

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：12608

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2018～2020

課題番号：18KK0136

研究課題名（和文）ゼオライトナノ空間内の触媒活性点の位置制御による高効率資源変換プロセスの構築

研究課題名（英文）Development of a new class of zeolite catalyst with ultra-high selective reaction space by controlling the location of active sites with atomic-scale

研究代表者

横井 俊之 (Yokoi, Toshiyuki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：00401125

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：小細孔ゼオライトに的を絞った合成手法の多角化を進め、構造解析を詳細に実施するとともに、触媒評価にも取り組んだ。横井G、津野地Gにおいて異なる原料からのゼオライト合成手法、ゼオライト転換法によるCHA型ゼオライト合成手法を確立した。Dr. Uteによる構造解析より合成方法はAl原子の位置や状態に影響を及ぼしていること、MTO触媒性能も変わってくることを見出した。茂木Gでは同位体を用いた反応機構解析手法、ならびに過渡応答評価により反応機構解析を進め、触媒活性点の位置が反応機構に及ぼす影響を解明した。中坂Gではゼオライト触媒プロセスにおける結晶内拡散挙動に基づく活性点位置の検討も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

資源の有効利用、低環境負荷型化学品合成プロセスといったグリーンケミストリーならびに脱炭素化への関心が増している今日、ゼオライト触媒はキーとなる材料である。ゼオライトナノ空間内の触媒活性点の原子レベルでの位置制御により、触媒性能の大幅な向上が可能であることを見出した。本成果は高効率資源変換プロセスの構築につなげ、化学産業の脱炭素化に寄与することができる。

研究成果の概要（英文）：This project was based on the control of the location of catalytic active sites derived from heteroatoms in zeolite framework, and accurate evaluation of the location of the active sites, and clarification of the relationship between the location of catalytic active site and the catalytic performance in the MTO reaction. The principal investigator, Dr. Yokoi, developed a method for controlling the location of catalytic active sites derived from heteroatoms in zeolite framework, and evaluate the catalytic performance. The international collaborator, Prof. Ute Kolb, focused on the development of the evaluation method of catalytic active sites based on advanced transmission electron microscopic technique. Other Japanese colleagues, Dr. Tsunoji and Dr. Moteki, investigated on the type of zeolites and active species. Dr. Nakasaka designed the location of active sites in zeolite framework in terms of chemical engineering including diffusion process.

研究分野：ゼオライト科学

キーワード：ゼオライト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

資源の有効利用、低環境負荷型化学品合成プロセスといったグリーンケミストリーへの関心が増している今日、触媒プロセスは重要性を増している。様々な固体触媒が設計・開発されてきている。本研究は固体触媒の中でもゼオライトに着目している。ゼオライトはナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であり、固体触媒や分離・吸着剤、最近では機能性材料としても注目を浴びている。今なお、新規細孔構造を有するゼオライトの創製、粒子形態の制御、細孔構造の階層化、水熱安定性の向上など、学・官側のみならず産側においても活発な研究がなされている。ゼオライトのシリカ骨格に Al、Fe、Ti、Ga、Sn などの“ヘテロ原子”を導入することにより、ゼオライトの細孔(ナノ空間)内にヘテロ原子に由来する「触媒能」を発現させることができる。これらの機能はヘテロ原子の“種類”と“導入量”に大きく依存する。そして、ゼオライト細孔内の触媒活性点の位置、すなわち、ヘテロ原子の位置も触媒能に大きな影響を及ぼすと考えられる。最近、計算科学的手法により、ヘテロ原子の存在場所によって触媒性能が異なるという報告がなされはじめ、骨格内の「ヘテロ原子」の存在位置の制御、存在位置と触媒性能の関係はゼオライト科学を扱う研究者の間で高い関心を呼んでいる状況であった。ゼオライト骨格中の活性サイトが同定され、その特異ナノ空間場における触媒反応機構が解明されれば、高活性と高選択率を同時に実現し、かつ長寿命を有する次世代型の新しいゼオライト触媒を創り出すことができる。

研究代表者である横井はゼオライト骨格内の Al の位置を制御することに成功している。しかしながら、位置の評価については固体 NMR や触媒活性に基づく手法を採用していた。その結果、位置制御といっても、狭い空間に選択的に配置したといったレベルであり、本研究の目指す、原子レベルでの位置制御には至っていない。というのも、原子レベルでの位置を評価することができていなかったためである。本研究の目的の達成には、原子レベルでの位置を評価することが極めて重要になる。ナノ材料の構造解析技術の進歩は著しく、特に原子分解能で局所構造の実像観察が可能な透過型電子顕微鏡(TEM法)も進歩している。特に球面収差補正電子顕微鏡(STEM)法により sub-Å の超高分解能で材料のイメージングが近年可能になってきた。その分野を世界的にリードしているのが今回の海外の共同研究者である、Dr. Ute Kolb である。このような背景の下、本研究「ゼオライトナノ空間内の触媒活性点の位置制御による高効率資源変換プロセスの構築」を実施することになった。

