

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5621035号  
(P5621035)

(45) 発行日 平成26年11月5日(2014.11.5)

(24) 登録日 平成26年9月26日(2014.9.26)

(51) Int. Cl. F I  
 CO 1 B 37/00 (2006.01) CO 1 B 37/00  
 CO 1 B 33/20 (2006.01) CO 1 B 33/20

請求項の数 20 (全 75 頁)

(21) 出願番号	特願2013-503662 (P2013-503662)	(73) 特許権者	514163723 株式会社ジオエヌ 大韓民国ソウル市龍山区セチャン路217 、570 (漢江路2通り、トットウベリ)
(86) (22) 出願日	平成23年4月4日(2011.4.4)	(74) 代理人	100106404 弁理士 江森 健二
(65) 公表番号	特表2013-523589 (P2013-523589A)	(72) 発明者	ユン・ギョンピョン 大韓民国 ソウル・ジョンノグ・ピョンチ ヤングドン・345-123
(43) 公表日	平成25年6月17日(2013.6.17)	(72) 発明者	ダッタ・シュボジット 大韓民国 ソウル・マポグ・シンズドン・ 1-3・ソガンビル7F
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/002323		
(87) 国際公開番号	W02011/126245		
(87) 国際公開日	平成23年10月13日(2011.10.13)		
審査請求日	平成24年11月1日(2012.11.1)		
(31) 優先権主張番号	10-2010-0031999		
(32) 優先日	平成22年4月7日(2010.4.7)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バナドシリケート分子篩の新規製造方法及び新規バナドシリケート分子篩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコンソース、塩基、バナジウムソースとしてV<sup>5+</sup>-含有化合物、当該V<sup>5+</sup>-含有化合物の還元剤、塩及び水を含む反応混合物を水熱反応させ、バナドシリケート分子篩を形成することを含む、バナドシリケート分子篩の製造方法。

【請求項2】

前記還元剤が、有機還元剤、無機還元剤、またはこれらの組合せを含む、請求項1に記載のバナドシリケート分子篩の製造方法。

【請求項3】

前記有機還元剤が、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルデヒド基、サルファイト基、バイサルファイト基、カーボネート基、バイカーボネート基、亜リン酸基、次亜リン酸基、チオール基、シアン基、チオシアン基、スルフィド基、バイスルフィド基、アンモニウム基、ヒドラジニル基、ポロヒドリド基、アミド基、シラン基、アミノ基、カルバモイル基、ウレア基及びこれらの組合せからなる群から選択される官能基を有する有機還元剤を1種以上含む、請求項2に記載のバナドシリケート分子篩の製造方法。

【請求項4】

前記有機還元剤が、下記化学式(1)または化学式(2)で表示される化合物を含む、請求項2に記載のバナドシリケート分子篩の製造方法。

## 【化 1】



化学式 (1)

## 【化 2】



化学式 (2)

(前記化学式(1)及び(2)のそれぞれにおいて、R及びR'は独立して水素；または下記グループAから選択される一つ以上の置換基を有することができる、炭素数1～20の線状または分枝状アルキル基；炭素数2～20の線状または分枝状アルケニル基；炭素数2～20の線状または分枝状アルキニル基；炭素数3～20のシクロアルキル基；炭素数3～20のシクロアルケニル基；炭素数3～20のシクロアルキニル基；炭素数1～20の線状または分枝状アルコキシ基；炭素数6～20のアリール基またはアラルキル基；カルボキシル基；ヒドロキシル基；アルデヒド基；サルファイト基；バイサルファイト基；カーボネート基；バイカーボネート基；亜リン酸基；次亜リン酸基；チオール基；シアン基；チオシアン基；アンモニウム基；ヒドラジニル基；ポロヒドリド基；アミド基；シラン基；アミノ基；カルバモイル基；またはウレア基である。

10

## [グループA]

炭素数1～20の線状または分枝状アルキル基；炭素数2～20の線状または分枝状アルケニル基；炭素数3～20のシクロアルケニル基；炭素数3～20のシクロアルキニル基；炭素数2～20の線状または分枝状アルキニル基；炭素数3～10のシクロアルキル基；炭素数1～20の線状または分枝状アルコキシ基；ハロゲン；カルボキシル基；ヒドロキシル基；アルデヒド基；サルファイト基；バイサルファイト基；カーボネート基；バイカーボネート基；亜リン酸基；次亜リン酸基；チオール基；シアン基；チオシアン基；アンモニウム基；ヒドラジニル基；ポロヒドリド基；アミド基；シラン基；アミノ基；カルバモイル基及びウレア基からなる置換基群。)

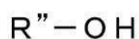
20

## 【請求項5】

前記有機還元剤が、下記化学式(3)で表示される化合物を含む、請求項2に記載のパナドシリケート分子篩の製造方法。

30

## 【化 3】



化学式 (3)

(前記式(3)のうちR''は、下記グループBから選択される一つ以上の置換基を有することができる、炭素数1～20の線状または分枝状アルキル基；炭素数2～20の線状または分枝状アルケニル基；炭素数2～20の線状または分枝状アルキニル基；炭素数3～20のシクロアルキル基；炭素数3～20のシクロアルケニル基；炭素数3～20のシクロアルキニル基；炭素数1～20の線状または分枝状アルコキシ基；炭素数6～20のアリール基またはアラルキル基；カルボキシル基；ヒドロキシル基；アルデヒド基；サルファイト基；バイサルファイト基；カーボネート基；バイカーボネート基；亜リン酸基；次亜リン酸基；チオール基；シアン基；チオシアン基；アンモニウム基；ヒドラジニル基；ポロヒドリド基；アミド基；シラン基；アミノ基；カルバモイル基；またはウレア基である。

40

## [グループB]

炭素数1～20の線状または分枝状アルキル基；炭素数2～20の線状または分枝状アルケニル基；炭素数3～20のシクロアルケニル基；炭素数3～20のシクロアルキニル基；炭素数2～20の線状または分枝状アルキニル基；炭素数3～10のシクロアルキル基；炭素数1～20の線状または分枝状アルコキシ基；ハロゲン；カルボキシル基；ヒドロキシル基；アルデヒド基；サルファイト基；バイサルファイト基；カーボネート基；バ

50

イカーボネート基；亜リン酸基；次亜リン酸基；チオール基；シアン基；チオシアン基；アンモニウム基；ヒドラジニル；ボロヒドリド基；アミド基；シラン基；アミノ基；カルバモイル基及びウレア基からなる置換基群。) )

【請求項 6】

前記無機還元剤が、無機酸、金属のハロゲン塩、金属のチオサルフェート塩、金属のサルファイト塩、金属のバイサルファイト塩、亜鉄酸塩、金属の亜硫酸塩、水素化金属、金属ボロヒドリド、金属のアンモニウム塩、金属の過硫酸塩、金属の過ヨウ素酸塩、次亜リン酸、次亜リン酸アンモニウム、金属の次亜リン酸塩、金属のエチレンジアミン四酢酸塩、及びこれらの組合せからなる群から選択される化合物を含む、請求項 2 に記載のパナドシリケート分子篩の製造方法。

10

【請求項 7】

前記反応混合物が、酸をさらに含む、請求項 1 に記載のパナドシリケート分子篩の製造方法。

【請求項 8】

前記反応混合物を水熱反応させる前に熟成させることをさらに含む、請求項 1 に記載のパナドシリケート分子篩の製造方法。

【請求項 9】

下記ステップを含む、請求項 1 に記載のパナドシリケート分子篩の製造方法。

前記シリコンソース、前記塩基及び水を含有する第 1 溶液を準備するステップ。

前記バナジウムソースとして、 $V^{5+}$  - 含有化合物、前記還元剤、及び水を含有する第 2 溶液を準備するステップ。

20

前記第 1 溶液、前記第 2 溶液及び前記塩を混合して前記反応混合物を準備するステップ

。

前記反応混合物を水熱反応させてパナドシリケート分子篩を形成するステップ。

【請求項 10】

前記反応混合物において、前記シリコンソースに由来する  $SiO_2$  : 前記  $V^{5+}$  - 含有化合物に由来する  $V_2O_5$  : 前記還元剤 : 前記塩基 : 前記塩 : 水 ( $H_2O$ ) のモル比が、 $4 \sim 10 : 0.1 \sim 1 : 1 \sim 50 : 1 \sim 20 : 1 \sim 20 : 30 \sim 450$  である、請求項 1 に記載のパナドシリケート分子篩の製造方法。

【請求項 11】

30

前記反応混合物において、前記シリコンソースに由来する  $SiO_2$  : 前記  $V^{5+}$  - 含有化合物に由来する  $V_2O_5$  : 前記還元剤 : 前記酸 : 前記塩基 : 前記塩 : 水 ( $H_2O$ ) のモル比が、 $4 \sim 10 : 0.1 \sim 1 : 1 \sim 50 : 1 \sim 20 : 1 \sim 20 : 1 \sim 20 : 30 \sim 450$  である、請求項 7 に記載のパナドシリケート分子篩の製造方法。

【請求項 12】

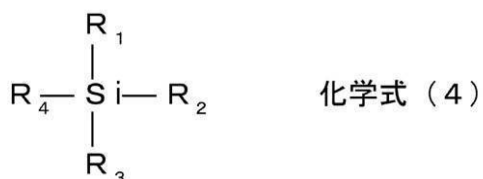
前記形成されたパナドシリケート分子篩が、 $V^{5+}$  イオンを含有しない、請求項 1 に記載のパナドシリケート分子篩の製造方法。

【請求項 13】

前記シリコンソースは、シリケート塩、シリコン酸化物、または下記化学式 (4) で表示されるケイ素化合物を含む、請求項 1 に記載のパナドシリケート分子篩の製造方法。

40

【化 4】



(前記式 (4) において、 $R_1 \sim R_4$  は、互いに独立してそれぞれ水素；ヒドロキシル基；カルボキシル基；ハロゲン族元素； $C_1 \sim C_{22}$  のアルキル基またはアルコキシ基；

50

アルキル基またはアリアル基を示し、 $R_1 \sim R_4$  は、それぞれ一つ以上の酸素；窒素；硫黄または金属原子である。）

【請求項 14】

請求項 1 ~ 請求項 13 のいずれか一項の方法によって製造されたバナドシリケート分子篩であって、 $SiO_4$  正四面体と  $VO_6$  正八面体とが連結された骨格を含み、 $V^{5+}$  イオンを含有しない、バナドシリケート分子篩。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の前記バナドシリケート分子篩内の  $V^{4+}$  イオンを  $V^{5+}$  イオンに酸化することによって得られてなる、バナドシリケート分子篩。

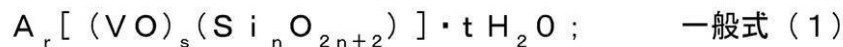
【請求項 16】

前記  $V^{4+}$  イオンを、有機酸化剤、無機酸化剤またはこれらの組合せを含む酸化剤によって  $V^{5+}$  イオンに酸化する、請求項 15 に記載のバナドシリケート分子篩。

【請求項 17】

下記一般式 (1) で表示される組成を有するバナドシリケート分子篩であって、 $SiO_4$  正四面体と  $VO_6$  正八面体とが連結された骨格を含み、 $5^\circ \sim 10^\circ$  の範囲で回折角 (2) に一つ以上のピークを有する粉末 X 線回折パターンを示す、バナドシリケート分子篩。

【化 5】



(前記一般式 (1) のうち A は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びこれらの組合せからなる群から選択される 1 価または 2 価の金属陽イオンを示し、 $r$  は  $0.5 \sim 3$  で、 $s$  は  $0.5 \sim 2$  で、 $n$  は  $1 \sim 6$  で、 $t$  は  $0.1 \sim 2$  である。)

【請求項 18】

$5.26^\circ$ 、 $5.90^\circ$ 、 $5.92^\circ$ 、 $5.98^\circ$ 、 $6.65^\circ$ 、 $7.04^\circ$ 、 $7.48^\circ$ 、 $7.60^\circ$  または  $7.64^\circ$  の回折角 (2) にピークを有する粉末 X 線回折パターンを示す、請求項 17 に記載のバナドシリケート分子篩。

【請求項 19】

等軸晶系、トランケイテッド六方晶系またはブリック状の結晶状を有する、請求項 17 に記載のバナドシリケート分子篩。

【請求項 20】

請求項 17 ~ 請求項 19 のいずれか一項に記載のバナドシリケート分子篩内の  $V^{4+}$  イオンを酸化剤を利用して  $V^{5+}$  イオンに酸化することによって得られてなる、バナドシリケート分子篩。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、バナドシリケート分子篩の新規製造方法、前記バナドシリケート分子篩の新規製造方法によって製造されるバナドシリケート分子篩及びその誘導体に関する。

【背景技術】

【0002】

一次元 (1D) の半導体量子閉じ込め (quantum-confined) 物質は、ナノレベルの電子素子のビルディングブロック (building block) 及び他の新規用途として活用される可能性が大きいので、このような物質の合成及び特性の分析は重要である (参照非特許文献 1 - 9)。知られた 1D 半導体物質のうち、分子線 (molecular wires) または陽子線 (quantum wires) (参照非特許文献 1 - 5) は、最も薄い 1D 量子閉じ込め物質であるが、そのような陽子線の例は珍

10

20

30

40

50

しい。最近、本発明者は、ETS-10と呼ばれるチタノシリケート分子篩内に規則的に配列されたチタン酸塩 ( $\text{titanate} = \text{TiO}_3^{2-}$ ) 陽子線 (参照非特許文献10) の興味深い量子閉じ込め特性を糾明したが、チタン酸塩 ( $\text{TiO}_3^{2-}$ ) 陽子線は、50nm以上の長さスケールでも長さ-依存的量子閉じ込め効果 (quantum confinement effect) を示す (参照非特許文献10-13)。また、前記陽子線方向に沿う励起子 (exciton) の推定有効換算質量 ( $\mu_z$ ) は、 $0.0006 m_e$  ( $m_e$  = 電子の静止質量) より小さく、これは、報告された最小値 (InSb:  $0.014 m_e$ 、単一壁炭素ナノチューブ:  $0.019 m_e$ ) より小さい値であり、このような結果は、InSbや単一壁炭素ナノチューブより前記チタン酸塩陽子線に沿って励起子移動度 (mobility) がさらに高いことを示す。チタン酸塩陽子線の電子的吸収 (electronic absorption) の本質は、酸化物-to-Ti<sup>I V</sup>電荷移動であるか、配位子-to-金属電荷移動 (LMCT = ligand-to-metal charge transfer) である (参照非特許文献14-16)。チタン酸塩陽子線のストレッチング振動数は、前記陽子線の電子密度が増加するにつれて増加する (参照非特許文献14)。

#### 【0003】

前記チタン酸塩陽子線のこのような重要特性を糾明した後、かかるバナジン酸塩 ( $\text{vanadate} = \text{VO}_3^{2-}$ ) 陽子線の物理化学的な特性を糾明することができれば興味深いであろう。このような意味で、1997年にRocha、Andersonとその共同研究者らによるバナドシリケートAM-6 (以下、「AM-6 (RA)」と記載する) の発見は非常に重要であるが、その理由は、前記の構造がチタン酸塩 ( $\text{TiO}_3^{2-}$ ) 陽子線がバナジン酸塩 ( $\text{VO}_3^{2-}$ ) 陽子線に代替されたETS-10の構造を採用しているからである (参照非特許文献17)。しかし、前記バナドシリケートにETS-10構造を誘導するために、ETS-10結晶をシード (seed) で使用しなければならなかった。従って、AM-6-(RA)は必然的にAM-6内にETS-10結晶を含有している。このような側面から、AM-6-(RA)は、ETS-10コア/AM-6シェル構造を有すると厳密に定義されなければならない。さらに、Lobo、Doreとその共同研究者らは、AM-6-(RA)内のバナジン酸塩 ( $\text{VO}_3^{2-}$ ) 陽子線がV<sup>4+</sup>とV<sup>5+</sup>との両方を含んでいることを糾明した (参照非特許文献18-20)。結果的に、純粋なV<sup>I V</sup>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>陽子線の物理化学的な特性を糾明することは、本質的に不可能である。さらに、その過程で常に相当量の石英が共に生成される。このような意味で、ETS-10を含まない純粋AM-6を製造する方法開発に対する要求が長い間あった。

#### 【0004】

AM-6-(RA)に関する前記報告後の12年後に、Sacco、Jr.と共同研究者らは、遂にETS-10を含まない純粋AM-6合成方法を開発した (参照非特許21)。しかし、Sacco、Jr.グループは、構造指向剤としてテトラメチルアンモニウムイオン (TMA<sup>+</sup>) を使用しなければならなかった。従って、前記AM-6は、そのチャンネル内にTMA<sup>+</sup>イオンを含有している。以下、本願では、このようなAM-6を「AM-6-(S)-TMA」と表記する。また、本発明者らは、AM-6-(S)-TMAもV<sup>4+</sup>とV<sup>5+</sup>を全て含有していることを見出した (下記参照)。それに、TMA<sup>+</sup>イオンはチャンネル内に強く包接されて、シリカチャンネルを完全に塞いでしまう。結果的に、他の初期 (pristine) 陽イオン (Na<sup>+</sup>及びK<sup>+</sup>) と他の陽イオンとのイオン交換さえ非常に困難になり (下記参照)、これにより、純粋なV<sup>I V</sup>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>陽子線や純粋V<sup>I V</sup>バナドシリケート分子篩の重要な物理化学的な性質を研究することが不可能になる。Sacco、Jr.グループは、350 ~ 400 で3~4時間、AM-6-(S)-TMAをNH<sub>3</sub>気体で処理することで、TMA<sup>+</sup>イオンを除去した。バナジン酸塩 ( $\text{VO}_3^{2-}$ ) 陽子線が真空下180 超過温度では安定しないため、このような過酷な条件は、バナジン酸塩 ( $\text{VO}_3^{2-}$ ) 陽子線を全て破壊させる (下記参照)。以下、本願で前記NH<sub>3</sub>で処理されたAM-6-(S)-TMAを「AM-6-(S)-NH<sub>3</sub>」と表記する。

10

20

30

40

50

## 【0005】

これにより、ETS-10コア(core)とチャンネルを塞ぐTMA<sup>+</sup>陽イオンを含まず、安定して良く保存されるV<sup>IV</sup>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>陽子線を有する理想的なV<sup>IV</sup>バナドシリケートAM-6を合成する方法がまだ開発されなかった。それに、AM-6-(RA)とAM-6-(S)-TMA合成の反応時間は、通常3日以上であり、五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)より相当(>5倍)高価な硫酸バナジル(VOSO<sub>4</sub>)をバナジウムソースとして使用している。従って、理想的なV<sup>IV</sup>AM-6バナドシリケートを生産するための迅速かつ低コストの合成方法の開発は、触媒だけでなくナノ及びナノ細孔材料科学分野などに重要な寄与をするであろう。

## 【0006】

本明細書の全体にわたって、多数の論文及び特許文献が参照され、その引用が表示されている。引用された論文及び特許文献の内容は、本明細書に参照として挿入されて、本願が属する技術分野の水準及び本願の内容をさらに明確に説明する。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0007】

【非特許文献1】フィジカル レビュー レター、1999年、第83巻、p.5334-5337(L. Venkataraman, C. M. Lieber, Phys. Rev. Lett. 1999, 83, 5334-5337.)

【非特許文献2】アカウント オブ ケミカル リサーチ、2002年、第35巻、p.1018-1025.(M. Ouyang, J. - L. Huang, C. M. Lieber, Acc. Chem. Res. 2002, 35, 1018-1025.)

【非特許文献3】サイエンス、1996年、第273号、p.782-784.(J. H. Golden, F. J. DiSalvo, J. M. J. Frehet, J. Silcox, M. Thomas, J. Elman, Science 1996, 273, 782-784.)

【非特許文献4】サイエンス、1995年、第268巻、p.1463-1466.(J. H. Golden, H. Deng, F. J. DiSalvo, J. M. J. Frehet, P. M. Thompson, Science 1995, 268, 1463-1466.)

【非特許文献5】アドバンスド マテリアルズ、2003年、第15巻、p.353-389.(Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Adv. Mater. 2003, 15, 353-389.)

【非特許文献6】ネイチャー マテリアルズ、2003年、第2巻、p.155-158(S. Kan, T. Mokari, E. Rothenberg, U. Banin, Nature Mater. 2003, 2, 155-158.)

【非特許文献7】ナノ レターズ、2001年、第1巻、p.349-351.(L. - S. Li, J. Hu, W. Yang, A. P. Alivisatos, Nano Lett. 2001, 1, 349-351.)

【非特許文献8】ナノ レターズ、2003年、第3巻、p.833-837(S. P. Ahrenkiel, O. I. Miedaner, C. J. Curtis, J. M. Nedeljkovic, A. J. Nozic, Nano Lett. 2003, 3, 833-837.)

【非特許文献9】ネイチャー マテリアルズ、2003年、第2巻、p.517-520(H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L. - W. Wang, W. E. Buhro, Nature Mater. 2003, 2, 517-520.)

【非特許文献10】アンゲヴァンテ ケミー インターナショナル エディション、2007年、第46巻、p.5868-5872(N. C. Jeong, M. H. Lee, K. B. Yoon, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 5868-5

10

20

30

40

50

872.)

【特許文献11】米国特許第4853202号公報(S. M. Kuznicki, US Patent 1989, No. 4853202.)

【非特許文献12】ネイチャー、1994年、第367巻、p.347-351。(M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, Nature 1994, 367, 347-351.)

【非特許文献13】フィロソフィカル マガジンB、1995年、第71巻、p.813-841。(M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O. Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, Philos. Mag. B 1995, 71, 813-841.)

10

【非特許文献14】米国化学会誌、2009年、第131巻、p.13080-13092。(N. C. Jeong, Y. J. Lee, J. - H. Park, H. Lim, C. - H. Shin, H. Cheong, K. B. Yoon, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 13080-13092.)

【非特許文献15】アプライド フィジックス レターズ、1997年、第71巻、p.2319-2321。(E. Borello, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, C. O. Arean, Appl. Phys. Lett. 1997, 71, 2319-2321.)

20

【非特許文献16】ジャーナル オブ フィジカルケミストリーB、2004年、第108巻、p.1328-1336。(A. Damin, F. X. L. Xamena, C. Lamberti, B. Civalleri, C. M. Z. - Wilson, A. Zecchina, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 1328-1336.)

【非特許文献17】アンゲヴァンテ ケミー インターナショナル エディション、1997年、第36巻、p.100-102。(J. Rocha, P. Brandao, Z. Lin, M. W. Anderson, V. Alfredsson, O. Terasaki, Angew. Chem. Int. Ed. 1997, 36, 100-102.)

【非特許文献18】フィジカルケミストリー ケミカルフィジックス、2007年、第9巻、p.5096-5104。(A. M. Shough, R. F. Lobo, D. J. Doren, Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, 5096-5104.)

30

【非特許文献19】ジャーナル オブ フィジカルケミストリーC、2007年第111巻、p.7029-7037(M. J. Nash, S. Rykov, R. F. Lobo, D. J. Doren, I. Wachs, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 7029-7037.)

【非特許文献20】ジャーナル オブ フィジカルケミストリーC、2007年、第111巻、p.1776-1782。(A. M. Shough, D. J. Doren, M. Nash, R. F. Lobo, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 1776-1782.)

40

【非特許文献21】マイクロポーラス アンド メソポーラス マテリアルズ、2009年、第120巻、p.454-459(M. N. Ismail, N. D. Fraiman, D. M. C. Jr, G. Gursoy, E. Viveiros, O. Ozkanat, J. Ji, R. J. Willey, J. Warzywoda, A. Sacco Jr., Micropor. Mesopor. Mater. 2009, 120, 454-459)

【非特許文献22】米国化学会誌1983年、第105巻、p.2259-2261(Their Sanderson's electronegativities of the cations are  $K^+ : 0.445$ ,  $Na^+ : 0.560$ ,  $Ba^{2+} : 0.651$ ,  $Sr^{2+} : 0.721$ ,  $Ca^{2+} : 0.946$ ,  $Mg^{2+} : 1.318$ ,  $Pb^{2+} : 1.900$ ,  $Cd^{2+} : 1.978$ , and  $Zn^{2+} : 2.223$ , resp

50

ectively. Sanderson, R. T., J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 2259 - 2261)

【非特許文献23】ケミカル コミュニケーションズ、1999年、p.973 - 974。(X. Wang, A. J. Jacobson Chem. Comm. 1999, 973 - 974.)

【非特許文献24】ジャーナル オブ フィジカルケミストリーB、2005年、第109巻、p.13132 - 13137。(C. Prestipino, P. L. Solarì, C. Lamberti, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 13132 - 13137.)

【非特許文献25】アンゲヴァンテ ケミー インターナショナル エディション、2003年、第42巻、p.2044 - 2047。(X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 2044 - 2047.)

10

【非特許文献26】米国化学会誌、2002年、第124巻、p.7812 - 7820。(X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 7812 - 7820.)

【非特許文献27】アンゲヴァンテ ケミー インターナショナル エディション、2001年、第113巻、p.2232 - 2234。(X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 113, 2232 - 2234.)

20

【非特許文献28】ケミストリー オブ マテリアルズ、2002年、第14巻、p.1053 - 1057。(P. Brandao, A. Philippou, N. Hanif, P. R. - Claro, A. Ferreira, M. W. Anderson, J. Rocha, Chem. Mater. 2002, 14, 1053 - 1057.)

