

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22551

研究課題名(和文) 骨格内Al原子位置に基づく金属含有ゼオライトの活性点制御と活性点の精密構造解析

研究課題名(英文) Control of catalytically active sites based on the framework Al atoms in metal-containing zeolites and its precise structure analysis

研究代表者

大須賀 遼太 (Osuga, Ryota)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：30874250

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体触媒の活性点位置やその化学状態の制御は、触媒を設計する上で重要な指針の1つである。本研究では、骨格内Al原子位置を制御したMFI型ゼオライトにRhイオン交換処理を施すことで、Rh種の位置、サイズ、化学状態の制御に成功した。MFI型構造内の広い空間にAl原子が存在する場合、イオン交換により導入されたRh種は、比較的大きな酸化物クラスターを形成することが確認された。また、この酸化物クラスターは、メタン改質反応において、高い合成ガス収率を与えることが確認された。また、モデル触媒を用いることで、活性点構造やゼオライト骨格の役割を明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属含有ゼオライトは、有用な触媒として認知されているが、その金属種のサイズ、位置、状態の制御については、ほとんど報告されていない。したがって、本研究の成果は、金属含有ゼオライトの触媒設計における重要な知見となる。また、メタン改質反応は、合成ガスの製造において重要な工業反応の1つであるため、今回発見した高活性な触媒は社会的にも大きな意義を持つと言える。

研究成果の概要(英文)：Control of the location of catalytic active sites is one of the important factors to design an efficient solid catalyst. In this study, Rh ion-exchanged MFI-type aluminosilicate zeolites with different framework Al positions were prepared for controlling the location, state, and size of Rh species. The MFI-type aluminosilicate zeolite with the framework Al atoms predominantly located inside the channel intersections leads to the formation of Rh oxide clusters, which exhibited high catalytic activity for the oxidative reforming of methane. In addition, the structure of the active sites and the role of zeolite framework were discussed using the model catalysts.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属含有ゼオライト 活性点位置制御 メタン改質反応 構造解析

## 1. 研究開始当初の背景

結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、ユニークな細孔構造と強いブレンステッド酸性質により、固体酸触媒として広く用いられてきた。近年では、酸性質や骨格中の酸点位置 (Al 原子位置) の制御などが実現可能となってきている。また、ゼオライト結晶中に金属や金属カチオンおよびクラスター種を導入することで、固体酸触媒としてのみならず、塩基性や酸化・還元作用を示すゼオライトも開発されている。しかしながら、ゼオライト結晶中に導入された金属種のサイズや位置、状態の制御については、ゼオライト酸点の制御に比べ、圧倒的に遅れをとっているのが現状である。金属含有ゼオライトは、メタン転換反応による有用化学原料の合成も実現でき (V. L. Sushkevich *et al.*, *Science*, 2017, **365**, 523.)、固体触媒として非常に高いポテンシャルを持つ材料ではある一方で、触媒設計指針が明確でないことが多いことが問題点の1つである。したがって、明確な触媒指針を持って、金属含有ゼオライト中に触媒活性点を構築することが重要である。

## 2. 研究の目的

本申請研究では、「金属種のサイズ、位置、状態を自在に制御した金属含有ゼオライト触媒の開発と活性点の精密構造解析」を目的とする。本研究では、ゼオライト結晶中に金属種を導入する手法として「イオン交換法」に着目し、母体として骨格内 Al 原子位置が制御されたゼオライトを用いることで、金属活性点の状態および位置の制御を目指す。さらに、合成した金属含有ゼオライトに対して赤外分光 (IR) 法を中心とした様々な分光法による精密構造解析を行うことで、合成のみにとどまらず、真の触媒活性点の構造を明らかとする。

## 3. 研究の方法

### (1) Al 原子位置を制御した MFI 型ゼオライトへの Rh 種の導入とキャラクタリゼーション

既報 (T. Yokoi *et al.*, 2015, **119**, 15303.) に基づき Al 原子位置が制御された MFI 型ゼオライトを合成した。MFI 型ゼオライトは、2 種類のチャンネル型細孔で構成されており、チャンネルの交差点は比較的広い空間となっている。本研究では、交差点にのみ Al 原子を配置した MFI[TPA]と、チャンネル内にも Al 原子が存在している MFI[TPA, Na]を合成した。また、両触媒に Rh イオン交換処理を行い、導入された Rh 種のキャラクタリゼーションを行った。

