

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02513

研究課題名(和文)高性能触媒創出の可能性を飛躍的に広げる新規ゼオライト合成法の開発

研究課題名(英文) Development of a new zeolite synthesis method that dramatically expands the possibility of creating high-performance catalysts

研究代表者

窪田 好浩 (Kubota, Yoshihiro)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30283279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題の最終目標として、一般に利用しやすいゼオライト触媒調製法を提供し、基礎研究だけでなく、より応用に近い触媒開発研究・社会実装の加速に貢献することを挙げている。これを実現すべく、新規YNU-5触媒の創製、その骨格安定化処理と触媒活性点量の制御、触媒粒子内メソ孔の形成による階層構造の構築を検討した。その結果、強い酸処理による骨格安定化と酸量の制御、塩基処理による階層構造YNU-5の構築に順次成功し、触媒性能を向上させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規骨格をもつYNU-5ゼオライト触媒の高性能化へのアプローチとして、ごく普通の塩基処理とそれに続く酸処理によって、有効な酸点を保持しつつ粒子内の拡散性を向上させうる階層構造を導入できたことは、本触媒の実用化へ向けても有意義なことである。YNU-5の特異なYFI骨格に由来する強い酸点について、学術的にも興味深い事実が最近見つかり、今後の展開が期待できる。また、YNU-5の合成のために複雑な構造規定剤を有機合成する必要は無く、再現性も比較的高いことは、社会実装へ向けて有利な要素と言える。以上より、本研究成果の学術的意義や社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：The ultimate goal of this task is to provide a preparation technique of zeolite catalyst that can be readily utilized in general, and to contribute not only to basic research but also to the acceleration of catalyst development and social implementation that are closer to industrial applications. In this connection, hierarchical structure was successfully created in YNU-5 zeolite by a direct base-treatment. The mesopore/micropore hierarchical structure in the YNU-5 zeolite catalyst suppressed deactivation more than the non-hierarchical, dealuminated YNU-5 with a similar Si/Al ratio.

研究分野：触媒化学

キーワード：新型ゼオライト 合成 構造解析 高性能触媒 ゼオライト触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ゼオライト類は、その結晶性と熱安定性を武器に、固体触媒材料の代表選手として活躍している。細孔構造の自在なつくり分けによって、時代の転換期を迎えてもなお活躍の場を見出すことが期待される。新規構造の創製と新しい構造修飾法の開発を組み合わせれば、効率よく新機能の創生につながる。

本研究開始当初の2019年4月時点で、ゼオライト骨格構造を表す骨格コードは約240種類であった。そのうち実用されているものは、すでに現代社会を支える「基幹材料」の地位を確立しているが、その数は10種類程度と少なく、さらなるブレークスルーに向けて新規骨格の出現への期待感が依然として大きかった。有用な新規骨格の出現を可能とするゼオライト合成化学の進歩が是非とも必要とされていた。我々は、新たなキープファクター（例えば出発水性ゲルの濃厚化）を本研究開始時点で複数見つけており、それがきっかけとなり、新規ゼオライトYNU-5の合成にちょうど成功したところであった。

ここで海外の事情に触れておく。米国のS.I. Zonesらは1980年代前半から現在までに、複雑な構造の第四級アンモニウム系化合物を有機の構造規定剤（鋳型となる有機化合物）として、多くの新規ゼオライトを生み出している（例えば*J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 263）。それにも関わらず、ゼオライトのうち応用性の高い「3次元かつ大細孔を含み、疎水性・熱安定性が高い構造」は少ない。一方、日本側の事情は次のとおりである：研究代表者の窪田が合成したGUS-1 (GON)は、日本の研究機関で合成された新規骨格としては最初の例である(*Chem. Commun.*, **2000**, 2363)。その後、本研究の分担者である池田らが層状ケイ酸塩を前駆体としてCDS-1 (CDO)という新規ゼオライトを合成し、構造決定に成功した(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4892)。日本オリジナルの新規骨格の創出に、窪田・池田ともに主要な役割を果たしていることは特筆に値する。ただし、これらの新規ゼオライトもまた、上述の「応用性の高い3次元細孔」をもつ構造ではない。そこで窪田は、新型で有用な多次元大細孔をもつMSE型のゼオライトを用いて高性能触媒の創製に取り組み、成果を蓄積してきた。MSE骨格をもつYNU-2 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1042; *ACS Catal.*, **2014**, 4, 2653), YNU-3 (*Chem. Eur. J.*, **2013**, 15, 13523)は、窪田らが開発した有用物質である。さらにごく最近、全く新しい骨格（骨格コードYFI）と有用性の高い3次元細孔（大細孔を含む）を有するゼオライトYNU-5の合成に成功した (*J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 7989)。これを機に、日本オリジナルのYNU-5を有用物質へ成長させること、上記MSE骨格をよりパワーアップさせることのモチベーションが高まった。以上の事情を踏まえ、本研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(i) ゼオライトの骨格構造（＝骨格トポロジー）を制御する、(ii) 活性点の位置や分布を微視的な観点（ナノメートルサイズ以下のレベル）から制御する、(iii) より巨視的な観点（数十～千ナノメートルサイズのレベル）から、粒子の階層構造を作り込む、という三つの要素に大別される。高性能な固体酸触媒・酸化触媒の創製を目指す。つまり、高活性・高選択性・高耐久性（長寿命）を併せもつ固体触媒の調製法を開発する。

