

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820347

研究課題名(和文) 有機テンプレートをを用いない高シリカケージ型大空間ゼオライトの革新的合成手法の開拓

研究課題名(英文) Seed-directed, template-free fabrication of cage-type zeolite and its characterization property

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・化学プロセス研究部門・研究員

研究者番号：90635781

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)：ケージ型大空間ゼオライトはその特徴的な結晶細孔構造から吸着剤や触媒としての工業的利用価値が高いが、多くの場合、従来合成法において高価で複雑な有機テンプレート(骨格を制御するための有機物)の利用が必須であるため、合成プロセスの高コスト化、煩雑化、高環境負荷が問題となっている。このため、有機テンプレートをを用いずに有用なゼオライト結晶構造を制御する方法の確立が望まれている。本研究は、種結晶添加法を駆使してケージ型大空間ゼオライトをはじめとする種々のゼオライトの有機テンプレートフリー合成を行い、得られたゼオライトの特性などについて考察する。

研究成果の概要(英文)：Cage-type zeolites are crystalline, microporous aluminosilicates which have been expected to use in the field of catalysts, adsorbents, ion-exchangers and so on. Conventional synthesis of cage-type zeolites often require the use of bulky, complex, and/or costly organic additive, such as organic templates. Organic templates have a role in the structure direction of target zeolite, however the use of organic template makes the production process complex and high cost. In the present study, authors are intended to synthesize the various zeolites including cage-type zeolites under organic template-free condition by implementing the seed-assisted synthesis, and discuss the characteristic property of obtained zeolites.

研究分野：材料化学

キーワード：ゼオライト テンプレートフリー 吸着 合成 シンプルプロセス 二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

ケージ型大空間ゼオライトはその特徴的な結晶細孔構造から吸着剤や触媒としての工業的利用価値が高いが、従来合成法において高価で複雑な有機テンプレートの利用が必須であるため、合成プロセスの高コスト化、煩雑化、高環境負荷が問題となっている。このため、有機テンプレートを用いずに様々な結晶構造を制御する方法の確立が望まれている。目的とするゼオライトが有機テンプレートフリーで合成可能となれば、表1に示すような特徴があり、従来法に比べて製造プロセスの単工程化や低コスト化が期待される。

表1 ケージ型大空間ゼオライトの従来合成法とテンプレートフリー合成法の特徴。

| | 従来法 | テンプレートフリー法 |
|---------------------|-----|------------|
| テンプレートの利用 | 必須 | 不要 |
| 高温焼成操作 | 必須 | 不要 |
| 廃水処理 (未反応テンプレートの排出) | 必須 | 不要 |
| 製造コスト | 高 | 低 |
| 製造プロセス | 煩雑 | 簡便 |
| 環境負荷 | 高 | 低 |

2. 研究の目的

本研究は、種結晶添加法を駆使してケージ型大空間ゼオライトをはじめとする種々のゼオライトの有機テンプレートフリー合成を行い、得られたゼオライトの特性や結晶化について考察する。

3. 研究の方法

ゼオライト種結晶の合成は、シリカ源、アルミ源、アルカリ源、水およびテンプレートを混合して反応ゲルを調製し、それをオートクレーブ内で水熱反応させて合成した (図1)。

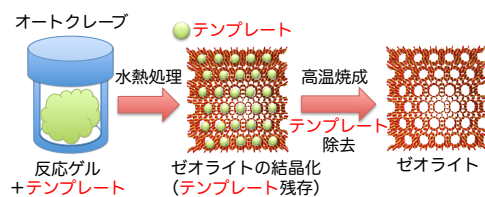


図1. 有機テンプレートを用いたゼオライトの従来合成法。

ここで有機テンプレートは無機前駆体の自己組織化を誘起し、ゼオライトの細孔骨格構造を準安定相として結晶化させる役割を有する。本研究では図2に示すようなテンプレートフリー合成法により、ゼオライトの合成を試みた。具体的にはテンプレートを含まない反応ゲルを調製し、無機前駆体を形成させる、そこへ目的とするゼオライトを種結晶として少量添加し、種結晶表面に無機前駆体を

駆動させ、種結晶と同様の骨格構造を準安定相として結晶化させる方法である。

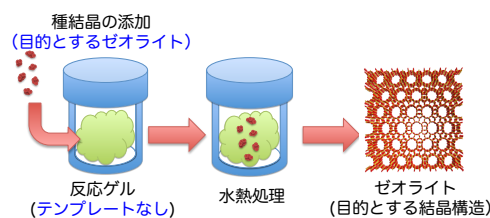


図2. 種結晶添加法を用いた有機テンプレートフリー合成。

得られた生成物は、粉末 X 線回折 (XRD), 走査型電子顕微鏡 (FESEM), 吸着測定, 示唆熱重量分析 (TG-DTA), 核磁気共鳴 (NMR), 元素分析 (ICP-AES) などを用いて、評価した。

