

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14052

研究課題名(和文) 自在なアニオン導入に基づく特異な孤立金属サイトを有する高活性ゼオライト触媒の創出

研究課題名(英文) Synthesis of Zeolite Catalysts with Highly Active Isolated Heteroatoms through Co-precipitation of Metal Precursors with Anions

研究代表者

大友 亮一 (Otomo, Ryoichi)

北海道大学・地球環境科学研究所・准教授

研究者番号：10776462

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、塩化ハフニウムとフッ化アンモニウムを脱アルミニウムしたゼオライトBetaに共浸漬担持し、その後高温で焼成することによって、ケトンの移動水素化反応に対して極めて高い活性を示すゼオライトHf-Betaを簡便に合成できることを見出した。種々のキャラクタリゼーションおよび量子化学計算によって高活性なHfサイトが形成されるメカニズムを推定した。含浸または低温での焼成中に、フッ素と結合したHf種が生成し、これが高温焼成によって分解されて高活性なHf原子サイトが構築されると推定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヘテロ金属を含むゼオライトを合成するには、金属源由来のアニオンが共存することがほとんどであるが、共存アニオンが金属種の状態に及ぼす影響は未解明であり、共存アニオンを積極的に利用した合成法はこれまでにほとんどなかった。本研究では、添加フッ素がゼオライト骨格内Hf原子サイトの形成を促進し、活性点が増加するため高活性なHf-Betaが得られることを見出した。これまでに類似の共存アニオンの効果は報告されておらず、メタロシリケートゼオライトの合成に関するまったく新規な知見が得られただけでなく、これまでのフッ素を用いた合成において見過ごされてきた共存フッ素の効果について見直す転機となる可能性もある。

研究成果の概要(英文)：In this study, a novel method for post-synthesis of Hf-Beta was developed. Dealuminated zeolite Beta was impregnated with hafnium chloride with ammonium fluoride together, and then calcined at a high temperature to produce zeolite Hf-Beta. The resulting materials showed extremely high activity for the transfer hydrogenation reaction of ketones. Making use of various characterization techniques as well as quantum chemical calculation, the mechanism for the formation of highly active Hf sites was estimated. It was presumed that during impregnation or calcination at low temperature, Hf-F complex species were generated and decomposed by high temperature calcination to form highly active Hf sites in the zeolite framework.

研究分野：ゼオライト合成化学

キーワード：ゼオライト フッ素 ハフニウム

## 1. 研究開始当初の背景

有機金属錯体や無機化合物分子において、配位子や置換基は錯体・分子の構造、物性、化学的性質を決める主要因となる。例えば、トリフルオロボランは、電気陰性度の大きいフッ素原子によってホウ素原子上の電子密度が低下して強いルイス酸性を示す。このように、分子内または比較的小さなクラスター内の置換基効果や配位子効果は広く知られている。しかし、無機固体といった多原子からなる複雑なマトリックス内の金属原子に配位子となる化学種を自在に導入する方法は未だ確立されていない。配位子が無機固体中の金属原子に及ぼす効果は未解明の部分が多く残っており、不均一系触媒の設計にこれらの効果を積極的に利用した事例は極めて少ない。申請者は、骨格内に孤立 Hf 原子を有するゼオライト Hf-Beta を合成する際に、フッ化アンモニウムを添加して合成すると極めて高活性なゼオライトが得られる知見を得ている。

ヘテロ金属を含むゼオライトを合成する際には、金属源由来のアニオンが共存することがほとんどであるが、共存アニオンが金属種の状態に及ぼす影響は未解明であり、共存アニオンを積極的に利用した合成法はこれまでにほとんどない。フッ素化合物を用いた化学的処理によって、ゼオライトにフッ化物イオンが取り込まれることはすでに報告されているが、その効果は結晶性の向上とそれに由来する疎水的な表面構造の形成にあると考えられており、フッ化物イオンがヘテロ金属原子やその周囲の構造、電子状態に及ぼす効果は解明されていない。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、申請者が見出したフッ化物添加の方法に基づき、共存アニオンを自在に活用する方法によって高活性なゼオライト触媒の創出を目指す。具体的には、以下の二点に取り組む。(1)フッ化物イオンなどアニオンの添加による高活性メタロシリケートゼオライト Beta の合成法を確立する、(2)添加アニオンがヘテロ原子の構造、電子状態に及ぼす効果を解明する。