3. 研究の方法

(1) 実験計画

(i) 簡便な有機の構造規定剤 ($\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$) を用いた新規ゼオライト YNU-5 の合成（骨格トポロジーの制御）、(ii) 微視的観点からのポスト処理による骨格の安定化、(iii) 巨視的観点からの階層構造のつくり込み を計画した。

(2) 実験

(2-1) Al-YNU-5 の水熱合成

J. Am. Chem. Soc., **2017**, 139, 7989 に記載の手順に従い、125-mL オートクレーブを用いて160°C、4日間、静置条件で水熱合成を行った。ろ過、乾燥後に、550°Cで6時間焼成して有機の構造規定剤である $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ を除去した。その後、硝酸アンモニウム水溶液を用いてイオン交換を行い、 NH_4^+ -YNU-5 (parent 体) を得た。

(2-2) YNU-5 の酸処理による脱アルミニウム

合成した YNU-5 を parent として、濃度 $0.1\text{--}13.4\text{ mol L}^{-1}$ の硝酸を用いた酸処理を、還流温度で24時間、または80°Cで2時間行い、酸処理体 (deAl-YNU-5) を得た。

(2-3) YNU-5 の塩基処理による階層構造化

塩基処理の手順の概略は次のとおりである。焼成して有機の構造規定剤を除去した YNU-5 (YFI_{cal} と表記) 1.0 g を 0.2 mol L^{-1} NaOH 水溶液 (60 mL) に加え、生じた懸濁液を105°Cの油浴で1時間加熱・攪拌した。混合液を氷冷、遠心分離後、得られた固体を水でよく洗浄した。得られた固体（固体回収率は通常68～70%）を YFI-BT と呼ぶ。YFI-BT 固体を 0.35 mol L^{-1} ま

たは 2.0 mol L^{-1} の HNO_3 水溶液に懸濁させ、 130°C の油浴を用いて 24 時間加熱後に遠心分離により回収した。この酸処理工程の条件を調節することで、骨格中の Al を適度に脱離させることができる。得られた固体を $\text{deAl-[YFI-BT]}(x)$ と表記する (括弧内の値 x は Si/Al 比の分析値)。比較のため、元の非階層型 YNU-5 に対しても同じ条件下で脱 Al 処理を行い、適度に脱 Al した物質を $\text{deAl-YFI}(x)$ と示すこととした。

(3) 触媒反応

ヘキサンクラッキング反応を固定床流通式反応装置で行った。石英管に整粒した触媒粒子 100 mg を充填し、空気流通下 550°C で 1 時間の前処理を行った。キャリアガスとして He を用い、ヘキサンを W/F 値が $19.8 \text{ g-cat h mol}^{-1}$ となるように供給した。Time-on-stream (TOS) 2 分、反応温度は $250\sim 500^\circ\text{C}$ に設定し、反応開始 5 分後から 60 分ごとにサンプリングして得られた生成物を GC (FID) で分析した。反応後の触媒の析出炭素量は TG により見積もった。

4. 研究成果

(1) 骨格トポロジーの制御

骨格トポロジー制御の一例として、YNU-5 (YFI 相) の合成を挙げて説明する。YNU-5 の合成において最も顕著だったのは出発ゲル中の水の量の影響である。合成混合物中の $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比 (ここでは y と置く) が生成物相に及ぼす影響を調べた。出発ゲル組成は $0.265(\text{SiO}_2)_{\text{FAU}} - 0.735(\text{SiO}_2)_{\text{Ludox}} - 0.025(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{FAU}} - 0.17\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^- - 0.15\text{NaOH} - 0.15\text{KOH} - y\text{H}_2\text{O}$ であり、 $(\text{SiO}_2)_{\text{FAU}}$ と $(\text{SiO}_2)_{\text{Ludox}}$ はそれぞれ FAU 型ゼオライトおよびコロイダルシリカ (Ludox AS40) 由来の SiO_2 である。比較的水リッチな $y=10$ のとき、MFI 相が結晶化した。水の量をわずかに減らしていくと、 $y=7$ 付近の狭い範囲で純粋な YNU-5 が結晶化した。次いで $y=4$ まで水を減らすと今度は MSE 相が結晶化した。 $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ を用いた MSE 型ゼオライトの生成は、生成物が UZM-35 として知られているのでこれは不思議ではない。水をさらに減らして $y=3$ とすると、*BEA 相が現れた。我々の知る限りでは、構造規定剤として $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ のみを用いて *BEA が得られた最初の事例であり、驚くべき結果であった。同じ分子量および C/N⁺モル比を有するテトラエチルアンモニウムは、非常に広い合成範囲で *BEA 相を結晶化することが知られているのに対し、 $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ を使用すると *BEA 相は結晶化しないものと認識されてきたからである。全体として、生成相の選択に対して y の値がこれほどまでに影響することは従来の常識では考えられず、予想外であった。なお、ここに示した一連の検討では MOR 相が現れなかったが、MOR 相はむしろ出現しやすい競合相であることを付記する。例えば、原料 FAU のロット変更に伴う微妙な条件変化により MOR 相が現れやすくなる。