【非特許文献29】インオーガニック ケミストリー、2002年、第41巻、p.4206 - 4210。(C. - Y. Li, C. - Y. Hsieh, H. - M. Lin, H. - M. Kao, K. W. Lii, Inorg. Chem. 2002, 41, 4206 - 4210.)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

本発明者らは、バナドシリケートを生産するための迅速でかつ低コストの新規製造方法を開発しようと研究した。その結果、本発明者らは、シードを使用せず、鋳型 (template) を含まずに、バナジウムソースとして  $V^{5+}$  - 含有化合物を使用し、前記  $V^{5+}$  - 含有化合物を還元剤を利用して  $V^{4+}$  に還元することを含む方法により、迅速でかつ低コストでバナドシリケートを製造することができることを見出して、本願を完成した。

【0009】

すなわち、本願は、バナドシリケート分子篩の新規製造方法、前記バナドシリケート分子篩の新規方法によって製造されるバナドシリケート分子篩及びその誘導体、新規バナドシリケート分子篩及びその誘導体を提供する。

40

【0010】

しかし、本願が解決しようとする課題は、以上で言及した課題に制限されず、言及されなかった他の課題は、下記の記載から当業者に明確に理解されることができるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本願の一態様は、シリコンソース (silicon source)、塩基 (base)、バナジウムソースとして  $V^{5+}$  - 含有化合物、当該  $V^{5+}$  - 含有化合物の還元剤 (以下単に還元剤という)、塩 (salt) 及び水を含有する反応混合物を水熱反応させてバナドシリケート分子篩を形成することを含む、バナドシリケート分子篩の製造方法を提供することである。

50

## 【0012】

本願の他の態様は、前記製造方法によって製造され、 $\text{SiO}_4$ 正四面体(tetrahedron)と $\text{VO}_6$ 正八面体(octahedron)とが連結された骨格を含み、 $\text{V}^{5+}$ イオンを実質的に含有しない、バナドシリケート分子篩を提供することである。

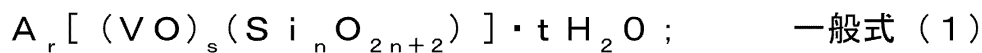
## 【0013】

本願のまた他の態様は、前記製造方法によって製造されたバナドシリケート分子篩内の $\text{V}^{4+}$ イオンを $\text{V}^{5+}$ イオンに酸化することによって得られてなる、バナドシリケート分子篩を提供することである。

## 【0014】

本願のまた他の態様は、下記一般式(1)で表示される組成を有し、 $\text{SiO}_4$ 正四面体と $\text{VO}_6$ 正八面体とが連結された骨格を含み、 $5^\circ \sim 10^\circ$ 範囲の回折角(2θ)に一つ以上のピークを有する粉末X線回折パターンを示す、バナドシリケート分子篩を提供することである：

## 【化1】



## 【0015】

(前記一般式(1)のうちAは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びこれらの組合せからなる群から選択される一価または二価の金属陽イオンを示し、rは0.5~3で、sは0.5~2で、nは1~6で、tは0.1~2である。)

## 【0016】

本願のまた他の態様は、前記一般式1で表示されるバナドシリケート分子篩内の $\text{V}^{4+}$ イオンを $\text{V}^{5+}$ イオンに酸化することによって得られてなる、バナドシリケート分子篩を提供することである。

## 【発明の効果】

## 【0017】

本願によると、シードを使用せず、鋳型(template)を含まずに、バナジウムソースとして $\text{V}^{5+}$ -含有化合物を使用して、迅速かつ低コストで純粋なバナドシリケート分子篩を合成することができる。また、 $\text{NH}_3$ 処理過程も必要なく、製造されたバナドシリケート分子篩内の $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ 陽子線を良く保存することができ、全てのV原子の酸化状態が+4である純粋なバナドシリケート分子篩を製造することができ、AM-6とその他に多様な新規構造を有するバナドシリケート分子篩を合成することができる。これにより、本願の前記製造方法によって製造されるバナドシリケート分子篩または前記バナドシリケート分子篩内の純粋な $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ 陽子線の重要な物理化学的性質を研究することが可能になる。また、純粋な $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ 陽子線を有する本願によるバナドシリケート分子篩は、電子素子、ナノ素子、触媒分野、ナノ材料及びナノ細孔材料分野などに応用されることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0018】

【図1】図1(a)~(c)は、本願の一実施例によるバナドシリケート分子篩SVS-1に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)IRスペクトル、(c)SEMイメージを示す。

【図2】図2(a)~(c)は、本願の一実施例によるバナドシリケート分子篩SVS-2に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)IRスペクトル、(c)SEMイメージを示す。

【図3】図3(a)~(d)は、本願の一実施例によるバナドシリケート分子篩SVS-3の等軸晶系(Cubic)、トランケイテッド等軸晶系(Truncated Cubic)及びブリック(Brick)状の各結晶状に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)IRスペクトル(等軸晶系)、(c)IRスペクトル(トランケイテ

10

20

30

40

50

ッド等軸晶系)、(d) IRスペクトル(ブリック状)を示す。

【図4】図4(a)~(c)は、本願の一実施例によるバナドシリケート分子篩SVS-3の(a)等軸晶系(Cubic)、(b)トランケイテッド等軸晶系(Truncated Cubic)及び(c)ブリック(Brick)状の各結晶状に対するSEMイメージを示す。

【図5】図5(a)~(b)は、本願の一実施例によるバナドシリケート分子篩SVS-Xに対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)SEMイメージを示す。

【図6】図6(a)~(b)は、本願の一実施例によるバナドシリケート分子篩SVS-Yに対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)SEMイメージを示す。

【図7】図7(a)~(b)は、本願の一実施例によるバナドシリケート分子篩SVS-Zに対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)SEMイメージを示す。

【図8】図8(a)~(b)は、本願の一実施例によって製造されたAM-6-(Y)バナドシリケート分子篩に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)IRスペクトルを示す。

【図9】図9(a)~(c)は、本願の一実施例によって製造されたAM-6-(Y)バナドシリケート分子篩のSEMイメージ(a)、比較例として製造されたAM-6-(RA)バナドシリケート分子篩のSEMイメージ(b)、比較例として製造されたAM-6-(S)-TMAバナドシリケート分子篩のSEMイメージ(c)を示す。

【図10】図10(a)~(b)は、本願の一実施例による製造方法によって製造されたAM-6-(Y)に対する(a)[110]及び(b)[001]方向によるTEMイメージである。

【図11】図11(a)~(b)は、比較例として製造された3µmサイズのバナドシリケートAM-6-(RA)の粉末X線回折パターン(a)及びIRスペクトル(b)を示す。

【図12】図12(a)~(c)は、本願の一実施例によって製造されたバナドシリケート分子篩VSH-1に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)IRスペクトル、(c)SEMイメージを示す。

【図13】図13(a)~(c)は、本願の一実施例によって製造されたバナドシリケート分子篩VSH-2に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)IRスペクトル、(c)SEMイメージを示す。

【図14】図14(a)~(b)は、本願の一実施例によって製造されたバナドシリケート分子篩VSH-3に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)SEMイメージを示す。

【図15】図15(a)~(b)は、本願の一実施例によって製造されたバナドシリケート分子篩VSH-4に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)SEMイメージを示す。

【図16】図16(a)~(b)は、本願の一実施例によって製造されたバナドシリケート分子篩VSH-9に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)SEMイメージを示す。

【図17】図17(a)~(b)は、本願の一実施例によって製造されたバナドシリケート分子篩VSH-12に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)SEMイメージを示す。

【図18】図18(a)~(c)は、本願の一実施例によって製造されたバナドシリケート分子篩VSH-13に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)IRスペクトル、(c)SEMイメージを示す。

【図19】図19(a)~(c)は、本願の一実施例によって製造されたバナドシリケート分子篩VSH-16に対して測定された(a)粉末X線回折スペクトル、(b)IRスペクトル、(c)SEMイメージを示す。

【図20】図20は、従来の製造方法によって製造されたVSH-16に対するSEMイメージである。

10

20

30

40

50

【図21】図21(a)～(c)は、比較例によるETS-10、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA及びAM-6-(S)-NH<sub>3</sub>と本願の一実施例による製造方法によって製造されたAM-6-(Y)に対して、(a)ラマンスペクトル、(b)真空下で温度が増加することにつれてV-O-Vラマンストレッチングバンドの強さを示すグラフ、(c)温度対比磁化率(1/c<sub>M</sub>)の逆数をプロットしたグラフを示す。

【図22】図22(a)～(d)は、比較例によるETS-10、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA及びAM-6-(S)-NH<sub>3</sub>と本願の一実施例による製造方法によって製造されたAM-6-(Y)に対して、(a)1.4 eV～6.2 eV領域における初期AM-6サンプルの拡散反射UV-visibleスペクトル、(b)3.0 eV～5.5 eV領域における多様な陽イオンで交換されたAM-6-(Y)サンプルの拡散反射UV-visibleスペクトル、(c)最大吸収波長(λ<sub>max</sub>)とSandersonの部分の陰電荷(-q<sub>0</sub>)との線形関係、そしてバンドギャップエネルギー(E<sub>g</sub>)と-q<sub>0</sub>との線形関係を示すグラフ、(d)多様な陽イオンで交換されたAM-6-(Y)サンプルの0.8 eV～3.1 eV領域における拡散反射UV-visibleスペクトルを示す。

10

【図23】図23は、本願の一実施例によって製造されたAM-6-(Y)サンプルの純粋なV<sup>IV</sup>O<sub>3</sub><sup>2+</sup>陽子線を示す模式図である。

【図24】図24(a)～(b)は、本願の一実施例によって製造されたバナドシリケートSVS-3サンプル内のV<sup>4+</sup>イオンがV<sup>5+</sup>イオンに酸化されたバナドシリケートに対する(a)EXAFSピーク、及び(b)前記(a)のEXAFSピークの拡大したグラフを示す。

20

【図25】図25(a)～(b)は、本願の一実施例によって製造されたバナドシリケートSVS-3サンプル内のV<sup>4+</sup>イオンがV<sup>5+</sup>イオンに酸化されたバナドシリケートに対する(a)ESRスペクトル及び(b)SQUIDデータを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本願が属する技術分野で通常の知識を持った者が容易に実施することができるように、本願の実施形態及び実施例を詳しく説明する。

【0020】

しかし、本願は、様々な異なる形態で実施することができ、ここで説明する実施形態及び実施例に限らない。

30

【0021】

明細書全体において、ある部分がある構成要素を「含む」とすると、これは、特に反対する記載がない限り、他の構成要素を除外するのではなく、他の構成要素をさらに含むことができることを意味する。本明細書で使用される程度の用語「約」、「実質的に」などは、言及された意味に固有の製造及び物質許容誤差が提示される時、その数値でまたはその数値に近接した意味として使用され、本願の理解を助けるために、正確であるか絶対的な数値が言及された開示内容を非良心的な侵害者が不当に利用することを防止するために使用される。また、本願の明細書全体において、『～するステップ』または『～のステップ』は、『～のためのステップ』を意味しない。

40

【0022】

本願の明細書全体において、単独でまたはまた他の基の一部として用語『アルキル』は、特に定義されなければ、単独でまたは『アルコキシ』、『アリールアルキル』、『ハロアルキル』及び『アルキルアミノ』のような他の用語と共に使用される場合、1～約22個の炭素原子、1～約20個の炭素原子、1～約10個の炭素原子、または1～約6個の炭素原子をそれぞれ有する線状または分枝状ラジカルを含む。前記アルキル基は、任意の炭素位置で他の置換基によって置換されることができる。例えば、前記アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、4、4-ジメチルペンチル、オクチル、2、2、4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、及びこれ

50

らの異性体などが挙げられるが、これに制限されない。

【 0 0 2 3 】

本願の明細書全体において、単独でまたはまた他の基の一部として用語『アルケニル』は、2～約20個の炭素原子、2～約12個の炭素原子、2～約10個の炭素原子、または2～約6個の炭素原子を有し、1個以上の炭素対炭素の二重結合をそれぞれ含有する直鎖、分枝鎖または環状炭化水素ラジカルを意味する。前記アルケニル基は、任意の利用可能な付着点で置換されることができる。例えば、アルケニルラジカルの例としては、エテニル、プロペニル、アリル、ブテニル及び4-メチルブテニル、ペンチニル、ヘキセニル、イソヘキセニル、ヘプテニル、4、4-ジメチルペンチニル、オクテニル、2、2、4-トリメチルペンチニル、ノネニル、デセニル及びこれらの異性体などが含まれるが、これに制限されない。用語『アルケニル』及び『低級アルケニル』は、『シス』及び『トランス』配向、または代案として、『E』及び『Z』配向を有するラジカルを含む。

10

【 0 0 2 4 】

本願の明細書全体において、単独でまたはまた他の基の一部として用語『アルキニル』は、2～約20個の炭素原子、2～約12個の炭素原子、2～約10個の炭素原子、または2～約6個の炭素原子及び1個以上の炭素対炭素の三重結合をそれぞれ含有する直鎖、分枝鎖または環状炭化水素ラジカルを意味する。前記アルキニル基は、任意の利用可能な付着点で置換されることができる。このようなラジカルの例としては、エチニル、プロピニル、ブチニル、4-メチルブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、イソヘキシニル、ヘプテニル、4、4-ジメチルペンチニル、オクテニル、2、2、4-トリメチルペンチニル、ノニニル、デシニル及びこれらの異性体などが含まれるが、これに制限されない。アルキニル基に対して代表的な置換体としては、アルキル基に対して前記列挙されたもの、例えばアミノ、アルキルアミノなどが挙げられる。

20

【 0 0 2 5 】

本願の明細書全体において、単独でまたはまた他の基の一部として用語『アルコキシ』または『アルキルチオ』は、それぞれ酸素連結(-O-)または硫黄連結(-S-)を通じて結合された前記記載したようなアルキル基を意味する。

【 0 0 2 6 】

本願の明細書全体において、単独でまたはまた他の基の一部として用語『アリールアルキル [アルアルキル (aryl) またはアラルキル]』は、前記記載したようなアルキル基を通じて結合された芳香族環、即ち、アリール-置換されたアルキルラジカルを含む。好ましいアリールアルキルラジカルは、アリールラジカルが1～6個の炭素原子を有するアルキルラジカルに付着したアリールアルキルラジカルである。このようなラジカルの例としては、ベンジル、ピフェニルメチル、ナフチル、及びフェニルエチルなどが含まれることができるが、これに制限されない。

30

【 0 0 2 7 】

本願の明細書全体において、単独でまたはまた他の基の一部として用語『アリール』は、単環式または二環式芳香族環、例えばフェニル、置換されたフェニルなどだけでなく、接合された基、例えばナフチル、フェナントレニル、インデニル、テトラヒドロナフチル及びインダニルなどを含む。従って、アリール基は、6個以上の原子を有する1個以上の環を含有し、22個以下の原子を含有する5個以下の環が存在することができ、隣接炭素原子または適合したヘテロ原子の間に二重結合が交代に(共鳴)存在することができる。アリール基は、任意にハロゲン、例えばF、Br、ClまたはI、アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、アルコキシ、例えばメトキシまたはエトキシ、ヒドロキシ、カルボキシ、カルバモイル、アルキルオキシカルボニル、ニトロ、アルケニルオキシ、トリフルオロメチル、アミノ、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、シアノ、アルキルS(0)m(m=0、1、2)またはチオールを含めた、しかしこれに限らない1個以上の基に置換されることができる。好ましいアリールは、任意置換されたフェニルである。

40

【 0 0 2 8 】

50

本願の明細書全体において、単独でまたはまた他の基の一部として用語『アミノ』は、 $-NH_2$ を意味する。『アミノ』は、同一であるか異なり得る1または2個の置換体、例えばアルキル、アリール、アリールアルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアリール、ヘテロアリールアルキル、シクロヘテロアルキル、シクロヘテロアルキルアルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、ハロアルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキル、チオアルキル、カルボニルまたはカルボキシルに任意に置換されることができる。このような置換体は、カルボン酸、本願に記載された任意のアルキルまたはアリール置換体にさらに置換されることができる。一部実施形態において、アミノ基は、カルボキシルまたはカルボニルに置換され、N-アシルまたはN-カルバモイル誘導体を形成する。

10

## 【0029】

本願の明細書全体において、単独でまたはまた他の基の一部として、用語『シクロアルキル』は、3~20個、または3~9個、あるいは3~7個の炭素原子の完全に飽和された及び部分的に不飽和された炭化水素環を意味する。また、シクロアルキルは置換されることができる。置換されたシクロアルキルは、ハロ、アルキル、置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ニトロ、シアノ、オキソ(=O)、ヒドロキシ、アルコキシ、チオアルキル、 $-CO_2H$ 、 $-C(=O)H$ 、 $CO_2$ -アルキル、 $-C(=O)$ アルキル、ケト、 $=N-OH$ 、 $=N-O$ -アルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロシクロ、5または6-オンケタール(即ち、1、3-ジオキソランまたは1、3-ジオキサン)、 $-NR'R''$ 、 $-C(=O)NR'R''$ 、 $-CO_2NR'R''$ 、 $-C(=O)NR'R''$ 、 $-NR'CO_2R''$ 、 $-NR'C(=O)R''$ 、 $-SO_2NR'R''$ 及び $-NR'SO_2R''$ (ここで、それぞれの $R'$ 及び $R''$ は、独立して水素、アルキル、置換されたアルキル及びシクロアルキルから選択されるか、 $R'$ 及び $R''$ は、共にヘテロシクロまたはヘテロアリール環を形成する)からなる群から選択された1、2または3個の置換体を有する環を意味する。

20

## 【0030】

本願の明細書全体において、用語『ハロゲン』または『ハロ』は、独立的な成分に対して選択された塩素、臭素、フッ素またはヨウ素を意味する。

## 【0031】

本願の明細書全体において、用語『シクロアルケニル』は、一つ以上の炭素-炭素二重結合を有するカルボサイクリックグループを含む。シクロアルケニルグループは、 $C_3$ ~ $C_{20}$ 環、または $C_3$ ~ $C_9$ 環、あるいは $C_3$ ~ $C_6$ 環を含む。例えば、シクロプロピニル、シクロブテニル、シクロペンチニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル、シクロヘプタジエニルなどが含まれることができるが、これに制限されない。

30

## 【0032】

本願の明細書全体において、用語『シクロアルキニル』は、一つ以上の炭素-炭素三重結合を有するカルボサイクリックグループを含む。シクロアルキニルグループは、 $C_3$ ~ $C_{20}$ 環で、または $C_3$ ~ $C_9$ 環、あるいは $C_3$ ~ $C_6$ 環を含み、例えばシクロプロピニル、シクロブチニル、シクロペンチニル、シクロヘキシニル及びシクロヘプテニルなどが含まれることができるが、これに制限されない。

40

## 【0033】

本願の明細書全体において、用語『アルカリ金属』は、Na、K、Rb、Cs、Frなどを意味し、用語『アルカリ土類金属』は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raなどを意味する。

## 【0034】

以下、本願のパナドシリケート分子篩の新規製造方法、前記方法によって製造されるパナドシリケート分子篩及びその誘導体、新規パナドシリケート分子篩及びその誘導体に対して、実施形態及び実施例と図面を参照して具体的に説明する。しかし、本願は、このような実施形態及び実施例と図面に制限されない。

50

## 【 0 0 3 5 】

本願の一態様によると、バナドシリケート分子篩の製造方法は、シリコンソース (silicon source)、塩基 (base)、バナジウムソースとして  $V^{5+}$ -含有化合物、還元剤、塩 (salt) 及び水を含有する反応混合物を水熱反応させてバナドシリケート分子篩を形成することを含むことができる。

## 【 0 0 3 6 】

前記バナドシリケート分子篩の製造方法によって、純粋なバナドシリケートを迅速でかつ低コストで製造することができる。具体的に、前記バナドシリケート分子篩の製造方法では、シードを使用せず、鋳型 (template) を含まずに、バナジウムソースとして安価な  $V^{5+}$ -含有化合物を使用して、前記  $V^{5+}$ -含有化合物を  $V^{4+}$  に還元させ、迅速でかつ低コストで純粋なバナドシリケート分子篩を合成することができる。

10

## 【 0 0 3 7 】

前記シリコンソース (silicon source)、前記塩基 (base)、前記バナジウムソースとして  $V^{5+}$ -含有化合物、前記還元剤、前記塩 (salt) 及び水を含有する前記反応混合物を形成することにおいて、前記各成分は、同時にまたは順次に混合されることができ、必要な場合、加熱、冷却、還流、及び/または真空状態で行うことができるが、これに制限されない。

## 【 0 0 3 8 】

実施形態において、前記バナジウムソースとして  $V^{5+}$ -含有化合物に含有された  $V^{5+}$  は、前記還元剤によって  $V^{4+}$  に還元されるものであっても良く、これにより、前記製造方法によって製造されるバナドシリケート分子篩は、 $V^{5+}$  イオンを実質的に含まない純粋な  $V^I$  バナドシリケート分子篩であることができるが、これに制限されない。

20

## 【 0 0 3 9 】

実施形態において、前記還元剤は、有機還元剤、無機還元剤、またはこれらの組合を含むことができるが、これに制限されない。

## 【 0 0 4 0 】

実施形態において、前記有機還元剤は、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルデヒド基、サルファイト基、パイサルファイト基、カーボネート基、パイカーボネート基、亜リン酸基、次亜リン酸基、チオール基、シアン基、チオシアン基、アンモニウム基、ヒドラジニル基、ボロヒドリド基、アミド基、シラン基、アミノ基、カルバモイル基、ウレア基及びこれらの組合せからなる群から選択される作用基を有する有機還元剤を1種以上含むことができるが、これに制限されない。

30

## 【 0 0 4 1 】

実施形態において、前記有機還元剤は、炭素数1~20を有するカルボン酸及びその誘導体、炭素数1~20を有するジカルボン酸及びその誘導体、炭素数1~20を有するポリカルボン酸及びその誘導体、炭素数1~20を有するアミノ酸及びその誘導体、炭素数1~20を有する1価または多価アルコール、炭素数1~20を有するアルデヒド系化合物及びその誘導体、炭素数1~20を有するカルバモイル酸及びその誘導体、アミノ酸及びその誘導体、ボロン酸、ボラン系化合物、ヒドラジン系化合物、シラン系化合物、ヒドロキシラクトン系化合物、ヒドロキノン系化合物、有機酸のアンモニウム塩、カーボネート系化合物、アミド系化合物、アミン系化合物、ヒドロキシアミン系化合物、アンモニア及びアンモニア前駆物質、ウレア及びウレア前駆物質、ウレア加水分解生成物、及びこれらの組合せからなる群から選択されるものを含むことができるが、これに制限されない。

40

## 【 0 0 4 2 】

例えば、前記有機還元剤は、下記化学式(1)または化学式(2)で表示されるものを含むことができるが、これに制限されない。

## 【化2】



化学式(1)

50

## 【化3】



## 化学式(2)

## 【0043】

(前記化学式(1)及び(2)のそれぞれにおいて、R及びR'のそれぞれは、独立して水素、または、下記グループAから選択される一つ以上の置換基を有することができる、炭素数1~20の線状または分枝状アルキル基、炭素数2~20の線状または分枝状アルケニル基、炭素数2~20の線状または分枝状アルキニル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数3~20のシクロアルケニル基、炭素数3~20のシクロアルキニル基、炭素数1~20の線状または分枝状アルコキシ基、炭素数6~20のアリール基またはアラルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルデヒド基、サルファイト基、バイサルファイト基、カーボネート基、バイカーボネート基、亜リン酸基、次亜リン酸基、チオール基、シアン基、チオシアン基、アンモニウム基、ヒドラジニル基、ポロヒドリド基、アミド基、シラン基、アミノ基、カルバモイル基、またはウレア基である。

10

## 【0044】

## [グループA]

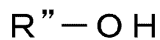
炭素数1~20の線状または分枝状アルキル基、炭素数2~20の線状または分枝状アルケニル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数3~20のシクロアルケニル基、炭素数3~20のシクロアルキニル基、炭素数2~20の線状または分枝状アルキニル基、炭素数1~20の線状または分枝状アルコキシ基、炭素数6~20のアリール基またはアラルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルデヒド基、サルファイト基、バイサルファイト基、カーボネート基、バイカーボネート基、亜リン酸基、次亜リン酸基、チオール基、シアン基、チオシアン基、アンモニウム基、ヒドラジニル基、ポロヒドリド基、アミド基、シラン基、アミノ基、カルバモイル基、及びウレア基からなる置換基群。

20

## 【0045】

例えば、前記有機還元剤は、下記化学式(3)で表示されるものを含むことができるが、これに制限されない。

## 【化4】



## 化学式(3)

## 【0046】

(前記式(3)うちR''は、下記グループBから選択される一つ以上の置換基を有することができる、炭素数1~20の線状または分枝状アルキル基、炭素数2~20の線状または分枝状アルケニル基、炭素数2~20の線状または分枝状アルキニル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数3~20のシクロアルケニル基、炭素数3~20のシクロアルキニル基、炭素数1~20の線状または分枝状アルコキシ基、炭素数6~20のアリール基またはアラルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルデヒド基、サルファイト基、バイサルファイト基、カーボネート基、バイカーボネート基、亜リン酸基、次亜リン酸基、チオール基、シアン基、チオシアン基、アンモニウム基、ヒドラジニル基、ポロヒドリド基、アミド基、シラン基、アミノ基、カルバモイル基、またはウレア基である。

40

## 【0047】

## [グループB]

炭素数1~20の線状または分枝状アルキル基、炭素数2~20の線状または分枝状アルケニル基、炭素数3~20のシクロアルケニル基、炭素数3~20のシクロアルキニル基、炭素数2~20の線状または分枝状アルキニル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数1~20の線状または分枝状アルコキシ基、ハロゲン、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルデヒド基、サルファイト基、バイサルファイト基、カーボネート基、バ

50

イカーボネート基、亜リン酸基、次亜リン酸基、チオール基、シアン基、チオシアン基、アンモニウム基、ヒドラジニル基、ポロヒドリド基、アミド基、シラン基、アミノ基、カルバモイル基及びウレア基からなる置換基群。)

【 0 0 4 8 】

例えば、前記有機還元剤は、ギ酸、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、グルタル酸、ヒドロキシグルタル酸、アスコルビン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸、アミノ酢酸、プロピオン酸、アミノプロピオン酸、3-アミノプロピオン酸、ブタン酸、アミノブタン酸、カルバミン酸、2、3、4-トリヒドロキシグルタル酸、クエン酸、イソクエン酸、トランスアコニット酸、シスアコニット酸、ホモクエン酸、炭酸、エタノール、プロパノール及びその異性体、ブタノール及びその異性体、ペンタノール及びその異性体、ヘキサノール及びその異性体、ヒドラジン及びその誘導体、ウレア及びその誘導体及び前駆物質、カルバメタノール、グリコール、グリセロール、グルコース、リボース、トリヒドロキシベンゼン、ボラン、ジメチルアミンボラン、乳酸、マロン酸、ヒドロキシシルアミン、トリヒドロキシベンゼン、ポリカルボキシル酸、アミノ酸及びその誘導体、ポリアクリル酸、アラニン、グリシン、ヒドロキノン及びその誘導体、ヒドロキノンスルホン酸、これらの塩、及びこれらの混合物を含むことができるが、これに制限されない。

