

令和元年6月20日現在

機関番号：15101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14093

研究課題名(和文)力を加えると作用する固体酸触媒構造体の創製

研究課題名(英文)Creation of solid acid catalyst structure acting upon application of force

研究代表者

片田 直伸 (KATADA, Naonobu)

鳥取大学・工学研究科・教授

研究者番号：00243379

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：量子化学計算から、SiOAlの両端からの圧縮によって負電荷を受容する能力が高まること、他方、SiOAlを直線に近づける捻りによってO-対カチオンの共有結合が弱まることがわかった。触媒反応の活性化エンタルピーにアンモニア吸着熱の違いが反映され、活性化エントロピーとの関係から反応速度がどのように決まっているかが明らかとなった。アルミニウム基板のリン酸水溶液中高電圧下でのアノード酸化およびポアワイドニングによって制御されたマクロ細孔を有するアルミナ皮膜を得た。マクロ細孔の大きさ・深さとゼオライト前駆体の進入の様子との関係から、概ね全ての細孔にMFIゼオライト前駆体が充填された構造体を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼオライトは原油の分解や低環境負荷化学プロセスのためのプレnstेटド酸触媒として社会を支えている。プレnstेटド酸強度はAlO距離のわずかな違いによって制御される。ありふれた元素のみからなるこの物質が、巧妙な構造によって機能を発現している。重質油やバイオ資源など嵩高い分子を分解できるような、開いた空間に突き出た強いプレnstेटド酸点が求められるが、このような酸点を構築できるのか、それとも細孔空間に謎の力があるのでこのような酸点はできないのか、関心は高い。本研究はこの疑問に答える一歩となり、さらに発展すると酸点の精密な設計や機械的にスイッチできる固体触媒をもたらす可能性を有する。

研究成果の概要(英文)：Quantum chemistry calculations show that the compression from both ends of SiOAl gave a high ability to accept negative charge, and the twisting of SiOAl to stretch it weakened the covalent bond of O-cation. The activation enthalpy of the catalytic reaction reflected the difference in heat of ammonia adsorption, and its relationship with the activation entropy revealed how the reaction rate was determined.

An alumina coating with controlled macropores by anodic oxidation under high voltage and pore widening in an aqueous phosphoric acid solution from an aluminum substrate. From the relationship between the size and depth of the macropores and the dispersion of the zeolite precursor, a structured material in which the MFI zeolite precursor was filled in almost all pores was obtained.

研究分野：固体触媒化学

キーワード：固体酸性質 ゼオライト エネルギー資源 固体酸触媒 化学吸着

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々はゼオライトのブレンステッド酸強度が結晶構造に依存することを実験的に見出した。また量子化学計算によって、酸点(SiOHAl ユニット)を両端から押す力が結晶構造によって異なっており、押す力が強いほど酸強度が強いことを見出した(図 1)[Katada ら, *J. Phys. Chem., C*, 113, 19208 (2009)]。Si, O, Al, H という極めてありふれた元素のみからなり、耐熱性や耐水性に富むこの物質が、巧妙な構造によって機能を発現し、原油の分解や低環境負荷化学プロセスの触媒として社会を支えているのは驚きである。これを実証するため SiOHAl ユニットの物理的な力で押して酸強度が強くなることを示したいが、ゼオライトは微結晶の集合体として得られるので、粉体を圧縮しても SiOHAl ユニットの構造は圧縮されない。そこで第一歩として結晶の方向が揃った構造体をつくることを試みる。得られた構造体を簡易に圧縮し、アンモニア TPD 法で酸強度を評価する。

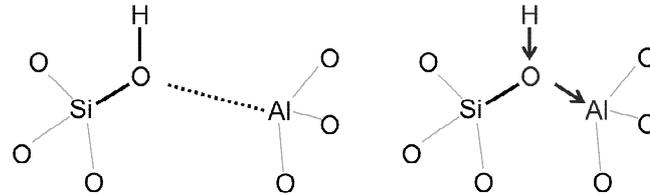


図 1: (左)押す力が弱いと OH の酸強度が弱い (右)押す力が強いと Al が電子を求引し H が酸性に

2. 研究の目的

- (1) 微細構造と酸強度その他化学的特性の関係を量子化学計算でさらに解析する。
- (2) 軸方向の揃ったゼオライト含有構造体を得るため、規則的マクロ細孔の内部におけるゼオライト前駆体の合成や結晶化の方法を見出す。