## 3. 研究の方法

### (1)Hf-Beta のポスト合成における共存ハロゲン化物アニオンの効果

市販の Al-Beta を硝酸水溶液中で加熱攪拌して脱 Al し Si/Al 比 500 以上の DeAl-Beta を得た。塩化ハフニウムおよびハロゲン化アンモニウムが溶解した水溶液を、ロータリーエバポレーターを用いた蒸発乾固法によって DeAl-Beta に含浸した。その後、650 °C で焼成することによって Hf-Beta を合成した。Hf-Beta の触媒活性は 4-メチルシクロヘキサノンと 2-プロパノールの MPV 還元反応によって評価した。

### (2)共存フッ化物アニオンを用いた Hf-Beta のポスト合成における調製方法・フッ素添加量の効果

DeAl-Beta に対して塩化ハフニウムとフッ化アンモニウムを導入する方法を検討した。上記(1)の含浸担持法の他に、乳鉢を用いて原料を混合する固相混練法、原料を含む水溶液を加熱攪拌するグラフト法を検討した。

次にフッ化アンモニウムの仕込み量を変更して含浸担持法による合成を行ない、導入フッ素量の影響を検討した。

### (3)共存フッ化物アニオンを用いた Hf-Beta のポスト合成における高温焼成の効果

上記(1)の含浸担持法によって DeAl-Beta に対して塩化ハフニウムとフッ化アンモニウムを担持した前駆体を 300–800 °C の範囲の異なる温度で焼成し、高温焼成がゼオライト中のフッ素および Hf の状態に及ぼす影響を検討した。

### (4)Hf-Beta のポスト合成における共存フッ化物アニオンおよび Hf の化学状態

上記(1)の含浸担持法で用いたフッ化物アニオンを含む水溶液を溶液  $^{19}\text{F}$  NMR によって分析し、溶液中でのフッ素の化学状態を検討した。DFT 計算によってさまざまなフッ素を含むハフニウム錯体の NMR 遮蔽をシミュレーションし、含浸溶液内のハフニウム錯体として妥当な構造を推定した。また、含浸後のサンプルを固体  $^{19}\text{F}$  MAS NMR により分析し、含浸操作の前後でハフニウム種の化学状態の変化を調査した。

### (5)Hf 以外のヘテロ金属を含有したゼオライト Beta のポスト合成における共存フッ化物アニオンの効果

上記(1)の含浸担持法を用いてハフニウム以外のチタン、ジルコニウムを含むゼオライトのポスト合成における添加フッ素の効果を検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) Hf-Beta のポスト合成における共存ハロゲン化物アニオンの効果

DeAl-Beta に対して塩化ハフニウムを含浸担持する際にハロゲン化アンモニウムを添加し、共存ハロゲン化物アニオンが Hf-Beta の構造、触媒活性に及ぼす影響を検討した。ハロゲン化アンモニウムとして、フッ化、塩化、臭化、ヨウ化アンモニウムを検討した。いずれのハロゲン化アンモニウムを添加した際にも、得られたサンプルは\*BEA 型の結晶構造を維持し、大きな構造変化はみられなかった。フッ化アンモニウムを添加した際には、無添加の場合の約 10 倍に活性が上昇したが、その他のハロゲン化アンモニウムを添加しても活性は上昇しなかった (Fig. 1)。また、ハロゲン化物ではないアンモニウム塩として硝酸アンモニウムの添加も行ったが、この場合にも活性は上昇しなかった。これらの結果から、フッ化物アニオンのみに触媒活性を上昇させる効果があり、他のアニオンやアンモニウムカチオンにはそのような効果はないことが判明した。

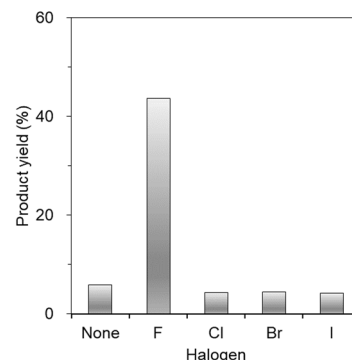


Fig. 1 添加ハロゲン化アンモニウムが Hf-Beta の触媒活性に与える効果。

##### (2) 共存フッ化物アニオンを用いた Hf-Beta のポスト合成における調製方法・フッ素添加量の効果

含浸担持法、固相混練法および水溶液中でのグラフト法によって、DeAl-Beta に対して塩化ハフニウムおよびフッ化アンモニウムを共導入し、調製方法が触媒活性に及ぼす影響を検討した。含浸担持法および固相混練法によって調製したサンプルでは、ハフニウムおよびフッ素が多く導入された。一方、グラフト法では、導入量が少なくなっていた。固相混練法で得られたサンプルでは  $\text{HfO}_2$  が生成したが、含浸担持法によって調製したサンプルでは  $\text{HfO}_2$  の生成はみられなかった。含浸担持法によって得られた Hf-Beta は MPV 還元反応に対して極めて高い触媒活性を示した。固相混練法およびグラフト法で調製したサンプルでは、それぞれ  $\text{HfO}_2$  が副生したこと、Hf 導入量が少なかったことが原因となって低活性であったと考えられる。