### (2) Rh 含有 MFI 型ゼオライトを用いたメタン改質反応

(1)で合成した Rh 含有 MFI 型ゼオライトのメタン改質反応活性評価を行い、Rh 種の位置や状態と触媒活性の関係性について検討を行った。

### (3) モデル触媒を用いた活性点構造解明およびゼオライト骨格の重要性に関する検討

モデル触媒として Ry イオン交換を施した Y 型ゼオライト (Rh-Y) と非晶質シリカ-アルミナを調製し、メタン改質反応における活性点構造およびゼオライト骨格構造の役割についての検討を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) Al 原子位置を制御した MFI 型ゼオライトへの Rh 種の導入とキャラクタリゼーション

ゼオライトへのイオン交換処理により導入される Rh 種の位置は、イオン交換サイトの位置、つまり骨格内 Al 原子の位置に直結すると考えた。そこで、チャンネルの交差点のみに Al 原子が存在する MFI[TPA]と、チャンネルおよび交差点に Al 原子が存在する MFI[TPA,Na] に対して Rh イオン交換処理を行った。キャラクタリゼーションの結果、合成方法の違いにより、細孔特性や Si/Al

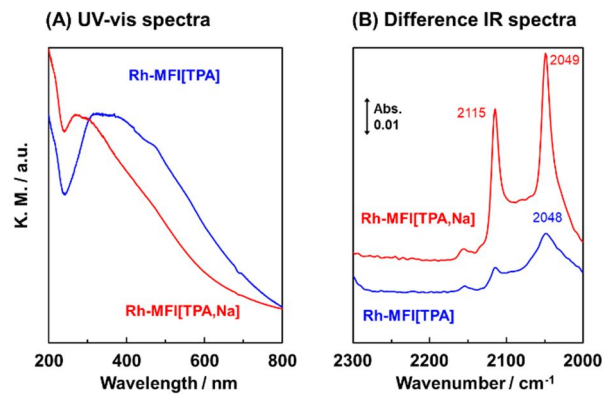


Fig. 1 (A) UV-vis spectra and (B) difference IR spectra of adsorbed CO species at 30 °C.

モル比などに変化は観られず、Rh 含有量もほぼ同程度（約 0.18 wt%）であった。SEM 像では、ゼオライト上に Rh 種に由来する粗大な粒子は観察されず、比較的高分散な状態で Rh 種が導入されていることが示唆された。Rh 種の化学状態について確認するため、UV-vis および CO 吸着 IR 測定を行った (Fig. 1)。UV-vis スペクトルでは、吸収端の位置が極端に異なっており、Rh-MFI[TPA]では、比較的大きなクラスター種が存在していることが示唆された。さらに、Rh-MFI[TPA,Na]の CO 吸着 IR スペクトルでは、孤立した Rh 種に吸着した CO に帰属されるのピーク (2115, 2049  $\text{cm}^{-1}$ ) が観測されたのに対し、Rh-MFI[TPA]では、Rh 酸化物種上の吸着種に由来するピークが観測された。つまり、Rh-MFI[TPA]において、交差点に配置された Rh 種は、その空間サイズに起因して、酸化物クラスターとして存在していると結論付けた。

##### (2) Rh 含有 MFI 型ゼオライトを用いたメタン改質反応

上述した 2 つの触媒のメタン改質反応に対する触媒活性を評価した。600 °C における触媒活性の経時変化と、異なる空間速度 (SV) 条件下での触媒活性を Fig. 2 に示す。Rh 含有量に大きな差はないにもかかわらず、Rh-MFI[TPA]は、Rh-MFI[TPA,Na]に比べ、高いメタン転化率及び CO 収率を示した。一方で、Rh-MFI[TPA,Na]においては、初期活性が低く、流通時間の経過に伴い、触媒活性の低下も確認された (Fig. 2(A))。また、SV を増加させた際の活性低下挙動に関して、明確な違いが認められた (Fig. 6(B))。SV を  $1.2 \times 10^6$  から  $4.8 \times 10^6 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  へと増加させた場合、Rh-MFI[TPA,Na]では、CO 収率が約 65%減少したのに対して、Rh-MFI[TPA]では、その減少率が 38%に留まった。したがって、Rh-MFI[TPA]中に生成した Rh 酸化物クラスター種は、触媒負荷が大きい条件下においても高

