

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02528

研究課題名(和文) On-Demandゼオライト触媒材料合成の開拓

研究課題名(英文) Pioneering On-Demand Synthesis of Zeolite Catalytic Materials

研究代表者

CHAIKITTISILP W. (Chaikittisilp, Watcharop)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・統合型材料開発・情報基盤部門・主任研究員

研究者番号：70732048

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：従来の細孔記述子としては、表面積、細孔容積、細孔径が利用されているが、これらの記述子では詳細な細孔構造を十分に記述することができない。本研究では吸着等温線に基づき、多孔質と化学組成や原子配置等の化学的特性を同時に記述できる新しい記述子を開発した。また、この記述子の有効性を判断するために低級アルカン脱水素反応等を対象とし、反応プラットフォームを確立した。特定のゼオライト触媒は高収率を示すことから、高選択的、高活性、長寿命な触媒であることがわかった。今後は、新しい記述子を利用し、計算化学とデータ科学を合成技術と組み合わせることで、目的とする材料に対しデータ駆動設計・合成の実現が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低炭素社会・持続可能な社会を実現するために、高効率の資源循環・資源転換できる触媒材料は必要不可欠であり、与えられたニーズに適した触媒材料の設計的合成が重要である。特に、本研究では、理論科学や機械学習を含むデータ科学を組み合わせた計算機支援による材料合成を行い、新たな社会課題を解決する新規材料発見の加速が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Conventional porous descriptors are surface area, pore volume, and pore diameter. However, these descriptors cannot fully describe detailed pore structure. In this research, a new descriptor that can simultaneously describe porous properties and chemical properties such as chemical composition and atomic location was developed. In order to determine the effectiveness of this new descriptor, reaction platforms based on lower alkane dehydrogenation and methanol-to-olefins (MTO) reactions were established. In the future, the relationships between the physical properties of zeolite catalysts and catalytic performance would be clarified by constructing machine learning models using the new descriptor. Combination of computational chemistry and data science with zeolite synthesis is expected to accelerate the realization of truly designed synthesis of targeted zeolite materials, and further development of data-driven design and synthesis of other catalyst materials in general.

研究分野：材料化学

キーワード：ゼオライト 多孔性材料 データ科学 固体触媒

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは分子サイズの空間をその構造中に内包するアルミノシリケートの総称である。そのユニークな構造のため、化学工業における最重要物質のひとつとみなされており、イオン交換剤、吸着剤、分離膜、触媒として利用されている。シリコン (Si^{4+}) やアルミニウム (Al^{3+}) を中心とする $\text{TO}_{4/2}$ 四面体が作り出す三次元の骨格トポロジーは 250 種類以上知られており、結晶を貫く内部空間の構造を特徴づけている。 Al^{3+} が誘起する骨格の負電荷と、負電荷を打ち消すために空隙へ取り込まれるカチオンが、ゼオライトの物理化学的特性の本質である。これらを生み出す骨格構造・化学組成(Al の量)・原子位置(Al 原子の位置)は、重要な因子として注目を集めている。

ゼオライトが実用的に利用されるためには、あるニーズに対して骨格構造・化学組成・原子位置の 3 条件が同時最適化されている必要がある。理想的には、与えられたニーズに対し、もっとも適切な骨格構造・化学組成・原子位置を有するゼオライトを選定し、合成条件を設定して実際に結晶化させることが望ましい。しかしながら、ゼオライトは速度論的效果と平衡論的效果が作用する水熱条件下で合成されるため、このような設計的合成は難しく、数多くのトライ・アンド・エラーを行っているのが現状である。

こうした現状から、あるニーズが与えられた場合、限られた一部のゼオライトに関してのみ特性評価が行われている。例えば、工業的に触媒反応に対して利用されているゼオライトは、FAU 型、MFI 型、*BEA 型、MOR 型、FER 型、CHA 型の「BIG 6」と呼ばれる 6 つのゼオライトが大半を占めている。また、新たな反応に適したゼオライトを探索する場合においても、BIG 6 に加え、一部の市販されているもしくは比較的合成が容易なゼオライトでのみ、反応特性の評価を行い、高い反応特性を示す構造を選定する。その後、化学組成や原子位置の最適化のために多数の実験が行われている。