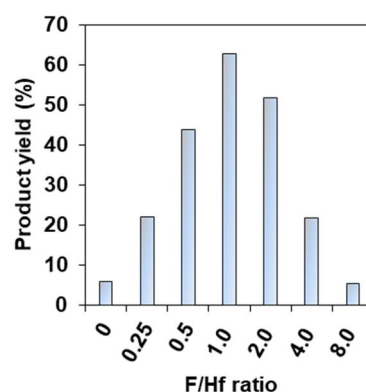


Fig. 2 共存フッ化物アニオンを用いた Hf-Beta のポスト合成におけるフッ素添加量の影響。

次にフッ化アンモニウムの仕込み F/Hf 比を 0 - 8 に調整して含浸担持法による合成を行ない、導入フッ素量の異なる Hf-Beta を調製した。MPV 還元における生成物収率とサンプル中 F/Hf 比の関係を示す。フッ化アンモニウムを添加しなかったサンプルは収率 7% を示した。フッ化アンモニウムの添加によって触媒活性が大幅に上昇し、F/Hf = 1 で合成したサンプルが最も高活性を示し、収率 63% を与えた。しかし、フッ化アンモニウムをこれ以上に添加すると一転して触媒活性が低下した。

F/Hf = 0, 0.25, 0.50, 1.0 の 4 種の Hf-Beta について  $\text{CD}_3\text{CN}$  吸着 IR 測定を行った結果を Fig. 3 に示す。F/Hf = 0.25 のスペクトルには、Hf サイトに吸着した  $\text{CD}_3\text{CN}$  の  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動に基づく吸収バンドが  $2307\text{ cm}^{-1}$  付近に観測された (Fig. 3a)。ゼオライトサンプル中のヘテロ原子は、ゼオライト骨格内では open 型, close 型の 2 種類の形態をとり、骨格外種も同時に存在することが知られている。そこで、 $2307\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収バンドを open 型 Hf サイト ( $2311\text{ cm}^{-1}$ )、close 型 Hf サイト ( $2306\text{ cm}^{-1}$ )、骨格外 Hf 種 ( $2300\text{ cm}^{-1}$ ) それぞれに吸着した  $\text{CD}_3\text{CN}$  の 3 種類のピークに波分分離した。骨格内 Hf 種 (open 型と close 型の合計) と骨格外 Hf 種に吸着した  $\text{CD}_3\text{CN}$  の吸収ピーク面積の変化を Fig. 3b に示す。F/Hf = 0 では、Hf 原子は主に骨格外 Hf 種として存在した。添加フッ素によって骨格内 Hf 種が増加し、骨格外 Hf 種は減少した。この傾向は、フッ化アンモニウムの添加によって骨格内 Hf 種の形成が促進されることを示唆している。骨格内 Hf 種の量と触媒活性には相関関係がみられ、骨格内 Hf 種が MPV 還元に対して高活性を示す Hf サイトであることが明らかに示された。したがって、Hf-Beta の MPV 還元に対する触媒活性が添加フッ素によって上昇した理由は、添加フッ素が高活性な骨格内 Hf 原子サイトの形成を促進し、活性点が増加したためであると推測した。これまでに類似の共存アニオンの効果は報告されておらず、メタロシリケートゼオライトの合成に関するまったく新規な知見が得られた。

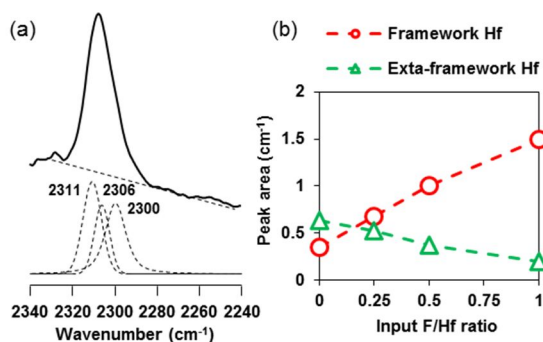


Fig. 3 (a) 仕込み F/Hf = 0.25 で合成した Hf-Beta に吸着した  $\text{CD}_3\text{CN}$  の IR 吸収バンド, (b) 骨格内, 骨格外 Hf 種上の  $\text{CD}_3\text{CN}$  の IR ピーク面積と仕込み F/Hf 比の関係。