3. 研究の方法

(1) 量子化学計算

工業的有用性が大きい FAU, BEA, MFI, MOR, MWW ゼオライト構造について、異なる結晶学的位置を持つイオン交換サイトと対カチオンなどの組成(純 SiO₂ 型, アニオン型, H, Na, NH₄, C₃H₉ 型)の組み合わせ全て 708 モデルについて、振動エネルギーを含む全エネルギーと最適化構造を量子化学計算によって求める。計算精度と現実的な計算時間を両立する方法を見出し、つぎにこれを 708 モデルに適用する。周期境界条件における密度汎関数理論はこのような計算に実績を持ち、また我々はクラスターモデルを基盤とする密度汎関数理論で本研究の端緒となる Al-O 距離の影響を見出しているので、周期境界条件における密度汎関数理論を用い、計算精度とモデル数を向上させる。

現実のゼオライトにおけるイオン交換サイト(Al)位置を解析するため、第一原理計算によって Al の核磁気共鳴(NMR)スペクトルを予測する。

(2) ゼオライト構造体構築

アルミニウムのアノード酸化で生成するポーラスアルミナ皮膜の形状・性質を解析し、場合によっては他の物質へも展開し、規則性マクロポーラス皮膜を安定に合成する方法を見出す。

ゼオライトの合成条件は金属酸化物構造体にとっては過酷であるので、pH と温度に対する構造体の安定性を調べ、ゼオライトの合成条件と合致する範囲を見出す。

ゼオライト前駆体の微粒子を液相合成し、ポーラス酸化物皮膜に塗布し、水熱合成条件でマクロ細孔に進入、結晶化させる方法を見出す。これをポーラス酸化物皮膜の合成やゼオライト前駆体の合成条件にフォードバックし、適した材料を得るところから検討し、規則性マクロ細孔内でゼオライト結晶を成長させる方法を見出す。

4. 研究成果

(1) 量子化学計算

FAU, BEA, MFI, MWW, MOR などの純 SiO₂ 組成のままの SiO₂ 型、および、1 つの Si を Al で置き換え-1 の電荷を持つ Z-型、Z-型において Al の隣の O に H⁺, NH₄⁺, C₃H₉⁺ をそれぞれ導入した HZ, NH₄Z, C₃H₉Z 型について、Al 位置、カチオン位置、その組み合わせが結晶学的に異なる多くのモデルについて最適化構造を求め、全エネルギーを算出した。AlOSi ユニット周囲の構造因子を以後、図 2 のように表し、SiO₂ 型、HZ 型などを添え字で表す。予備的な検討で計算条件を確定後、2 年をかけて計算を完了した。

図 3 には a と E_{NH_3} ($= E_{\text{HZ}} + E_{\text{NH}_3} - E_{\text{NH}_4\text{Z}}$, ただし E_i は物質種 i のモルエネルギー、これは脱離の $\Delta U = \Delta H - RT_m$ に一致するはずで、 RT_m は小さいので吸着熱 ΔH とほぼ同じと言ってよい) の関係を示す。 a_{HZ} が短いほど E_{NH_3} が大きい傾向が見られた。つぎに a_{HZ} を制御する因子を解析すると、 b_{HZ} が小さいほど a_{HZ} も小さかったが ω_{HZ} の影響も受けており、 a_{HZ} は b_{HZ} と ω_{HZ} によって表すことができた。 $b_{\text{HZ}} \cdot \omega_{\text{HZ}}$ の組は $b_{\text{SiO}_2} \cdot \omega_{\text{SiO}_2}$ と似た傾向を示し、SiO₂ 型の構造因子は結晶構造のみの影響を示すことから、ここに結晶構造の特徴が現れていると言える。

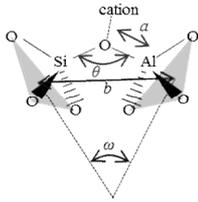


図2: 構造因子 .

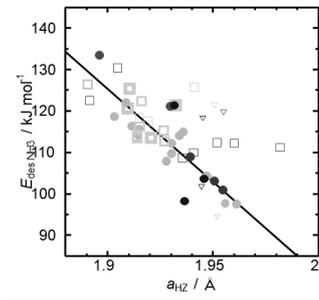


図3: 計算されたアンモニア脱離のエネルギーと a の相関 .