4. 研究成果

本研究では、ケージ型大空間ゼオライトの一つであるCHA型ゼオライトを種結晶添加法により完全な有機テンプレートフリー条件下で合成することを目標とする。CHA型ゼオライトは図3に示すように8員環の入口細孔を有し、内部に大きな細孔空間と三次元細孔構造を形成している。この特徴的な骨格構造によって、CHA型ゼオライトは排ガス浄化触媒やCO₂吸着剤としての応用が期待されている。

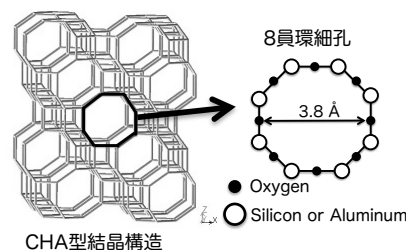


図3. CHA型ゼオライトの骨格構造の模式図。

過去のゼオライトのテンプレートフリー合成に関する文献を参照しながら、テンプレートを用いて合成したCHA型ゼオライトを種結晶 (第一世代) として、テンプレートを含まない反応混合物ゲルに添加した。その後水熱処理を施すことで、CHA型構造を有するゼオライトをテンプレートフリーで合成した (第二世代)。更に、得られたCHA型ゼオライト生成物 (第二世代) の一部を種結晶としてテンプレートを含まない同組成の反応混合物ゲルに添加し、水熱処理を施した結果、再度CHA型構造を有するゼオライト (第三世代) を結晶化することをXRD測定の結果から確認した。この結果は、CHA型ゼオライトを完全なテンプレートフリー条件下で繰返し合成できる、低コスト、低環境負荷な“グリーン”合成技術になると期待される。また、第二および第三世代のCHA型は、種結晶と同様にマイクロ細孔を有していることを確認した。しかし、種結晶と比較すると第二および第三世代

のCHA型の結晶性が低く、窒素吸脱着測定より算出したマイクロ細孔容積が小さいことがわかった。今後も結晶化メカニズムの解明を含め、合成条件の最適化を行い、高い結晶性と細孔特性を有するCHA型をテンプレートフリーで合成し、CO₂等の吸着性能評価を実施する。

本研究に関連して、モデルゼオライトとして結晶性が高いβ型ゼオライトを選択し、これにCO₂をプローブ分子として骨格に吸着させて吸着熱を評価した。有機構造規定剤フリーβ型ゼオライトは、アルミノシリケート反応混合物に、従来法で合成したβ型ゼオライト種結晶（焼成品）を少量添加し、オートクレーブ内で水熱処理して合成した。

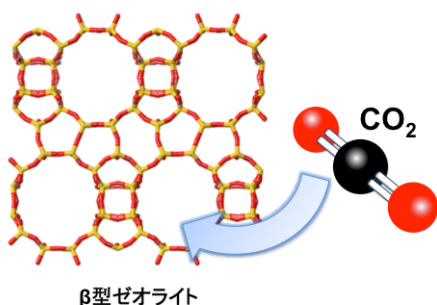


図4. β型ゼオライト骨格構造へのCO₂吸着。

XRD測定の結果（図5）、テンプレートフリーβ型ゼオライトは、*BEA型結晶構造に帰属する回折ピークを示した。また、XRD, FESEM, NMR, N₂吸脱着測定の結果から、テンプレートフリーβ型ゼオライトは従来β型ゼオライトよりも高い結晶性と細孔特性を有していることを確認した。

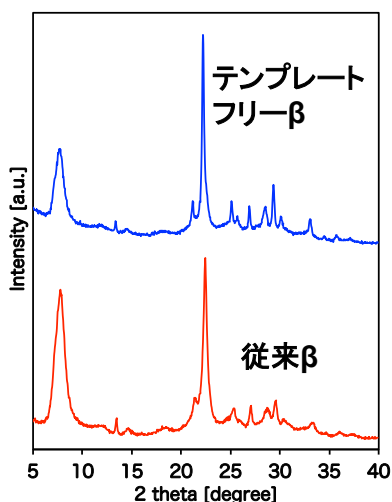


図5. β型ゼオライト骨格構造へのCO₂吸着。

ICP-AES組成分析の結果、今回の条件で得られたテンプレートフリーβ型ゼオライトのシリコンアルミ比(Si/Al)とナトリウムアルミ比(Na/Al)は、それぞれ約6.8と0.98であり、Al含有量が多く、主にNa型であることがわかった。図6に、テンプレートフリーβ