### (3) 共存フッ化物アニオンを用いた Hf-Beta のポスト合成における高温焼成の効果

仕込み F/Hf = 0, 1.0 のサンプルに対して焼成温度の影響を検討した (Fig. 4). F/Hf = 0 では, 500 °C 以上の焼成によって触媒活性が発現した. 担持された Hf 種と DeAl-Beta の欠陥サイトとの縮合が 500 °C 以上の温度で進行し, 活性な Hf サイトがゼオライト骨格内に形成されたためであると考えられる. F/Hf = 1.0 では, 500 °C での焼成によって, サンプル中のフッ素が減少し, 同時に触媒活性が発現した. その後は焼成温度の上昇に伴ってフッ素が急激に減少し, 活性は急上昇した. フッ素の減少と活性の上昇には明らかな関連が見られ, フッ素は触媒反応には直接関与していないことがわかった. ところで, HfF<sub>4</sub> を空気焼成すると 500 °C 以上で分解し, HfO<sub>2</sub> が生成する. ゼオライト細孔内に担持された, フッ素となんらかの相互作用をした Hf 種が高温焼成中に分解し, フッ素を含まない高活性な骨格内 Hf サイトが生成すると考えられる.

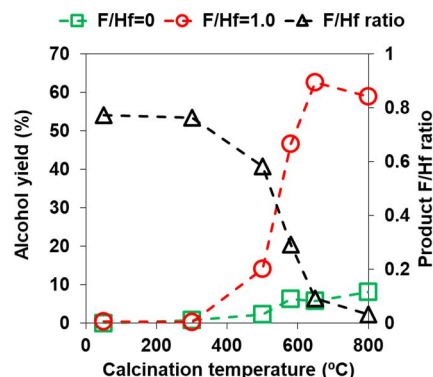


Fig. 4 焼成がフッ素残量および触媒活性に及ぼす影響.

### (4) Hf-Beta のポスト合成における共存フッ化物アニオンおよび Hf の化学状態

含浸溶液を <sup>19</sup>F NMR によって分析した. ハフニウムを含まないフッ化アンモニウム水溶液では -122 ppm に 1 本のシグナルが観測された. これは水溶液内の NH<sub>4</sub>F に帰属される. ハフニウムを含む水溶液では, -122 ppm にシグナルは観測されず, -65 ppm に 2~3 本のシグナルを与えた. 含浸溶液内でフッ素はハフニウムと錯形成していることが示唆された. 溶液中のハフニウム-フッ素錯体に関する NMR の報告例がこれまでになかったため, ささまざまなフッ素を含むハフニウム錯体の NMR 遮蔽を DFT 計算によってシミュレーションし, 含浸溶液内のハフニウム錯体として妥当な構造を推定した. ハフニウム-フッ素錯体の <sup>19</sup>F ケミカルシフトは, ハフニウムと結合したフッ素の数に依存して -200 ~ +100 ppm の範囲で変化した. フッ素が一つまたは二つ結合したハフニウム錯体は主に -60 ppm 程度のケミカルシフトに観測されることがわかった. NMR 測定で観測された -65 ppm の化学種をこれらの錯体に帰属した (Fig. 5).

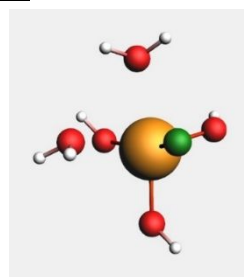


Fig. 5 含浸溶液内のハフニウム-フッ素錯体の推定構造.

また, 含浸後のサンプルの固体 <sup>19</sup>F MAS NMR を測定により, フッ素はハフニウムと結合したままゼオライトに含浸されることが示唆された. これらの知見から, 含浸溶液内でハフニウムは主に一つのフッ素と結合した錯体を形成し, ハフニウムはフッ素化されたままゼオライトに含浸され, その後の焼成によって錯体が分解し, ルイス酸性ハフニウムが形成されることが明らかになった.

以上の結果から, フッ化アンモニウムを用いたポスト合成における高活性な骨格内 Hf サイトの推定形成メカニズムを Fig. 6 に示す. 含浸または低温での焼成中に, フッ素と結合した Hf 種が生成し, これが高温焼成中に分解されてフッ素を含まない高活性な骨格内 Hf 原子サイトが構築されると推測した. フッ素を添加しないと, Hf 原子は一部, DeAl-Beta の欠陥サイトと反応して骨格内 Hf 原子サイトを生成するが, 主に骨格外 Hf 種を生成し, これが MPV 還元に対して低活性であるため, 高活性な Hf-Beta は得られない.