10

【 0 0 4 9 】

実施形態において、前記無機還元剤は、無機酸、金属のハロゲン塩、金属のチオサルフェート塩、金属のサルファイト塩、金属のバイサルファイト塩、亜鉄酸塩、金属の亜硫酸塩、水素化金属、金属ポロヒドリド、金属のアンモニウム塩、金属の過硫酸塩、金属の過ヨウ素酸塩、次亜リン酸、次亜リン酸アンモニウム、金属の次亜リン酸塩、金属のエチレンジアミン四酢酸塩、及びこれらの組合せからなる群から選択されるものを含むことができるが、これに制限されない。

20

【 0 0 5 0 】

例えば、前記無機還元剤は、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩またはカリウム塩、ナトリウムアルデヒドスルホキシネート、カリウムアルデヒドスルホキシネート、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシネート、カリウムホルムアルデヒドスルホキシネート、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、重亜硫酸ソーダ、硫酸第1鉄、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のサルファイト塩、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のバイサルファイト塩、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン塩、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のチオサルフェート塩、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のポロヒドリド、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアンモニウム塩、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の過硫酸塩、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の過ヨウ素酸塩、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の次亜リン酸塩、及びこれらの組合せからなる群から選択されるものを含むことができるが、これに制限されない。

30

【 0 0 5 1 】

実施形態において、前記反応混合物が酸 ( a c i d ) をさらに含むことができるが、これに制限されない。実施形態において、前記酸は、無機酸、有機酸及びこれらの組合せからなる群から選択されるものを含むことができるが、これに制限されない。例えば、前記酸は、硫酸、塩酸、臭素酸、ボロン酸、ヨウ素酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、過リン酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、過塩素酸、亜臭素酸、次亜臭素酸、過臭素酸、亜臭素酸、次亜ヨウ素酸、過ヨウ素酸、亜硝酸、フッ化水素、3フッ化ホウ素、テトラフルオロホウ酸またはリンフッ化水素酸を含むことができるが、これに制限されない。

40

【 0 0 5 2 】

実施形態において、前記パナドシリケート分子篩の製造方法は、前記反応混合物を水熱反応させる前に熟成 ( a g i n g ) させることをさらに含むことができるが、これに制限

50

されない。前記熟成過程は、例えば室温またはそれ以上の温度で前記反応混合物を撹拌することで行われることができ、このような熟成過程によって前記反応混合物はゲル ( g e l ) 状に形成されることができる。

【 0 0 5 3 】

実施形態において、前記バナドシリケート分子篩の製造方法は、前記シリコンソース、前記塩基及び水を含有する第 1 溶液を準備するステップ、前記バナジウムソースとして  $V^{5+}$  - 含有化合物、前記還元剤及び水を含有する第 2 溶液を準備するステップ、前記第 1 溶液、前記第 2 溶液及び前記塩を混合して前記反応混合物を準備するステップ、前記反応混合物を水熱反応させてバナドシリケート分子篩を形成するステップを含むことができるが、これに制限されない。実施形態において、前記第 2 溶液を準備するステップにおいて、前記還元剤として酸を使用する場合、前記酸を含む溶液を加熱した後、これに前記バナジウムソースとして  $V^{5+}$  - 含有化合物を添加することで、前記  $V^{5+}$  - 含有化合物が溶解し易くなるようにすることができるが、これに制限されない。

10

【 0 0 5 4 】

実施形態において、前記反応混合物は、前記シリコンソースに由来する  $SiO_2$  : 前記  $V^{5+}$  - 含有化合物に由来する  $V_2O_5$  : 前記還元剤 : 前記塩基 : 前記塩 : 水 ( $H_2O$ ) のモル比が、 $4 \sim 10 : 0.1 \sim 1 : 1 \sim 50 : 1 \sim 20 : 1 \sim 20 : 30 \sim 450$  の組成を有することができるが、これに制限されない。

【 0 0 5 5 】

実施形態において、前記反応混合物は、前記シリコンソースに由来する  $SiO_2$  : 前記  $V^{5+}$  - 含有化合物に由来する  $V_2O_5$  : 前記還元剤 : 前記酸 : 前記塩基 : 前記塩 : 水 ( $H_2O$ ) のモル比が、 $4 \sim 10 : 0.1 \sim 1 : 1 \sim 50 : 1 \sim 20 : 1 \sim 20 : 1 \sim 20 : 30 \sim 450$  の組成を有することができるが、これに制限されない。

20

【 0 0 5 6 】

実施形態において、前記形成されるバナドシリケート分子篩は、 $V^{5+}$  イオンを実質的に含有しないが、これに制限されない。例えば、前記形成されるバナドシリケート分子篩は、前記バナジウムソースとして前記  $V^{5+}$  - 含有化合物を還元させて製造されることで、 $V^{5+}$  イオンを実質的に含有しない純粋な  $V^{IV}$  バナドシリケート分子篩であることができる。

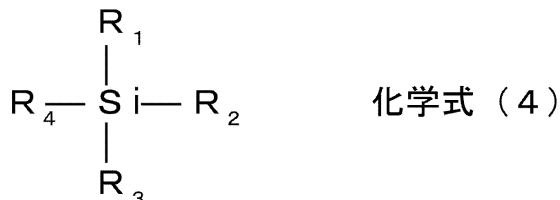
【 0 0 5 7 】

実施形態において、前記シリコンソースは、シリケート塩 ( s i l i c a t e s a l t )、シリコン酸化物、または下記化学式 ( 4 ) で表示されるケイ素化合物を含むものであるが、これに制限されない。

30

【 0 0 5 8 】

【 化 5 】



40

【 0 0 5 9 】

( 前記化学式 ( 4 ) において、 $R_1 \sim R_4$  は、互いに独立してそれぞれ水素、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン族元素、 $C_1 \sim C_{22}$  のアルキル基またはアルコキシ基、アラルキル基またはアリアル基を示し、 $R_1 \sim R_4$  は、それぞれ一つ以上の酸素、窒素、硫黄または金属原子を含むことができるが、これに制限されない。例えば、前記アルキル基または前記アルコキシ基に含まれるアルキル基は、 $C_1 \sim C_{22}$  の線状または分枝状のアルキル基を含むことができるが、これに制限されない。 )

【 0 0 6 0 】

50

実施形態において、前記シリコンソースは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のシリケート塩、コロイダルシリカ、シリカヒドロゲル、ケイ酸 (silicic acid)、ヒュームドシリカ (fumed silica)、テトラアルキルオルトシリケート、シリコン水酸化物及びこれらの組合せからなる群から選択されるものを含むことができるが、これに制限されない。

【0061】

実施形態において、前記  $V^{5+}$  - 含有化合物は、 $V_2O_5$ 、 $VOCl_3$ 、 $VOBr_3$ 、 $VOF_3$ 、 $VOI_3$ 、 $VOSO_4$ 、 $NaVO_3$ 、 $Na_3VO_4$ 、 $NH_4VO_3$  及びこれらの組合せからなる群から選択されるものを含むことができるが、これに制限されない。

【0062】

実施形態において、前記塩基は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を含むことができるが、これに制限されない。前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属は、周期表のアルカリ金属族及びアルカリ土類金属族に含まれる金属元素の中で選択される。

【0063】

実施形態において、前記塩は、アルカリ金属の塩またはアルカリ土類金属の塩を含有することができるが、これに制限されない。例えば、前記アルカリ金属の塩またはアルカリ土類金属の塩は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン塩、アンモニウム塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩及びこれらの組合せからなる群から選択されることができるが、これに制限されない。

【0064】

実施形態において、前記水熱反応は、室温または室温以上の温度で行われることができ、例えば 100 以上で行われても良いが、これに制限されない。例えば、前記水熱反応は、オートクレーブ (autoclave) のような高圧反応器に前記反応混合物を導入した後、密閉状態で一定温度に加熱して行われることができる。

【0065】

本願の他の態様において、上記したような本願によるバナドシリケート分子篩の製造方法によって製造され、 $V^{5+}$  イオンを実質的に含有しないバナドシリケート分子篩が提供されることができる。前記バナドシリケート分子篩は、 $SiO_4$  正四面体 (tetrahedron) と  $VO_6$  正八面体 (octahedron) とが連結された骨格を含み、 $V^{5+}$  イオンを実質的に含有しない純粋な  $V^{IV}$  バナドシリケート分子篩であることができる。

【0066】

既存に知られた構造を有するバナドシリケート分子篩の場合、前記本願の新規バナドシリケート分子篩の製造方法によって製造される場合、結晶性が向上されることができ、 $V^{5+}$  イオンを実質的に含有しない純粋な  $V^{IV}$  バナドシリケート分子篩として収得されることができ、物理化学的特性が改善されることができる。

【0067】

実施形態において、前記本願の新規バナドシリケート分子篩の製造方法によって製造されるバナドシリケート分子篩は、下記表 1 に示すような回折角 ( $2\theta$ ) にピークを有する粉末 X 線回折パターンを示すことができるが、これに制限されない。

【0068】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

2 $\theta$	d/Å	相対強度
5.90	14.96	54.00
12.24	7.22	22.25
12.86	6.87	6.11
17.96	4.93	4.46
20.06	4.42	38.92
24.70	3.60	100.00
25.76	3.45	30.67
27.18	3.27	21.87
28.42	3.13	5.25
29.94	2.98	8.42
31.68	2.82	4.63
35.54	2.52	16.91
36.46	2.46	6.86
36.94	2.43	3.91
38.04	2.36	4.01
40.80	2.20	2.29
43.26	2.08	2.05
46.72	1.94	2.15
48.80	1.86	5.29

10

20

30

## 【0069】

本願のまた他の態様は、前記バナドシリケート分子篩内の $V^{4+}$ イオンを $V^{5+}$ イオンに酸化することによって得られてなる、バナドシリケート分子篩を提供することができる。このようなバナドシリケート分子篩は、触媒、ナノ材料などの分野で有用に利用されることができる。

40

## 【0070】

実施形態において、前記 $V^{4+}$ イオンは、有機酸化剤、無機酸化剤またはこれらの組合を含む酸化剤によって $V^{5+}$ イオンに酸化されることができるが、これに制限されない。例えば、前記酸化剤は、過酸化水素、パーオキシド類、酸素酸類、ハロゲン類、金属のハロゲン塩、硝酸塩、臭素、 $N_2O$ 、 $-NO_2$ 基を含む化合物、 $-NO$ 基を含む化合物、 $N$ -オキシド類、過安息香酸(perbenzoic acid)、オゾン、酸素、硫酸、硝酸、亜硝酸、過硫酸、亜硫酸、次亜硫酸、塩酸、臭素酸、ポロン酸、ヨウ素酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、過リン酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、過塩素酸、亜臭素酸、次亜臭素酸、過臭素酸、次亜ヨウ素酸、過ヨウ素酸、フッ化水素、過カルボン酸(Per carboxylic acid)、3フッ化ホウ素、テトラフルオロホウ酸、リンフッ化水

50

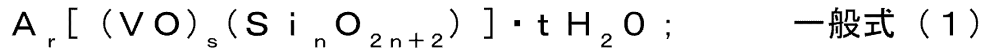
素酸、及び前記酸の金属塩からなる群から選択されることができ、これに制限されない。

【0071】

本願のまた他の態様は、下記一般式(1)で表示される組成を有し、 $SiO_4$ 正四面体と $VO_6$ 正八面体とが連結された骨格を含み、 $5^\circ \sim 10^\circ$ である範囲の回折角(2)に一つ以上のピークを有する粉末X線回折パターンを示す、新規バナドシリケート分子篩が提供されることができ。

【0072】

【化6】



10

【0073】

(前記一般式(1)のうちAは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びこれらの組合せからなる群から選択される一価または二価の金属陽イオンを示し、rは0.5~3で、sは0.5~2で、nは1~6で、tは0.1~2である。)

【0074】

例えば、前記一般式(1)のうちAは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びこれらの組合せからなる群から選択される一つ以上の一価または二価の金属陽イオンを含むことができる。実施形態において、前記式のうちAは、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baまたはこれらの組合せを含むことができるが、これに制限されない。

20

【0075】

実施形態において、前記新規バナドシリケート分子篩は、 $5.26^\circ$ 、 $5.90^\circ$ 、 $5.92^\circ$ 、 $5.98^\circ$ 、 $6.65^\circ$ 、 $7.04^\circ$ 、 $7.48^\circ$ 、 $7.60^\circ$ または $7.64^\circ$ の回折角(2)にピークを有する粉末X線回折パターンを示すことができるが、これに制限されない。

【0076】

実施形態において、前記新規バナドシリケート分子篩は、下記表2に示すように、下記回折角(2)にピークを有する粉末X線回折パターンを示すことができるが、これに制限されない。

30

【0077】

【表 2】

表 2

2 $\theta$	d/Å	相対強度
7.04	12.55	21.75
11.46	7.72	22.29
12.82	6.89	16.18
13.00	6.8	41.86
15.24	5.81	16.40
17.92	4.94	34.95
18.58	4.77	16.02
20.20	4.39	92.87
21.32	4.16	79.64
22.38	3.96	100.0
27.22	3.27	49.62
28.82	3.09	37.26
29.50	3.02	11.56
30.40	2.93	14.26
33.52	2.67	10.67
34.72	2.58	20.98
36.20	2.48	12.62
36.74	2.44	21.11
37.40	2.40	34.25
40.68	2.21	16.11

10

20

30

## 【0078】

実施形態において、前記新規バナドシリケート分子篩は、下記表 3 に示すように、下記回折角 (  $2\theta$  ) にピークを有する粉末 X 線回折パターンを示すことができるが、これに制限されない。

## 【0079】

40

【表 3】

表 3

$2\theta$	$d/\text{\AA}$	相対強度
5.26	16.78	33.01
12.08	7.32	34.67
13.48	6.56	40.88
15.90	5.56	10.17
17.18	5.15	26.74
19.32	4.59	25.78
20.18	4.39	72.12
21.26	4.17	97.82
22.34	3.97	100.00
24.36	3.65	17.42
26.42	3.37	14.37
27.20	3.27	50.85
28.82	3.09	20.71
29.58	3.01	14.13
32.86	2.72	10.12
34.28	2.61	10.71
36.66	2.44	14.16
37.36	2.42	56.83
39.28	2.29	10.27
40.64	2.21	11.12
43.98	2.05	12.33

10

20

30

## 【0080】

実施形態において、前記新規バナドシリケート分子篩は、下記表 4 に示すように、下記回折角 ( $2\theta$ ) にピークを有する粉末 X 線回折パターンを示すことができるが、これに制限されない。

40

## 【0081】

【表 4】

表 4

2 $\theta$	d/Å	相対強度
7.64	11.56	43.36
11.24	7.86	63.86
13.62	6.49	52.42
15.32	5.77	48.92
15.62	5.66	29.94
17.14	5.17	43.97
19.02	4.66	30.27
20.58	4.31	93.31
21.76	4.08	19.99
23.08	3.85	100.00
23.88	3.72	14.87
24.52	3.62	27.52
25.18	3.53	15.43
25.74	3.45	18.79
26.90	3.31	73.08
27.46	3.24	25.50
27.84	3.20	78.98
28.52	3.12	16.69
30.96	2.88	71.45
31.62	2.82	40.02
33.06	2.70	25.29
34.28	2.61	24.02
34.86	2.57	17.43
36.14	2.48	12.06
38.98	2.30	19.75
39.80	2.26	16.03
40.68	2.21	16.62
47.22	1.92	14.42

10

20

30

40

【 0 0 8 2 】

実施形態において、前記新規バナドシリケート分子篩は、下記表 5 に示すように、下記回折角 (  $2\theta$  ) にピークを有する粉末 X 線回折パターンを示すことができるが、これに制

50

限されない。

【 0 0 8 3 】

【表 5】

表 5

2 $\theta$	d/Å	相対強度
7.60	11.62	39.26
11.26	7.85	73.70
13.60	6.50	100.00
15.32	5.77	39.41
15.36	5.76	31.12
17.14	5.16	45.60
19.00	4.66	18.26
20.58	4.32	91.38
21.74	4.08	16.16
23.08	3.85	61.28
23.92	3.71	29.24
24.52	3.62	43.25
25.20	3.53	21.36
25.74	3.45	25.01
26.90	3.31	69.70
27.46	3.24	41.82
27.82	3.20	92.81
28.50	3.12	30.36
30.94	2.88	42.52
31.64	2.82	37.04
32.56	2.74	27.91
33.04	2.70	34.08
34.28	2.61	34.42
34.90	2.56	22.69
36.10	2.48	15.81
37.74	2.38	12.83
38.62	2.32	18.41
39.78	2.26	17.75
40.66	2.21	17.56
41.74	2.16	18.09
42.54	2.12	13.19
43.78	2.06	9.46
45.58	1.98	10.62
47.26	1.92	12.21
49.32	1.84	12.52

10

20

30

40

【 0 0 8 4 】

50

実施形態において、前記新規バナドシリケート分子篩は、下記表 6 に示すように、下記回折角（ $2\theta$ ）にピークを有する粉末 X 線回折パターンを示すことができるが、これに制限されない。

【 0 0 8 5 】

【表 6】  
表 6

2 $\theta$	d/Å	相対強度
7.60	11.62	27.65
11.24	7.86	42.58
13.60	6.50	71.46
15.28	5.79	27.41
15.60	5.67	27.67
17.10	5.18	46.06
19.04	4.65	21.34
20.54	4.32	85.64
21.90	4.05	12.49
23.02	3.86	50.89
23.94	3.71	20.40
24.48	3.63	57.57
25.18	3.53	21.49
25.68	3.46	26.77
26.88	3.31	77.13
27.46	3.24	64.81
27.78	3.20	100.00
28.50	3.12	24.29
30.90	2.89	47.07
31.62	2.82	56.56
32.54	2.75	32.12
33.00	2.71	27.77
34.28	2.61	26.75
34.82	2.57	22.68
36.08	2.48	21.60
37.72	2.38	9.39
38.62	2.32	16.69
39.70	2.26	12.46
40.66	2.21	18.69
41.72	2.16	21.46
42.52	2.12	14.03
43.66	2.07	9.48
45.56	1.98	16.15
47.24	1.92	12.86
49.24	1.84	10.53

10

20

30

40

## 【 0 0 8 6 】

実施形態において、前記新規バナドシリケート分子篩は、下記表 7 に示すように、下記回折角 (  $2\theta$  ) にピークを有する粉末 X 線回折パターンを示すことができるが、これに制

50

限されない。

【 0 0 8 7 】

【表 7】

表 7

2 $\theta$	d/Å	相対強度
7.48	11.81	100.00
9.64	9.16	22.55
11.80	7.49	20.70
12.40	7.13	21.85
13.72	6.45	22.90
15.08	5.87	24.24
16.08	5.50	20.05
17.36	5.10	17.52
18.02	4.91	16.72
19.58	4.53	94.20
19.92	4.45	27.28
20.98	4.23	20.78
22.76	3.90	21.38
23.90	3.72	25.31
24.20	3.67	25.28
24.82	3.58	25.75
26.24	3.39	35.31
27.80	3.20	39.28
29.24	3.05	17.43
30.48	2.93	27.44
31.64	2.82	11.92
33.56	2.66	19.08
36.38	2.46	18.97

10

20

30

40

【 0 0 8 8 】

実施形態において、前記新規バナドシリケート分子篩は、下記表 8 に示すように、下記回折角 (  $2\theta$  ) にピークを有する粉末 X 線回折パターンを示すことであることができるが、これに制限されない。

【 0 0 8 9 】

【表 8】

表 8

2 $\theta$	d/Å	相対強度
5.98	14.76	100
7.36	12.00	27.22
7.69	11.48	37.08
9.59	9.21	22.18
11.60	7.62	12.69
23.20	3.83	15.63
24.07	3.69	12.79
28.16	3.16	7.34

10

## 【0090】

実施形態において、前記新規バナドシリケート分子篩は、下記表 9 に示すように、下記回折角 (2  $\theta$ ) にピークを有する粉末 X 線回折パターンを示すことができるが、これに制限されない。

20

## 【0091】

【表 9】

表 9

2 $\theta$	d/Å	相対強度
6.65	13.28	100.00
13.35	6.62	12.16
19.70	4.50	12.57
20.25	4.38	8.56
24.80	3.58	7.64
26.35	3.37	10.13
26.95	3.30	22.53
29.85	2.99	6.60

30

## 【0092】

実施形態において、前記新規バナドシリケート分子篩は、等軸晶系 (Cubic)、トランケイテッド六方晶系 (Truncated Cubic) またはブリック (Brick) 状の結晶状を有することができるが、これに制限されない。

40

## 【0093】

本願のまた他の態様は、前記バナドシリケート分子篩内の V<sup>4+</sup> イオンを V<sup>5+</sup> イオンに酸化することによって得られてなる、新規バナドシリケート分子篩を提供することができる。実施形態において、前記 V<sup>4+</sup> イオンは、有機酸化剤、無機酸化剤またはこれらの組合を含む酸化剤によって V<sup>5+</sup> イオンに酸化されることができるが、これに制限されない。例えば、前記酸化剤は、過酸化水素、パーオキシド類、酸素酸類、ハロゲン類、金属のハロゲン塩、硝酸塩、臭素、N<sub>2</sub>O、-NO<sub>2</sub> 基を含む化合物、-NO 基を含む化合物

50

、N-オキシド類、過安息酸(perbenzoic acid)、オゾン、酸素、硫酸、硝酸、亜硝酸、過硫酸、亜硫酸、次亜硫酸、塩酸、臭素酸、ポロン酸、ヨウ素酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、過リン酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、過塩素酸、亜臭素酸、次亜臭素酸、過臭素酸、次亜ヨウ素酸、過ヨウ素酸、フッ化水素、過カルボン酸(Per carboxylic acid)、3フッ化ホウ素、テトラフルオロホウ酸、リンフッ化水素酸、及び前記酸の金属塩からなる群から選択されることができ、これに制限されない。

【0094】

以下、実施例を利用して本願を詳しく説明する。しかし、本願は、このような実施例によって制限されない。

10

【0095】

[実施例]

<バナドシリケートの製造時に使用される試薬>

ケイ酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、17~19wt%の $\text{Na}_2\text{O}$ 及び35~38wt%の $\text{SiO}_2$ 、Kanto)、ケイ酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、8wt%の $\text{Na}_2\text{O}$ 及び27wt%の $\text{SiO}_2$ 、Sigma-Aldrich)、ケイ酸ナトリウム(N-brand  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、8.89wt%の $\text{Na}_2\text{O}$ 及び28.89wt%の $\text{SiO}_2$ 、PQ Corp)、Ludox(HS-40コロイドシリカ、40wt%懸濁水溶液、Sigma-aldrich)、バナジル硫酸水和物( $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 、97%、Aldrich)、酸化バナジウム(V)( $\text{V}_2\text{O}_5$ 、99%、Sigma-aldrich)、シュウ酸( $\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2$ 、99%、Sigma-aldrich)、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、95%、Duksan)、水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ 、93~100%、Samchun)、塩化ナトリウム(99.5%、Samchun)、水酸化カリウム( $\text{KOH}$ 、95%、Samchun)、塩化カリウム( $\text{KCl}$ 、99%、Oriental)、フッ化カリウム( $\text{KF}$ 、95%、Samchun)、水酸化セシウム( $\text{CsOH}$ 、99.5% Aldrich)、塩化セシウム( $\text{CsCl}$  99%、Aldrich)、塩化ルビジウム( $\text{RbCl}$  99%、Aldrich)及びエタノール( $\text{EtOH}$ 、95%、Sk)を使用した。

20

【0096】

下記表10及び表11に、本願による実施例及び比較例において、バナドシリケートを製造するために使用されたシリコンソース、バナジウムソース、還元剤(シュウ酸、エタノール)、酸、塩基、塩のそれぞれの種類及び使用量、水の使用量、反応温度及び反応時間を示した。

30

【0097】

## 【表 10】

表 10

区分	バナド シリケート	シリコンソース				バナジウムソース		還元剤	酸	還元剤
		SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Ludox	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	VOSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	EtOH
実施例 1	SVS-1	6.7				1		4.12		40
実施例 2	SVS-2	5.4				1		2.5		24
実施例 3	SVS-3	6.7				1		4		40
実施例 4	SVS-X	4.3				1		1.9		26
実施例 5	SVS-Y	6				1		3.26		
実施例 6	SVS-Z	5.34				1		3.44		
実施例 7	AM-6-(Y)	6.07				1			3.61	7.2
比較例 1	AM-6-(RA)		0.97				0.2			
比較例 2	AM-6-(S)- TMA			4.85			0.5			
実施例 8	VSH-1				4.31	1		3.05		20
実施例 9	VSH-2				5.4	1		4		
実施例 10	VSH-3	2.6			2.6	1			3.25	8
実施例 11	VSH-4				4	1		2.17		
実施例 12	VSH-9	6.7				1		4		40
実施例 13	VSH-12				6.7	1		4		
実施例 14	VSH-13	7.4				1		4		44
実施例 15	VSH-16	6				1		3.26		36

10

20

【 0 0 9 8 】

30

【表 1 1】

表 1 1

区分	バナド シリケート	塩基				塩				H <sub>2</sub> O	RT (℃)	時間 (h)
		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	TMA	NaCl	KCl	KF	CsCl			
実施例 1	SVS-1	7.7						6.72		315	220	36
実施例 2	SVS-2	6.2						0.95		254	210	48
実施例 3	SVS-3	7.7							1.6 2.4 3.25	314	210	36
実施例 4	SVS-X	4.7						2.9		197	220	48
実施例 5	SVS-Y	6.6				11				285	220	48
実施例 6	SVS-Z	5.84						5.37		251	220	36
実施例 7	AM-6- (Y)	2.94	3.1							415	230	24
比較例 1	AM-6- (RA)	0.5				1	0.46			30	230	72
比較例 2	AM-6- (S)-TMA				2.2	9	2.6			209	230	72
実施例 8	VSH-1		5.19				3.16			360	210	30
実施例 9	VSH-2			1.3						264	220	36
実施例 10	VSH-3	1.3	4.6					1.2		365	230	72
実施例 11	VSH-4			4.9						200	220	36
実施例 12	VSH-9	7.7							8.7	334	210	36
実施例 13	VSH-12			4.8						360	220	36
実施例 14	VSH-13	7.7				13.5				350	220	72
実施例 15	VSH-16	6.6				11				285	220	36