型ゼオライトおよび従来β型ゼオライト(Si/Al = 7.6, Na/Al = 0.53, ICP-AES)のCO₂吸着等温線を示す。

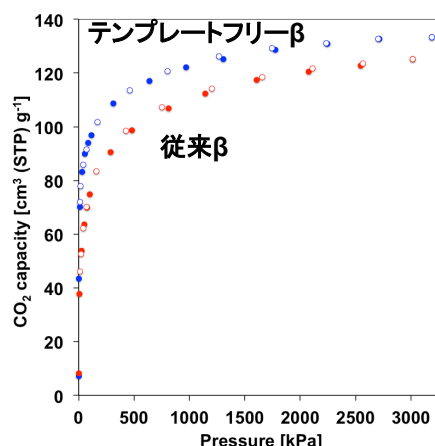


図6. β型ゼオライトのCO₂吸着等温線。

平衡圧力範囲0.1-3300 kPaの範囲において、テンプレートフリーβ型ゼオライトの単位重量あたりのCO₂吸着量は、テンプレートを用いて合成した従来β型ゼオライトよりも高い。平衡圧力100 kPaにおけるCO₂吸着量と比較すると、テンプレートフリーβ型ゼオライトは従来β型ゼオライトの約1.6倍高いCO₂吸着量を示すことがわかった。表2に平衡圧力100 kPaにおける各β型ゼオライトに対するユニットセル中のAlあたりのCO₂量を示す。ユニットセル中のCO₂量はテンプレートフリーβ型ゼオライトの方が高く、骨格中のAl含有量がCO₂吸着量の増大に有利に働くことを示唆する。

表2 ケージ型大空間ゼオライトの従来合成法とテンプレートフリー合成法の特徴。

| Sample | Si/Al | CO ₂ 吸着量 [cm ³ (STP)/g] | ユニットセルあたりのCO ₂ [molecule/U. C.] |
|------------|-------|---|--|
| テンプレートフリーβ | 6.8 | 105 | 24 |
| 従来β | 7.6 | 67 | 14 |

β型ゼオライトのCO₂吸脱着測定結果とNMR等の結果と併せて考察した結果、β型ゼオライトの骨格中Alの分布がテンプレートを用いる従来法とテンプレートフリー合成法で異なることを発見した。Alの分布はゼオライトの耐久性、触媒特性、吸着特性等に影響するため、結晶性の高い第二および第三世代のCHA型ゼオライトを合成した後、上記の評価手法を応用して性能評価を実施する。

以上の結果から、テンプレートフリー合成法により低コストで簡便な手法で高性能なゼオライト創出が期待でき、またテンプレートを用いて合成した従来品と異なる性質を

有することがわかった。今後も引き続き本テンプレートフリー合成法を駆使して、工業的に有用なゼオライトの開発に展開する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

CO₂ adsorption-desorption properties of zeolite beta prepared from OSDA-free synthesis, Y. Kamimura, M. Shimomura, and A. Endo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 219, 125-133 (2016)

〔学会発表〕(計4件)

①発表者(代表): 上村佳大、発表日: 2014年10月24日「有機構造規定剤を用いずに合成したベータ型ゼオライトのCO₂吸着特性」第28回日本吸着学会研究発表会(北海道大学フロンティア応用科学研究棟、北海道札幌市)

②発表者(代表): 上村佳大、発表日: 2014年11月26日「OSDAを用いずに合成したベータ型ゼオライトのCO₂吸着特性」第30回ゼオライト研究発表会(タワーホール船堀、東京都船堀)

③発表者(代表): 上村佳大、発表日: 2015年3月20日「有機構造規定剤を用いずに合成したベータ型ゼオライトのCO₂吸着特性」化学工学会 第80年会(芝浦工業大学豊洲キャンパス、東京都豊洲)

④発表者(代表): 上村佳大、発表日: 2015年6月30日「Investigation on the CO₂ adsorption-desorption property of novel zeolite beta prepared from seed-assisted, organic structure-directing agent (OSDA)-free synthesis」International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2015, ZMPC(札幌コンベンションセンター、北海道札幌市)

6. 研究組織

(1) 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
化学プロセス研究部門 研究員
研究者番号: 90635781