## 2. 研究の目的

ナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であるゼオライトの「触媒能」はシリカ骨格に導入されたヘテロ原子の種類ならびにその導入量により依存する。本研究では新たに“ゼオライト細孔内における「ヘテロ原子の位置」”に着目する。「ヘテロ原子」を細孔内に適切に配置することにより、触媒性能の制御・向上が可能であると考えた。本研究の目的は、ゼオライト細孔内におけるヘテロ原子の位置を特定する構造解析手法の開発、ゼオライト細孔内におけるヘテロ原子の位置を制御する調製手法の開発、ヘテロ原子の位置制御によるゼオライトの触媒性能の劇的な向上であった。構造解析分野ではこの分野で世界をリードしている Dr. Ute Kolb との共同研究により達成する。実際に Dr. Ute Kolb 氏の研究室にて構造解析実験(TEM観察)を実施し、ヘテロ原子の位置・分布の可視化を目指した。

## 3. 研究の方法

本研究は研究代表者、海外の共同研究者に加え、3名の研究分担者と実施した。

研究代表者 横井俊之 東京工業大学

- 触媒活性点の位置制御手法の開発
- ゼオライト構造・触媒活性点の種類の多様化
- 活性点位置と触媒性能の関係解明

研究分担者

津野地 直 広島大学

- ゼオライト転換法による触媒活性点の位置制御手法の開発

茂木 堯彦 東京大学

- ゼオライト構造の多様化、触媒性能評価

中坂 佑太 北海道大学

- 反応速度論、結晶内拡散挙動に基づく活性点位置の設計、提案

Dr. Ute Kolb 海外の共同研究者、Johannes Gutenberg-Universität Main

- TEM及び電子線トモグラフィ法によるゼオライト細孔内触媒活性点の可視化

#### 4. 研究成果

2018年度において、研究代表者 横井俊之（東京工業大学）ではCHA型ゼオライトの合成時の原料が生成されるゼオライトのAl分布に及ぼす影響について検討を行った。その結果、非晶質シリカ・アルミナとFAU型ゼオライトを用いた時ではAl分布に影響を及ぼすことを見出し、さらにFAU型ゼオライトのAl量によってもAl分布が異なってくるのが分かった。非晶質シリカ・アルミナを用いることで孤立した（＝高分散した）Al分布になることが分かった。津野地 直（広島大学）では、ゼオライト転換法によるCHA型ゼオライト合成手法を確立した。茂木 堯彦（東京大学）では、同位体を用いたメタノール転換反応の反応機構解析手法について検討を実施した。中坂 佑太（北海道大学）では、ゼオライト触媒プロセスにおける結晶内拡散挙動に基づく活性点位置の検討について、ZSM-5を用いたクラッキング反応を用い予備検討を実施した。

2019年度において、横井 G では、Al 分布が異なるCHAゼオライト（Si/Al = 10 15）を調製し、構造解析、MTO 反応評価を実施した。津野地 G では、ゼオライト転換法によりAl含有量の異なるCHAゼオライト（Si/Al = 10 60）の調製に成功した。この他、構造の影響評価用にLEV、AEI、AFX型のゼオライトを合成した。茂木 G では、メタノール転換反応における同位体過渡応答評価を実施する上での予備検討を実施し、評価条件を決定することができた。中坂 佑太（北海道大学）では、Al含有量の少ないCHAゼオライト（Si/Al = 60）における、MTO条件での速度解析を実施した。Al分布の違いにより中間体構造が異なり、よりかさ高い中間体を經由する場合、拡散律速の影響を受け触媒寿命に影響を及ぼすことが分かった。オレフィン/パラフィンの違いも拡散挙動に影響を及ぼすことも分かった。また、Dr. Ute Kolb氏にAl分布が異なるCHAゼオライトの電子顕微鏡観察を依頼した。Al分布を直接観察することは困難であったため、Cuカチオン交換したサンプルの観察を行ったところ、孤立したAl分布のサンプルではCu種も高分散している様子が観察された。より詳細な検討を実施中である。