10

20

30

## 【0099】

前記表 1 0 及び表 1 1 に記載された成分を混合して取得した反応混合物の組成は、前記シリコンソースに由来する SiO<sub>2</sub> : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Na<sub>2</sub>O (塩基由来) : Cs<sub>2</sub>O (塩基由来) : NaCl : KCl : KF : CsCl : EtOH : H<sub>2</sub>O に対する合成モル比は、4 ~ 7.4 : 0.2 ~ 1 : 1.9 ~ 4.12 : 0.5 ~ 8.1 : 0.5 ~ 7.7 : 1.3 ~ 4.8 : 1 ~ 13.5 : 1.6 ~ 8.7 : 1.2 ~ 6.7 : 1.6 ~ 8.7 : 8 ~ 44 : 30 ~ 415 であった。

40

## 【0100】

前記表 1 0 及び表 1 1 に示す条件で合成された各バナドシリケートに対する具体的な合成方法は、下記の通りである。

## 【0101】

## [実施例 1]

## バナドシリケート SVS-1 の合成

新規バナドシリケート SVS-1 を合成するために、SiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、シュウ酸、NaOH、KF、EtOH 及び H<sub>2</sub>O を含む反応混合物ゲルを準備したが、SiO<sub>2</sub> : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>C<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O : KF : EtOH : H<sub>2</sub>O のモル比は、6.7 : 1.00 : 4.12 : 7.7 : 6.72 : 40 : 315 であった。

50

## 【0102】

具体的に、SVS-1の合成のために、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (12.2 g) 溶液を脱イオン水 (DDW、12 g) で希薄させ、前記希薄された溶液に、 $\text{NaOH}$  (4 g) をDDW (20 g) に溶解させた $\text{NaOH}$ 溶液を攪拌しながら添加し、前記 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を加水分解するために、混合液を30分間攪拌して第1溶液を準備した。

## 【0103】

バナジウムソースを準備するため、別途に、シュウ酸 (5.75 g) とDDW (20 g) とを共に混合し、シュウ酸が水に十分に溶けるまで徐々に加熱した。 $\text{V}_2\text{O}_5$  (2 g) を上記したように加熱されたシュウ酸溶液に添加し、攪拌して第2溶液を準備した。これにより、直ちに $\text{CO}_2$ 排出と共に黄色 $\text{V}_2\text{O}_5$ が溶解され、濃い青色の溶液 ( $\text{V}^{5+}$  から  $\text{V}^{4+}$  に) に変わった。

10

## 【0104】

前記第2溶液を室温まで冷却し、最初の第1溶液に徐々に滴下して添加した。次いで、5分後に前記混合物に $\text{EtOH}$  (20 g) を添加し、1時間攪拌した後、 $\text{KF}$  (4.5 g) とDDW (10 g) とを含む希薄された $\text{KF}$ 溶液を添加して反応混合物を収得した。前記反応混合物を最終的に室温で14時間熟成させ、ゲル (gel) 状の反応混合物を収得した。次いで、前記反応混合物を50 ml テフロン (登録商標) - ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを220 に予熱されたオーブンの中に入れて、適正条件下で36時間反応させた。前記反応の完了後、前記オートクレーブを室温で冷却させた後、遠心分離及び十分な量のDDWで洗浄及び100 で1時間乾燥によってSVS-1結晶 (濃い緑色) を収得した。

20

## 【0105】

本実施例によって収得された新規バナドシリケートSVS-1の粉末X線回折パターン、IRスペクトル及びSEM写真は、図1(a)~図1(c)にそれぞれ示し、粉末X線回折ピーク分析は、前記表2に示したものと同一である。

## 【0106】

## [実施例2]

バナドシリケートSVS-2の合成

新規SVS-2の合成のために、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、シュウ酸、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{EtOH}$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ を含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{SiO}_2$  :  $\text{V}_2\text{O}_5$  :  $\text{H}_2\text{O}_4\text{C}$  30  
2 :  $\text{Na}_2\text{O}$  :  $\text{KF}$  :  $\text{EtOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$ に関して合成ゲルのモル比は、5.4 : 1.00 : 2.5 : 6.2 : 0.95 : 24 : 254であった。

30

## 【0107】

具体的に、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (12.2 g) 溶液を脱イオン水 (DDW、12 g) で希薄させ、前記希薄された溶液に、 $\text{NaOH}$  (4 g) をDDW (20 g) に溶解させた $\text{NaOH}$ 溶液を攪拌しながら添加した後、30分間攪拌して第1溶液を準備した。

## 【0108】

バナジウムソースを準備するため、別途に、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (2.1 g)、シュウ酸 (4.3 g) 及びDDW (20 g) を共に混合し、その混合物を100 近くで4時間還流 (reflux) して第2溶液を準備した。前記第2溶液を室温で冷却させた後、前記第2溶液 (濃い黒色) を前記第1溶液に徐々に滴下して添加した。5分後に $\text{EtOH}$  (15 g) を前記混合物に添加した後、1時間攪拌した後、 $\text{KF}$  (0.9 g) とDDW (10 g) とを含む希釈 $\text{KF}$ 溶液を添加した。前記反応混合物を最終的に室温で14時間熟成させてゲル (gel) 状の反応混合物を収得した。次いで、前記反応混合物を50 ml テフロン - ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して前記オートクレーブを210 に予熱されたオーブンの中に入れて、適正条件下で48時間反応させた。前記反応の完了後、前記オートクレーブを室温で冷却させた後、遠心分離及び十分な量のDDWで洗浄及び100 で1時間乾燥によってSVS-2結晶 (濃い緑色) を収得した。

40

## 【0109】

本実施例によって収得された新規バナドシリケートSVS-2の粉末X線回折パターン

50

、 I Rスペクトル及び S E M写真は、図 2 ( a ) ~ 図 2 ( c ) にそれぞれ示し、粉末 X 線回折ピーク分析は、前記表 3 に示したものと同一である。

【 0 1 1 0 】

[ 実施例 3 ]

バナドシリケート S V S - 3 の合成

本実施例は、三つの異なる結晶状を有する新規バナドシリケート S V S - 3 の合成に関する。

【 0 1 1 1 】

S V S - 3 ( 等軸晶系、トランケイテッド等軸晶系、及びブリック状 ) の合成のために、 S i O <sub>2</sub>、 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>、シュウ酸、 N a O H、 C s C l、 E t O H 及び H <sub>2</sub> O を含む反応混合物ゲルを準備したが、 S i O <sub>2</sub> : V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : H <sub>2</sub> O : C <sub>2</sub> : N a <sub>2</sub> O : C s C l : E t O H : H <sub>2</sub> O に関してモル比は、それぞれ 6 . 7 : 1 . 0 0 : 4 : 7 . 7 : 1 . 6 : 4 0 : 3 1 4、 6 . 7 : 1 . 0 0 : 4 : 7 . 7 : 2 . 4 : 4 0 : 3 1 4 及び 6 . 7 : 1 . 0 0 : 4 : 7 . 7 : 3 . 2 5 : 4 0 : 3 1 4 であった。

10

【 0 1 1 2 】

( 1 ) S V S - 3 ( 等軸晶系模様 ) の合成

N a <sub>2</sub> S i O <sub>3</sub> ( 6 . 1 g ) を脱イオン水 ( D D W、 6 g ) で希釈させ、前記希釈された溶液に、 N a O H ( 2 g ) と D D W ( 1 0 g ) とを含む N a O H 溶液を攪拌と同時に添加し、前記 N a <sub>2</sub> S i O <sub>3</sub> を加水分解するために、混合液を 3 0 分間攪拌して第 1 溶液を準備した。

20

【 0 1 1 3 】

バナジウムソースを準備するため、別途に、シュウ酸 ( 2 . 8 5 g ) と D D W ( 1 0 g ) とを共に混合し、シュウ酸が水に十分に溶けるまで徐々に加熱した。具体的に、 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( 1 g ) 粉を熱いシュウ酸溶液に添加し、 5 分間攪拌した後、室温で冷却させて第 2 溶液を準備した。前記第 2 溶液を前記第 1 溶液に徐々に滴下して添加した。 5 分後に E t O H ( 1 0 g ) を前記混合物に添加し、 1 時間攪拌して C s C l ( 1 . 5 5 g ) と D D W ( 5 g ) とを含む希釈された C s C l 溶液を添加して反応混合物を収得した。最終的に、前記収得された反応混合物を室温で 1 4 時間熟成させ、ゲル ( g e l ) 状の反応混合物を収得した。前記熟成後に、前記反応混合物を 5 0 m l テフロン - ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを 2 1 0 ° に予熱されたオープンの中に入れて、適正条件下で 3 6 時間反応させた。前記反応の完了後、前記オートクレーブを室温に冷却させた後、遠心分離及び十分な量の D D W で洗浄及び 1 0 0 ° で 1 時間乾燥によって S V S - 3 結晶 ( 濃い緑色 ) を収得した。

30

【 0 1 1 4 】

( 2 ) S V S - 3 ( トランケイテッド等軸晶系及びブリック状 ) の合成

トランケイテッド等軸晶系、及びブリック状を有する S V S - 3 結晶を合成するために、前記反応混合物の製造時に 2 . 2 5 g 及び 3 g の C s C l をそれぞれ使用したことを除いては、前記『 ( 1 ) S V S - 3 ( 等軸晶系状 ) の合成』で記載した方法と同一の方法でトランケイテッド等軸晶系、及びブリック状を有する S V S - 3 結晶を合成した。

【 0 1 1 5 】

本実施例によって収得された新規バナドシリケート S V S - 3 の粉末 X 線回折パターンは、図 3 ( a ) に示し、 I R スペクトルは及び図 3 ( b ) ( 等軸晶系状 )、図 3 ( c ) ( トランケイテッド等軸晶系状 )、図 3 ( d ) ( ブリック状 ) にそれぞれ示し、粉末 X 線回折ピーク分析は、それぞれ表 4 ( 等軸晶系状 )、表 5 ( トランケイテッド等軸晶系状 ) 及び表 6 ( ブリック状 ) に示したものと同一であり、 S E M 写真は図 4 ( a ) ( 等軸晶系状 )、図 4 ( b ) ( トランケイテッド等軸晶系状 )、図 4 ( c ) ( ブリック状 ) に示した。

40

【 0 1 1 6 】

[ 実施例 4 ]

バナドシリケート S V S - X の合成

新規バナドシリケート S V S - X の合成のために、 S i O <sub>2</sub>、 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>、シュウ酸、 N

50

aOH、KF、EtOH及びH<sub>2</sub>Oを含む反応混合物ゲルを準備したが、SiO<sub>2</sub> : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>C<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O : KF : EtOH : H<sub>2</sub>Oに関してモル比は、4.3 : 1.00 : 1.9 : 4.7 : 2.9 : 26 : 197であった。

Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (12.2 g) 溶液を脱イオン水 (DDW、12 g) で希釈させ、前記希釈された溶液に、NaOH (3.6 g) をDDW (20 g) で希釈させたNaOH溶液を攪拌しながら添加した後、前記Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>を加水分解するために30分間攪拌して第1溶液を準備した。

#### 【0117】

バナジウムソースを準備するため、別途に、シュウ酸 (4.3 g)、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3.1 g) とDDW (20 g) とを共に混合して第2溶液を準備した。前記第1溶液と第2溶液とを攪拌しながら混合した後、1時間後にKF (3 g) 及びDDW (8 g) を含有したKF溶液を添加し、30分後にEtOH (20 g) を前記混合物に添加して反応混合物を収得した。前記反応混合物を最終的に室温で14時間熟成させ、ゲル (gel) 状の反応混合物を収得した。次いで、前記反応混合物を50mlテフロン-ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して前記オートクレーブを220 に予熱されたオープンの中に入れて、適正条件下で48時間反応させた。前記反応の完了後、前記オートクレーブを室温に冷却させた後、遠心分離及び十分な量のDDWで洗浄及び100 で1時間乾燥によってSVS-X結晶を収得した。

10

#### 【0118】

本実施例によって収得された新規バナドシリケートSVS-Xの粉末X線回折パターンは図5(a)に示し、SEM写真は図5(b)に示し、粉末X線回折ピーク分析は、前記表7に示したものと同一である。

20

#### 【0119】

##### [実施例5]

##### バナドシリケートSVS-Yの合成

新規バナドシリケートSVS-Yの合成のために、SiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、シュウ酸、NaOH、NaCl及びH<sub>2</sub>Oを含む反応混合物ゲルを準備したが、SiO<sub>2</sub> : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>C<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O : NaCl : H<sub>2</sub>Oに関してモル比は、6 : 1.00 : 3.26 : 6.6 : 11 : 285であった。

#### 【0120】

具体的に、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (12.2 g) 溶液を脱イオン水 (DDW、12 g) で希釈させ、前記希釈された溶液に、NaOH (3.6 g) をDDW (15 g) で希釈させたNaOH溶液と、NaCl (8 g) 及びDDW (15 g) を含有したNaCl溶液とを激しく攪拌しながら添加して第1溶液を準備した。

30

#### 【0121】

バナジウムソースを準備するため、別途に、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2.2 g)、シュウ酸 (5 g) とDDW (20 g) を共に混合して第2溶液を準備した。前記第1溶液と第2溶液とを攪拌しながら混合して反応混合物を収得した。前記反応混合物を最終的に室温で14時間熟成させ、ゲル (gel) 状の反応混合物を収得した。次いで、前記反応混合物を50mlテフロン-ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを220 に予熱されたオープンの中に入れて、適正条件下で48時間反応させた。前記反応の完了後、前記オートクレーブを室温に冷却させた後、遠心分離及び十分な量のDDWで洗浄及び100 で1時間乾燥によってSVS-Y結晶を収得した。

40

#### 【0122】

本実施例によって収得された新規バナドシリケートSVS-Yの粉末X線回折パターンは図6(a)に示し、SEM写真は図6(b)に示し、粉末X線回折ピーク分析は、前記表8に示したものと同一である。

#### 【0123】

##### [実施例6]

##### バナドシリケートSVS-Zの合成

50

新規SVS-Zの合成のために、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、シュウ酸、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{EtOH}$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ を含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{SiO}_2$ ： $\text{V}_2\text{O}_5$ ： $\text{H}_2\text{O}$ ： $\text{C}_2$ ： $\text{Na}_2\text{O}$ ： $\text{KF}$ ： $\text{EtOH}$ ： $\text{H}_2\text{O}$ に関してモル比は、5.34：1.00：3.44：5.84：5.37：251であった。

【0124】

具体的に、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (12.2 g) 溶液を脱イオン水 (DDW、12 g) で希釈させ、前記希釈された溶液に、 $\text{NaOH}$  (3.6 g) をDDW (20 g) で希釈させた $\text{NaOH}$ 溶液を攪拌しながら添加した後、前記 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を加水分解するために30分間攪拌して第1溶液を準備した。

【0125】

バナジウムソースを準備するため、別途に、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (2.5 g)、シュウ酸 (6 g) とDDW (20 g) とを共に混合して第2溶液を準備した。前記第1溶液と第2溶液とを攪拌しながら混合した後、1時間後に $\text{KF}$  (4.5 g) とDDW (10 g) とを含む $\text{KF}$ 溶液を添加して反応混合物を収得した。前記反応混合物を最終的に室温で14時間熟成させ、ゲル (gel) 状の反応混合物を収得した。次いで、前記反応混合物を50 ml テフロン-ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを220 に予熱されたオーブンの中に入れて、適正条件下で36時間反応させた。前記反応の完了後、前記オートクレーブを室温に冷却させた後遠心分離及び十分な量のDDWで洗浄及び100 で1時間乾燥によってSVS-Z結晶 (濃い緑色) を収得した。

【0126】

本実施例によって収得された新規バナドシリケートSVS-Zの粉末X線回折パターンは図7(a)に示し、SEM写真は図7(b)に示し、粉末X線回折ピーク分析は、前記表9に示したものと同一である。

【0127】

[実施例7]

バナドシリケートAM-6-(Y)の合成

AM-6-(Y)の合成のために、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{EtOH}$ 及びDDWを含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{SiO}_2$ ： $\text{V}_2\text{O}_5$ ： $\text{H}_2\text{SO}_4$ ： $\text{Na}_2\text{O}$ ： $\text{K}_2\text{O}$ ： $\text{EtOH}$ ： $\text{H}_2\text{O}$ に関してモル比は、6.07：1.00：3.61：2.94：3.1：7.2：415であった。

【0128】

具体的に、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (17 - 19 wt%の $\text{Na}_2\text{O}$ 及び35 - 38 wt%の $\text{SiO}_2$ から12.2 g) をDDW (40 g) で希釈させた。 $\text{KOH}$  (4.4 g) 及びDDW (40 g) を含む $\text{KOH}$ 溶液を前記シリコンソース溶液に攪拌しながら添加した後、前記 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を加水分解するために1時間攪拌して第1溶液を準備した。

【0129】

バナジウムソースを準備するため、別途に、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (1.9 g)、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4.5 g)、 $\text{EtOH}$  (4 g) 及びDDW (10 g) を25 ml 丸底フラスコで共に混合し、その混合物を100 近くで1時間還流 (reflux) させて第2溶液を準備したが、黄色 $\text{V}_2\text{O}_5$ 粉末が完全に溶解されて、濃い青色の溶液が作られた。それから、前記溶液を室温で冷却させ、前記第1溶液に滴下して徐々に添加して反応混合物を収得した。前記反応混合物を最終的に室温で14時間熟成させ、ゲル (gel) 状の反応混合物を収得した。前記熟成後に、シードETS-10結晶を添加せずに、前記反応混合物を50 ml テフロン-ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを220 に予熱されたオーブンの中に入れて、適正条件下で22時間反応させた。前記反応の完了後、前記オートクレーブを水を利用して室温に冷却させた後、遠心分離及び十分な量のDDWで洗浄及び100 で1時間乾燥によってAM-6-(Y)を収得した。

【0130】

本実施例によって収得された新規バナドシリケートAM-6-(Y)の粉末X線回折パターンとIRスペクトルとは、図8(a)及び図8(b)にそれぞれ示し、粉末X線回折

10

20

30

40

50

ピーク分析は、表 1 に示したものと同一であり、SEM 写真は図 9 ( a ) に示し、[ 1 1 0 ] 及び ( b ) [ 0 0 1 ] 方向による TEM イメージは、それぞれ図 1 0 ( a ) 及び図 1 0 ( b ) に示した。

【 0 1 3 1 】

[ 比較例 1 ]

バナドシリケート AM - 6 - ( RA ) ( 3  $\mu$ m 及び 5  $\mu$ m ) の合成

3  $\mu$ m AM - 6 - ( RA ) の合成は、Rocha と Anderson との AM - 6 の 3  $\mu$ m 合成過程に従って行った。反応混合物において  $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O}$  にモル比は、1.0 : 0.23 : 0.97 : 0.10 : 30 であった。

【 0 1 3 2 】

前記反応混合物の製造過程は、簡単に下記の通りである。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( 8 wt % の  $\text{Na}_2\text{O}$  及び 27 wt % の  $\text{SiO}_2$  から 18.78 g ) 溶液に、連続的に、 $\text{NaOH}$  ( 0.60 g ) 及び DDW ( 4.5 g ) を含む溶解された  $\text{NaOH}$  溶液、 $\text{KCl}$  ( 3 g ) 及び DDW ( 4.5 g ) を含む溶解された  $\text{KCl}$  溶液、 $\text{NaCl}$  ( 9.24 g ) 及び DDW ( 15 g ) を含む  $\text{NaCl}$  溶液を攪拌と同時に添加して第 1 溶液を準備した。

【 0 1 3 3 】

バナジウムソースを準備するため、DDW ( 23 g ) に  $\text{VOSO}_4$  ( 4.5 g ) を溶解させて第 2 溶液を準備した。

【 0 1 3 4 】

前記第 1 溶液と第 2 溶液とを混合して室温で 12 時間熟成させてゲル状の反応混合物を収得した。前記熟成後に、前記反応混合物を二つの部分に分けるが、一部分は 0.1 g の ETS - 10 シードを添加し、他の部分は ETS - 10 シードを添加しなかった。前記二つの反応混合物をそれぞれ別途に 50 ml テフロン - ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して前記オートクレーブを 230 °C に予熱されたオーブンの中に入れて、適正条件下で 3 日間水熱反応させた。前記水熱反応の完了後、前記オートクレーブを水を利用して冷却させた。前記反応混合物から少し薄い緑色の AM - 6 ( 見えない ) 結晶と、空色の未反応ゲルの主要相 ( phase ) または一部未確認の相 ( phase ) の混合物が収得された。前記溶液の pH が中性になるまで前記複数回洗浄して沈降させた。前記沈降後 ( 約 2 時間 ) 、上層部の空色の液体部分は除去し、下層部の少量の AM - 6 結晶

【 0 1 3 5 】

ETS - 10 シード結晶を含まない前記反応混合物の場合、AM - 6 のような沈降された結晶が得られなかった。

【 0 1 3 6 】

5  $\mu$ m サイズの AM - 6 - ( RA ) を製造するため、前記反応混合物に 9.24 g の  $\text{NaCl}$  の代わりに 3 g の  $\text{NaCl}$  を使用したことを除いては、前記と同一の方法で製造した。

【 0 1 3 7 】

本願の比較例によって収得された 3  $\mu$ m サイズのバナドシリケート AM - 6 - ( RA ) の粉末 X 線回折パターン及び IR スペクトルは、図 11 ( a ) 及び図 11 ( b ) にそれぞれ示し、粉末 X 線回折ピーク分析は、下記表 12 に示したものと同一であり、SEM 写真は図 9 ( b ) に示した。

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

【表 1 2】

表 1 2

2 $\theta$	d/Å	相対強度
5.92	14.95	42.15
12.24	7.22	19.42
12.84	6.86	6.94
17.94	4.93	4.14
20.04	4.42	43.89
24.70	3.60	100.00
25.74	3.46	35.98
27.18	3.27	24.10
28.42	3.13	5.36
29.92	2.99	7.09
31.66	2.83	6.03
35.54	2.52	21.37
36.48	2.46	7.21
36.92	2.44	6.67
38.02	2.36	3.88
40.80	2.20	3.30
43.24	2.08	1.89
46.72	1.94	2.33
48.84	1.87	5.23

10

20

30

【 0 1 3 9 】

[ 比較例 2 ]

バナドシリケート AM - 6 - ( S ) - TMA の合成

AM - ( S ) - TMA の合成のために、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{VOSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{TMAOH}$  及び  $\text{DDW}$  を含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{TMA} : \text{H}_2\text{O}$  に関してモル比は、4.5 : 1.3 : 4.85 : 0.5 : 2.2 : 209 であった。

40

【 0 1 4 0 】

AM - 6 - ( S ) - TMA のためのゲルの製造過程は、下記の通りである。

【 0 1 4 1 】

塩化ナトリウム ( 6.42 g )、塩化カリウム ( 3.43 g )、 $\text{TMAOH}$  ( 14.57 g ) ( テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 25 wt % 水溶液 )、ケイ酸ナトリウム ( 18 g、N - brand ) 及び  $\text{DDW}$  ( 20 g ) を含有した溶液 A を準備し、前記溶液が透明になるまで激しく攪拌した。次に、脱イオン水 23.0 g に  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( Aldrich ) 4.49 g を溶かして製造した溶液 B を前記溶液 A に添加し、最終的に

50

その混合物（オリーブ色のゲル）を16時間熟成させた。熟成後にゲルを50mlテフロン・ライニングステンレスオートクレーブ内に注入して、230℃に予熱されたオーブンの中で適正条件下で72時間反応させた。前記反応の完了後、前記オートクレーブを水を利用して冷却させた。遠心分離、十分な量のDDWで洗浄及び100℃で1時間乾燥することで、AM-6-(S)-TMA結晶を取得した。

【0142】

本比較例によって取得されたAM-6-(S)-TMAのSEM写真は、図9(c)で確認可能である。

【0143】

[実施例8]

#### バナドシリケートVSH-1の合成

VSH-1の合成のために、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、シュウ酸、KOH、KCl、EtOH及び $\text{H}_2\text{O}$ を含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{SiO}_2$ ： $\text{V}_2\text{O}_5$ ： $\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2$ ： $\text{K}_2\text{O}$ ： $\text{KCl}$ ： $\text{EtOH}$ ： $\text{H}_2\text{O}$ に関してモル比は、4.31：1.00：3.05：5.19：3.16：20：360であった。

【0144】

VSH-1の合成のために、脱イオン水（DDW、50g）にルドックス（5.5g）を希釈させた。この溶液にKOH（5.2g）及びDDW（10g）を含有したKOH溶液を攪拌しながら添加し、その混合物を30分間攪拌した。KCl（1.5g）及びDDW（5g）を含む希釈KCl溶液を前記溶液に添加して第1溶液を取得した。

【0145】

バナジウムソースを準備するため、別途に、 $\text{V}_2\text{O}_5$ （2.7g）、シュウ酸（3.3g）とDDW（10g）とを共に混合して第2溶液を取得し、室温で冷却させて前記第1溶液に徐々に滴下して混合した。1時間後に前記混合物にEtOH（7.5g）を添加して反応混合物を取得した。最終的に、前記反応混合物を室温で10時間熟成させてゲル状の反応混合物を取得した。前記反応混合物を50mlテフロン・ライニングステンレスオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを210℃に予熱されたオーブンの中に入れて、適正条件下で30時間反応させた。室温に冷却させた後、遠心分離、十分な量のDDWで洗浄及び100℃で1時間乾燥することでVSH-1を取得した。

