

令和元年6月24日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14817

研究課題名(和文) 有機構造規定剤及びゲルマニウムフリー合成法による超大細孔ゼオライトの開発

研究課題名(英文) OSDA and germanium free synthesis of large pore zeolites

研究代表者

上村 佳大 (Kamimura, Yoshihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：90635781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：超大細孔ゼオライトは14員環以上の入口細孔径を有し、一般的な12員環大細孔ゼオライトの入口径よりもサイズの大きな分子に対応できる固体酸触媒として注目されている。しかし、従来合成には、多くの場合、高価な有機構造規定剤やゲルマニウムの添加等が必要である場合が多く、製造プロセスの煩雑化と製造コスト高が課題となっている。本研究は、種結晶添加法を基盤技術として、従来品よりも優れた触媒特性と高い水熱安定性を有する超大細孔ゼオライトの有機構造規定剤およびゲルマニウムフリー合成を予測的に実施するための手法の確立を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的に現状では超大細孔ゼオライトを予測的に設計・結晶化させることができていないと考えられており、こうした状況を受け、これまでの研究成果から得られた知見を基に、超大細孔ゼオライトの有機構造規定剤・ゲルマニウム使用量を可能な限り削減した合成方法の探索を実施・検討する。そして目的とする骨格構造に対して適切な種結晶と反応混合物組成の選定、役割をこれまでの研究成果から得られた知見を活用しつつ、それを体系化することで本現象を材料化学的知見から解明し、工学的応用を広げることが材料の用途範囲や多孔質材料合成分野のサイエンスを拡大する意味で重要であると考えている。

研究成果の概要(英文)：Extra large pore zeolite is porous material which expected to be useful in the field of catalyst and adsorbents. Although most of the case, conventional synthesis of extra large pore zeolite requires the addition of organic structure directing agent and germanium as zeolite source. In this study, we focused on utilizing the seed-assisted approach to enable the crystallization of extra large pore zeolites under both organic structure directing agent and germanium reduced (or free) condition. We have tried to measure key factors to realize our objective based on the diverse method and approach regarding to the zeolite synthesis and characterization.

研究分野：化学工学、材料工学

キーワード：ゼオライト 触媒 水熱合成 多孔質材料

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

1. 研究開始当初の背景

超大細孔ゼオライトは 14 員環以上の入口細孔径を有し、一般的な 12 員環大細孔ゼオライトの入口径よりもサイズの大きな分子に対応できる固体酸触媒として注目されている。しかし、従来合成には、多くの場合、高価な有機構造規定剤やゲルマニウムの添加等が必要である場合が多く、製造プロセスの煩雑化と製造コスト高が課題となっている。本研究は、種結晶添加法を基盤技術として、従来品よりも優れた触媒特性と高い水熱安定性を有する超大細孔ゼオライトの有機構造規定剤およびゲルマニウムフリー合成を行う。このとき種結晶と反応混合物中の構造単位(ビルディングユニット)の類似性に着目して、目的とするゼオライトを有機構造規定剤およびゲルマニウムフリー条件下(可能な範囲でシンプルな条件)で予測的に結晶化させるための手法の確立を目指す。

2. 研究の目的

アルミノシリケートゼオライトは結晶性のミクロ(2 nm 以下)多孔質材料であり、分子篩特性や固体酸特性を有する。ゼオライトの入口細孔径は、骨格構造中に含まれる酸素原子の数をを用いて、小細孔(8 員環)、中細孔(10 員環)および大細孔(12 員環)に分類できる(表 1)。これら細孔構造の特徴を活かすことで、様々な触媒や吸着分離プロセスが国内外において実用化されている。

| 入口細孔径 | 骨格構造の例(入口細孔径) |
|---------------|---------------------------------|
| 小細孔(8 員環) | LTA (0.41 nm), CHA (0.38 nm) など |
| 中細孔(10 員環) | MFI (0.56 nm), MWW (0.55 nm) など |
| 大細孔(12 員環) | FAU (0.74 nm), BEA (0.67 nm) など |
| 超大細孔(14 員環以上) | UTL (0.95 nm), IRR (1.25 nm) など |