またアンモニア脱離は図4の[I]+[II]-[III]からなり, [I]と[III]は固体の特性に影響されることから, 固体の E_{NH_3} の特徴は[I]の $E_{deNH_4^+}$ (アンモニウムイオン脱溶媒和エネルギー, $E_{Z^-} + E_{NH_4^+} - E_{NH_4Z}$)と[III]の E_{deH^+} (脱プロトンエネルギー, $E_{Z^-} + E_{H^+} - E_{HZ}$)の影響を受けるはずだが, [I]の影響が大きかった. さらに酸性OH基のOH伸縮振動波数 $\nu_{OH\ HZ}$ などを含め, 図5に示す[A]~[C]の相関が明らかとなった.

[A] b_{SiO_2} が小さいほど b_{HZ} と a_{HZ} が小さく $E_{deNH_4^+}$ と E_{NH_3} が大きい .

[B] ω_{SiO_2} が小さいほど ω_{HZ} が小さく θ_{HZ} が大きく E_{deH^+} が小さく $\nu_{OH\ HZ}$ が小さい .

[C] プロパン脱離エネルギー(以後 $E_{C_3H_8}$, $E_{HZ} + E_{C_3H_8} - E_{C_3H_9Z}$)および $E_{deC_3H_9^+}$ (プロパニウムイオン脱溶媒和エネルギー)は $E_{deNH_4^+}$ と E_{deH^+} の中間の挙動を示す .

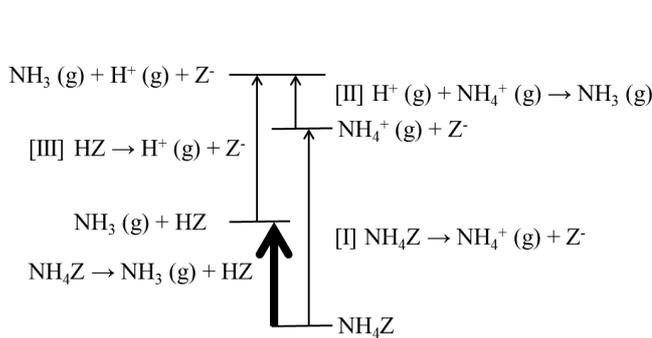


図4: アンモニア脱離の Born-Haber サイクル的な表現 .

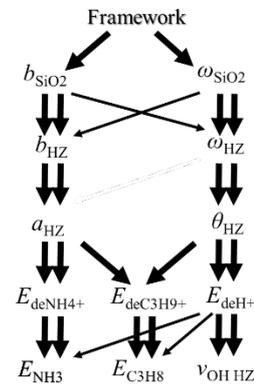


図5: 因子間の相関 .

b_{SiO_2} が小さいことは SiOAl ユニットの両端からの圧縮力の存在を示し, ω_{SiO_2} が小さいことは SiOAl を直線に近づける捻りの力の存在を示す(図6). 圧縮力が強いと HZ 型より AlO 距離の短い Z 型の安定度が増し骨格が負電荷を受容しやすくなり, 捻りが強いと SiOAl が直線に近いので OH 結合の p 性が増し共有結合強度が低下すると解釈できる. $NH_4^+ < C_3H_9^+ < H^+$ の順に $\omega_{SiO_2} \cdot \theta_{HZ}$ の影響が強いことから, カチオン-ゼオライト結合の共有結合性が強いと p 性の影響が大きく, 電離していると負電荷の受容能力の影響が大きいようである .

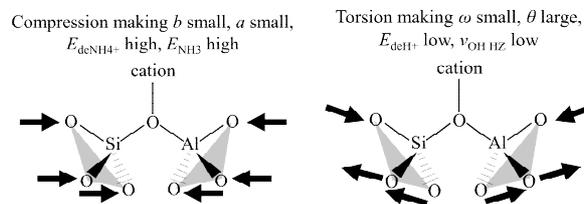


図6: SiOAlユニット周囲に働く力とその効果 .

本項の結論は以下の通りである .

[1] 酸点の化学的特性を示す因子は単一ではない . また SiOAl ユニットの周囲の構造因子の影響も「TOT 角度によって酸強度が影響を受ける」などのような単純なものではない .

[2] SiOAl の両端からの圧縮によって負電荷を受容する能力が高まり, アンモニアなど典型的な塩基と強く結合する .

[3] SiOAl を直線に近づける捻りによって O-対カチオンの共有結合が弱まり, プロトンなど電離しにくいカチオンの放出能が高まる .