【0146】

本実施例によって取得されたVSH-1の粉末X線回折パターンとIRスペクトルは、図12(a)及び図12(b)にそれぞれ示し、SEM写真は図12(c)に示し、粉末X線回折ピーク分析は下記表13に示した。

【0147】

10

20

30

【表 1 3】

表 1 3

2 $\theta$	d/Å	相对強度
13.54	6.53	12.94
15.28	5.79	55.23
17.18	5.15	11.45
19.30	4.59	11.47
20.26	4.37	100.00
21.40	4.14	82.21
22.48	3.95	93.43
24.46	3.63	19.07
26.86	3.31	13.83
27.32	3.26	79.59
28.70	3.10	31.27
28.92	3.08	63.58
29.14	3.06	10.759
30.68	2.91	17.88
31.02	2.88	18.94
31.14	2.86	13.23
32.44	2.75	7.79
34.26	2.61	13.23
34.98	2.56	39.66
36.88	2.43	37.72
37.54	2.39	26.09
39.10	2.30	11.61
39.58	2.27	16.80
40.84	2.20	21.47
42.14	2.14	6.19
43.62	2.07	9.93
44.92	2.01	6.62
46.40	1.95	7.18
47.16	1.92	7.72

10

20

30

40

【 0 1 4 8 】

[ 実施例 9 ]

バナドシリケート V S H - 2 の合成

50

VSH-2の合成のために、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、シュウ酸、 $\text{CsOH}$ 、及び $\text{H}_2\text{O}$ を含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{SiO}_2$ ： $\text{V}_2\text{O}_5$ ： $\text{H}_2\text{O}$ ： $\text{C}_2$ ： $\text{Cs}_2\text{O}$ ： $\text{H}_2\text{O}$ に関してモル比は、5.4：1.00：4.01：1.3：264であった。

【0149】

水(DDW、5g)にルドックス(5.5g)を希釈させ、 $\text{CsOH}$ (6g)及びDDW(15g)を含有した $\text{CsOH}$ 溶液を攪拌と同時に添加した。その混合物を1時間攪拌して第1溶液を準備した。バナジウムソースは、 $\text{V}_2\text{O}_5$ (2.7g)、シュウ酸(3.5g)及びDDW(10g)を混合することで準備し、第2溶液を準備した。前記第1溶液と前記第2溶液とを共に混合して室温で16時間攪拌してゲル状の反応混合物を収得した。次いで、前記反応混合物を50mlテフロン-ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを220℃に予熱されたオーブンの中に入れて、適正条件下で36時間水熱反応させた。前記水熱反応の完了後、遠心分離し、十分な量のDDWで洗浄及び100℃で1時間乾燥することでVSH-2を収得した。

10

【0150】

本実施例によって収得されたVSH-2の粉末X線回折パターンとIRスペクトルは、図13(a)及び図13(b)にそれぞれ示し、SEM写真は図13(c)に示し、粉末X線回折ピーク分析は下記表14に示した。

【0151】

## 【表 14】

表 14

2 $\theta$	d/Å	相対強度
10.30	8.58	65.47
13.42	6.59	16.21
14.20	6.23	15.29
18.26	4.85	19.80
19.90	4.45	27.53
20.74	4.28	100.00
21.62	4.10	20.07
24.04	3.69	24.73
25.24	3.52	23.73
28.52	3.12	35.09
29.76	2.99	14.50
30.16	2.96	28.76
31.34	2.85	36.87
34.52	2.59	14.85
35.56	2.52	11.46
37.72	2.38	9.54
38.42	2.34	14.64
47.92	1.89	10.18

10

20

30

## 【0152】

## [実施例 10]

## バナドシリケートVSH-3の合成

VSH-3合成のために、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{EtOH}$ 及びDDWを含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{SiO}_2$ ： $\text{V}_2\text{O}_5$ ： $\text{H}_2\text{SO}_4$ ： $\text{Na}_2\text{O}$ ： $\text{K}_2\text{O}$ ： $\text{KF}$ ： $\text{EtOH}$ ： $\text{H}_2\text{O}$ に関してモル比は、5.35：1.00：3.25：1.3：4.6：1.2：8：365であった。

40

## 【0153】

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ （17～19wt%の $\text{Na}_2\text{O}$ 及び35～38wt%の $\text{SiO}_2$ から6.1g）とルドックス（5.5g）とをDDW（40g）に溶かした。 $\text{KOH}$ （6g）がDDW（40g）に溶解された $\text{KOH}$ 溶液を前記溶液に攪拌しながら添加し、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を加水分解するために混合溶液を1時間激しく攪拌して第1溶液を準備した。

## 【0154】

バナジウムソースを準備するため、別途に、 $\text{V}_2\text{O}_5$ （2.5g）、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ （4.6g）、 $\text{EtOH}$ （5g）及びDDW（10g）を25mlの丸底フラスコで共に混合して第2溶液を準備した。

50

## 【 0 1 5 5 】

前記第 2 溶液を前記第 1 溶液に滴下して添加した後、K F 溶液を添加して反応混合物を収得した。前記収得された反応混合物を室温で 1 4 時間熟成させ、ゲル状の反応混合物を収得した。前記反応混合物を 5 0 m l テフロン - ライニングステンレスオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを 2 2 0 に予熱されたオープンの中に入れて、適正条件下で 3 日間水熱反応させた。前記水熱反応の完了後、前記オートクレーブを水で冷却させた後、遠心分離、十分な量の D D W で洗浄及び 1 0 0 で 1 時間乾燥することで V S H - 3 を収得した。

## 【 0 1 5 6 】

本実施例によって収得されたバナドシリケート V S H - 3 の粉末 X 線回折パターンを図 1 4 ( a ) に示し、S E M 写真は図 1 4 ( b ) に示し、粉末 X 線回折ピーク分析は、下記表 1 5 に示したものと同一である。

## 【 0 1 5 7 】

## 【表 1 5 】

表 1 5

2 $\theta$	d/Å	相対強度
13.80	6.41	89.25
18.10	4.89	18.11
20.18	4.39	58.45
21.32	4.16	54.43
22.44	3.95	50.03
22.58	3.93	17.28
24.30	3.65	24.39
25.36	3.50	15.63
26.60	3.34	16.83
27.06	3.29	100.00
27.88	3.19	21.41
28.72	3.10	31.57
29.68	3.00	24.98
30.70	2.90	12.69
31.46	2.84	25.90
33.66	2.66	10.52
34.62	2.58	37.52

## 【 0 1 5 8 】

## [ 実施例 1 1 ]

バナドシリケート V S H - 4 の合成

V S H - 4 の合成のために、S i O <sub>2</sub>、V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>、シュウ酸、C s O H 及び H <sub>2</sub> O を含む反応混合物ゲルを準備したが、S i O <sub>2</sub> : V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>2</sub> : C s <sub>2</sub> O : H <sub>2</sub> O

に関してモル比は、4 : 1.00 : 2.17 : 4.9 : 200であった。

【0159】

水(DDW、5g)にルドックス(5.5g)を希釈し、CsOH(15g)及びDDW(19g)を含有したCsOH溶液を攪拌しながら添加し、その混合物を1時間攪拌した。別途に、バナジウムソースは、シュウ酸(2.5g)、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.65g)とDDW(10g)とを混合して準備した。前記二つの溶液を共に混合して室温で16時間攪拌してゲル状の反応混合物を収得した。前記反応混合物を50mlテフロン-ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを220℃に予熱されたオープンの中に入れて、適正条件下で36時間水熱反応させた。前記水熱反応の完了後、前記オートクレーブを水で冷却させた後、遠心分離、十分な量のDDWで洗浄及び100℃で1時間乾燥することでVSH-4を収得した。

10

【0160】

本実施例によって収得されたバナドシリケートVSH-4の粉末X線回折パターンを、図15(a)に示し、SEM写真は図15(b)に示し、粉末X線回折ピーク分析は、下記表16に示したものと同一である。

【0161】

【表16】

表16

2θ	d/Å	相対強度
12.24	7.22	28.48
13.16	6.72	71.89
17.28	5.12	18.44
18.08	4.90	23.96
21.88	4.05	100.00
22.46	3.95	47.30
22.94	3.87	18.32
25.70	3.46	58.47
26.16	3.40	47.05
26.22	3.39	30.36
28.98	3.07	17.19
29.42	3.03	90.59
29.96	2.98	42.16
31.92	2.80	57.59
32.88	2.72	45.42
35.10	2.55	29.74
37.64	2.38	19.82
42.80	2.11	18.92

20

30

40

【0162】

50

## [ 実施例 1 2 ]

バナドシリケートVSH-9の合成

VSH-9の合成のために、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、シュウ酸、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{CsCl}$ 、 $\text{EtOH}$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ を含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{SiO}_2$ ： $\text{V}_2\text{O}_5$ ： $\text{H}_2\text{O}$ ： $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ： $\text{Na}_2\text{O}$ ： $\text{CsCl}$ ： $\text{EtOH}$ ： $\text{H}_2\text{O}$ に関してモル比は、6.7：1.00：4.01：7.7：8.7：40：334であった。

## 【0163】

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (17~19wt%の $\text{Na}_2\text{O}$ 及び35~38wt%の $\text{SiO}_2$ から6.1g)を水(DDW、6g)に溶かし、 $\text{NaOH}$ (2g)及びDDW(7g)を含有した $\text{NaOH}$ 溶液を攪拌しながら添加し、その混合物を1時間攪拌する。別途に、バナジウムソースは、 $\text{V}_2\text{O}_5$ (1g)、シュウ酸(2.85g)及びDDW(10g)を混合することで製造した。前記二つの溶液を共に混合し、1時間後に $\text{CsCl}$ (8g)及びDDW(10g)の溶液、そして $\text{EtOH}$ (10g)を添加して反応混合物を収得した。前記反応混合物を最終的に室温で16時間熟成させてゲル状の反応混合物を収得した。次いで、前記反応混合物を50mlテフロン-ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを220℃に予熱されたオープンの中に入れて、適正条件下で36時間水熱反応させた。前記水熱反応の完了後、前記オートクレーブを冷却させた後、遠心分離、十分な量のDDWで洗浄及び100℃で1時間乾燥することでVSH-9を収得した。

10

## 【0164】

本実施例によって収得されたバナドシリケートVSH-9の粉末X線回折パターンを、図16(a)に示し、SEM写真は図16(b)に示し、粉末X線回折ピーク分析は、下記表17に示したものと同一である。

20

## 【0165】

【表 17】

表 17

2 $\theta$	d/Å	相対強度
8.46	10.44	44.24
10.96	8.06	18.75
12.04	7.34	11.24
12.98	6.81	19.77
15.52	5.70	13.74
17.06	5.19	20.71
17.78	4.98	19.27
20.32	4.36	47.85
21.52	4.12	32.40
22.10	4.02	10.61
22.26	3.99	14.53
24.32	3.65	10.18
25.30	3.51	20.33
25.76	3.45	100.00
26.18	3.40	14.32
27.68	3.22	16.75
28.94	3.08	42.48
29.50	3.02	21.27
30.62	2.91	26.55
32.36	2.76	13.01
33.50	2.67	15.02
34.18	2.62	10.23
34.90	2.56	16.41
36.14	2.48	6.49
36.78	2.44	9.57
37.08	2.42	12.83
38.58	2.33	7.32
39.16	2.29	14.51
39.76	2.26	9.19
40.74	2.21	6.55
43.02	2.10	9.40
43.62	2.07	11.78
44.28	2.04	8.41

10

20

30

40

【0166】

[実施例13]

バナドシリケートVSH-12の合成

VSH-12の合成のために、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、シュウ酸、 $\text{CsOH}$ 、及び $\text{H}_2\text{O}$ を含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{SiO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2 : \text{Cs}_2\text{O} : \text{H}$

50

$\text{V}_2\text{O}_5$ に関してモル比は、6.7 : 1.00 : 4 : 4.8 : 330であった。

【0167】

水 (DDW、5 g) にルドックス (5.5 g) を希釈し、CsOH (9 g) 及びDDW (18 g) を含有したCsOH溶液を攪拌しながら添加した。その混合物を1時間攪拌した。別途に、バナジウムソースは、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (1 g)、シュウ酸 (2.75 g) 及びDDW (10 g) を混合することで反応混合物を収得した。前記反応混合物を最終的に室温で16時間熟成させてゲル状の反応混合物を収得した。次いで、前記反応混合物を50 ml テフロン・ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを220 °Cに予熱されたオーブンの中に入れて、適正条件下で48時間水熱反応させた。前記水熱反応の完了後、前記オートクレーブを冷却させた後、遠心分離、十分な量のDDWで洗浄及び100 °Cで1時間乾燥することでVSH-12を収得した。

10

【0168】

本実施例によって収得されたバナドシリケートVSH-12の粉末X線回折パターンは図17(a)に示し、SEM写真は図17(b)に示し、粉末X線回折ピーク分析は、下記表18に示したものと同一である。

【0169】

【表 18】

表 18

2 $\theta$	d/Å	相对強度
7.42	11.91	42.97
11.18	7.90	34.17
12.20	7.24	43.69
13.16	6.77	79.99
13.86	6.38	29.91
16.82	5.26	27.94
17.30	5.12	36.80
18.04	4.91	31.38
21.86	4.06	100.00
22.48	3.95	66.38
22.60	3.93	32.75
23.70	3.75	27.12
24.72	3.59	42.97
25.30	3.51	46.42
25.70	3.46	70.80
26.14	3.40	60.14
26.58	3.35	46.09
27.32	3.26	31.27
29.20	3.05	33.62
29.40	3.03	92.40
29.96	2.98	48.22
30.50	2.92	28.38
31.50	2.83	38.11
31.94	2.79	75.78
32.88	2.72	64.46
34.74	2.58	27.94
35.12	2.55	50.63
37.38	2.40	30.29
37.66	2.38	31.77
42.80	2.11	27.45

10

20

30

40

【0170】

[ 実施例 14 ]

バナドシリケートVSH - 13の合成

50

VSH-13の合成のために、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、シュウ酸、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{EtOH}$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ を含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{SiO}_2$ ： $\text{V}_2\text{O}_5$ ： $\text{H}_2\text{O}$ ： $\text{C}_2$ ： $\text{Na}_2\text{O}$ ： $\text{NaCl}$ ： $\text{EtOH}$ ： $\text{H}_2\text{O}$ に関してモル比は、7.4：1.00：4.01：8.1：13.5：44：350であった。

【0171】

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (17~19wt%の $\text{Na}_2\text{O}$ 及び35~38wt%の $\text{SiO}_2$ から12.2g)を水(DDW、12g)に溶かし、 $\text{NaOH}$ (3.6g)及びDDW(10g)を含有した $\text{NaOH}$ 溶液を攪拌しながら添加し、その混合物を1時間攪拌した。別途、バナジウムソースは、 $\text{V}_2\text{O}_5$ (2g)、シュウ酸(5g)及びDDW(20g)を混合することで製造した。前記二つの溶液を共に混合して $\text{NaCl}$ (8g)及びDDW(20g)の溶液、そして $\text{EtOH}$ (20g)をそれぞれ添加して反応混合物を収得した。前記反応混合物を最終的に室温で16時間熟成させ、50mlテフロン-ライニングステンレスチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを220℃に予熱されたオーブンの中に入れて、適正条件下で72時間水熱反応させた。前記水熱反応の完了後、前記オートクレーブを室温に冷却させた後、遠心分離、充分な量のDDWで洗浄及び100℃で1時間乾燥することでVSH-13を収得した。

10

【0172】

本実施例によって収得されたバナドシリケートVSH-13の粉末X線回折パターンとIRスペクトルは、図18(a)及び図18(b)にそれぞれ示し、SEM写真は図18(c)に示し、粉末X線回折ピーク分析は、下記表19に示したものと同一である。

20

【0173】

【表19】

表19

2θ	d/Å	相対強度
10.44	8.46	100.00
12.88	6.86	7.15
17.86	4.96	6.24
20.56	4.31	5.62
22.20	4.00	4.99
24.74	3.59	14.74
27.10	3.28	11.42
30.22	2.95	5.71
31.82	2.81	5.76
32.24	2.77	5.56
34.48	2.59	4.01

30

40

【0174】

[実施例15]

バナドシリケートVSH-16の合成

VSH-16の合成のために、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、シュウ酸、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{EtOH}$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ を含む反応混合物ゲルを準備したが、 $\text{SiO}_2$ ： $\text{V}_2\text{O}_5$ ： $\text{H}_2\text{O}$ ： $\text{C}_2$ ： $\text{Na}_2\text{O}$ ： $\text{NaCl}$ ： $\text{EtOH}$ ： $\text{H}_2\text{O}$ に関してモル比は、6.07：1.00：3

50

. 2 6 : 6 . 6 : 1 1 : 3 6 : 2 8 5 であった。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( 1 2 . 2 g ) 溶液を脱イオン水 ( D D W 、 1 2 g ) で希釈し、この溶液に、 $\text{NaOH}$  ( 3 . 6 g ) 及び D D W ( 1 5 g ) を含有した  $\text{NaOH}$  溶液と  $\text{NaCl}$  ( 8 g ) 及び D D W ( 1 5 g ) を含む  $\text{NaCl}$  溶液とを激しく攪拌しながら添加した。別途に、バナジウムソースを製造するため、 $\text{V}_2\text{O}_5$  ( 2 . 2 g ) 、シュウ酸 ( 5 g ) 及び D D W ( 2 0 g ) を共に混合した。前記二つの溶液を共に混合し、30分後に  $\text{EtOH}$  ( 2 0 g ) を添加して反応混合物を収得した後、最終的に前記反応混合物を室温で14時間熟成させてゲル状の反応混合物を収得した。前記反応混合物を50mlテフロン-ライニングステンレススチールオートクレーブ内に注入して、前記オートクレーブを220 に予熱されたオーブンの中に入れて、適正条件下で72時間水熱反応させた。前記水熱反応の完了後、前記オートクレーブを室温に冷却させた後、遠心分離、十分な量の D D W で洗浄及び100 で1時間乾燥することで V S H - 1 6 を収得した。

10

【 0 1 7 5 】

本実施例によって収得されたバナドシリケート V S H - 1 6 の粉末 X 線回折パターンと I R スペクトルは、図 1 9 ( a ) 及び図 1 9 ( b ) にそれぞれ示し、SEM 写真は図 1 9 ( c ) に示し、粉末 X 線回折ピーク分析は、下記表 2 0 に示したものと同一である。本実施例によって収得されたバナドシリケート V S H - 1 6 は、図 1 9 ( c ) に示した SEM 写真に示すように、優れた結晶性を示した。

【 0 1 7 6 】

しかし、比較例として従来、アメリカの H o u s t o n 大学で合成した方法によって V S H - 1 6 を合成した場合、図 2 0 の SEM 写真で確認できるように、純粋な結晶を得ることができなかった。

20

【 0 1 7 7 】

【表 20】

表 20

2 $\theta$	d/Å	相对強度
11.17	7.91	56.96
11.50	7.68	27.43
11.75	7.52	21.65
16.84	5.26	43.63
17.37	5.10	12.16
19.44	4.56	3.96
20.45	4.33	18.43
22.17	4.00	8.66
23.98	3.70	5.80
25.74	3.45	16.11
26.98	3.30	10.22
27.60	3.22	100.00
31.11	2.87	29.41
31.39	2.84	38.98
32.64	2.74	11.10
33.05	2.70	11.49
33.52	2.67	29.06
34.36	2.60	17.23
34.84	2.57	7.14
36.76	2.44	6.52
39.14	2.29	8.10
41.60	2.16	8.07
42.92	2.10	11.77
49.85	1.82	6.05

10

20

30

40

【0178】

[実施例16]

バナドシリケートSVS-3の酸化誘導体

前記実施例3で製造された $V^{IV}$ バナドシリケートであるSVS-3を酸化剤( $Br_2$ 、 $CCl_4$ 溶解)を利用して前記SVS-3試料内の $V^{4+}$ イオンを $V^{5+}$ イオンに酸化させ、SVS-3構造を維持しながら $V^{5+}$ イオンを含有する新規バナドシリケートを製

50

造した。前記SVS-3試料内の $V^{4+}$ イオンの $V^{5+}$ イオンへの酸化に対する分析は、EXAFS（広域X線吸収微細構造：Extended X-ray Absorption Fine Structure）、ESR（電子スピン共鳴法：Electron Spin Resonance）及びSQUID（超伝導量子干渉計：superconducting quantum interference device）を利用して行った。図24のEXAFS分析データによると、前記SVS-3試料内の $V^{4+}$ イオンが $V^{5+}$ イオンに50%または100%酸化されるにつれて、EXAFSピーク位置が変化することが分かり、このような点は、図24(a)に示したEXAFSピークに対する拡大グラフである図24(b)のEXAFSデータによって明確に分かる。前記SVS-3試料内の $V^{4+}$ イオンの $V^{5+}$ イオンへの酸化は、図25(a)に示したESR及び図25(b)に示したSQUID分析データによっても明確に分かる。図25(b)に示したSQUIDデータによると、 $V^{IV}$ バナドシリケートであるSVS-3の磁気モーメント $m$ は1.73BMであり、 $V^V$ バナドシリケートであるSVS-3は磁化率(Magnetic susceptibility)値を示さないが、前記 $V^{IV}$ バナドシリケートSVS-3内の $V^{4+}$ イオンの50%が $V^{5+}$ イオンに酸化される場合、特異な磁化率(Magnetic susceptibility)値を示すことが分かる。

10

【0179】

<実施例及び比較例の比較検討>

従来の製造方法に使用される $VOSO_4$  ( $V^{4+}$ ソース)の代わりに $V_2O_5$  ( $V^{5+}$ ソース)が使用されるという事実にもかかわらず、実験過程で $Na_2SiO_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $KOH$ 、還元剤(シュウ酸、エタノール)とDDW(脱イオン蒸留水)、そして必要な場合、 $H_2SO_4$ を含む反応混合物ゲルから新規バナドシリケート及び優れた結晶性を有するAM-6-(Y)が容易に収得された。このような本願による前記製造方法によって既存に知られたバナドシリケートだけでなく、前記実施例1~7で製造された新規バナドシリケートも容易でかつ効率的に製造することができる。

20

【0180】

比較のために、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA及びAM-6-(S)- $NH_3$ も製造した。粉末X線回折パターンを通じてAM-6-(Y)がETS-10構造を有することを確認することができ、AM-6-(Y)がAM-6-(RA)とは違って石英のような不純物で汚染されなかったことを示した(図8)。図9(a)~(c)に示すように、AM-6-(Y)結晶のSEM(電子走査顕微鏡)イメージ(図9(a))は、その結晶の平均 $a/c$ 比が1.38で、表面が非常に滑らかな典型的なトランケイテッド八面体(truncated octahedron)状を採択していることを示した。対照的に、AM-6-(RA)の典型的な $a/c$ 比は0.8で、多くの結晶は粗くて割れた面を有している(図9(b))。AM-6-(S)-TMAの結晶の形態は不規則で表面は非常に粗い(図9(c))。図10のTEM(透過電子顕微鏡)イメージを通じてAM-6-(Y)がAM-6構造を有することを確認することができ、欠陥(defect)があり、同質異像(polymorph)であるAとBとの混合物であることを見出した。

30

【0181】

AM-6-(Y)、AM-6-(RA)及びAM-6-(S)-TMAの平均収得率は、それぞれ84、49及び48%(バナジウム量を基準に)であるが、本願に開示のAM-6-(Y)合成過程では、バナジウムソースとして安価な $V_2O_5$ を使用するという点だけでなく、より高い収得率を提供するという点でも、さらに経済的である。それに、AM-6-(RA)とAM-6-(S)-TMAとの平均合成反応時間が3日以上であるが、AM-6-(Y)は、220℃で20時間であり、より短い反応時間の間に容易に製造されることができる。

40

【0182】

空気を溶出気体として利用した初期AM-6サンプルのTGA(熱重量分析)を通じて500℃まで水の損失が続き、AM-6-(S)-TMAは、実際に有機鋳型を含有して

50

いることが分かる。AM-6-(RA)の場合、ETS-10のTGA曲線のように、100-250の温度範囲で水の損失量はAM-6-(Y)の場合より多い。これは、間接的にその中にETS-10コアがあることを示す。窒素吸着によって測定された初期AM-6-(Y)、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA、AM-6-(S)-NH<sub>3</sub>のBET表面積は、それぞれ395、417、81及び296 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であった。AM-6-(S)-TMAの非常に少ない表面積は、気孔の大部分がTMA<sup>+</sup>イオンで封鎖されていることを示す。AM-6-(Y)及びAM-6-(RA)の場合と比較して、AM-6-(S)-NH<sub>3</sub>で相当な表面積減少は、NH<sub>3</sub>を利用してTMA<sup>+</sup>の除去後にその構造が部分的に損傷されたことを示す。AM-6-(RA)のN<sub>2</sub>-吸着等温線は、サンプル内にメソ孔があることを示す。そのようなメソ孔は、ETS-10コアとAM-6シェルとの間の境界でTi-O-Ti-O-V-O-V-陽子線をTi-O-Ti-OHとHO-V-O-V-の鎖で容易に分離させることで、前記ETS-10コアとAM-6シェルとの間に形成されるものとみえる。そのようなメソ孔が存在することによって、AM-6-(Y)よりAM-6-(RA)がわずかに高い表面積を有する。

10

【0183】

多様な陽イオン(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>及びZn<sup>2+</sup>)に対するイオン交換度は、それぞれに相応する塩の1モル溶液を使用してAM-6-(Y)、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA及びAM-6-(S)-NH<sub>3</sub>に対して得られた。前記イオン交換は、室温で150分間実施され、3回繰り返した。3回繰り返した後、イオン交換度は、AM-6-(Y)、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA及びAM-6-(S)-NH<sub>3</sub>に対して、それぞれ80~99%、70~94%、6~26%及び60~77%であった。従って、前記イオン交換度は、AM-6-(Y) > AM-6-(RA) > AM-6-(S)-NH<sub>3</sub> > AM-6-(S)-TMAの順で増加した。このような結果を通じて、TMA<sup>+</sup>イオンがAM-6チャンネルを封鎖し、TMA<sup>+</sup>イオンを熱いNH<sub>3</sub>で処理して除去しても損傷しないAM-6の生成を誘導しないということが分かり、AM-6-(S)-TMA内のTMA<sup>+</sup>イオンが初期(pristine)金属陽イオンの他の陽イオンとのイオン交換を相当妨害していることが分かる。