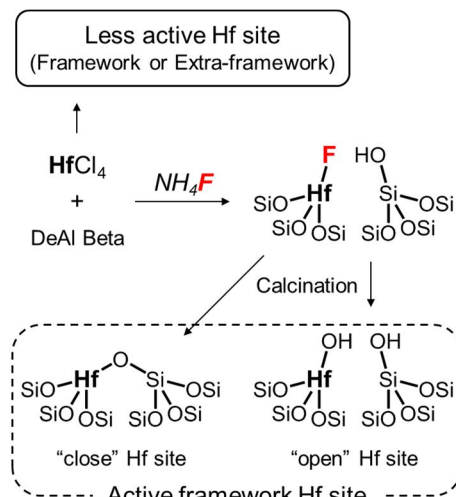


Fig. 6 添加フッ素を活用した骨格内 Hf サイトの推定形成メカニズム.

### (5) Hf 以外のヘテロ金属を含有したゼオライト Beta のポスト合成における共存フッ化物アニオンの効果

ハフニウム以外のチタン, ジルコニウムを含むゼオライトのポスト合成における添加フッ素の効果を検討した. Zr-Beta ではフッ素の添加によって触媒活性の上昇がみられたが, その程度はハフニウムと比べて小さかった. また, Ti-Beta では添加フッ素による明らかな変化はみられなかった. この傾向は金属とフッ素の錯形成能に起因しており, フッ素と強く錯形成するハフニウムで添加フッ素による著しい活性上昇がみられたと推測している.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ji Xinyi, Wang Yunan, Fujii Tsubasa, Otomo Ryoichi, Kondo Junko N., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 48
2. 論文標題 Evaluation of Ti Distribution in Zeolite Framework Based on the Catalytic Activity for Alkene Epoxidation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1130 ~ 1133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190387	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Otomo Ryoichi, Osuga Ryota, Kondo Junko N., Kamiya Yuichi, Yokoi Toshiyuki	4. 巻 575
2. 論文標題 Cs-Beta with an Al-rich composition as a highly active base catalyst for Knoevenagel condensation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 20 ~ 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2019.02.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 中村太一, 大友亮一, 神谷裕一
2. 発表標題 濃厚ゲルを用いたHf-Betaの短時間合成およびそのルイス酸触媒特性
3. 学会等名 第36回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taichi Nakamura, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya
2. 発表標題 Short-term synthesis of Hf-Beta zeolite from dense precursor gel
3. 学会等名 International Symposium on Porous Materials 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taichi Nakamura, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya
2. 発表標題 Fluoride-mediated synthesis of highly active Hf -Beta for MPV reduction
3. 学会等名 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村太一, 大友亮一, 神谷裕一
2. 発表標題 フッ素を添加してポスト合成したHf-Betaのルイス酸触媒特性
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2019年夏季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村太一, 大友亮一, 神谷裕一
2. 発表標題 フルフラール類の移動水素化に高活性を示すHf-Betaのポスト合成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村太一, 大友亮一, 神谷裕一
2. 発表標題 フッ素を使ったドライゲルコンバージョン法によるHf-Betaの合成とその触媒特性
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大友亮一、染谷巧、中村太一、神谷裕一
2. 発表標題 Hf含有ゼオライトベータのフッ素を用いるポスト合成
3. 学会等名 石油学会第67回研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Otomo Ryoichi, Someya Takumi, Nakamura Taichi, Kamiya Yuichi
2. 発表標題 Post-synthesis of Hf-Beta zeolite assisted by NH4F: a new insight into the formation of active Lewis acid sites for MPV reduction
3. 学会等名 2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村太一、染谷巧、大友亮一、神谷裕一
2. 発表標題 フッ素を添加してポスト合成したHf-Betaの触媒特性
3. 学会等名 第34回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大友亮一
2. 発表標題 バイオマス変換を指向した含酸素官能基の自在な変換を可能にする高活性固体酸触媒の開発
3. 学会等名 2018年度触媒学会北海道支部北見地区講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大友亮一、中村太一、染谷巧、神谷裕一
2. 発表標題 ゼオライト上への高活性Hfサイトの形成を促進する添加フッ素の効果
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
オランダ	Eindhoven University of Technology		