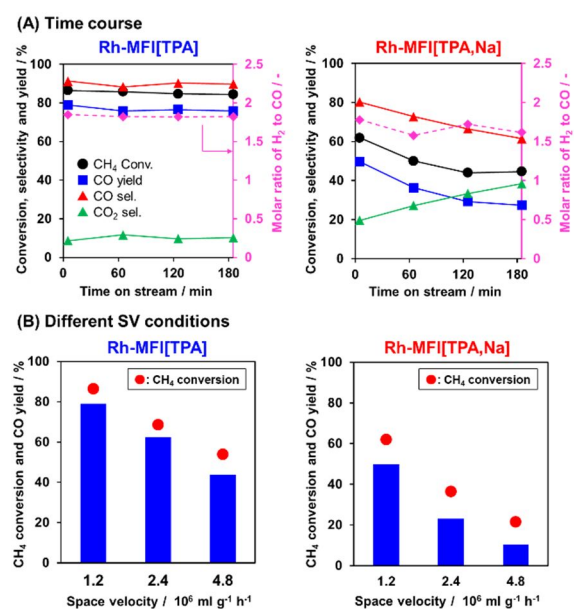


Fig. 2 Catalytic performance in oxidative reforming of methane over both catalysts at 600 °C. (A) Time course and (B) different SV conditions. Reaction conditions: (A) 25 mg catalyst;  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 16.7/8.3/475 \text{ ml min}^{-1}$  ( $\text{SV} = 1.2 \times 10^6 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ); pressure, 0.1 MPa and (B) 10–25 mg catalyst;  $P_{\text{CH}_4}:P_{\text{O}_2}:P_{\text{Ar}} = 3.33:1.67:95$ ; total pressure, 0.1 MPa.

い触媒活性を發揮できることが明らかとなった。以上より、Rh-MFI[TPA]では、交差点に Al 原子が存在することで、Rh 種が酸化物クラスター種を形成し、酸化的メタン改質反応において高い触媒活性を示すことが明らかとなった。

### (3) モデル触媒を用いた活性点構造解明およびゼオライト骨格の重要性に関する検討

本反応系における触媒活性点構造の解明とゼオライト骨格構造の役割に関する考察を行うため、モデル触媒として、Rh 含有量の異なる Rh-Y と Rh-SA を調製した。UV-vis, CO 吸着 IR, H<sub>2</sub>-TPR 測定の結果から、Rh-Y には孤立した Rh カチオン種が多く、Rh-SA には酸化物種が多く存在していることが確認された。各触媒の活性を比較すると (Fig. 3) Rh 含有量の多い場合 (Rh-Y-6h, Rh-SA-6h) では、Rh-SA-6h の方が高い触媒活性を示したことから、孤立カチオン種、酸化物種共に合成ガスを生成する触媒能を有するが、酸化物種の方が高活性な触媒活性点となり得ることがわかった。次に、Rh 含有量が少ない触媒同士を比較すると、Rh-Y-1h の方が高い触媒活性を示し、Rh-SA-1h では、経時変化と共に活性が低下していく挙動が観察された。両サンプルの反応前後の TEM 像を確認すると、Rh-SA-1h の反応後でのみ、粗大な粒子が観測されたことから、反応中に Rh 種のシンタリングが進行し、触媒活性の低下を引き起こしたと考えられる。酸

化物種が高い活性を示す要因について検討するため、CH<sub>4</sub>-TPR 測定により、酸素非存在下での生成物について解析を行った (Fig. 4)。Rh-Y-1h の場合、CH<sub>4</sub> の消費に伴い H<sub>2</sub> が生成する一方で、CO の生成は僅かであった。一方、Rh-SA-1h では、CH<sub>4</sub> の消費に伴い CO および H<sub>2</sub> の生成が認められた。したがって、酸化物上では、格子酸素を利用した Mars-van Krevelen 機構でも反応が進行しており、このことが、孤立カチオン種よりも高い CO, H<sub>2</sub> 収率を与える要因の 1 つであると考えられる。以上の結果から、本反応系においては、高分散な Rh 酸化物クラスターを選択的に形成し、反応中のシンタリングを抑制することが高活性かつ反応中に安定な触媒の創出に繋がると言える。

