

令和 6 年 9 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01714

研究課題名（和文）逆合成解析に基づく高機能ゼオライト触媒の開発

研究課題名（英文）Development of advanced zeolite catalysts based on retrosynthetic analysis

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） 14,620,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、ゼオライトナノ空間内に導入する金属種の位置・状態を制御する手法（＝あらゆる要望に応えうる調製手法）を確立し、メタン、二酸化炭素、メタノールといったC1分子の活性化・有用物質への効率的な触媒反応プロセスを実現することである。反応工学と計算化学とのシナジー効果により「逆合成解析」的に触媒設計を行い、それを実践し、実際に望みの触媒を調製する。そして目的の反応を達成する戦略である。先例のない、オンデマンドなゼオライト作りを通じ、「逆無機材料合成」という新しい学術を切り拓く。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼオライトは一般的には、骨格にAl原子を導入したアルミノ珪酸塩型（固体酸触媒）であり、多くの固体酸触媒プロセスが開発、実用化されてきている。ゼオライトの空間内にFe、Ni、Co、Cu、Pt、Agなどの金属種を導入した“金属含有ゼオライト触媒”はゼオライトの有する高度なナノ空間、形状選択性を活かしつつ、金属の有する触媒能を付与することができる。そのため、カーボンニュートラルの達成やSDGsの実現等に貢献できるポテンシャルを有している。本研究課題を通して、これまでよりも高い触媒性能を有する金属含有ゼオライトを開発することができた。これらの成果は、学術的意義は勿論のこと社会的意義も大きいと言える。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aim to develop a method for controlling the location and state of metal species in zeolite and to achieve a catalytic process that can activate C1 molecule including methane, carbon dioxide, and methanol followed by effective conversion into value-added chemicals. To attain the goals, this project has been carried out based on retrosynthetic analysis by utilizing the synergic effect of reaction engineering and computational chemistry. Finally, we accomplish the novel and targeted catalytic process over our designed zeolite catalyst with active species highly regulated. Our results in this project will lead to the development of advanced zeolite catalysts based on retrosynthetic analysis.

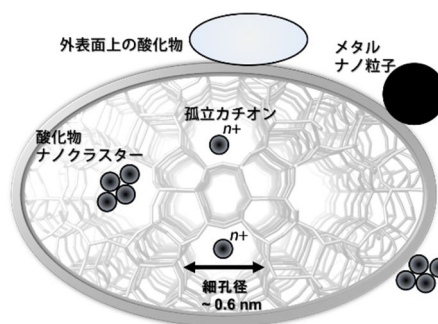
研究分野：触媒調製化学

キーワード：ゼオライト

1. 研究開始当初の背景

欲しいものを欲しいだけ、容易に、安全に、環境にやさしく作れるような「モノ作り」はまさに「SDGs」に合致している。モノが「化学品」である場合、鍵となるのは触媒である。申請者らは高度に制御されたナノ空間を有し、選択性、活性、耐久性を兼ね備えたゼオライト触媒に着目した。ゼオライトは結晶構造に由来したナノ空間を持つアルミノ珪酸塩鉱物であり、その構造により吸着、触媒、イオン交換といったさまざまな目的で古くから工業的に利用されている。ゼオライトの触媒応用に焦点をあてると、その主流は、骨格に Al 原子を導入したアルミノ珪酸塩型(固体酸触媒)であり、接触分解やメタノール転換反応等、多くの固体酸触媒プロセスが開発、実用化されてきている。

