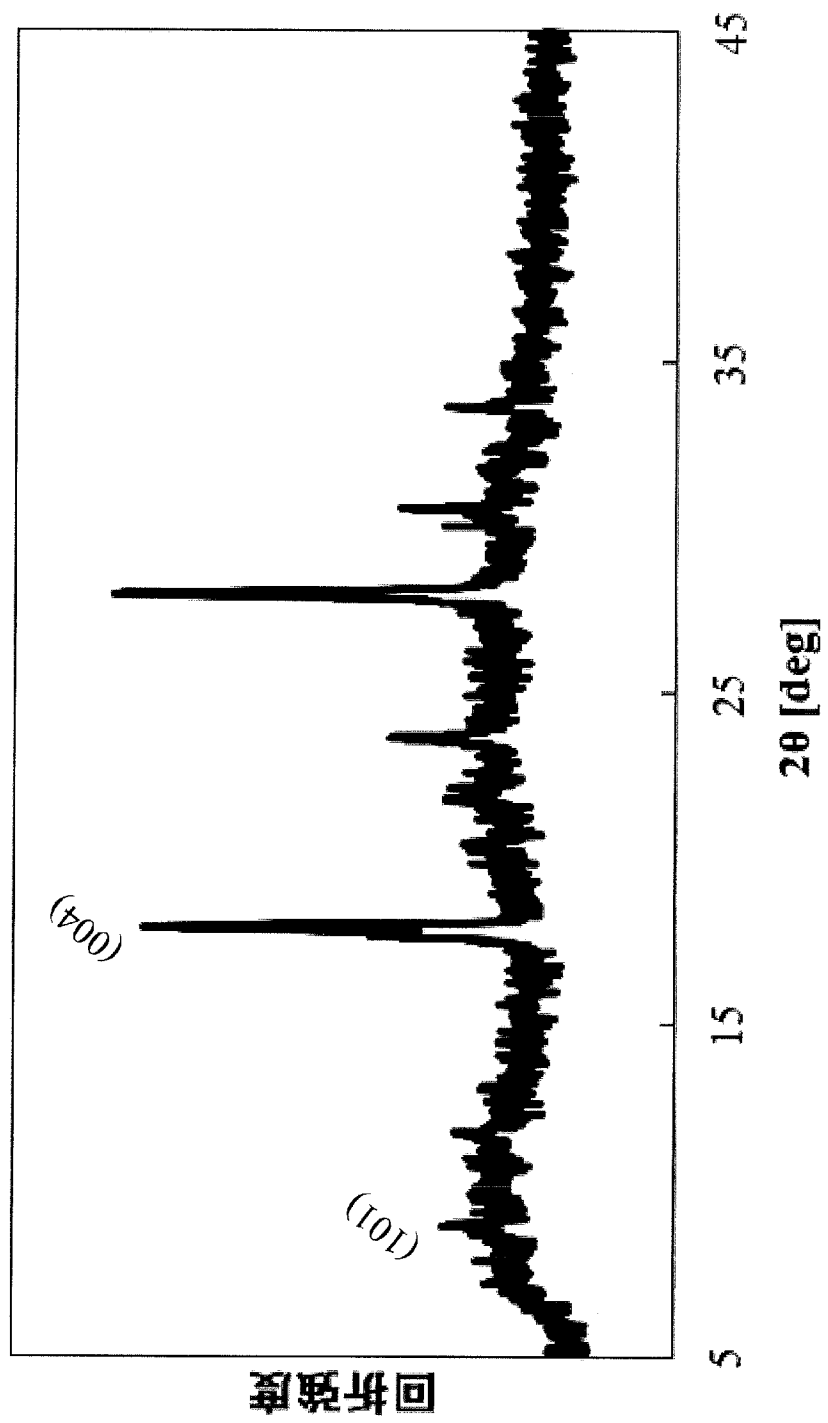
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/010205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C01B39/48 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C01B39/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/125850 A1 (TOSOH CORP.) 11 August 2016 & CN 107207270 A & KR 10-2017-0116605 A	1-10
A	JP 2016-204245 A (TOSOH CORP.) 08 December 2016 (Family: none)	1-10
A	JP 2016-169139 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 23 September 2016 (Family: none)	1-10
A	FENG, Pingyun et al., Synthesis and single crystal structure of an AFX-type magnesium aluminophosphate, MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, 2001, 50(2001), 145-149	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30.03.2018

Date of mailing of the international search report
10.04.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/010205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FICKEL, Dustin W. et al., The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites, Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102(2011), 441-448	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B39/48 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B39/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/125850 A1 (東ソー株式会社) 2016.08.11, & CN 107207270 A & KR 10-2017-0116605 A	1-10
A	JP 2016-204245 A (東ソー株式会社) 2016.12.08, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2016-169139 A (国立大学法人横浜国立大学) 2016.09.23, (ファミリーなし)	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.03.2018

国際調査報告の発送日

10.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

塩谷 領大

4 G

4665

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	FENG Pingyun, et al., Synthesis and single crystal structure of an AFX-type magnesium aluminophosphate, MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, 2001, 50(2001), 145-149	1-10
A	FICKEL DUSTIN W. et al., The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites, Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102(2011), 441-448	1-10