また、与えられたニーズに適したゼオライトを探索する上で、合成条件を設定して実際に結晶化させることが障壁になる。これまでの設計的合成の例として有機構造規定剤 (OSDA) を利用したゼオライト合成が挙げられる。これは有機分子とアルミノシリケート種との相互作用を利用し、骨格構造を安定させることでゼオライトを結晶化させる平衡論的效果を考慮した合成法である。しかしながら、この合成法は合成可能な化学組成の範囲が限定的であることや、速度論的效果の考慮は不十分である。このように現状のゼオライト合成において平衡論的效果を考慮した合成は一部存在するものの、限定的である。加えて、速度論的效果を考慮した設計的合成は行われておらず、現状のゼオライト合成の多くは実験者の経験則に基づき、合成条件が設定され、数多くの実験回数を必要としている。

一方、多数の変数に関して最適化を要する材料設計の分野において、理論科学や機械学習を含むデータ科学を組み合わせた計算機支援による材料合成が多数報告されている。これらの計算機科学を用いた材料合成は、これまで着目されていなかった変数を最適化することで既往の報告を超える新規材料の合成に成功している。このことから、人間が直感的に処理することの難しい多次元で大量のデータの最適化を行う上で、計算機科学の利用は理想的な設計的合成に有用であると考えられる。

2. 研究の目的

このように、現状のゼオライトの開発においては、平衡論的效果によってゼオライトの結晶化を制御できる例が存在するが、理想的なゼオライトのオンデマンド合成には幾つかの課題が残されている。以下に具体的な学術的課題を示す。

- ・特定の触媒反応に対し、最適なゼオライトをどのように選定するのか？特に、どのように最適な骨格構造・化学組成・原子配置を決定する枠組みを設計するのか？
- ・平衡論的アプローチによるゼオライトの結晶化制御はどこまで可能なのか？
- ・速度論的效果がより支配的なゼオライト結晶化過程では、どのようにゼオライト合成を制御すればよいか？

この課題を解決するために、本研究ではゼオライトの骨格構造・化学組成・原子配置を記述できる新規記述子を抽出する方法を開発する。また、提案した新規記述子の有効性を判断するために低級アルカン脱水素反応やメタノールを低級オレフィン類へと直接転換する Methanol-to-Olefins (MTO) 反応等を対象とし、反応プラットフォームを確立する。

3. 研究の方法

熱力学効果と速度論的效果が相互に関係してくる複雑な合成という問題に対して、機械学習手法を用いることで踏み込めるのではと考えられる。特に、機械学習のパターン認識能力は、正攻法では扱うことが難しい、速度論的に制御された経路で合成されるゼオライトに対して、非常に有効であると考えられる。機械学習モデルを構築するためには、材料記述子が必要である。従来、細孔記述子としては、表面積、細孔容積、細孔径が知られている。これらの細孔記述子は窒素やアルゴンの吸脱着等温線から求められている。この方法で得られる細孔特性は情報が低

次元化されており、細孔形状や表面凹凸等の詳細な構造特性は失われてしまう。また、窒素やアルゴンガスは材料との相互作用が弱く、化学特性を得ることもできない。そこで、本研究は水や二酸化炭素の吸脱着等温線を細孔記述子として有用であることを考えた。ケーススタディとして、水とアルミノリン酸塩結晶 (AIPO) の中間的な相互作用を利用し、(シリコ)アルミノリン酸塩結晶 (SAPO) 上の水蒸気吸着等温線を選択した。

新規記述子の有効性を判断するために、低級アルカン脱水素反応を対象とし、まず反応プラットフォームを確立した。C-H 結合活性化に用いられる触媒には、多種の金属を共存させることで活性が向上するものがある。特に脱水素反応触媒では、Pt を金属/金属酸化物触媒に含有させることで脱水素活性、触媒寿命が飛躍的に向上した報告例が数多くあり、工業的に用いられている Pt, Sn/Al₂O₃、Pt, Ga/Al₂O₃ もその例である。これらの多くの場合は、Pt と金属種が電子の授受を通して新たな活性を発現していると考えられている。しかし Pt 担持触媒は、一般的にコーキングや Pt 粒子の凝集により、短時間で失活するという課題がある。そこで、Pt 担持ゼオライトについて検討した。例えば、Zn(II) をゼオライト骨格に含有するゼオライトの場合、電荷の補償のため 2 価の負電荷が発現する。触媒調製時に、Pt をカチオンの状態でそのようなイオン交換サイトに導入することで、Pt と Zn 種が隣接した活性点を形成でき、かつ Pt が高分散化するため、反応中の Pt 粒子の凝集を抑制できると考えられ、高い脱水素活性、長寿命を示すことが期待された。