(2) 微視的観点からのポスト処理による骨格の安定化

種々の濃度 ($0.1\sim 13.4 \text{ mol L}^{-1}$) の硝酸処理による脱 Al を行い、その過程で骨格構造は維持された。また、これらの処理によりアルカリカチオンはプロトンに交換された。図 1 は、酸処理濃度と Si/Al 比の相関図である。 80°C , 2 h の条件【条件 A】と 130°C の油浴で 24 h 加熱する条件【条件 B】 (これを便宜上 reflux, 24 h と表現する) で脱 Al した結果を比較して示している。これらの結果は、単に酸濃度を増加させることで、Si/Al 比も 30 から >300 までの範囲で単調増加することを示している。単純な酸処理による脱 Al は場合によっては困難であるが、YNU-5 は幸い *BEA および MSE のような他のペンタシル型ゼオライトと同様に、容易に脱 Al されることがわかった。ただし、同じ酸濃度で比べた場合、

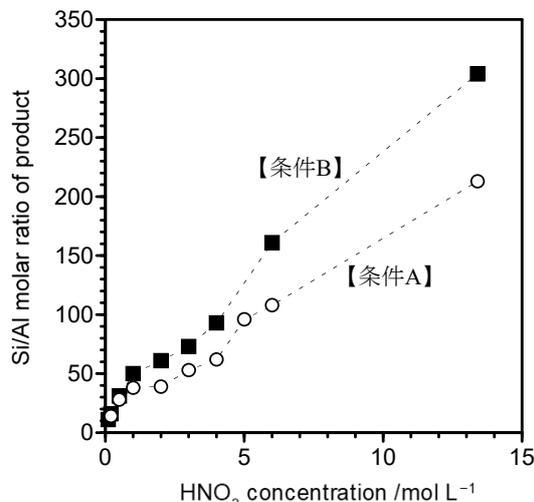


図 1 YNU-5 (calcined, Si/Al=9) を【条件 A】または【条件 B】で酸処理した場合の硝酸濃度と Si/Al 濃度の相関

【条件 B】の方が【条件 A】よりも脱 Al 度は当然高くなり、Si/Al 比 300 以上の高度な脱 Al は【条件 B】でのみ可能であった。

ゼオライトの脱 Al は欠陥 (欠損) 部位 (site defect) を形成するため、骨格安定性低下が懸念される。そこで、脱 Al 試料の熱安定性を調べた。その結果、脱 Al 処理されていないサンプルは十分な熱安定性を示した。 80°C で処理したサンプルでは、熱処理後の XRD から結晶化度がかなり低下したことがわかり、これは脱 Al によって生じた欠損の影響と考えられる。興味深いことに、【条件 B】で処理したサンプルは、高い熱安定性を示した。これらの結果は以下のようにまとめることができる。 80°C の【条件 A】で脱 Al 処理した試料の結晶化度は熱処理後にかなり低下するのに対し、 $>100^\circ\text{C}$ の【条件 B】で脱 Al した試料は高い熱安定性を有し、 650°C での熱処理後に結晶性が全く失われない。Si-migration が骨格の安定化に重要な

役割を果たしていると考えられ、 ^{29}Si MAS NMR もこの結論を支持した。

(3) 階層構造のつくり込み

(3-1) 塩基処理によるメソ孔の形成

(2-3)の手順で得たゼオライトサンプルは、塩基および酸処理後も YFI の骨格構造を維持していることが、粉末 XRD パターンからわかる(図2)。YFI_cal および YFI-BT の代表的な FE-SEM 像を図3 に示す。YFI-BT のくぼみの多い表面は、塩基処理前の YFI_cal の結晶表面の様子とは対照的である。図4 に示す高倍率像では、メソ細孔形成の兆候が観察された。 N_2 吸脱着等温線においてはヒステリシス・ループが見られ、これはメソ細孔の存在を示唆するものである。