[4] [2]と[3]は単一の「Brønsted 酸強度」と信じられてきたが, 異なる性質である . 固体酸上で強塩基の中和エネルギーに関する測定と 赤外の波数やそのシフトなどの測定はしばしば矛盾

をもたらし、どちらかが間違っていると思われるが、間違っているのではなく異なる性質を示すと推測される。

以上のように、研究期間で答が出るような条件を選んで計算を行い、予期した以上に複雑であった力と化学的性質の相関を明らかにした。

また当初計画を拡張し、これらの化学的性質と触媒活性(ゼオライト上での酸触媒反応の速度)の相関に関する理論的解析を行った。本研究で得られた計算値および今までの実測値ともに、アルカン分解反応の活性化エンタルピーにアンモニア吸着熱の違いが反映されていた(図7)。他方、クメン脱アルキル化、トルエン不均化、ヘキサデシルナフタレン脱アルキル化には細孔径の影響が大きい。またいずれの反応においても活性化エントロピーとエンタルピーの間に補償的な直線関係が見られ、直線の切片と傾きは反応の特徴によって、すなわち化学的特性(酸強度など)と構造的特性(細孔径や遷移状態の高さなど)の反応速度への影響の大きさによって決まっており、Brønsted 酸量とアンモニア吸着熱および細孔径などから反応速度がどのように決まっているかを合理的に説明できることがわかった(図8)。

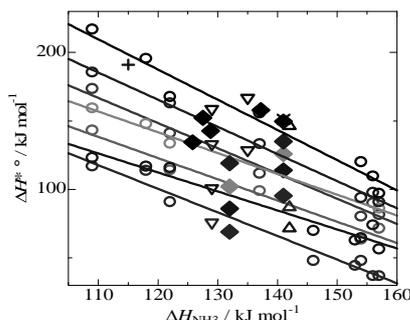


図7: FAU (○), BEA (△), MOR (□), MFI (◇)ゼオライトおよびアモルファスシリカアルミナ(+), 硫酸化ジルコニア(x)上での上からプロパン, ブタン, イソブタン, ペンタン, イソペンタン, ヘキサン, オクタンの活性化エンタルピーのアンモニア吸着熱に対するプロット。

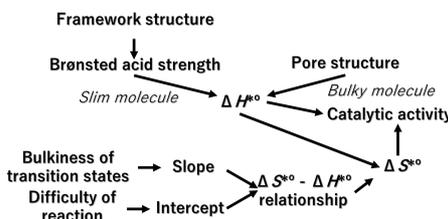
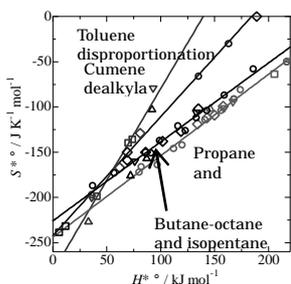


図8: 活性化エントロピー対エンタルピーのプロット(左)および、これからわかる触媒の物理化学特性や反応中間体の特徴と触媒活性の相関。

上述のように、また多くの実験が示すように、ゼオライトの化学的特性はイオン交換サイト(AI)の結晶学的位置によって変化する。ところがAIの位置を実験的に示す方法は確立されていない。AIの配位環境を示す有力な手法は²⁷Al NMR(核磁気共鳴)であるが解析は進んでいない。そこで、確立したMFI型の構造モデルをスタートとして第一原理計算を用いてAI位置とNMR化学シフトの対応を計算した。1ユニットセルに結晶学的位置の異なるAI原子を1つ含むモデルについて構造最適化を行い、²⁷Al NMRスペクトルを予測した。表1に赤で示した個所はシヌソイダル10-ringに面して周囲の酸素原子が混み合っており、黒で示した個所はストレート10-ringに面しており比較的開いた空間にある。したがって化学シフトが小さい(高磁場)ものは狭い場所、化学シフトが大きいものは広い場所にあることがわかった。

(2) ゼオライト構造体構築

アルミニウム基板をシュウ酸溶液中で二段階アノード酸化し、リン酸水溶液中でポアウイドニングをするとアルミナ皮膜中に高い規則性を持つマクロ細孔ができることがわかった。ただしこの条件ではシュウ酸に由来する粒子が観察されたので、条件を最適化し、リン酸水溶液中高電圧下で一段階アノード酸化する方法を見出した(図9)。