一方、ゼオライトの空間内に Fe、Ni、Co、Cu、Pt、Ag などの金属種を導入した“金属含有ゼオライト触媒”は脱水素、水素化、酸化、NO_x 選択還元など様々な反応に活性を示し、近年特に注目されている。ゼオライトの有する高度なナノ空間、形状選択性を活かしつつ、金属の有する触媒能を付与することができる。この場合、金属のナノ空間内での位置、そして状態・サイズ(原子、イオン、メタル、クラスター、酸化物、etc.)が重要になることは容易に想像がつく(右図)。現在、多様な金属含有ゼオライトがイオン交換法や含浸法などのポスト合成により調製されているが、種類・量のみが重要視され、調製もノウハウ的に行われているにすぎない。現在の触媒調製化学において、金属種の位置・状態の重要性は認識されているにもかかわらず、困難さ故に「制御する」といった視点で学術的な研究はなされてきては



ゼオライト細孔内外の金属種の位置・状態

いない。

本研究には2つの学術的「問い」がある。ゼオライト細孔内金属種の位置・状態を精密に制御する手法を確立し、これまでとは一線を画す“ゼオライト調製化学”を切り拓けるか?、これが1つ目の学術的「問い」である。そして、合成技術を基盤に、有機合成分野で取り入れられている、「逆合成解析」というアプローチを無機材料合成に取り入れ、反応工学・表面化学・化学工学から提案されるゼオライトを自在に合成し、望み通りの触媒性能を達成できるような、触媒の設計・合成手法を確立する。ゼオライト科学の未踏領域に迫り、必要な触媒機能に基づくゼオライトの設計という「逆無機材料合成」という新しい学術を確立できるか、が2つ目の学術的「問い」である。

2. 研究の目的

本研究は、ゼオライトナノ空間内に導入する金属種の位置・状態を制御する手法(=あらゆる要望に応えうる調製手法)を確立し、メタン、二酸化炭素、メタノールといったC1分子の活性化・有用物質への効率的な触媒反応プロセスを実現することである。反応工学と計算化学とのシナ

ジー効果により「逆合成解析」的に触媒設計を行い、それを実践し、実際に望みの触媒を調製する。そして目的の反応を達成する戦略である。先例のない、オンデマンドなゼオライト作りを通じて、「逆無機材料合成」という新しい学術を切り拓く。

3. 研究の方法

本研究は下記の3つの項目から構成されている

研究項目 A: ゼオライトナノ空間内での金属種の位置・状態を制御する手法の開発: ゼオライトナノ空間内に導入する金属種の位置・状態を制御する手法(= あらゆる要望に応えうる調製手法) を確立に取り組む。

研究項目 B: 反応工学・表面化学・計算化学アプローチの融合による触媒設計: 不均一系触媒反応は反応基質の拡散速度、活性点上での吸着状態、および反応機構に密接に関係するため、それらの反応工学、表面化学および計算化学的手法を駆使した詳細な理解は、材料探索および触媒設計を効率化させ加速する鍵となる。

研究項目 C: 触媒設計に基づく触媒調製と触媒性能評価: 研究項目 A と B をリンクさせ、メタン、二酸化炭素、メタノールといった C1 分子の活性化・有用物質への効率的な触媒反応プロセスを実現させるための触媒プロセス開発を行う。

4. 研究成果

項目 A に関して、Rh 種含有ゼオライトにおける Rh 種の状態制御に取り組んだ。

Rh イオン交換 Y 型ゼオライト (R-Y) とアモルファスシリカ (Rh-ASA) をイオン交換法により調製した。調製した Rh 種含有触媒は、UV-vis, IR, TEM, H₂-TPR 測定で構造解析を行った。Y 上では、優先的に孤立した Rh カチオン種が形成され、ASA 上では、主に Rh 酸化物が形成されていた。これらの触媒試料のメタン酸化的改質反応に対する触媒性能を評価した。その結果、Rh-Y の触媒寿命は Rh-ASA と比較し長寿命であった。これは、孤立 Rh カチオン種がゼオライト骨格との静電的相互作用によって粒子の凝集が抑制されたためである。さらに、Rh-Y は分散性が高いため、Rh 含有量が少なくても高い触媒活性を示した。これらの実験結果に基づいて、メタン酸化的改質反応における Rh 活性種を明らかにすると主に、活性種の安定化にゼオライト骨格が有効であることを実証した。