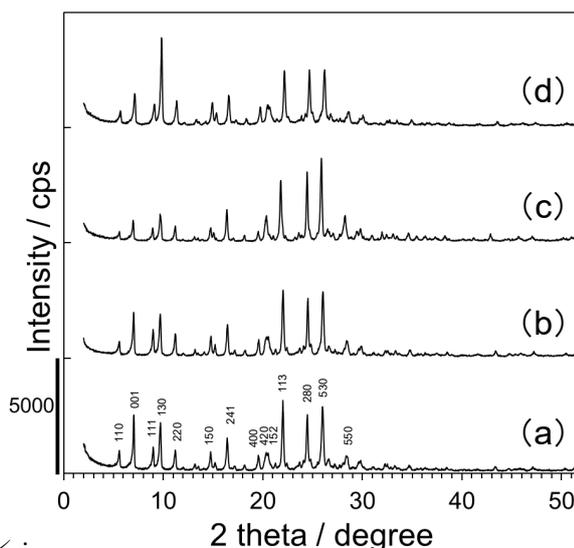
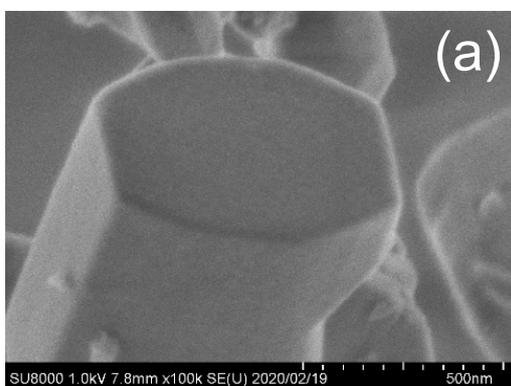
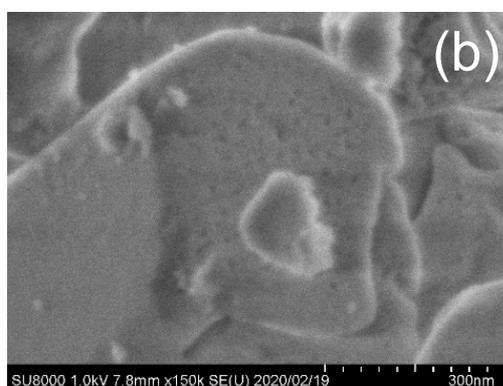


図2 各種サンプルの粉末 XRD パターン：

(a) YFI_cal (代表的な指数を記載) , (b) deAl-YFI(75), (c) YFI-BT, (d) deAl-[YFI-BT](61)

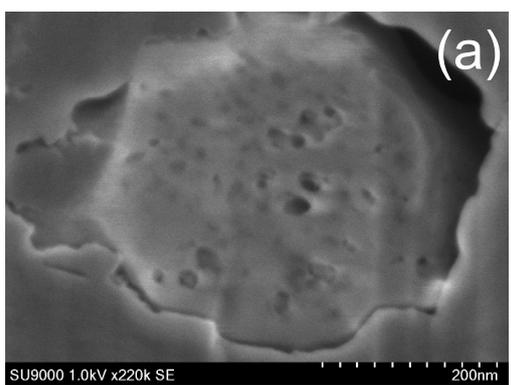


200 nm

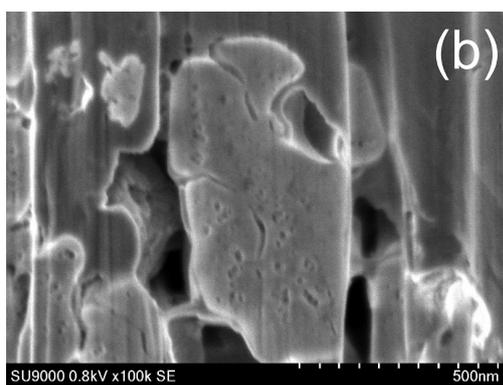


200 nm

図3 (a) YFI_cal と (b) YFI-BT の FE-SEM 像



200 nm



200 nm

図4 YFI-BT の FE-SEM 像

YFI_cal および YFI-BT の代表的な FE-SEM 像を図3 に示す。YFI-BT のくぼみの多い表面は、塩基処理前の YFI_cal の結晶表面の様子とは対照的である。図4 に示す高倍率像では、メソ細孔形成の兆候が観察された。 N_2 吸脱着等温線においてはヒステリシス・ループが見られ、これはメソ細孔の存在を示唆するものである。BET area とメソ細孔容積はそれぞれ、YFI-BT で $317 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ および $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、YFI_cal で $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ および $0.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と見積もられた。強めの酸処理条件下で Si-migration による骨格安定化が起こることが ^{29}Si MAS NMR 等によりすでに明らかにされているが、本稿の検討においても同様の酸処理条件を用いた。そのため、YFI-BT を強い酸処理条件で deAl-[YFI-BT](x) に変換する過程で、Al の脱離で生じた欠損部位を Si が埋めているものと推測できる。直前で述べたとおりの、塩基処理につづく酸処理後であっても、Si/Al の元素分析値と対応する量の酸点が保持されていることが NH_3 -TPD により確認された。