MFIゼオライト種結晶懸濁液を合成し、これをポーラスアルミナ皮膜に含浸させて水熱合成を試みた。しかし一般的なMFIゼオライト合成条件(pH 11)ではアルミナ皮膜が溶解した。そこでフッ化水素酸や塩酸を用いて種結晶懸濁液のpH調整を行った。フッ化水素酸ではポーラスアルミナ皮膜が溶解したのに対し、濃塩酸では溶解せず、細孔構造が維持された。他方、pH 8以上では結晶性の高いMFIゼオライトが合成できた。したがって、濃塩酸でpHを8前後に調整したゼオライト前駆体懸濁液を用いるとポーラスアルミナ皮膜上でMFIゼオライト合成が可能であることが示された。ただしこの条件でMFIゼオライトを合成すると、アルミナ皮膜

のマクロ細孔内ではなく外表面で結晶が成長することがわかった。

表1: 第一原理計算による²⁷Al NMR化学シフト予測。

Al/Om	Sin	Cation	Shielding tensor, iso / ppm	
			Absolute	Relative to Al ³⁺ (aq)
4	9	4 NH ₄	499.82	44.71
3	10	6 NH ₄	499.74	44.79
6	10	3 NH ₄	499.12	45.41
7	16	11 NH ₄	498.53	46.00
10	24	11 NH ₄	498.19	46.34
11	14	5 NH ₄	497.50	47.03
5	1	1 NH ₄	497.03	47.50
1	4	4 NH ₄	496.73	47.80
8	6	2 NH ₄	494.49	50.04
9	15	6 NH ₄	493.98	50.55
12	25	11 NH ₄	493.33	51.20
2	6	8 NH ₄	492.50	52.03
8	6	2 Na	497.37	47.16



図9: アルミニウム基板上に形成されたマクロポーラスアルミナ皮膜のSEM像。

前述のように、アルミナ皮膜上でMFIゼオライトが成長してしまうことから、前駆体微粒子をアルミナ皮膜のマクロ細孔内に入れる方法を見出すことが必要と考えられる。そこで前駆体の合成条件・アルミナ皮膜の合成条件・含浸条件の3つを幅広く変えて前駆体含浸後のアルミナ皮膜の表面・断面のSEM観察を行い、次の知見を得た。

- [1] マクロ細孔が大きいほど、また浅いほど前駆体は深さ方向に均一に全ての細孔に進入する。
- [2] 前駆体の進入速度より結晶化速度が速いと皮膜の外でMFIゼオライト結晶が生じる。

以上を総合し、0.2 Mリン酸中で短時間(330 s) 150 Vでのアノード酸化後に120 Vでポアウイディングを行ったアルミナ皮膜上に、120 で合成した前駆体懸濁液を濃塩酸でpH 8.8に調整した混合液を担持し、170 で水熱合成すると図10のように概ね全ての細孔に固体が充填された構造体を得られることがわかった。

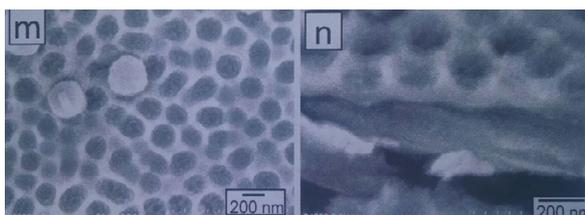


図10: 最適化された条件でのゼオライト前駆体担持、水熱合成後のマクロポーラスアルミナ皮膜のSEM像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- [1] 片田直伸, (総説)ゼオライトの酸性質制御を目指して, 化学工業, 査読無, 70 (2019) 22-26, <http://www.kako-sha.co.jp/newvol.htm>
- [2] Koshiro Nakamura, Ryo Mizuta, Satoshi Suganuma, Etsushi Tsuji, Naonobu Katada, Compensation between Activation Entropy and Enthalpy in Reactions of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Solid Acids, Catal. Commun., 査読有, 102 (2017) 103-107, doi: 10.1016/j.catcom.2017.08.033
- [3] 片田直伸, 中村浩史郎, 菅沼学史, 辻悦司, (総説)固体酸触媒反応における活性化エンタルピーとエントロピーに関する研究, 触媒, 査読無, 60 (2017) 21-26, <https://www.shokubai.org/jnl/pageview?articlecd=60010005000>
- [4] Naonobu Katada, (Review) Analysis and Interpretation of Acidic Nature of Aluminosilicates, Mol. Catal., 査読有, 458 (2018) 116 - 126, doi: 10.1016/j.mcat.2017.12.024
- [5] Taku Matsuoka, Laurent Baumes, Naonobu Katada, Abhijit Chatterjee, German Sastre, Selecting Strong Brønsted Acid Zeolites through Screening from a Database of Hypothetical Frameworks, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 19 (2017) 14702 - 14707, doi: 10.1039/C7CP01778B