20

【0184】

初期ETS-10、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA、AM-6-(S)-NH<sub>3</sub>及びAM-6-(Y)のラマンスペクトルが図21(a)に比較されている。AM-6-(Y)は、869 cm<sup>-1</sup>で現われるAM-6-(RA)及びAM-6-(S)-TMAの縦軸ストレッチング震動に比べて、少し青方偏移された871 cm<sup>-1</sup>でV-O-Vの縦軸ストレッチング震動を示した。前記わずかな青方偏移は、AM-6-(RA)及びAM-6-(S)-TMAの場合に比べて、AM-6-(Y)のより高いK<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>の割合のためである(非特許文献14)。AM-6-(RA)のラマンスペクトルは、724 cm<sup>-1</sup>で、常にV-O-Vの場合と共に、Ti-O-Ti縦軸ストレッチング震動をみせる。AM-6-(S)-TMAのラマンスペクトルは、756 cm<sup>-1</sup>でTMA<sup>+</sup>による追加の弱いラマンバンドを示した。他のAM-6サンプルとは違って、AM-6-(S)-NH<sub>3</sub>は、V-O-Vストレッチングバンドを示さないが、これは、全てのV-O-V陽子線がTMA<sup>+</sup>の除去過程の間に破壊されたことを示す(図21(a))。本発明者は、300で45分(350で3時間の代わりに)だけNH<sub>3</sub>で処理しても、全てのV-O-V陽子線を破壊するに充分であることを見出した。真空下における熱的安全性の試験を通じて、V-O-V陽子線が180で分解し始めるということを見出し(図21(b))、これは、250で分解し始めるETS-10内のTi-O-Ti陽子線よりAM-6内のV-O-V陽子線が熱的に安定していないことを示す(非特許文献14)。

30

40

【0185】

単位セル式(M<sup>I</sup><sub>2</sub>VSi<sub>5</sub>O<sub>13</sub>・xH<sub>2</sub>O)に基づいて、理想的なAM-6内のそれぞれのV原子の酸化状態は+4でなければならない。これは、それぞれのバナジウム原

50

子は、一つの単電子を有し、従って、理論的な原子磁気モーメント ( $\mu$ ) は  $1.73 \text{ BM}$  でなければならないことを意味する (図 21 (c))。AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA 及び AM-6-(S)-NH<sub>3</sub> の測定された  $\mu$  は、それぞれ  $1.47$ 、 $1.52$  及び  $1.30 \text{ BM}$  であるが、AM-6-(Y) の測定された  $\mu$  は  $1.76 \text{ BM}$  であった。この結果は、AM-6-(Y) 内の大部分のバナジウム原子は +4 の酸化状態で存在し、他の AM-6 サンプル内の相当量のバナジウムイオンは +5 酸化状態で存在することを示す (非特許文献 18-20)。しかし、AM-6 サンプルの ESR スペクトルは、全て同様にみえるが、これは、ESR が V-O-V 鎖の純度を区別する手段として適切でないことを示す。初期 AM-6 サンプルの TGA データは  $470 \sim 520$  の間で重さの増加が始まるということを示した。ETS-10 は重さの増加をみせないの、前記重さ増加は  $V^{4+}$  から  $V^{5+}$  への酸化に起因して起こる。

10

## 【0186】

四つの AM-6 サンプルと ETS-10 の UV-vis スペクトルは、図 22 (a) に比較されている。それぞれのスペクトルは、UV 領域で強い吸収帯を有しており、可視光と IR 領域では相対的により弱い吸収帯を有している。UV 領域の最大吸収波長 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) は、AM-6-(S)-TMA、AM-6-(S)-NH<sub>3</sub>、AM-6-(Y)、AM-6-(RA) 及び ETS-10 に対して、それぞれ  $218$ 、 $219$ 、 $247$ 、 $280$  及び  $285 \text{ nm}$  である。

## 【0187】

今後、詳細なスペクトル分析研究がさらに必要である。しかしながら、UV 領域のスペクトルを比較すると、AM-6-(RA) が ETS-10 シードを含有していることを再度示す (図 22 (a))。AM-6-(S)-TMA から AM-6-(S)-NH<sub>3</sub> への末端部の吸収線の大きな赤方偏移は、VO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 陽子線が熱い NH<sub>3</sub> で TMA<sup>+</sup> イオンを除去する間に損傷されたことを示す。

20

## 【0188】

乾燥した状態で、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 及び Zn<sup>2+</sup> と交換された AM-6-(Y) シリーズの電子吸収スペクトルを通じて、UV 領域の吸収帯の  $\lambda_{\text{max}}$  とバンドギャップエネルギー ( $E_g$ 、各吸収スペクトルの変曲点で判断) は、漸次的に相手陽イオンの電気陰性度が増加するにつれて漸次的に赤方偏移するという事実が分かる (図 22 (b)) (非特許文献 22)。

30

## 【0189】

前記結果は、AM-6-(Y) が多様な側面 (滑らかな表面を有し、ETS-10 シードを含まず、孔を封鎖する TMA<sup>+</sup> イオンを含まず、全ての V 原子が +4 の酸化状態であり、高い質の VO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 陽子線を有する点) で実質的に理想的な物質であることを示す。これは、VO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 陽子線 (図 23) の電子的転移の性質を研究することができる特有の機会を提供する。

## 【0190】

また、 $\lambda_{\text{max}}$  と  $E_g$  との吸収エネルギーは、骨格 (framework) 酸素 ( $O_f$ ) のサンダーソンの部分電荷側面で線形関係を示す (図 22 (c))。この結果は、以前の研究結果 (LMCT) (非特許文献 18) 及びチタン酸塩の陽子線の場合とは反対に、UV 領域バンドは、 $V^{4+} - O^{2-}$  の間の電荷伝達または金属-配位子の間の電荷伝達 (CT) によって発生するという非常に興味深い事実を示す (非特許文献 14-16)。本発明者らは、これが酸化物分子篩で LMCT 相互作用を説明するための第一の例示と信じる。AM-6-(RA) と AM-6-(S)-NH<sub>3</sub> も同様な趨勢をみせる。

40

## 【0191】

UV 領域バンドとは違って、可視光 ( $2.1 \text{ eV}$ ) と近赤外線 ( $1.1 \text{ eV}$ ) との領域バンドは、陽イオンが Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 及び Zn<sup>2+</sup> の場合を除いては、多様な反対陽イオンに対して位置が移動しなかった (図 22 (d))。この結果は、以前の研究結果 (LMCT) (非特許文献 18) とは反対に、それらが  $V^{4+}$  の d-d 転移のため起こることを示す。-O-V<sup>4+</sup>(O)<sub>4</sub>-O-構造が ETS-10 のように平たい (z-in) 正

50

八面体の構造を採用していると仮定すると(非特許文献16、23、24)、1.1 eV及び2.1 eVでは、それぞれ $d_{x^2-y^2}$ 及び $d_{xy}$ 軌道転移が起きるのであろう。

【0192】

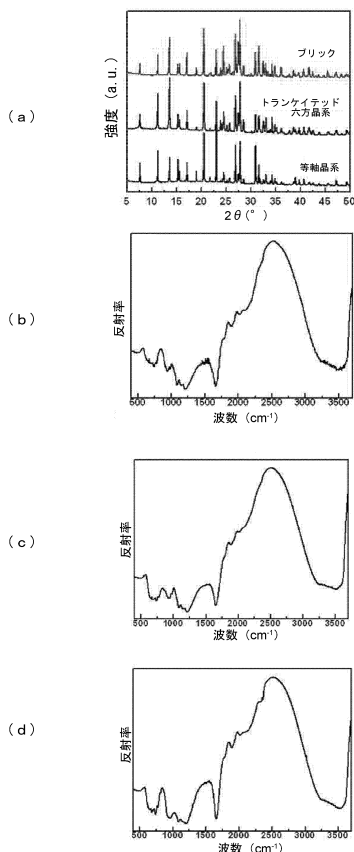
$V_2O_5$ からAM-6-(Y)を合成するということは、AM-6-(Y)内の全てのV原子の酸化状態が+4であるが、 $V_2O_5$ 内のVの酸化状態が+5という意味で実に興味深い。確実に、添加された酸及び/またはエタノールのようなアルコールなどの還元剤が合成する間、 $V_2O_5$ の $V^{5+}$ を $V^{4+}$ に還元させる作用をする。これにより、本願によって $V_2O_5$ のような安価なバナジウム $V^{5+}$ -含有化合物と還元剤とを利用して純粋なバナドシリケート分子篩を容易に製造することができる。本願による前記製造方法によ

10

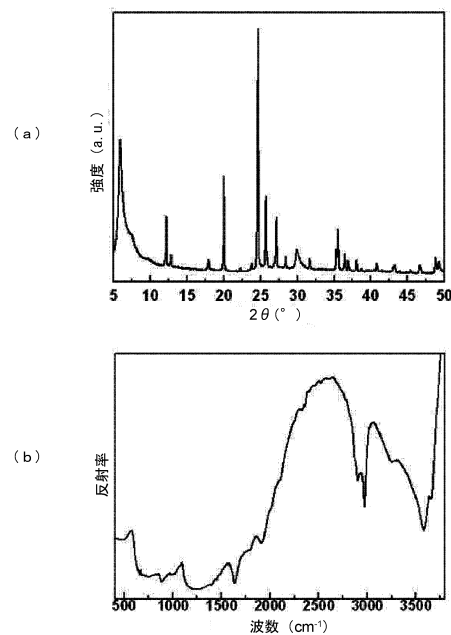
【0193】

以上、実施形態及び実施例を挙げて本願を詳しく説明したが、本願は、前記実施形態及び実施例に限らず、様々な多様な形態で变形されることができ、本願の技術的思想内で当分野で通常の知識を持った者によって様々な多くの变形が可能であることが明らかである。

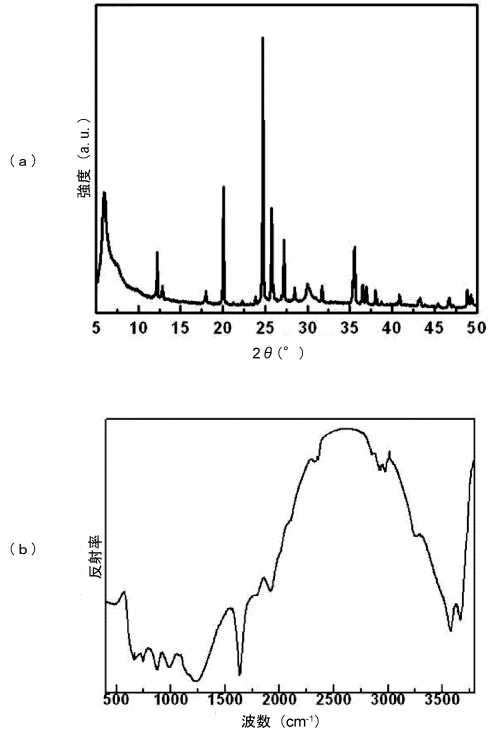
【図3】



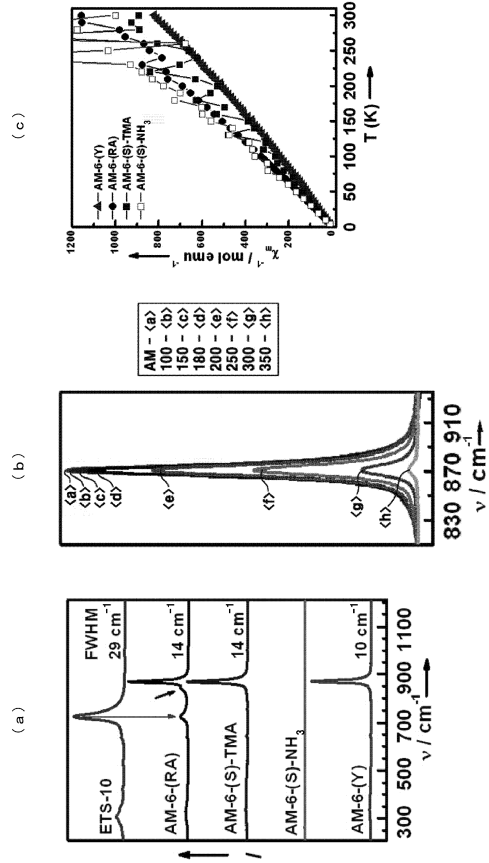
【図8】



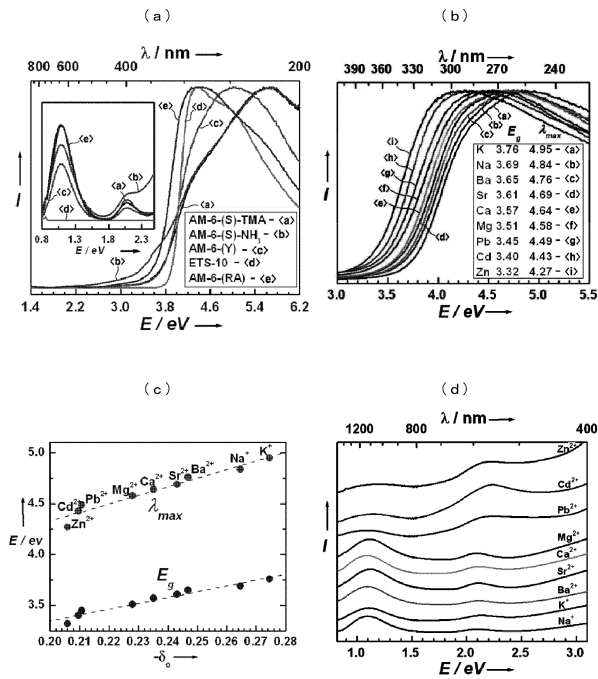
【 図 1 1 】



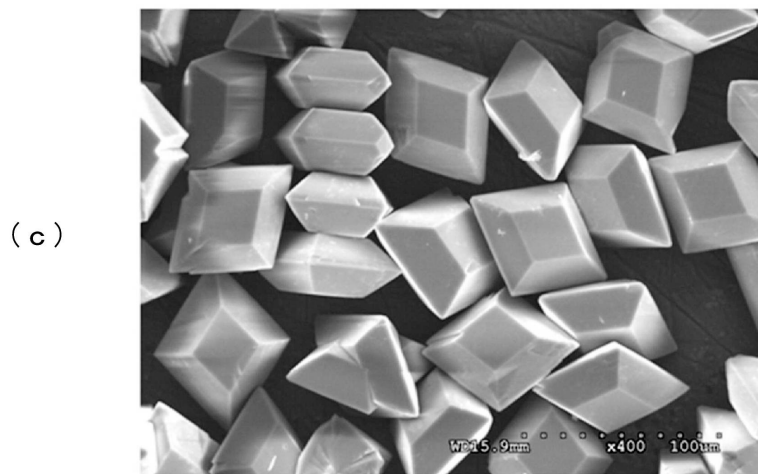
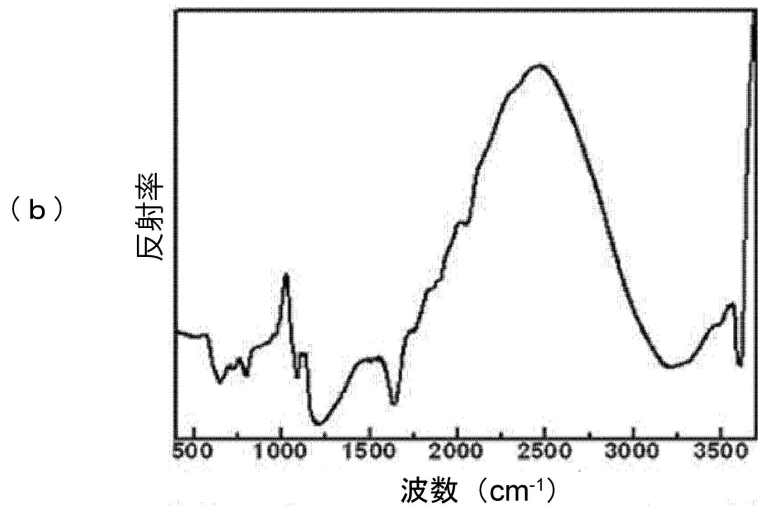
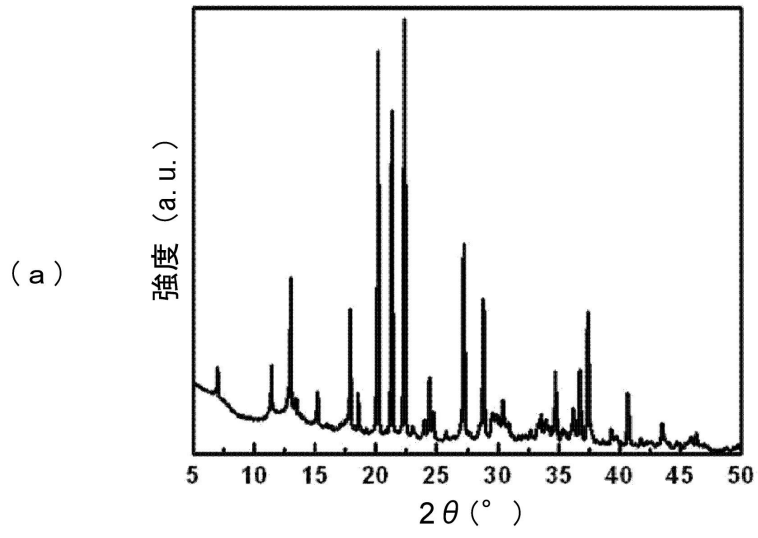
【 図 2 1 】



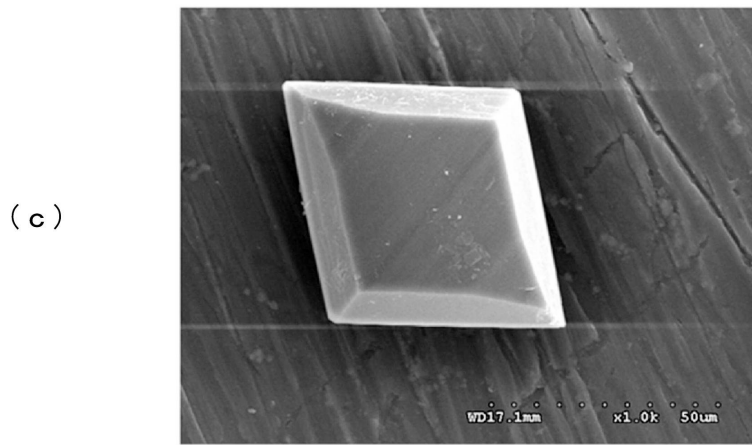
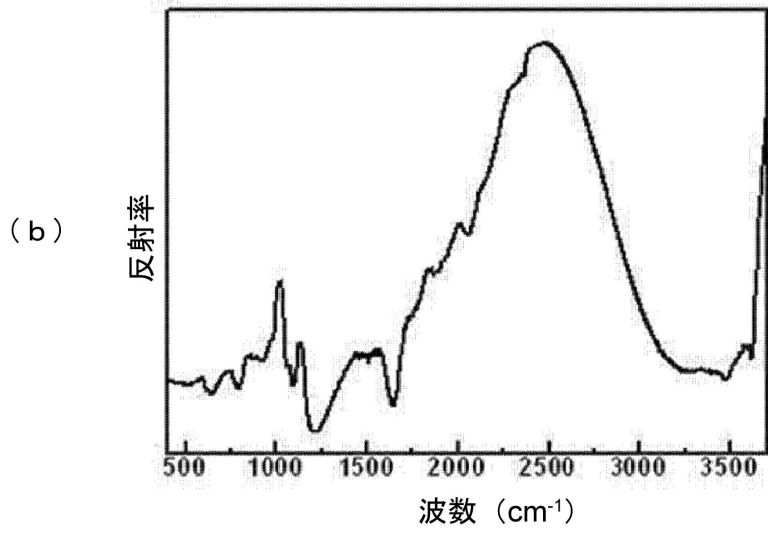
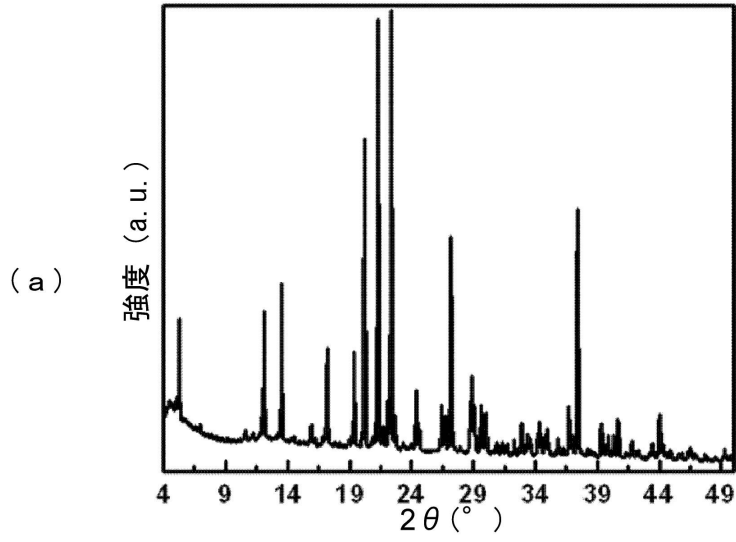
【 図 2 2 】



【 図 1 】

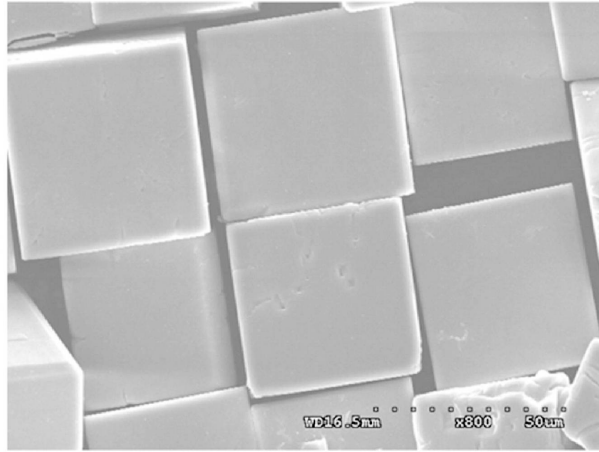


【 図 2 】

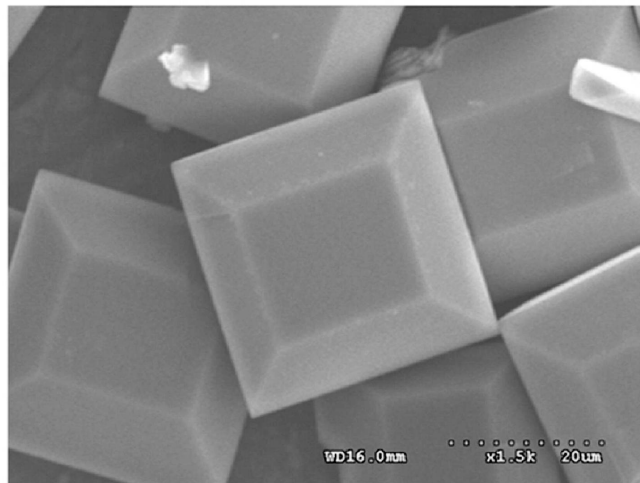


【 図 4 】

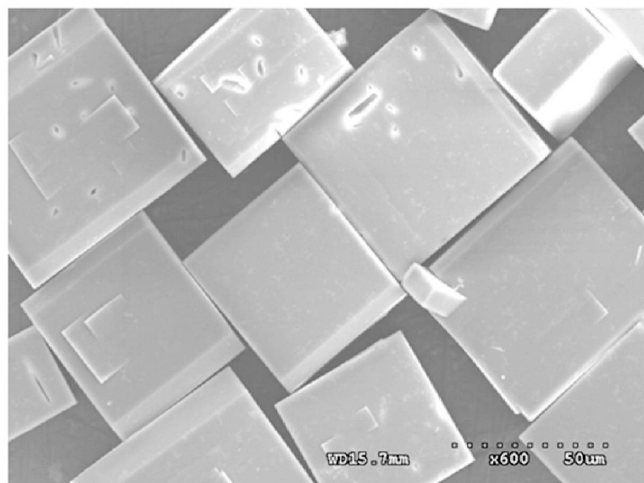
(a)



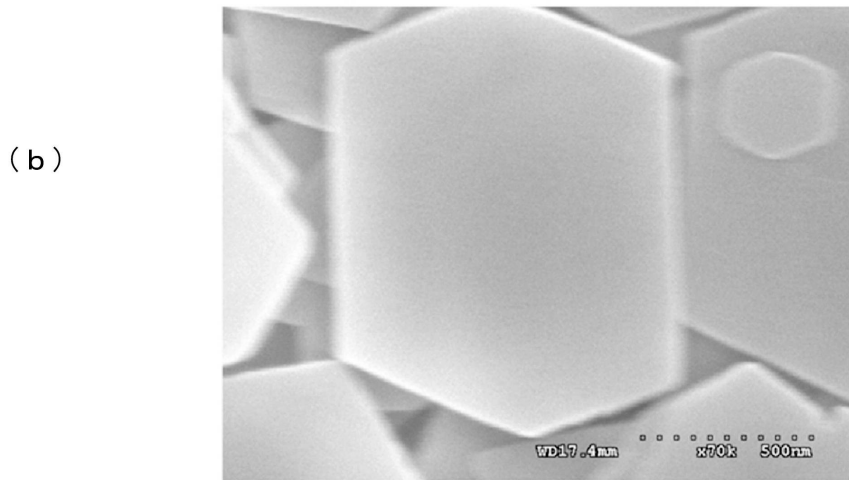
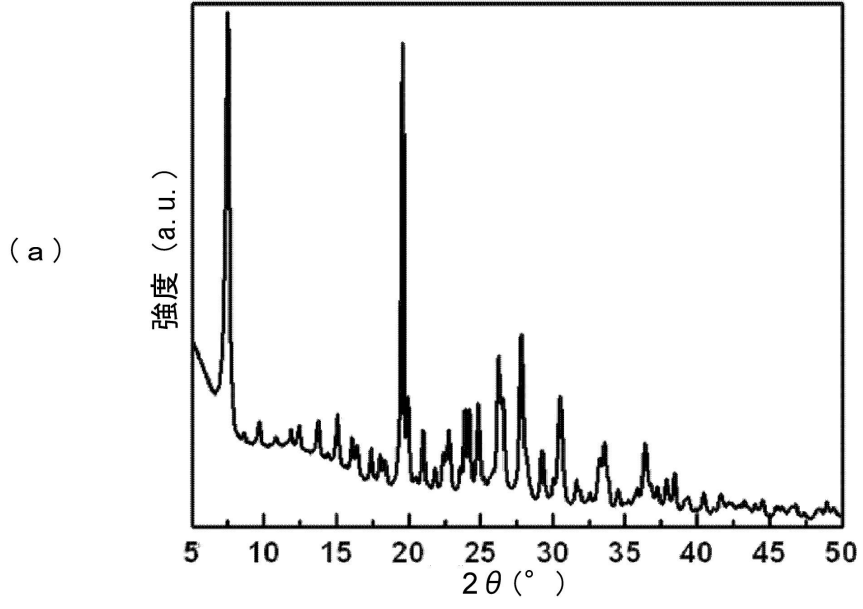
(b)