(3-2) 階層構造導入による触媒性能の向上

H⁺型サンプルのヘキサン接触分解に対する固体酸触媒性能を、固定床流通式反応装置を用いて検討した。反応温度 550°C におけるヘキサン転化率と各成分の収率（炭素数ベース）を図 5 に示す。凡例に示すように、白抜き○がヘキサン転化率のシンボルである。C_n (n = 1, 2, 3, 4, 5) は炭素数 n のアルカン（パラフィン）であり、対応する C_n= は、炭素数 n のアルケン（オレフィン）である。例えば C₃= はプロピレンを意味する。

酸型に変換する際の脱 Al を避けるため、H⁺-YNU-5 は対応する NH₄⁺-YNU-5 (Si/Al = 10) から反応系内で生成させた。H⁺-YNU-5 の time on stream (TOS) が 5 分の場合の転化率は 92% であったが、その後急速に低下し、TOS 55 分ではわずか 13% だった (図 5a)。この失活は、触媒上に形成された大量の炭素質 (145 mg (g-cat)⁻¹, TOS 305 分) が原因と考えられる。図 5b に示すように、deAl-YFI(22) の場合、活性低下はある程度抑制された。すなわち、転化率は TOS 5 分、55 分でそれぞれ 83%、41% であった。このように、脱 Al によって炭素析出が原因の失活が抑制される事象は、触媒の脱 Al (すなわち高シリカ化) の典型的な効果であり、激しい炭素析出（コーキング）が起こりがちな外表面から Al (つまり酸点) を優先的に除去することが特に有効な対策法となる。しかし deAl-YFI (22) 触媒の場合、比較的大量の炭素析出 (TOS 305 分後に 121 mg (g-cat)⁻¹) がまだ見られ、活性の低下は依然として顕著であるため、炭素析出を抑制するためにはさらなる脱 Al が必要である。図 6 は図 5 と同様の表し方で描いた図である。図 6a に、deAl-YFI(35) の結果を示す。酸点の量が少ないと、それに応じて初期活性が低下することがわかる (図 6a の TOS 5 分と 55 分でそれぞれ転化率 56% と 49%)。TOS が 305 分の時点で転化率は約 26% まで低下し、炭素析出量は 34.4 mg (g-cat)⁻¹ と見積もられた (図 6 キャプション)。Si/Al 比を同じ 35 にそろえることで、階層構造の顕著な効果が確認された。階層化された deAl-[YFI-BT](35) の場合 (図 6b)、転化率は非階層型の deAl-YFI(35) (図 6a) よりも明らかに増大した (図 6b の TOS 5 分と 55 分でそれぞれ転化率 79% と 68%)。この触媒 deAl-[YFI-BT](35) (図 6b) の場合、TOS 305 分後に触媒上炭素析出量は 74 mg (g-cat)⁻¹ であり、deAl-YFI(35) (図 6a) の炭素析出量 (34 mg) よりも増えていた。これは、階層構造によって炭素析出が抑制されるのではなく、階層構造による物質移動の促進により、炭素析出が起こった場合でも失活が抑制されることを意味している。さらに脱 Al の度合いが大きい触媒である deAl-YFI(75) と deAl-[YFI-BT](61) の場合 (図 6c, 6d)、非常によく失活が抑制された。この場合は、失活抑制に対する脱 Al の効果が大きく、階層構造の効果が見えにくいものの、deAl-[YFI-BT](61) が deAl-YFI(75) よりも高い活性を示した (ヘキサン転化率を向上させた) 原因の一つとして、階層構造の存在もあると考えている。選択性の観点からは、YNU-5 ゼオライトはプロピレン製造のための有効な触媒となり得る。プロピレン選択性は、MCM-68 やベータなどの他の高シリカゼオライト触媒によるヘキサン分解反応の場合と比較して十分に高かった。Si/Al 比が低い (つまり酸点が多い) YNU-5 は明らかにエチレン選択性が高い傾向が見られた。この傾向は、8 員環細孔に強いブレンステッド酸点が存在することと関係がある。強いブレンステッド酸点による高いエチレン選択性は、10 員環の多次元細孔をもつ ZSM-5 ゼオライトが典型的に示す傾向と共通である。