また、MTO 反応に関しては反応における同位体過渡応答解析法を確立することにより、ゼオライト触媒の細孔構造と主反応経路との関連性の解明および高選択的ゼオライトの設計的合成とオレフィン選択性の向上を行った。

4. 研究成果

初めに、AIPO に対する水蒸気吸着等温線を図 1(a) に示す。AIPO の構造として、細孔を構成する原子数や細孔サイズの異なるものを 20 種選択し、それぞれの等温吸着曲線を求めた。吸着等温線からわかるように、すべての AIPO 構造において吸着等温線は、単一の非常に急勾配な吸着ステップを有し、細孔を構成する原子数が増えると吸着ステップ圧力が増加する傾向があることがわかる。また、8 員環のゼオライトに対して、細孔サイズと吸着ステップ圧力の関係を示したものを図 1(b) に示す。図 1(a) で用いられた 8 員環のゼオライトに加えて、21 種の 8 員環ゼオライトについても同様に吸着等温線を求めている。図 1(b) に示すように、細孔サイズと吸着ステップ圧力には比例関係が見られた。これらの結果は、吸着等温線と細孔特性との関係性を示しており、細孔記述子として利用できる可能性があることを示唆している。

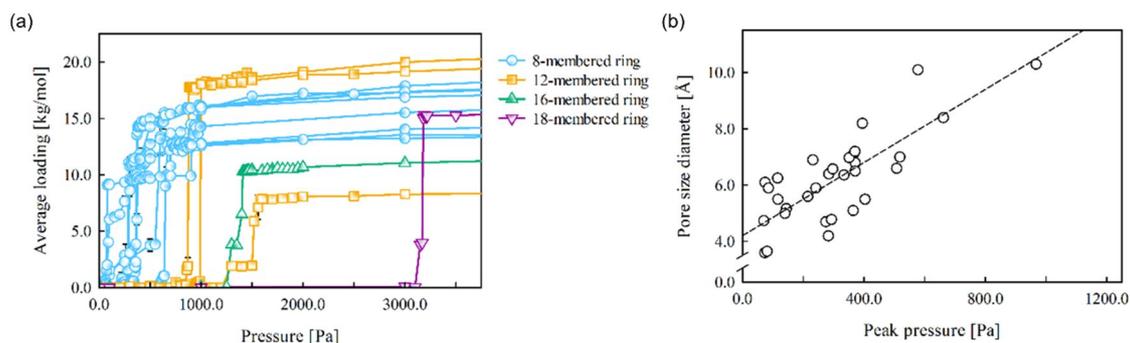


図 1 (a) 各 AIPO の水蒸気吸着等温線 (b) 8 員環構造の吸着ステップ圧力と細孔径との関係

AIPO の計算は同じ組成を用いているため、その結果は窒素やアルゴン吸着によって得られる結果と本質的には同様である。次に、化学組成・原子位置についても調査するため、アルミノリン酸塩骨格にシリコン原子をドーピングした結晶も検証を行った。SAPO の構造として 12 員環の FAU 構造と 8 員環の CHA 構造を用い、シリコン含有率を変えて等温吸着曲線の計算を行った。シリコンの位置に関する恣意性を減らすために、各シリコン含有率に対してシリコンをランダムに挿入した構造を 20 個用意し、構造最適化を行った後全エネルギーが低い 5 個の構造を採用した。図 2 にシリコン含有率 0% (シリコンが含まれていない AIPO の結果)、1%、2% の場合の水蒸気吸着等温線を示す。FAU と CHA どちらの場合でもシリコンの含有率が増加すると、吸着ステップ圧力が低くなる傾向にあることがわかる。また、全エネルギーの大小関係は吸着ステップ圧力の大小関係には関係しないこともわかる。例えば、FAU の 2%-SAPO #4 ではエネルギーが最も低くも高くもないが、吸着ステップ圧力は最も小さくなっていることがわかる。このことから、シリコンの位置やシリコンが挿入されることによって起こる構造変化などが吸着ステップ圧力に影響を与えていることがわかり、構造特性の違いを表していると考えられ、構造特性・化学特性の違いを表していると考えられる。これらの結果により、吸着等温線からは細孔特性だけでなく、構造特性、化学特性も得ることができると示された。この研究をさらに発展させれば、より多くの特性を抽出することが可能となり、ナノ多孔体の性能を決定する記述子となると期待される。