近年、12 員環大細孔ゼオライトの入口径よりも大きな分子に対応できる触媒として、14 員環以上の入口細孔径を有する超大細孔ゼオライトの合成研究が世界的に行われている。超大細孔ゼオライトの従来合成には多くの場合、高価な複雑な構造を持つ有機構造規定剤と、場合に依りてゼオライト原料としてアルミニウムの代わりにゲルマニウムの添加が必要であると考えられている。想定されていることは、有機構造規定剤は無機前駆体の自己組織化を誘起し、ゼオライト骨格構造を準安定相として結晶化させる。また、アルミニウムの添加は 5 員環系の無機前駆体(ビルディングユニット)を形成させ、それらが 8~12 員環ゼオライトを形成すると考えられている。これに対してゲルマニウムの添加は、Al-O-Si 結合に比べて Ge-O-Si 結合角を小さくする効果があるため、5 員環系ビルディングユニットに加えて、d4r ユニットと呼ばれる 4 員環系ビルディングユニットも形成しやすく、これが有機構造規定剤と協奏的に作用して入口細孔径の拡張に寄与すると考えられている(図 1)。しかし、有機構造規定剤とゲルマニウムの利用によってゼオライト製造プロセスの煩雑化・高コスト化・高環境負荷発生が不可避となる可能性が高い。また、ゲルマニウム系ゼオライトは、一般的なアルミノシリケートゼオライトに比べて耐久性が低いため、超大細孔ゼオライトの用途が著しく制限される。以上のことから、有機構造規定剤とゲルマニウムを可能な限り用いずに(最小限に)、安価で簡便に超大細孔アルミノシリケートゼオライトを合成する手法の確立、それを促進できるようなエッセンスや重要因子の探索が本研究の目的である。

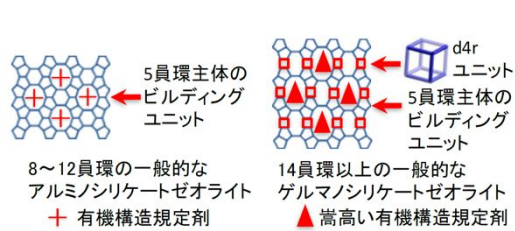


図 1. アルミノおよびゲルマノシリケートゼオライトの特徴。

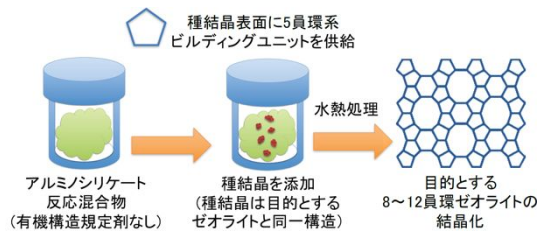


図 2. 種結晶添加法を用いた有機構造規定剤フリー合成。

3. 研究の方法

申請者は種結晶添加法により、これまで合成に有機構造規定剤が必要であったアルミノシリケート BEA, MTW, MEL 型ゼオライト等の有機構造規定剤フリー合成を実施している。種結晶添加法は図 2 に示すように、有機構造規定剤を含まない反応混合物に種結晶を少量添加後水熱処理を行い、種結晶と同一構造のゼオライトを結晶化させる方法である。ここでは、反応混合物から本来結晶化するゼオライト(想定される 5 員環系ビルディングユニット)と種結晶の構造類似性に着目し、目的とするゼオライトを有機構造規定剤フリーで種結晶表面に予測的に結晶化させた。しかし、種結晶添加法で結晶化可能な結晶構造は 8~12 員環ゼオライトに限られており、超大細孔ゼオライトを有機構造規定剤・ゲルマニウムフリー(または最小量)で合成した例は、調査を実施した範囲で申請時は報告されていなかった。また、目的とする結晶構造に対してどのような反応混合物組成や種結晶が有効に結晶化を誘発させるのかは、いくつかの間接的な議論は行われてきたものの、まだ明らかになっていない点が多く、現状では超大細孔ゼオライトを予測的に設計・結晶化させることができていないと考える。こうした状況を受け、これまでの研究成果から得られた知見を基に、超大細孔ゼオライトの有機構造規定剤・ゲルマニウム使用量を可能な限り削減した合成方法の探索を実施・検討する。そして目的とする骨格構造に対して適切な種結晶と反応混合物組成の選定、役割をこれまでの研究成果から得られた知見を活用しつつ、それ