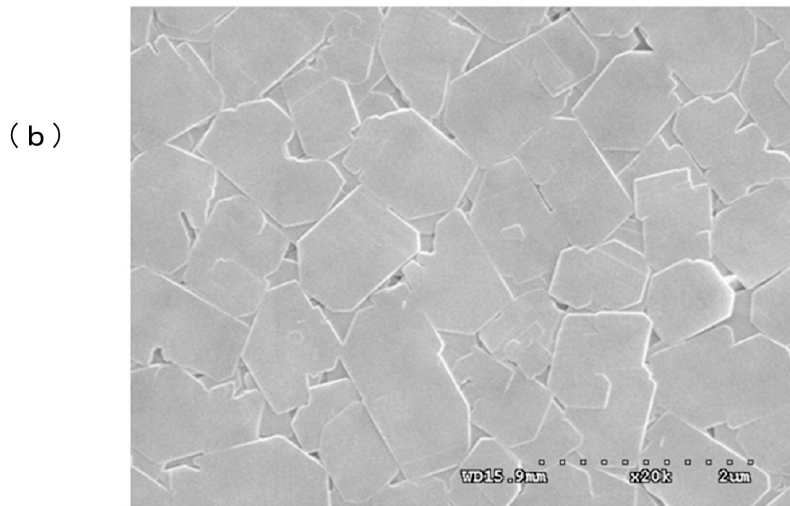
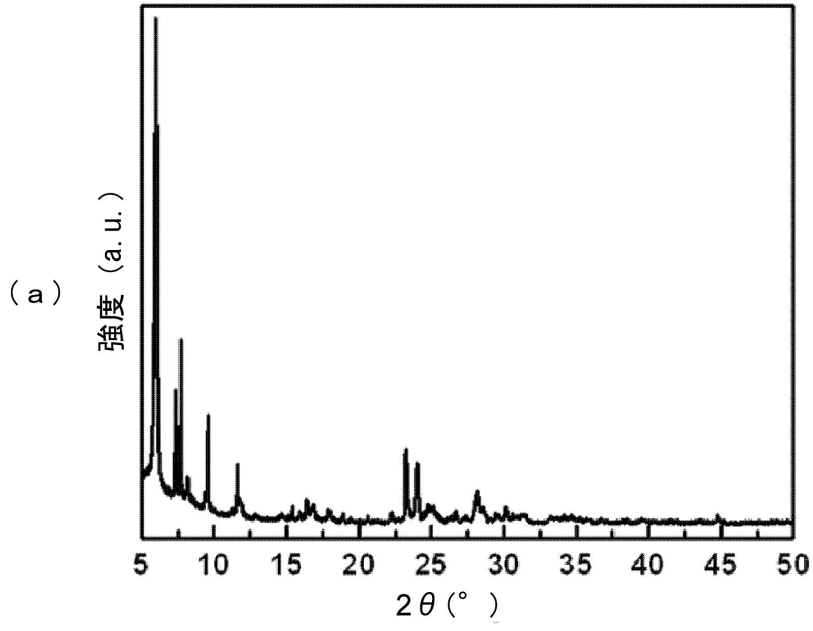
(c)



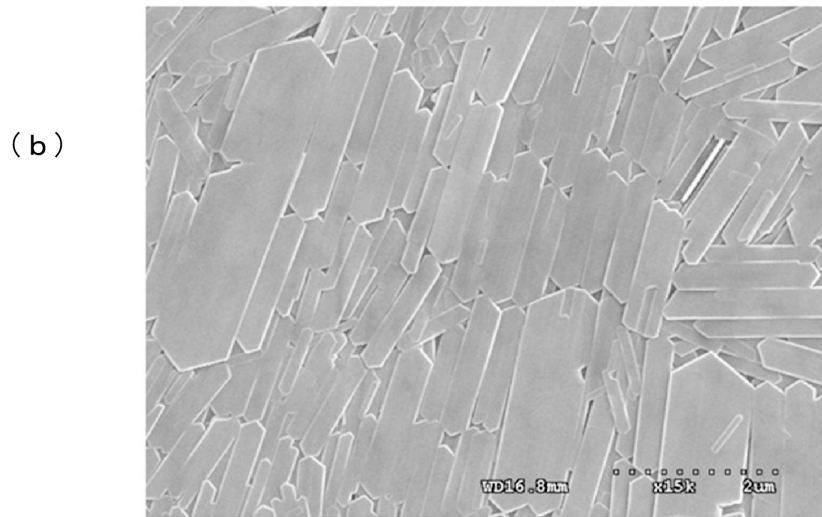
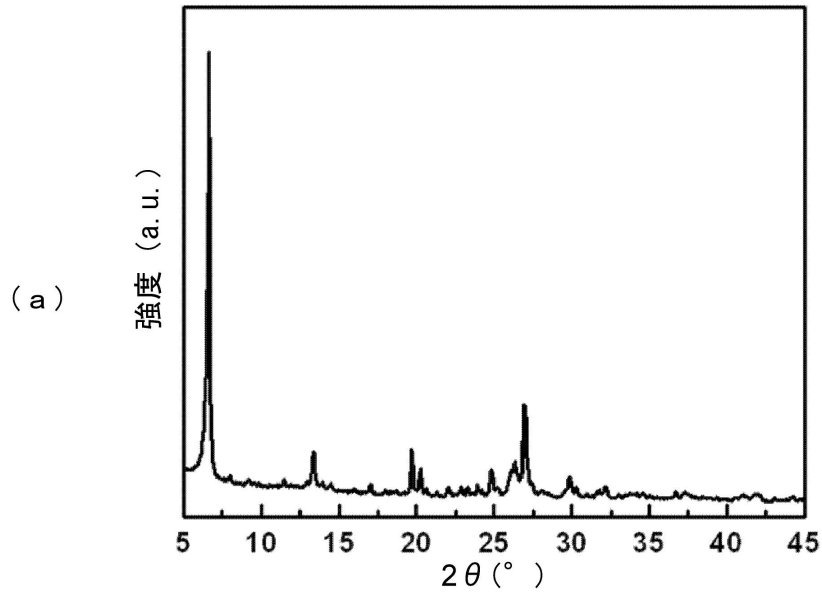
【 図 5 】



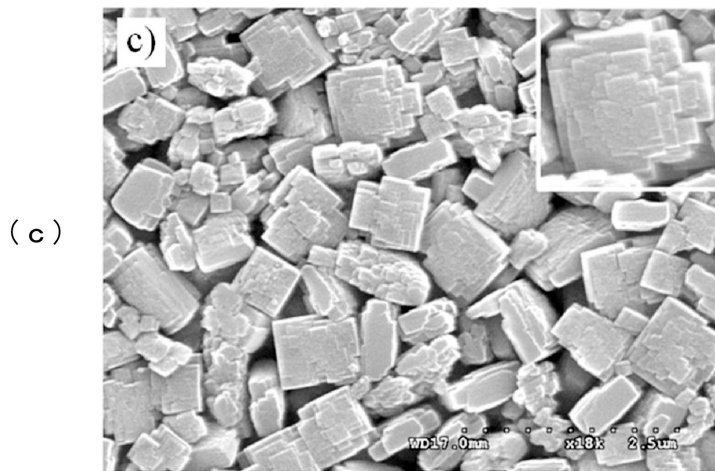
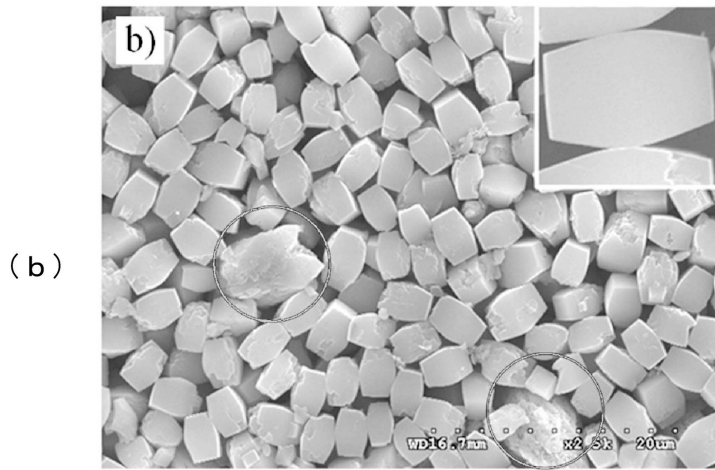
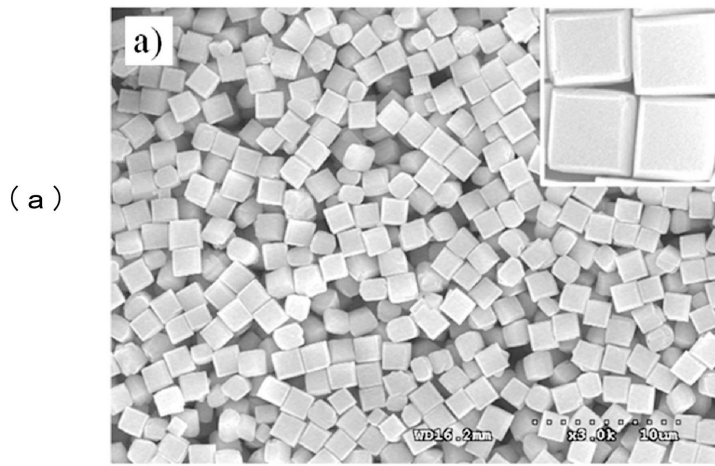
【 図 6 】



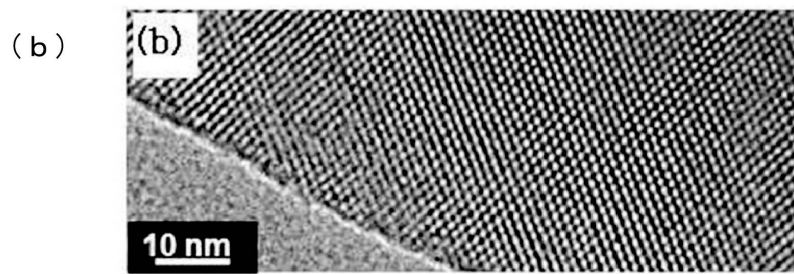
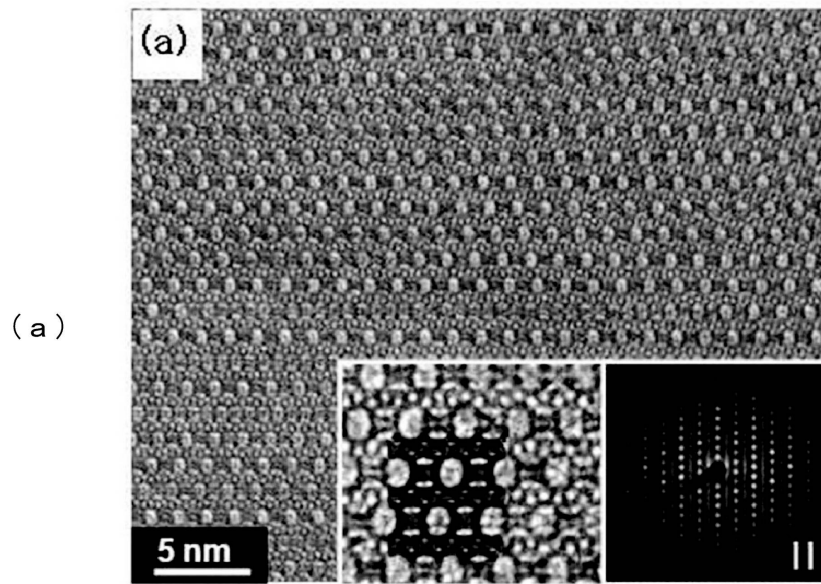
【 図 7 】



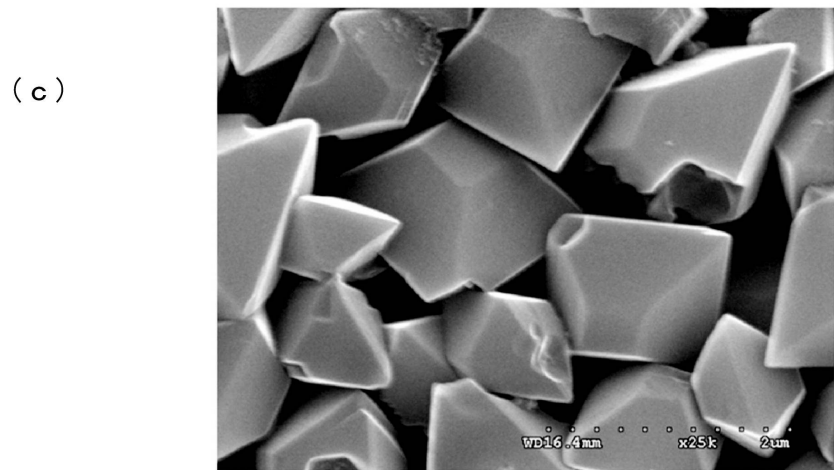
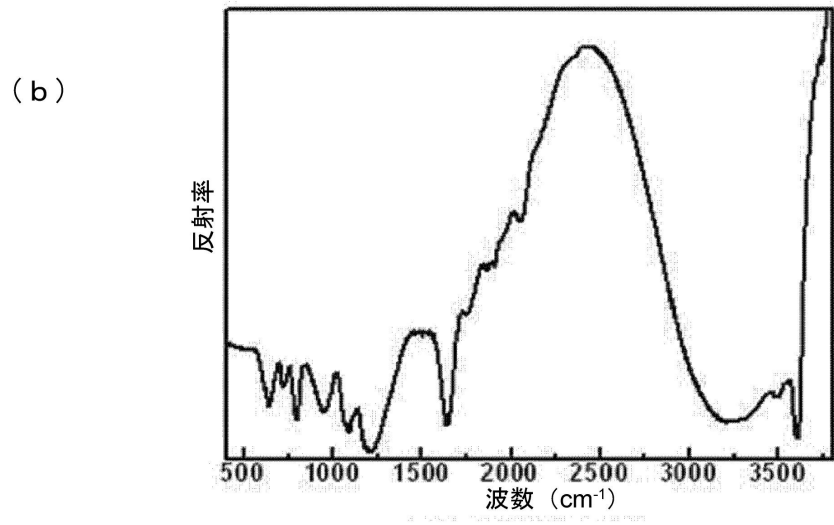
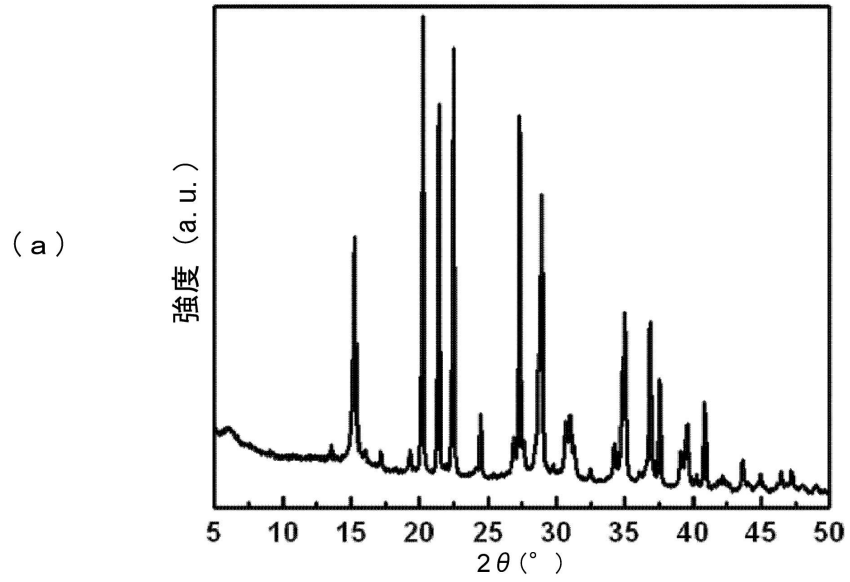
【 図 9 】



【 1 0】

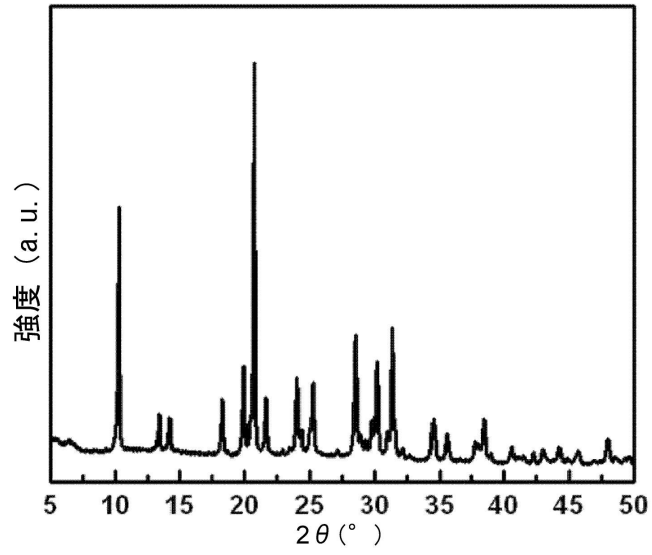


【 図 1 2 】

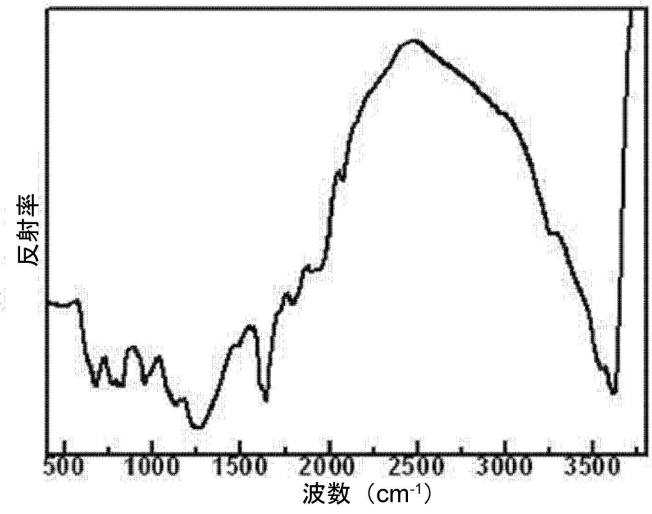


【 図 13 】

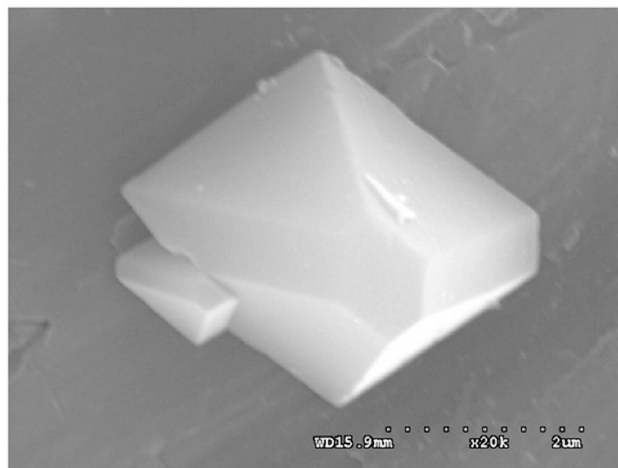
(a)



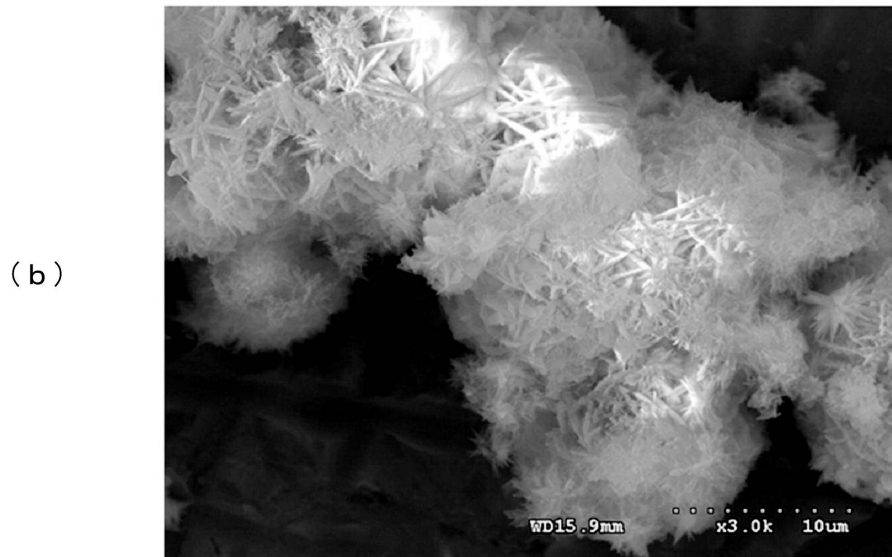
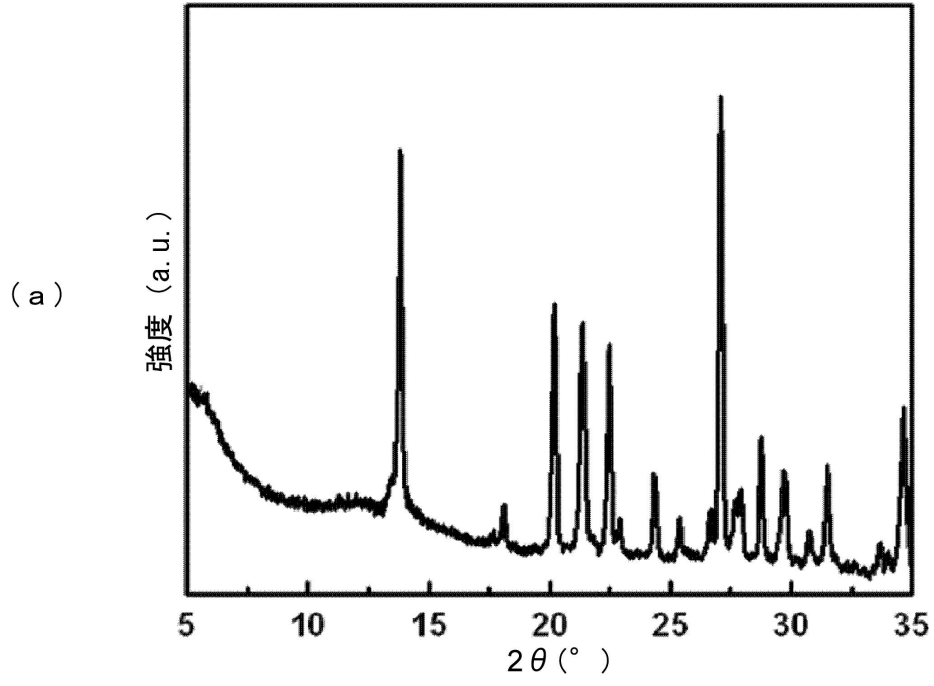
(b)



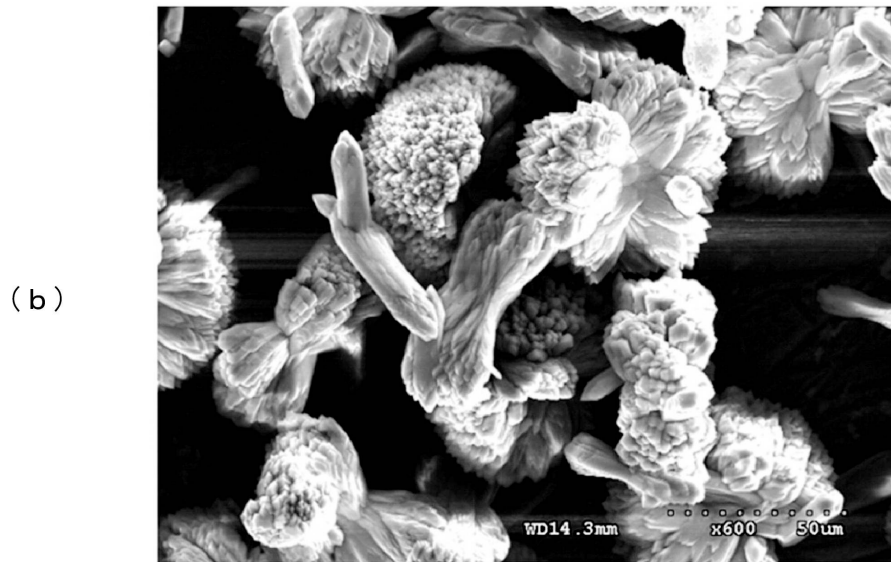
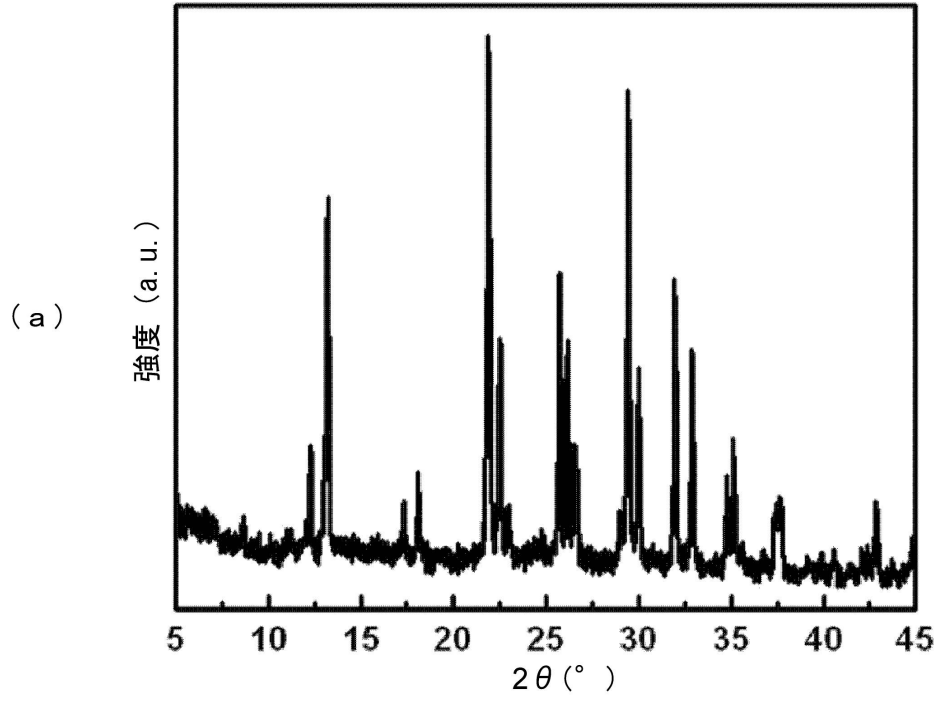
(c)