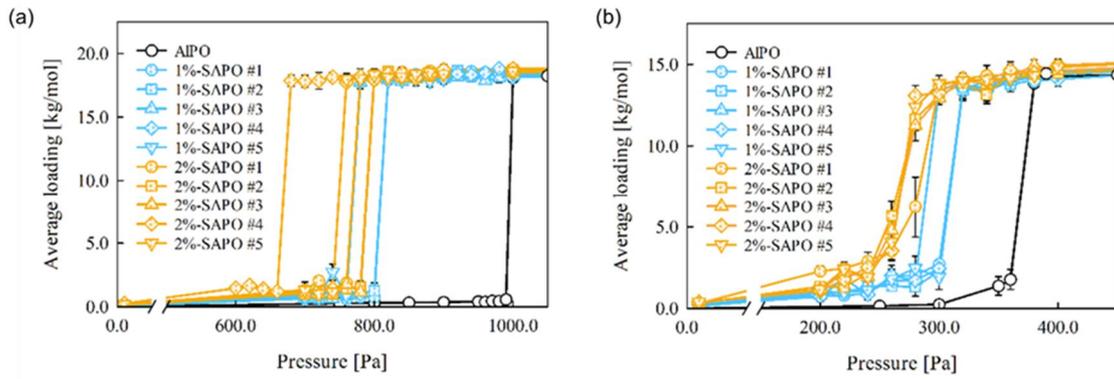


図2 各(シリコ)アルミノリン酸塩結晶の水蒸気吸着等温線：(a) FAU 構造、(b) CHA 構造

低級アルカン脱水素反応におけるゼオライト触媒を評価するため、表1に示す異なる状態のZnを含有するゼオライトおよびZn、Ptを含有するゼオライトを調製した。

表1 調製したサンプル中の金属種状態

	骨格内元素	イオン交換サイト元素
[Zn]-Zeo	Si, Zn	H ⁺
Zn/[-]-Zeo	Si	Zn (含浸担持)
Zn/[Al]-Zeo	Si, Al	H ⁺ , Zn ²⁺
Pt/[Zn]-Zeo	Si, Zn	H ⁺ , Pt ²⁺
Pt,Zn/[-]-Zeo	Si	Pt, Zn (含浸担持)

Zn含有ゼオライトの触媒性能：WHSV(重量空間速度 [h⁻¹])が6.0-6.3 h⁻¹の条件において、[Zn]-Zeo、Zn/[-]-Zeo、およびZn/[Al]-Zeoを用いたプロパン脱水素反応の結果を図3に示す。いずれの場合も転化率と収率の差があり、触媒表面へのコーク析出によると考えられる経時失活が認められる。図3(a)に示すように、[Zn]-Zeoを用いた場合、プロピレン収率が21-14%程度であり、最も活性が高かった。高活性点であるZnがゼオライト中に高分散していること、強いブレンステッド酸点が存在しないために芳香族化反応等の副反応が起こらないことが原因であると考えられる。ジンコシリケートゼオライト骨格内のZnは強いルイス酸性を示すため、Znが電子求引性基としてプロパンのC-H結合を活性化し、高い脱水素活性を示したと考えられる。図3(b)より、Zn/[-]-Zeoを用いた場合、高選択的にプロピレンが得られるものの、プロピレン収率は10-6%程度であった。この場合、骨格外に含浸担持されたZnO種がC-H結合を活性化し、脱水素活性を示したと考えられるが、[Zn]-Zeoに比べプロピレンの収率が低い原因として、ZnO種の分散度が低いこと、骨格外のZnO種と骨格内のZnでは活性が異なること、骨格外のZnO種のルイス酸性が骨格内のZnに比べて弱いこと等が考えられる。図3(c)より、Zn/[Al]-Zeoを用いた場合、触媒の経時的失活は顕著であった。また、[Zn]-ZeoおよびZn/[-]-Zeoに比べて低いプロピレン選択率、収率を示した。骨格中のAlに由来する強いブレンステッド酸点により副反応が進行したことが認められる。