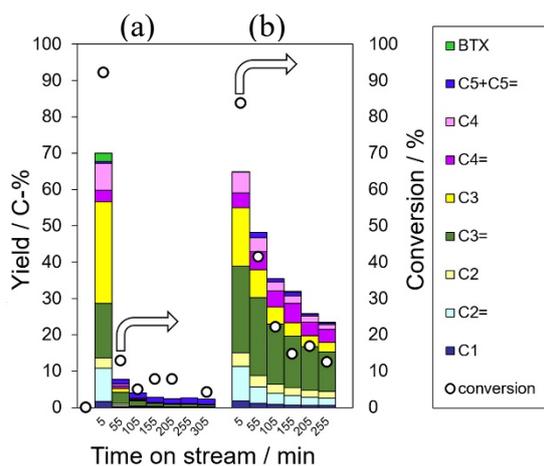


図 5 ヘキサン接触分解における転化率と収率；触媒は (a) H⁺-YNU-5, (b) deAl-YFI(22)。反応条件：触媒量, 100 mg; 反応温度, 550°C; W/F, 19.6 g-cat h (mol-hexane)⁻¹; He 流速, 40 cm³ (N.T.P.) min⁻¹。熱重量分析により見積もった炭素質の析出量は触媒 1 g あたり (a) 144.6 mg, (b) 121.3 mg。