【 図 1 4 】

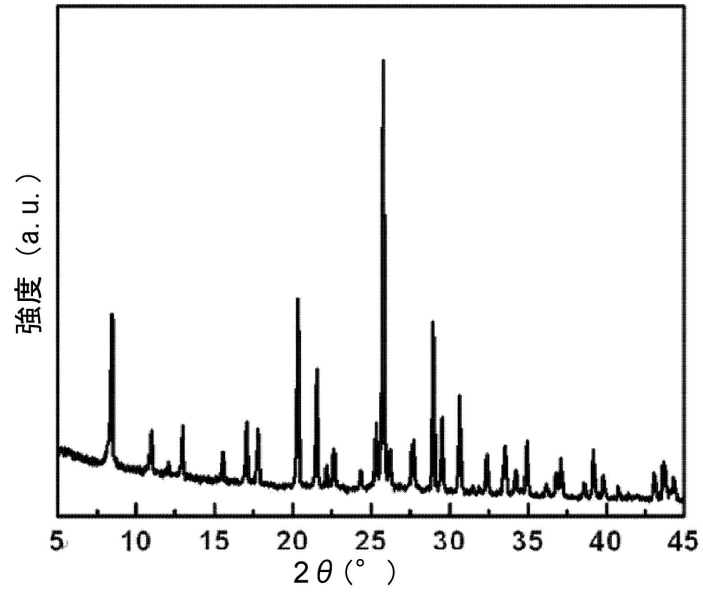


【 図 15 】

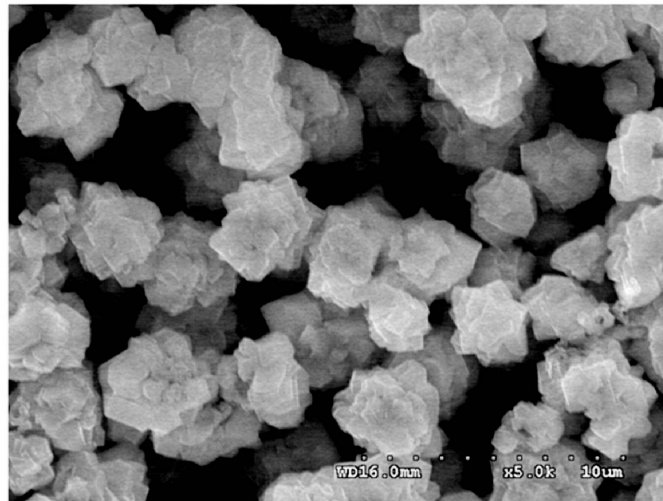


【 図 16 】

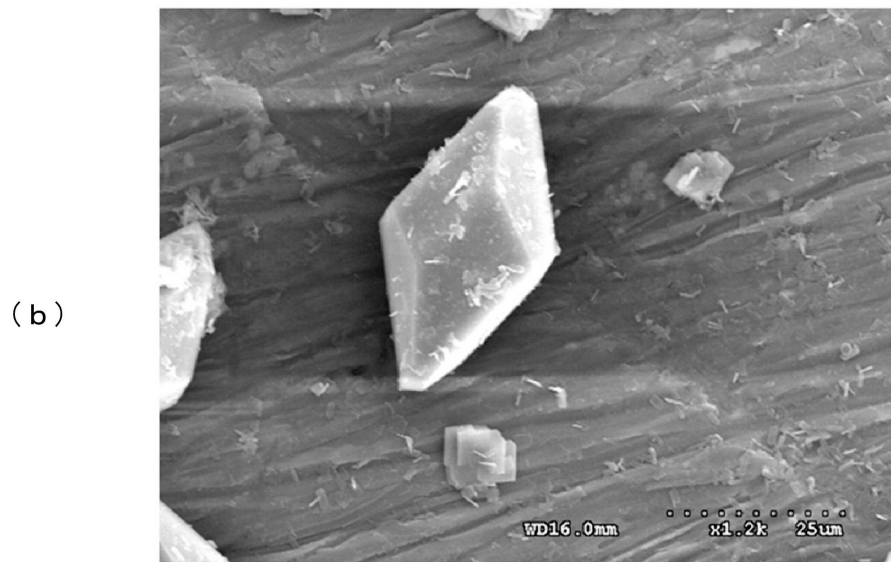
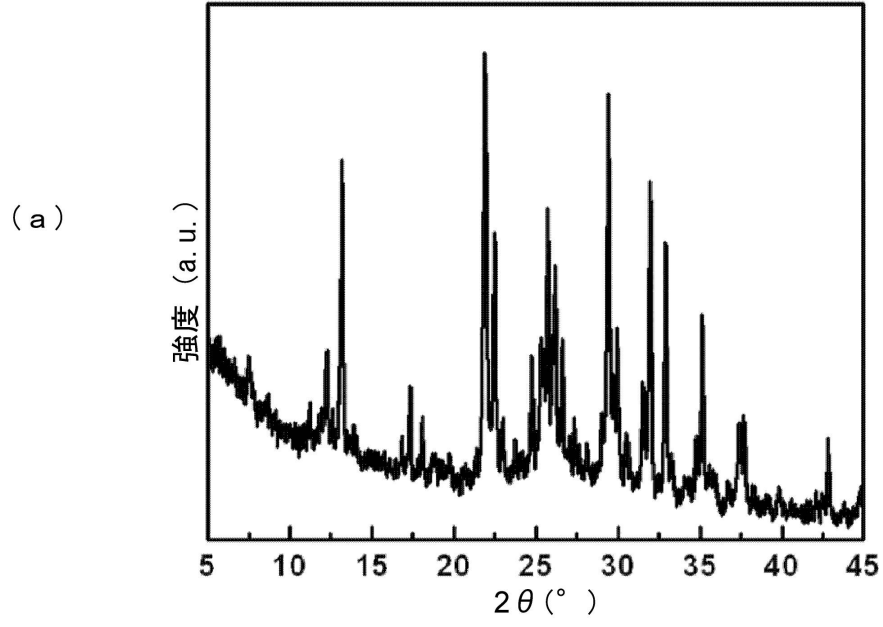
(a)



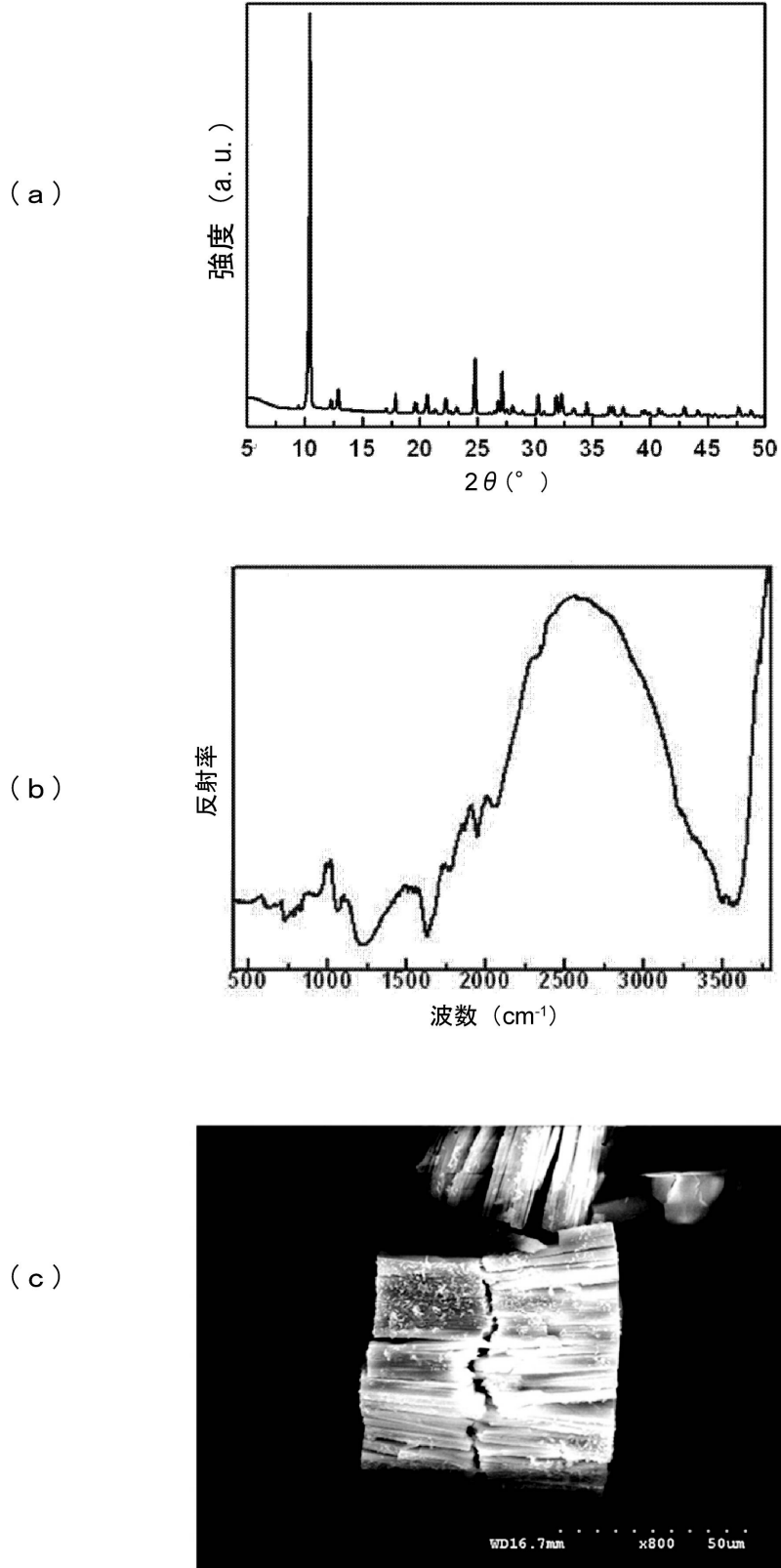
(b)



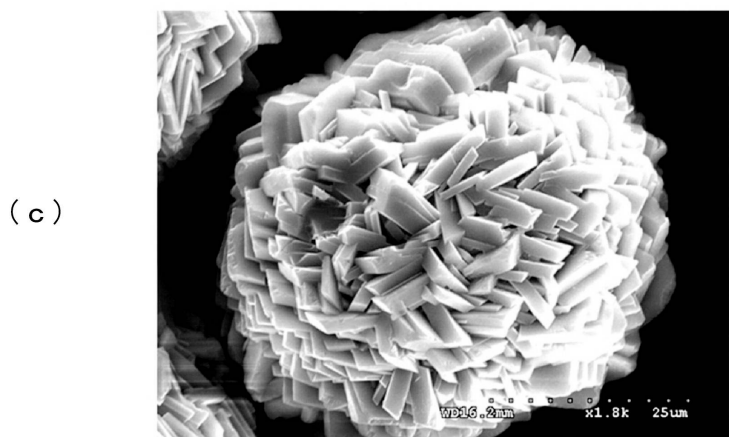
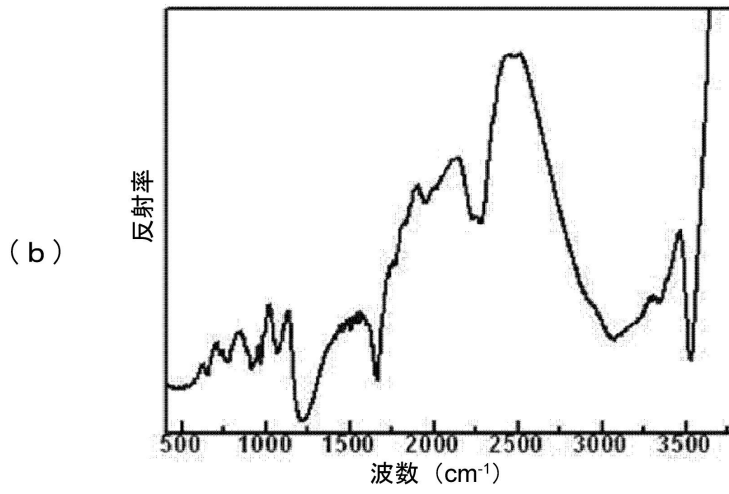
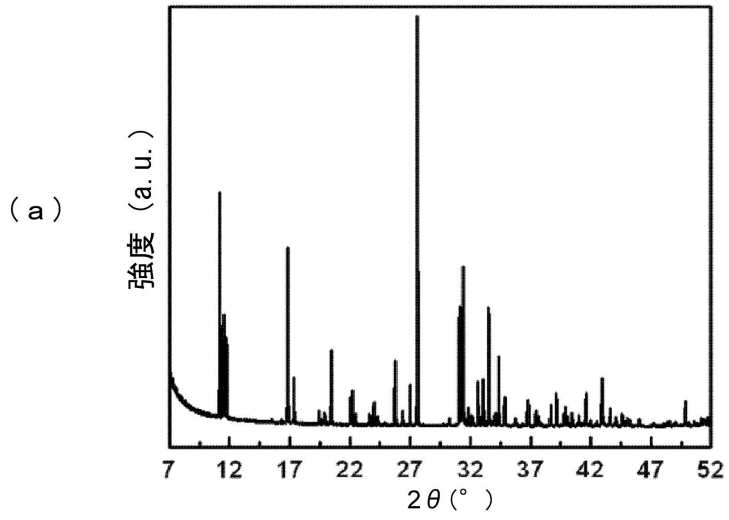
【 図 17 】



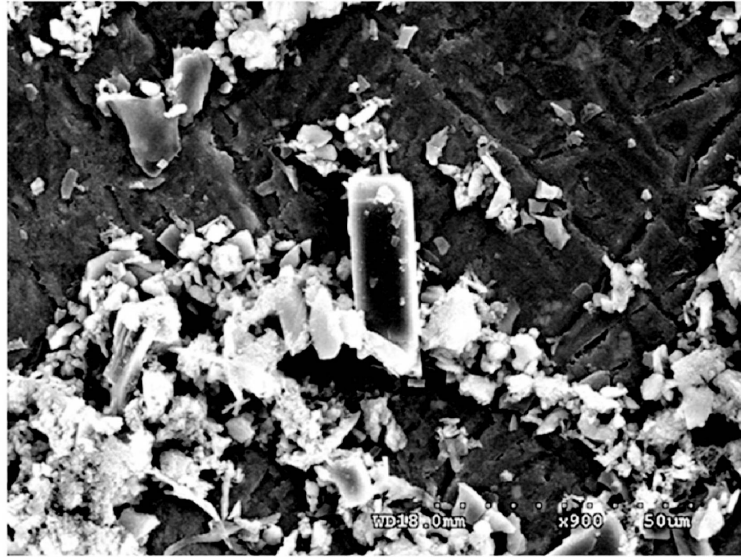
【 図 18 】



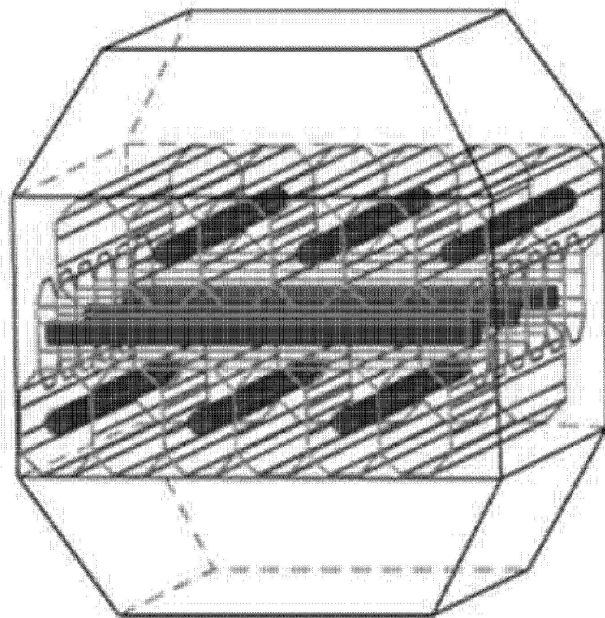
【 図 19 】



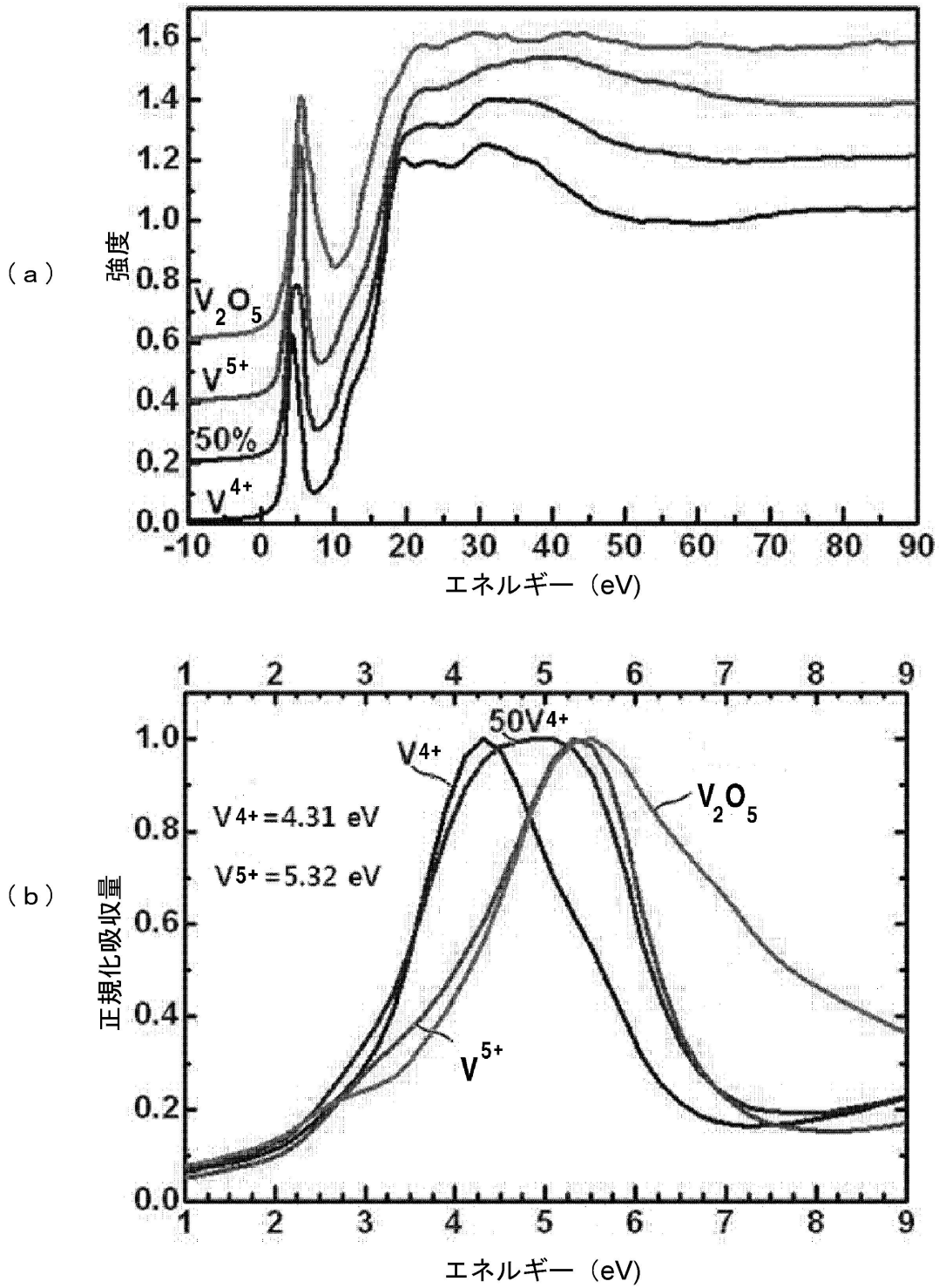
【図20】



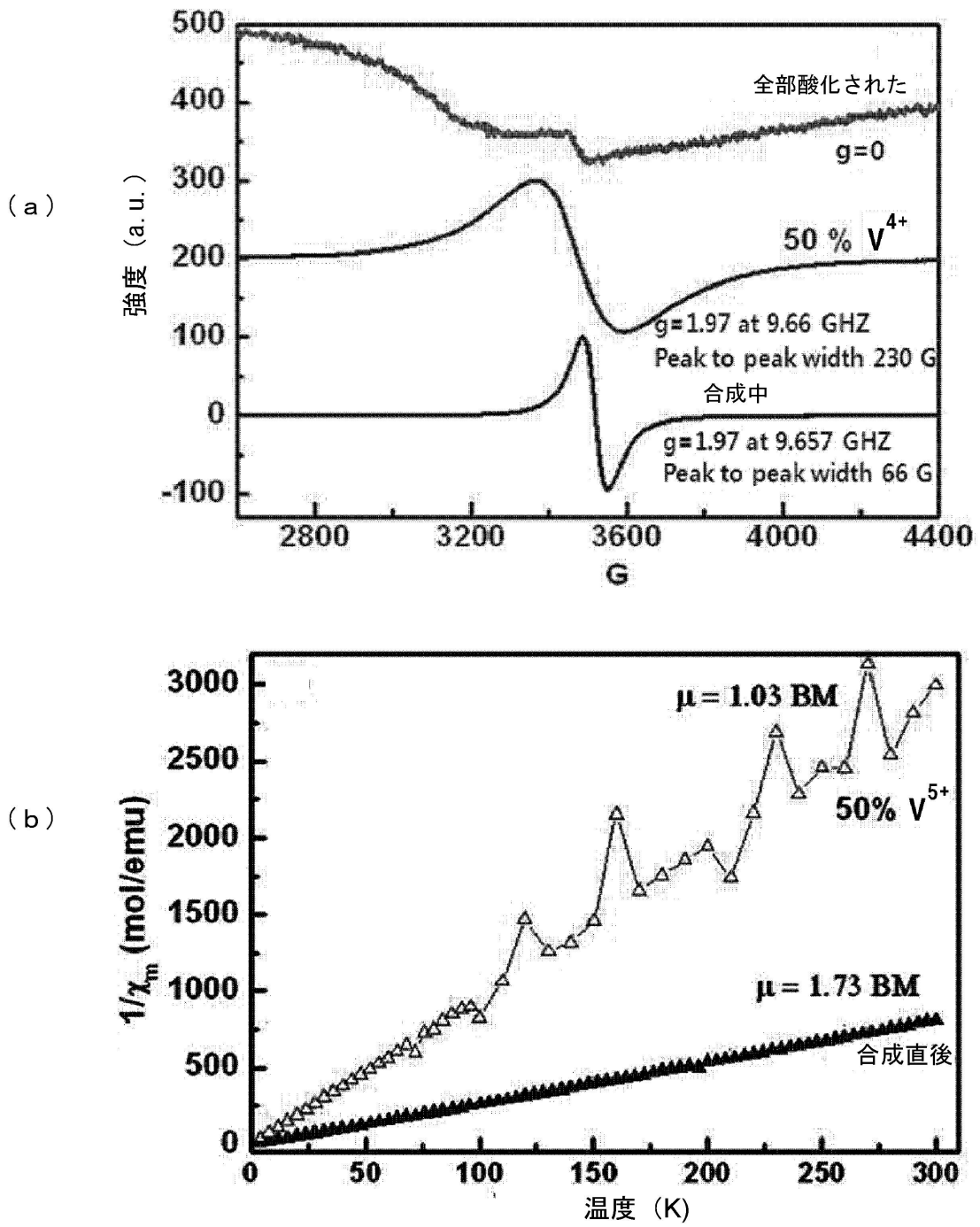
【図23】



【 図 2 4 】



【 図 2 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ソン・ミーギョン

大韓民国 ソウル・ノウォング・ジュンギェドン・306-2・チョングアパート106-102

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 特表2009-515809(JP,A)

特表2011-513170(JP,A)

特表2008-502571(JP,A)

X. WANG et al., Open-Framework and Microporous Vanadium Silicates, J. Am. Chem. Soc., Vol. 124, Pages 7812-7820 (2002)

A. MIYAMOTO et al., VANADOSILICATE CATALYSTS PREPARED FROM DIFFERENT VANADIUM SOURCES AND THEIR CHARACTERISTICS IN METHANOL TO HYDROCARBON CONVERSION, Appl. Catal., Vol. 28, Pages 89-103 (1986)

X. GUO et al., One-step synthesis and structural characterization of mesoporous vanado silicates and super-microporous vanadosilicates, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 106, Pages 246-255 (2007)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B33/20-39/54

B01J29/00-29/90

JSTPlus(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina

CAplus(STN)