2020年度、ゼオライト構造の多様化の一環としてAFX型ゼオライトの合成検討を横井 G と津野地 G にて行った。その中で、LEV型とAFX型の2つの相を有するゼオライトを調製した。Ute氏によるTEM観察の結果、得られたゼオライトは2つのゼオライトの混合物ではなく混晶を形成していることが分かった。現在、論文を執筆中である。また、津野地 G が調製したリン含有CHA型ゼオライトのMTO反応応用についても横井 G にて検討した。合成検討、

速度解析、構造解析を分担しながら実施しP種の位置・状態を解明することができた。またP種の触媒性能に及ぼす効果についても検討し、酸量、酸強度の低減による長寿命化が実現できていることを確認した。以上より、3年間の研究を通じ、小細孔ゼオライトに的を絞った合成手法の多角化を進め、構造解析を詳細に実施するとともに、触媒評価にも取り組んだ。合成方法はAl原子の位置や状態に影響を及ぼしていることが分かり、触媒性能も変わってくることを見出した。このようにして、「ゼオライトナノ空間内の触媒活性点の位置制御による高効率資源変換プロセスの構築」に資する成果を得ることができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhao Pei, Boekfa Bundet, Nishitoba Toshiki, Tsunoji Nao, Sano Tsuneji, Yokoi Toshiyuki, Ogura Masaru, Ehara Masahiro	4. 巻 294
2. 論文標題 Theoretical study on 31P NMR chemical shifts of phosphorus-modified CHA zeolites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 109908 ~ 109908
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2019.109908	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 該当する
1. 著者名 Ohata Yusuke, Nishitoba Toshiki, Yokoi Toshiyuki, Moteki Takahiko, Ogura Masaru	4. 巻 92
2. 論文標題 Effect of Zeolite Topology on Cu Active Site Formation for NO Direct Decomposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1935 ~ 1944
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190216	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 Park Sungsik, Sato Gakuji, Nishitoba Toshiki, Kondo Junko N., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 352
2. 論文標題 Synthesis of Ga-containing CON-type material and its catalytic performance in methanol-to-olefins reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 175-182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2019.12.008	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 Osuga Ryota, Yokoi Toshiyuki, Kondo Junko N.	4. 巻 477
2. 論文標題 IR observation of activated ether species on acidic OH groups on H-ZSM-5 zeolites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 110535 ~ 110535
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2019.110535	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 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 Xu Hao, Chen Wei, Wu Qiming, Lei Chi, Zhang Juan, Han Shichao, Zhang Ling, Zhu Qiuyan, Meng Xiangju, Dai Daniel, Maurer Stefan, Parvulescu Andrei-Nicolae, Muller Ulrich, Zhang Weiping, Yokoi Toshiyuki, Bao Xinhe, Marler Bernd, De Vos Dirk E., Kolb Ute, Zheng Anmin, Xiao Feng-Shou	4. 巻 7
2. 論文標題 Transformation synthesis of aluminosilicate SSZ-39 zeolite from ZSM-5 and beta zeolite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4420 ~ 4425
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TA00174C	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 該当する

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Ryota Osuga, Toshiyuki Yokoi, Junko N. Kondo
2. 発表標題 Investigation of the cation vibration of zeolites for understanding the confinement effect by using in-situ far-IR system
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kunitake, K. Sago, R. Osuga, J. N. Kondo, M. Yabushita, A. Muramatsu, T. Yokoi
2. 発表標題 Oxidative coupling of methane over metal-containing zeolites
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 Development of Zeolite Catalysis for Selective Production of Light Olefins
3. 学会等名 ETH/ICAT joint symposium on catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西鳥羽俊貴, 野崎拓弥, 朴成植, 野村淳子, 横井俊之
2. 発表標題 LTL型ゼオライトを出発原料としたゼオライト合成と触媒応用
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 西鳥羽俊貴, 野崎拓弥, 朴成植, 野村淳子, 横井俊之
2. 発表標題 小細孔ゼオライトの骨格構造が MTO 反応活性に及ぼす影響
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
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
研究分担者	中坂 佑太 (Nakasaka Yuta)  (30629548)	北海道大学・工学研究院・助教   (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	茂木 堯彦  (Moteki Takahiko)  (30794515)	東京大学・生産技術研究所・助教    (12601)	
研究分担者	津野地 直  (Tsunoji Nao)  (40758166)	広島大学・工学研究科・助教    (15401)	

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1件

国際研究集会 International Symposium on Porous Materials 2019	開催年 2019年～2019年
--	--------------------

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			
中国	Zhejiang University	Dalian University of Technology		
ドイツ	Johannes Gutenberg-Universit Mainz			