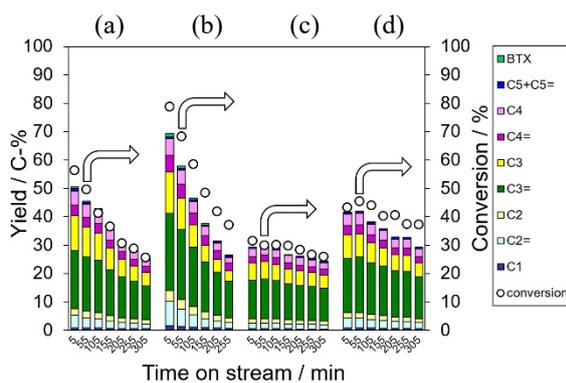


図 6 ヘキサン接触分解における転化率と収率；触媒は (a) deAl-YFI(35), (b) deAl-[YFI-BT](35), (c) deAl-YFI(75), (d) deAl-[YFI-BT](61)。反応条件：触媒量, 100 mg; 反応温度, 550°C; W/F, 19.6 g-cat h (mol-hexane)⁻¹; He 流速, 40 cm³ (N.T.P.) min⁻¹。熱重量分析により見積もった炭素質の析出量は触媒 1 g あたり (a) 34.4 mg, (b) 74.3 mg, (c) 10.8 mg, (d) 8.0 mg。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Q. Liu, Y. Yoshida, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota	4. 巻 13
2. 論文標題 The synthesis of YNU-5 zeolite and its application to the catalysis in the dimethyl ether-to-olefin reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2030-2044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13092030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 T. Ikeda, Y. Yoshida, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota	4. 巻 302
2. 論文標題 Solid-state NMR and powder X-ray diffraction studies on ammonium ion-exchanged and dealuminated zeolite YNU-5	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 110197-110205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2020.110197	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 S. Inagaki, R. Ishizuka, Y. Ikehara, S. Odagawa, K. Asanuma, S. Morimoto, Y. Kubota	4. 巻 11
2. 論文標題 Highly efficient titanosilicate catalyst Ti-MCM-68 prepared using liquid-phase titanium source for the phenol oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 3681-3684
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra10081a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Y. Zhang, Y. Zhou, T. Sun, P. Chenb, C. Li, Y. Kubota, S. Inagaki, C. Dejoie, A. Mayoral, O. Terasaki	4. 巻 317
2. 論文標題 Unveiling unique structural features of the YNU-5 aluminosilicate family	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 110980-110987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2021.110980	査読の有無 無
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 N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki, Y. Kubota	4. 巻 280
2. 論文標題 Synthesis of novel aluminosilicate YNU-5 and enhancement of the framework thermal stability by post-synthesis treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 66-74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2019.01.004	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 窪田好浩, 稲垣怜史, 中澤直人	4. 巻 36
2. 論文標題 新規ゼオライトYNU-5の合成と触媒応用に向けた骨格安定化	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ゼオライト	6. 最初と最後の頁 115-124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20731/zeoraito.36.4.115	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 P. St. Petkov, K. Simeonova, I.Z. Koleva, H.A. Aleksandrov, Y. Kubota, S. Inagaki, V. Valtchev, G.N. Vayssilov	4. 巻 26
2. 論文標題 Defect formation, T-atom substitution and adsorption of guest molecules in MSE-type zeolite framework - DFT modeling	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 7296-7308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26237296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 N. Tsunoji, K. Tsuchiya, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, T. Nishitoba, T. Yokoi, T. Ohnishi, M. Ogura, M. Sadakane, T. Sano	4. 巻 321
2. 論文標題 Multiple templating strategy for the control of aluminum and phosphorus distributions in AFX zeolite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 111124-111133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2021.111124	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 Q. Liu, R. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Kubota	4. 巻 50
2. 論文標題 Introduction of hierarchical structure into YNU-5 zeolite and its enhanced catalytic performance for hexane cracking	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1725-1728
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210368	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 K. Komura, H. Aoki, T. Ikeda	4. 巻 29
2. 論文標題 GAM-4: A novel microporous silicoaluminophosphate formed by the interzeolite conversion of SAPO-5 zeolite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Porous Materials	6. 最初と最後の頁 583 - 590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10934-021-01183-0	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47件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Q. Liu, S. Inagaki, Y. Kubota
2. 発表標題 Preparation of hierarchical YNU-5 zeolite through alkaline leaching
3. 学会等名 Japan-India YNU Symposium 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本遼太, 浅沼 開, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 脱AlしたYNU-5の固体酸触媒特性
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 浅沼開, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 YFI型チタノシリケートの調製過程における脱Al処理条件の検討
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 大類有基, 難波晃史, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 MSE型ゼオライトの酸処理による脱Alと骨格構造の安定化
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 福井萌麗, 山本花菜, 森脇 優, 浅沼 開, 稲垣怜史, 窪田好浩, 辻 悦司, 菅沼学史, 片田直伸
2. 発表標題 脱アルミニウムYNU-5ゼオライトの酸性質
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 稲垣怜史, 浅沼開, 横瀬結友, 窪田好浩
2. 発表標題 Ti-betaを触媒とするフェノールの酸化での選択性の制御
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 小田川翔大, 石塚 遼, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 種々の液相処理法でTi導入したTi-MCM-68の調製
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 S. Inagaki, M. Takeyama, K. Asanuma, Y. Yokose, Y. Kubota
2. 発表標題 Cosolvent Effect on Selectivity in the Phenol Oxidation with H ₂ O ₂ over Ti-beta Catalyst
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 小田川翔大, 石塚 遼, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 脱AlしたMCM-68の簡便なTiCl ₄ 水溶液処理による高性能Ti-MCM-68触媒の調製
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅沼 開, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 YFI型チタノシリケートの酸化触媒性能
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本花菜, 浅沼 開, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 YNU-5ゼオライトの大細孔からアクセス可能な強ブレンステッド酸点
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本遼太, 浅沼 開, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 YFI型ゼオライトの合成および固体酸触媒としての応用
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 稲垣怜史, 杉本遼太, 大類有基, 難波晃史, 石塚 遼, 中澤直人, 窪田好浩
2. 発表標題 固体NMRにおけるAFX型ゼオライトの活性点分布の解析
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅沼 開, 石塚 遼, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 新規骨格チタノシリケートTi-YNU-5の調製と選択酸化触媒としての応用
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 石塚 遼, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 MSE型ゼオライトの液相Ti修飾とフェノール酸化触媒としての応用