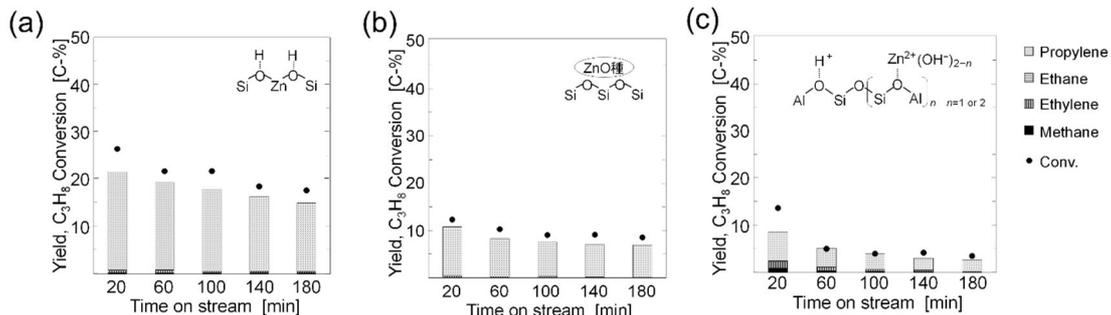


図3 Zn含有ゼオライトを用いたプロパン脱水素反応

Pt添加がZn含有ゼオライトの触媒性能に及ぼす影響：WHSV = 6.0 h⁻¹でPt/[Zn]-Zeoを

用いた場合、実験条件における平衡転化率に極めて近いプロパン転化率、プロピレン収率を示し、高い活性と選択性を示した。触媒活性の経時変化を比較するため、WHSV が高い条件において、Pt/[Zn]-Zeolite(Pt=0.6) (WHSV = 88 h⁻¹) および Pt/[Zn]-Zeolite(Pt=0.07)、Pt,Zn/[Zn]-Zeolite(Pt=0.06) (WHSV = 29 h⁻¹)を用いてプロパン脱水素反応を行った。図 4(a)に、Pt/[Zn]-Zeolite(Pt=0.6)を用いた場合を示す。WHSV が極めて高いにも関わらず、プロパン転化率、プロピレン収率ともに約 30%と非常に高く、さらに 7 時間ほとんど触媒劣化は確認されなかった。図 4(b)に、Pt/[Zn]-Zeolite(Pt=0.07)を用いた場合を示す。プロパン転化率とプロピレン収率はほぼ一致し、プロピレン収率は約 19%であり、7 時間触媒活性の劣化はほとんど見られなかった。これらの触媒性能は、触媒が強いブレンステッド酸点を有しないこと、Pt のイオン交換により触媒を調製したため、高温、還元雰囲気下で生成した Pt 粒子が高分散状態にあること、Pt と Zn との相互作用があることに起因していると考えられる。また、図 4(c)より Pt,Zn/[Zn]-Zeolite(Pt=0.06)を用いた場合、プロピレン収率は低く、3 時間に 14 から 7%に低下した。骨格内 Zn と骨格外 ZnO 種の活性が異なること、ZnO 種、Pt の分散度が低いこと、さらに活性点である ZnO 種および Pt の凝集、コーキングによる活性点の被覆等が進行したこと等が示唆される。