2022 年度において、Cu や Fe イオン交換 CHA 型ゼオライト触媒は比較的低温であっても高いメタン転化率となることを見出した。さらに CHA 型ゼオライトの Cu カチオン交換およびメタン転換触媒特性に及ぼす Al 分布の影響を明らかにした。Al 分布が異なる CHA 型ゼオライトに Fe 種をイオン交換法により導入したサンプルを調製し、NO 吸着 FT-IR や UV-vis スペクトル測定などを用いて多角的に構造解析を実施した。Cu 含有 CHA では UV-vis スペクトルの結果、どちらのサンプルも Cu イオンがイオン交換サイトに高分散に導入されており、Al 分布による大きな違いは確認されなかった。一方、NO 吸着 FT-IR 測定では興味深い結果が示された。通常通り測定されたスペクトルとサンプルを N₂O を用いて十分に活性化させた後に測定されたスペクトルを比較すると、活性化によって Cu⁺に由来するピークの強度が減少し、逆に Cu²⁺に由来するピークの強度が増加した。これは Cu⁺種が N₂O によって活性化されメタン活性種となったことを示している。さらに、活性化によって増加した Cu²⁺種の増加量が Al 分布によって異なってお

り、増加量の多いサンプルのほうが高い反応活性を示すことも見出した。この結果からイオン交換によって導入された Cu 種はゼオライトの Al 分布の影響を大きく受けていることが考察された。活性種の構築プロセスについては研究項目 B と連携し、計算化学からも検討を実施した。

2023 年度において、まず、粒子形態の影響を明らかにした。AEI 型ゼオライトをベースに、通常のブロック体の他に界面活性剤をゼオライトの母ゲルに添加することにより、プレート上の粒子を得ることに成功した。そこに Cu 種を導入し、メタン部分酸化活性を検討した結果、c 軸成長を抑制したプレート上にすることで、高いメタノール収率を達成できた。粒子形態は生成物の拡散挙動に影響を与えることから、研究項目 B と連携しその効果の検証を行った。メタンから生成したメタノールが逐次反応を受けることなく、ゼオライト粒子から拡散できたことが要因であると考えている。またこのほか、Cu 種とゼオライトの酸点の位置関係についても検討した。具体的には Cu 含有ゼオライト触媒を構成する Cu サイト（メタン活性化サイト）と酸サイト（ゼオライト骨格内 Al 原子）の量ならびに位置関係の影響を系統的に検討した。位置関係については原子スケールからミリメートルスケールまで変化させ実験を行った。その結果、Cu サイトと酸サイトが近傍に分布しているとエチレン、プロピレンといった低級オレフィンの生成に有利であることが分かった。両サイトがある程度の空間的距離を保ち、均一に分布する場合、メタノールが選択的合成に有利に働き、Cu サイトが過剰に存在すると CO₂ の生成が促進されることが分かった。この結果はメタノールを中間体として用いるメタンから炭化水素への転換反応の実現に大きく貢献するものとなった。