〔学会発表〕(計 19 件)

- [1] Naonobu Katada, Satoshi Suganuma, Kazuki Nakajima, Koshiro Nakamura, Kana Yamamoto, Etsushi Tsuji, (Keynote Lecture) Dependence of Chemical Property on Geometry of Brønsted Acid Site in Zeolite, The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (2019)
- [2] 片田直伸, (招待講演)ゼオライトの酸強度を決めるのは何か?, 第2回ゼオライトセミナー(2018)
- [3] 片田直伸, (特別講演)ゼオライト酸点の化学, 第25回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2018)
- [4] 片田直伸, (招待講演)ゼオライトの酸性質, キャラクターリゼーション講習会(2018)
- [5] Naonobu Katada, Koshiro Nakamura, Etsushi Tsuji, Satoshi Suganuma, Factors Hidden in Enthalpy-Entropy Relationship of Zeolite-Catalyzed Reactions, ZMPC2018 (2018)
- [6] 片田直伸, ゼオライトイオン交換サイト周囲に働く力と性質の関係, 第130回触媒討論会(2017)
- [7] Naonobu Katada, Koshiro Nakamura, Satoshi Suganuma, Etsushi Tsuji, Relationship among Structure, Brønsted Acid Strength and Activation Energy in Acid-Catalyzed Reaction on Zeolites, The 7th International FEZA Conference (2017)
- [8] Naonobu Katada, (Keynote Lecture) Advances in Analysis of Acidic Properties of Zeolites, 18th Kuwait / Japan Joint Symposium "Advancement in Petroleum Industries" (2018)
- [9] 片田直伸, (招待講演)固体酸性質, 第25回ゼオライト夏の学校(2017)
- [10] 片田直伸, (招待講演)固体酸触媒, 第38回触媒学会若手会夏の研修会(2017)
- [11] Naonobu Katada, (Invited Lecture) Principles Found in Acidic Properties of Aluminosilicates Including Zeolites, Catalyst R&D Workshop (2017)
- [12] Naonobu Katada, (Plenary Lecture) Principles and Questions about What Controls Brønsted Acid Strength of Aluminosilicates, ABC-8, 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis (2017)
- [13] Naonobu Katada, Satoshi Suganuma, Factors controlling Brønsted acid strength of zeolite, 18th International Zeolite Conference (2016)
- [14] Koshiro Nakamura, Ryo Mizuta, Satoshi Suganuma, Naonobu Katada, Compensation effect between activation entropy and enthalpy in reactions of benzene derivatives over various aluminosilicates, 16th International Catalysis Congress (2016)
- [15] Naonobu Katada, (Plenary Lecture) Two Factors on Brønsted Acid Strength of SiOHAl Unit in Zeolite, The 4th International Symposium «MOLECULAR PHOTONICS» dedicated to academician A.N. Terenin (2016)
- [16] 片田直伸, (招待講演)ゼオライトの機能解析の定量的考え方: アンモニア昇温脱離を中心に, 住化分析センター講演会 (2016)
- [17] 片田直伸, (招待講演)ゼオライトの触媒作用: 美しい構造と化学的性質の関係, 新日鐵住金社内講演会 (2016)
- [18] Naonobu Katada, (Invited Lecture) Acid Catalysis by Zeolites and Aluminosilicates, Lecture at Humboldt-Universität zu Berlin (2016)
- [19] Naonobu Katada, (Invited Lecture) Acid Catalysis by Zeolites and Aluminosilicates, Lecture at Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg (2016)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 辻 悦司 (TSUJI, etsushi)
所属研究機関名: 鳥取大学
部局名: 工学研究科
職名: 准教授
研究者番号(8桁): 80610443

研究分担者氏名: 菅沼 学史 (SUGANUMA, satoshi)
所属研究機関名: 鳥取大学
部局名: 工学研究科
職名: 講師
研究者番号(8桁): 90731753

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。