を体系化することで本現象を材料化学的知見から解明し、工学的応用を広げること考えた。

4. 研究成果

超大細孔ゼオライトの有機構造規定剤・ゲルマニウムフリー合成の検討のため、種結晶添加法を合成における key factor を明らかにする必要があると考えた。本現象について詳細なディスカッションを可能とするため、5員環系ビルディングユニットを骨格構造に含む大細孔アルミノシリケートベータ型ゼオライトの種結晶添加・有機構造規定剤フリー合成をモデルとして、一つの検討内容として、種結晶の状態観察について実験を実施した。しかし種結晶を含む反応混合物はオートクレーブ内で高温・高圧・高アルカリ環境下で水熱処理をしているため、反応混合物の状態を *in situ* で直接捉えることは現状では困難である。このため、目的とするゼオライトの反応時間を変化させて結晶化過程を追跡し、各結晶化段階での種結晶の状態を直接観察するための実験と結果の一例を以下に記す。前述の通り、ゼオライト合成はオートクレーブ内で高温・高圧・高アルカリ環境下で行うため、生成物からのキャラクタリゼーションの結果から間接的に結晶化過程について考察している。予測的なゼオライト骨格の合成を実現するには、間接的な分析結果からいかに情報を抽出できるかが重要だと考える。例えば、各結晶化段階で得られた生成物の電子顕微鏡観察は前駆体(反応混合物)と種結晶の相互作用について考察する際に有用である。これまでの検討結果から、結晶化途中段階での種結晶を含む反応混合物から得られた生成物は、種結晶と未反応混合物(アモルファス)と目的とするゼオライト生成物の判別が困難である。このため、様々な水熱処理条件における種結晶の状態やそこから推察される種結晶の役割を推察し、合成を予測的かつ優位に進めるため、種結晶へのマーカーを導入し、種結晶の直接観察を目的として実験を行った。ここでは白金粒子をマーカーとしてゼオライトへ担持させることを試みた。白金粒子はその電子密度差から、電子顕微鏡観察の際にコントラストが顕れることが知られており、この性質を利用してゼオライトにマーカーとして白金粒子を担持させれば、各結晶化段階における種結晶の状態を観察できると考えた。図3にモデルとしてのベータ型ゼオライト(従来法)の白金担持担持前と後のXRDの一例を示す。XRDより、基本骨格構造はベータ型であるが、異なる点としては、白金担持後のXRDには、白金(110)に由来するピークが観測されたことから、ベータ型ゼオライトと白金粒子の複合状態が示唆された。図4に関連試料の電子顕微鏡(SEM)観察像の一例を示す。白金担持前は、一般的なベータ型ゼオライトに由来する粒子形態を示しており、白金担持後は球形の粒子がベータ型ゼオライト表面上に存在していることが示唆された。

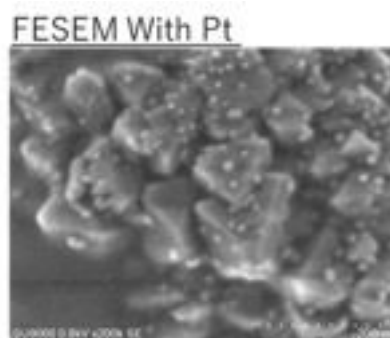
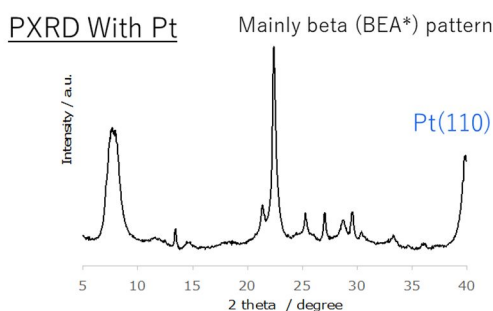
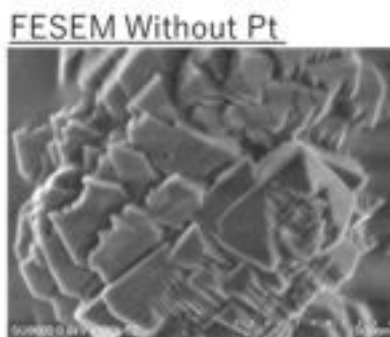
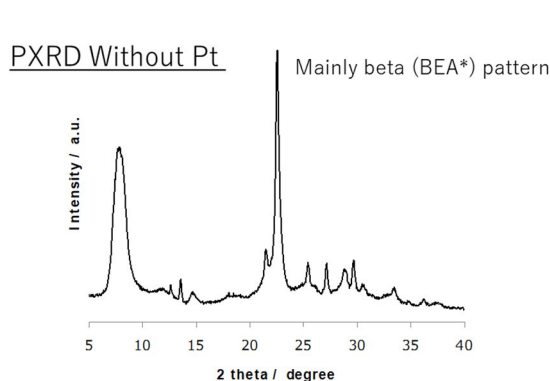