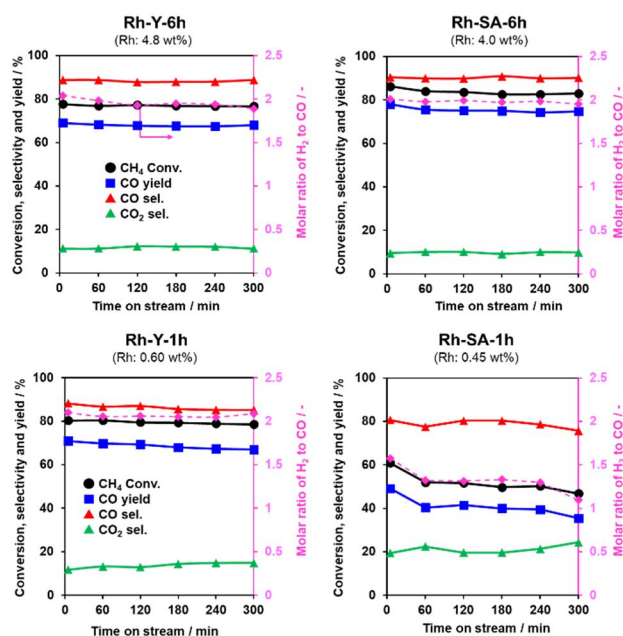


Fig. 3 Time course of catalytic performance in oxidative reforming of methane at 600 °C over model catalysts. Reaction conditions: 12.5 mg catalyst, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar = 8.4/4.2/238 and SV = 1.2 × 10<sup>6</sup> ml h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

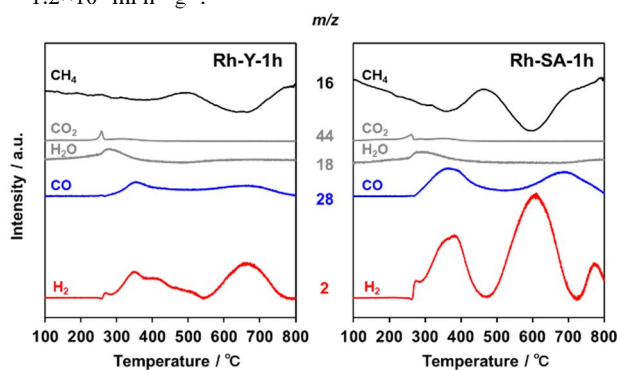


Fig. 4 CH<sub>4</sub>-TPR profiles of Rh-Y-1h and Rh-SA-1h. The obtained profiles of CH<sub>4</sub> (m/z =16) were smoothed by a simple moving average method.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Osuga Ryota, Yasuda Shuhei, Sawada Masato, Manabe Ryo, Shima Hisashi, Tsutsuminai Susumu, Fukuoka Atsushi, Kobayashi Hirokazu, Muramatsu Atsushi, Yokoi Toshiyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Oxidative Reforming of Methane over Rh-Containing Zeolites: Active Species and Role of Zeolite Framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 8696 ~ 8704
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.iecr.1c01353	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4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大須賀遼太、Bayarsaikhan Saikhantsetseg、保田修平、真鍋亮、嶋寿、堤内出、福岡淳、小林広和、横井俊之
2. 発表標題 骨格内Al原子分布に基づくRh含有MFI型ゼオライトの活性点制御
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大須賀遼太、Bayarsaikhan Saikhantsetseg、保田修平、朴成植、真鍋亮、嶋寿、堤内出、福岡淳、小林広和、横井俊之
2. 発表標題 Rh含有ゼオライト触媒を用いた酸化的メタン改質反応におけるゼオライト骨格の役割
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryota Osuga
2. 発表標題 Synthesis of zeolite catalysts with well-controlled location of catalytic active sites
3. 学会等名 The 5th Foresight Symposium on Organic/Inorganic Nanohybrid Platforms for Precision Tumor Imaging and Therapy（招待講演） （国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大須賀遼太、保田修平、松本剛、小林広和、福岡淳、村松淳司、横井俊之
2. 発表標題 骨格内Al原子位置が制御されたRh含有ゼオライト触媒による酸化的メタン改質反応
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022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