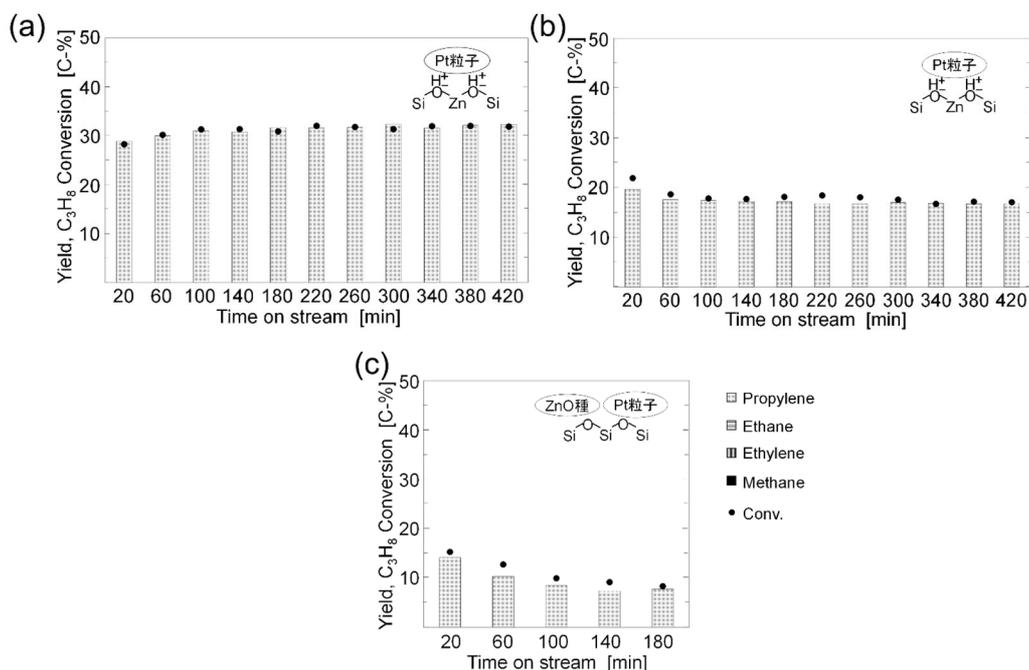


図 3 Pt、Zn 含有ゼオライトを用いたプロパン脱水素反応

MTO 反応において MFI 型ゼオライト触媒に対して過渡応答測定を実施した。MTO 反応に有用な触媒として広く知られている MFI ゼオライト触媒について、異なる酸点分布を有する ZSM-5 (MFI 型) をモデル触媒として調製した。同位体過渡応答解析を丁寧に行うことで、Al 分布の異なる ZSM-5 上でのプロピレン生成メカニズムについてより詳細に検討した。細孔内に活性点が多く分布する触媒は長鎖オレフィン反応中間体(カーボンプール種)とし、細孔交点に活性点が多く分布する触媒には単環芳香族種が反応中間体(カーボンプール種)となることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Xia Wei, Hou Zhufeng, Tang Jing, Li Jingjing, Chaikittisilp Watcharop, Kim Yena, Muraoka Koki, Zhang Hongjuan, He Jianping, Han Buxing, Yamauchi Yusuke	4. 巻 94
2. 論文標題 Materials informatics-guided superior electrocatalyst: A case of pyrolysis-free single-atom coordinated with N-graphene nanomesh	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Energy	6. 最初と最後の頁 106868 ~ 106868
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nanoen.2021.106868	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 Chaikittisilp Watcharop, Yamauchi Yusuke, Ariga Katsuhiko	4. 巻 34
2. 論文標題 Material Evolution with Nanotechnology, Nanoarchitectonics, and Materials Informatics: What will be the Next Paradigm Shift in Nanoporous Materials?	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2107212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202107212	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 Chaikittisilp Watcharop, Okubo Tatsuya	4. 巻 374
2. 論文標題 No more trial and error for zeolites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 257 ~ 258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.abm0089	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 Moteki Takahiko, Sei Tomohiro, Ogura Masaru	4. 巻 15
2. 論文標題 Synthesis of titanosilicate nanoparticles with high titanium content from a silsesquioxane-based precursor for a model epoxidation reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 9792 ~ 9800
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3NR01385E	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7件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Watcharop Chaikittisilp
2. 発表標題 Nanoporous materials informatics: How data science can accelerate the exploratory search of efficient nanoporous (electro)catalysts
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Watcharop Chaikittisilp
2. 発表標題 Accelerating the Exploratory Search of Nanoporous Materials for Adsorption and Catalysis: A Data-Driven Approach
3. 学会等名 4th International Symposium on Porous Materials 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Watcharop Chaikittisilp
2. 発表標題 Nanoporous materials × AI: Accelerating the experimental exploration by a data-driven approach
3. 学会等名 1st Kyoto Advanced Porous Science (KAPS) Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takahiko Moteki, Takahiro Kimura, Masaru Ogura
2. 発表標題 Olefins formation reactions from methanol, ethylene, and their mixture over LTA-type zeolite
3. 学会等名 International Zeolite Conference (IZC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Watcharop Chaikittisilp
2. 発表標題 Designed Synthesis of Nanoporous Materials by a Data-Driven Approach
3. 学会等名 2021 International Conference on Materials Science and Engineering (Materials Oceania 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村岡恒輝、Watcharop Chaikittisilp、大久保達也
2. 発表標題 データ駆動による設計的ゼオライト合成
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 Takahiko Moteki, Kai Hidaka, Jing Ma, Masaru Ogura
2. 発表標題 Experimental insight into the propylene formation in MTO reaction by isotopic transient kinetic analysis
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021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	茂木 堯彦 (Moteki Takahiko) (30794515)	東京大学・生産技術研究所・助教 (12601)	

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	袖山 慶太郎 (Sodeyama Keitaro) (40386610)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・統合型材料開発・情報基盤部門・グループリーダー (82108)	

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			
オーストラリア	The University of Queensland			
中国	East China Normal University	Chinese Academy of Sciences		