年度後半には本研究の総括として、ゼオライトの物性、金属の導入方法、導入される位置・状態、触媒特性を系統的に整理し、メタン転換反応に関しては本研究の目的である「逆合成解析」的に触媒設計指針を提案するに至った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Xiao Peipei, Wang Yong, Lu Yao, De Baerdemaeker Trees, Parvulescu Andrei-Nicolae, Muller Ulrich, De Vos Dirk, Meng Xiangju, Xiao Feng-Shou, Zhang Weiping, Marler Bernd, Kolb Ute, Gies Hermann, Yokoi Toshiyuki	4. 巻 325
2. 論文標題 Effects of Al distribution in the Cu-exchanged AEI zeolites on the reaction performance of continuous direct conversion of methane to methanol	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 122395 ~ 122395
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2023.122395	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 Osuga Ryota, Neya Atsushi, Yoshida Motohiro, Yabushita Mizuho, Yasuda Shuhei, Maki Sachiko, Kanie Kiyoshi, Yokoi Toshiyuki, Muramatsu Atsushi	4. 巻 61
2. 論文標題 Improvement of Catalytic Activity of Ce-MFI-Supported Pd Catalysts for Low-Temperature Methane Oxidation by Creation of Concerted Active Sites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 9686 ~ 9694
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.2c01410	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 Yamada Shunsuke, Yasuda Shuhei, Yang Willie, Hosaki Masamichi, Matsumoto Takeshi, Kondo Junko N., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 411-412
2. 論文標題 Impact of raw materials for TS-1 zeolite on its crystallization process, Ti species and catalytic properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 113857 ~ 113857
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2022.07.025	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 Cai Yibing, Matsumoto Takeshi, Yasuda Shuhei, Yamada Shunsuke, Liu Yin, Wang Yunan, Xiao Peipei, Kondo Junko N., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 411-412
2. 論文標題 Catalytic C-C bond formation over platinum nanoparticle catalyst on three-dimensional porous carbon	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 113840 ~ 113840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2022.07.008	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, 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 -

1. 著者名 Simancas Raquel, Nishitoba Toshiki, Park Sungsik, Kondo Junko N., Rey Fernando, Gies Hermann, Yokoi Toshiyuki	4. 巻 317
2. 論文標題 Versatile phosphorus-structure-directing agent for direct preparation of novel metallosilicate zeolites with IFW-topology	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 111005 ~ 111005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2021.111005	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 Xiao Peipei, Wang Yong, Osuga Ryota, Kondo Junko N., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 32
2. 論文標題 One-pot synthesis of highly active Fe-containing MWW zeolite catalyst: Elucidation of Fe species and its impact on catalytic performance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Powder Technology	6. 最初と最後の頁 1070 ~ 1080
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.appt.2021.02.014	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 Yabushita Mizuho, Yoshida Motohiro, Osuga Ryota, Muto Fumiya, Iguchi Shoji, Yasuda Shuhei, Neya Atsushi, Horie Mami, Maki Sachiko, Kanie Kiyoshi, Yamanaka Ichiro, Yokoi Toshiyuki, Muramatsu Atsushi	4. 巻 60
2. 論文標題 Mechanochemical Route for Preparation of MFI-Type Zeolites Containing Highly Dispersed and Small Ce Species and Catalytic Application to Low-Temperature Oxidative Coupling of Methane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 10101 ~ 10111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.1c01664	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 Qin Feiyu, Wang Yong, Lu Yao, Osuga Ryota, Gies Hermann, Kondo Junko N., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 323
2. 論文標題 Synthesis of novel aluminoborosilicate isomorphous to zeolite TUN and its acidic and catalytic properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 111237 ~ 111237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2021.111237	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3件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 横井俊之
2. 発表標題 ゼオライト触媒プロセスの最前線：活性点の位置・状態制御と触媒性能
3. 学会等名 第16回 触媒劣化セミナー (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横井俊之
2. 発表標題 ゼオライト触媒による化学品製造プロセスの脱炭素化
3. 学会等名 第32回「規則性多孔体研究会」セミナー (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横井俊之
2. 発表標題 A new class of zeolite catalyst with location and state of active sites controlled
3. 学会等名 9th TOCAT (招待講演) (国際学会)
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
研究 分担者	中坂 佑太 (Nakasaka Yuta) (30629548)	北海道大学・工学研究院・准教授 (10101)	
研究 分担者	尾澤 伸樹 (Ozawa Nobuki) (60437366)	東北大学・未来科学技術共同研究センター・特任准教授 (11301)	

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2件

国際研究集会 International Symposium on Porous Materials 2022	開催年 2022年～2022年
国際研究集会 International Symposium on Porous Materials 2021	開催年 2021年～2021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
---------	---------