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 難波晃史, 韓 喬, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 MSE型アルミノシリケートの二段階酸処理による骨格構造の安定化と脱Al
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 重岡俊裕, 船橋太一, 仲井和之, 田中秀樹, 宮原 稔, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 ケージ型細孔を持つゼオライトの細孔分布解析
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 山本花菜, 窪田好浩, 稲垣怜史, 浅沼 開, 中島一樹, 中村浩史郎, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸
2. 発表標題 YFI型ゼオライトの酸性質
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 土谷和愛, 津野地直, 中澤直人, 窪田好浩, 西鳥羽俊貴, 横井俊之, 大西武士, 小倉賢, 佐野庸治
2. 発表標題 かさ高く剛直な有機構造規定剤を用いたリン修飾AFXゼオライトの合成
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 Q. Liu, Y. Yoshida, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota
2. 発表標題 Effect of phase purity of YNU-5 catalyst on dimethyl ether-to-olefin reaction
3. 学会等名 International Symposium on Porous Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Q. Han, K. Enoda, S. Inagaki, Y. Kubota
2. 発表標題 Ce ₂ O ₃ -modified MCM-68 as an efficient catalyst for the production of light olefins
3. 学会等名 International Symposium on Porous Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 重岡俊裕, 船橋太一, 仲井和之, 田中秀樹, 宮原 稔, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 ケージ型細孔を持つゼオライトの細孔分布解析
3. 学会等名 第33回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田好浩, 稲垣怜史, 石塚 遼, 浅沼 開
2. 発表標題 新型チタノシリケートの創製と酸化触媒性能
3. 学会等名 第49回石油・石化討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kubota, N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki
2. 発表標題 Synthesis and framework stabilization of new zeolite YNU-5 for catalytic application
3. 学会等名 2019 International Conference on Nanospace Materials (ICNM 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石塚 遼, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 液相Ti修飾処理によるMSE型チタノシリケートの調製とフェノール酸化への応用
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅沼 開, 石塚 遼, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 新規骨格チタノシリケートTi-YNU-5を触媒とする選択酸化反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲垣怜史, 難波晃史, 石塚 遼, 窪田好浩
2. 発表標題 AFX型ゼオライトの骨格内Al分布の制御
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 難波晃史, 韓 喬, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 Al含有量の多いMSE型ゼオライトの二段階酸処理による骨格構造の安定化と脱Al
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Inagaki, M. Takeyama, R. Ishiduka, K. Asanuma, Y. Kubota
2. 発表標題 Control of Selectivity in the Phenol Oxidation with H ₂ O ₂ over Multi-dimensional Large-pore Titanosilicates
3. 学会等名 EuropaCat 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Q. Liu, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota
2. 発表標題 Synthesis investigation of *STO-type zeolite by using unconventional structure-directing agent
3. 学会等名 19th International Zeolite Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki, Y. Kubota
2. 発表標題 Synthesis and framework stabilization of new zeolite YNU-5 toward catalytic application
3. 学会等名 19th International Zeolite Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅沼 開, 武山芽生, 石塚 遼, 岩井美帆, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 新規骨格ゼオライトYNU-5へのTi導入と選択酸化触媒反応への応用
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kubota
2. 発表標題 Synthesis and framework stabilization of YNU-5 zeolite for catalytic application
3. 学会等名 International Symposium on Materials of the Millennium: Emerging Trends and Future Prospects (MMETFP-2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本遼太, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 脱AlしたYNU-5の固体酸触媒としての応用
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥田多絵, 杉本遼太, 林 雅斗, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 8員環ゼオライトのスチーミングによる脱Al挙動
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 張 聖翔, 小田川翔大, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 Selective oxidation over FAU-type titanosilicate prepared by vapor phase TiCl ₄ treatment
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小田川翔大, 石塚 遼, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 液相Ti導入したTi-MCM-68の活性点構造解明へ向けた紫外・可視分光法によるアプローチ
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Asanuma, S. Inagaki, Y. Kubota
2. 発表標題 Preparation and catalytic properties of novel titanosilicate with YFI-type framework
3. 学会等名 FEZA2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Inagaki, S. Odagawa, R. Ishizuka, Y. Kubota
2. 発表標題 Highly efficient titanasilicate catalyst Ti-MCM-68 for the oxidation of phenol with hydrogen peroxide
3. 学会等名 FEZA2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本遼太, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 YFI型ゼオライトの合成およびETP反応への応用
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥田多絵, 杉本遼太, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 第四級アンモニウムTEBOP2+誘導体を構造規定剤とするAFX型ゼオライトの合成
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小田川翔大, 石塚 遼, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 TiCl4加水分解物を用いた簡便な調製法で得られたTi-MCM-68の触媒特性
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮谷拓斗, 窪田好浩, 稲垣怜史
2. 発表標題 Sitinakite型シリコチタネートの合成および触媒としての応用
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲垣怜史
2. 発表標題 触媒特性向上のためのゼオライトのミクロ孔空間の制御
3. 学会等名 第128回触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲垣怜史
2. 発表標題 規則性多孔質材料の親疎水性制御による高機能化
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉 青, 杉本遼太, 稲垣怜史, 窪田好浩
2. 発表標題 YNU-5ゼオライトへの階層構造の導入とヘキサンの接触分解に対する触媒性能の向上
3. 学会等名 第51回石油・石化討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲垣怜史, 宮谷拓斗, 番 裕介, 村岡美優, 窪田好浩
2. 発表標題 Development of microporous titanasilicate catalyst for the oxidation of phenol
3. 学会等名 第51回石油・石化討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 チタノシリケートとその製造方法	発明者 窪田好浩、稲垣怜史、中澤直人、吉田友香、淺沼 開	権利者 国立大学法人横浜国立大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-095397	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 チタノシリケートとその製造方法、フェノール類の酸化方法、および二価フェノールの製造方法	発明者 窪田好浩、稲垣怜史、張 聖翔、小田川 翔大	権利者 国立大学法人横浜国立大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-190487	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 CHA型ゼオライトの製造方法	発明者 中澤直人、榎木祐介、窪田好浩、稲垣怜史	権利者 東ソー株式会社 / 国立大学法人横浜国立大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-194753	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

Kubota Lab http://www.kubota.ynu.ac.jp/

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	池田 拓史 (Ikeda Takuji) (60371019)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員 (82626)	

	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 協力者	稲垣 怜史 (Inagaki Satoshi) (90367037)		

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