図3. 白金粒子担持前と後のXRDの一例。

図4. 白金粒子担持前と後のSEMの一例。

図5に関連する白金担持後ベータ型の断面SEM像とライン・マッピングEDX分析結果を示す。ベータ型ゼオライトの断面を観察すると、その表面部位にはコントラストのついた白金と推定される粒子が観測された一方で、ベータ型ゼオライト内部には白金と推定される粒子の観測は、今回の測定条件においては困難であったと示唆する。加えてライン・マッピングEDX分析より、表面付近への白金の存在が示唆された。また、このベータ型ゼオライトはアルミノシリケートのため、シリコンとアルミニウムの分布をEDXで捉えることができれば、シリコンとアルミニウム成分も種結晶状態を表す指標として利用できる可能性があると考えたが、図5の検討結果では、現

状困難であると判断した。本手法を用いることで、ゼオライトと白金粒子の差別化を行うことができ、今後は白金粒子を担持させたゼオライトをマーカ―且つ種結晶として、反応混合物に添加し、各結晶化段階での種結晶状態を捉えることで、超大細孔ゼオライトを予測的に結晶化させるための key factor を引き続き抽出する。

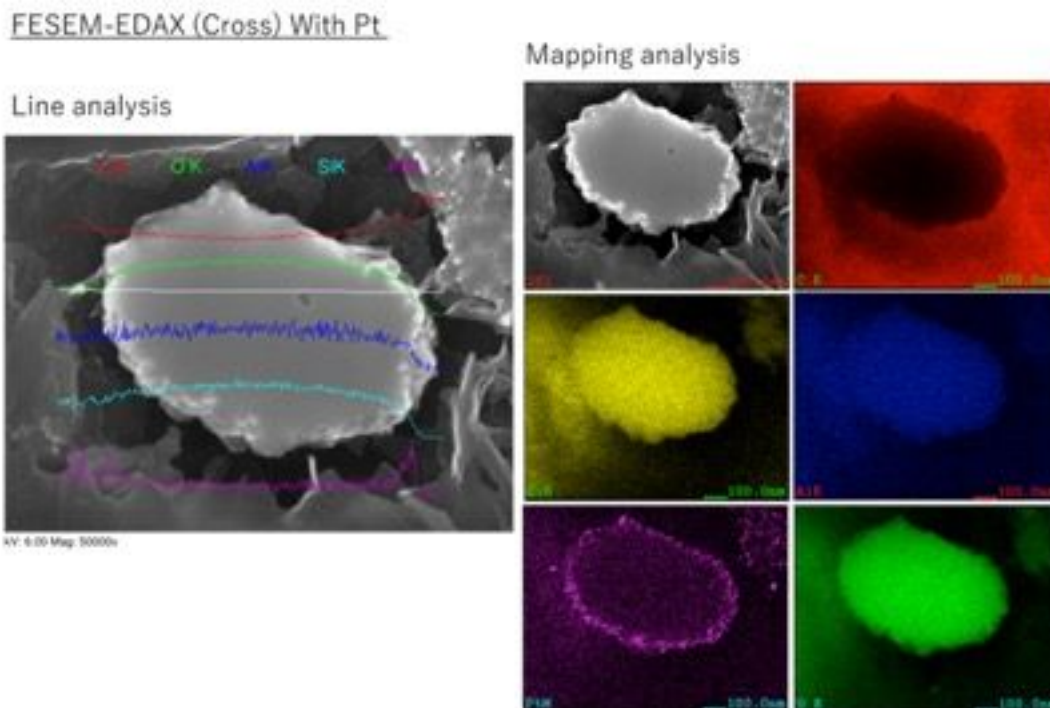


図5.白金粒子担持後の断面SEMとEDX分析の一例。

5. 主な発表論文等

〔その他〕

ZMPC2018 post school (国際会議のポストカンファレンス) の開催に携わり、世界のゼオライト関係の研究者を講師として招き、最先端のゼオライト合成と評価技術について意見交換・議論を実施した。

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

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。