

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14459

研究課題名(和文)分光学的アプローチを駆使したゼオライト触媒上の酸・塩基協奏型活性点の創出

研究課題名(英文)Creation of acid-base paired sites on zeolite catalysts based on spectroscopic approaches

研究代表者

大須賀 遼太 (Osuga, Ryota)

北海道大学・触媒科学研究所・助教

研究者番号：30874250

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：Betaゼオライトに対して、硝酸コバルト水溶液中で脱Al処理を行うことで、Co<sup>2+</sup>種が配位した骨格内Al種(Alペアサイト)が保護され、孤立Al種が選択的に減少していくことを見出した。Alペアサイトを豊富に有するBetaゼオライトにCs<sup>+</sup>イオン交換を施すことで、酸・塩基ペアな活性サイトが創出できることが示唆された。また、CHA型ゼオライトを合成する際に、種結晶を含む合成ゲルを室温でエージングした後に水熱処理を施すことで、ハイシリカナCHA型ゼオライトの合成に成功した。このようにして得られたCHA型ゼオライトはMTO反応に対して長寿命な触媒であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼオライト触媒において、骨格内Al種の量や位置は活性を支配する重要な因子の1つである。本研究では、比較的簡便なポスト処理で位置選択的に骨格内Al種を取り除くことができた。ゼオライトは実際の工業プロセスでも幅広く用いられているため、本手法が汎用的な手法となれば、学術的には勿論のこと工業的にも大きな意義があると言える。また、これまで合成例がなかったAl量のCHA型ゼオライトの合成手法を確立することができた。CHA型ゼオライトは、様々な反応に対してユニークな形状選択性を発現するため、今回合成したハイシリカナCHA型ゼオライトの触媒活性を詳細に検討することで、新たな触媒反応系が発見される可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The dealumination of Beta zeolite in cobalt nitrate aqueous solution protected the framework Al species coordinated with Co<sup>2+</sup> species (Al pair sites), which gave selectively reduced the number of isolated Al species. The acid-base paired sites were created by the ion exchange for such Al pair-rich beta zeolites. In addition, high-silica CHA-type zeolites were successfully synthesized by aging treatment for the synthetic gel in the presence of seed crystals at room temperature followed by hydrothermal treatment. The obtained CHA-type zeolites showed a long catalytic lifetime for the MTO reaction.

研究分野：触媒化学

キーワード：Zeolites Spectroscopy Acid-base pair sites

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 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を有していることから、固体酸触媒として古くから様々な分野で用いられてきた。その一方で、ゼオライト骨格中の格子酸素 ( $\text{AlO}_4^-$  ユニット) に塩基性が発現することも知られており、固体塩基触媒

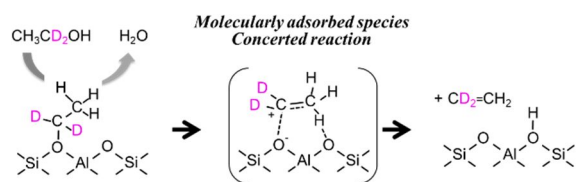


図 1. エタノールの脱水反応における格子酸素の関与

としての一面も併せ持つ。実際の触媒反応の一部では、ゼオライトの酸性水酸基と格子酸素が協奏的に反応に関与していることが示唆されている (図 1)。そのため、酸・塩基の協奏的な触媒作用を正確に把握することは、触媒性能の向上に大きな貢献をもたらす。さらに近年では、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酸化・還元作用が付与され、メタンを原料としたメタノール合成などの高難度反応も実現されている。このように、現在では固体酸触媒の枠を超え、多機能な固体触媒として精力的に研究がなされている。しかしながら、ゼオライト触媒の多機能性とは裏腹に、その活性点構造や反応メカニズムに関しては、十分な理解ができていないと断言は難しく、明確な触媒設計指針の基にゼオライトが合成されている例は極僅かである。

### 2. 研究の目的

本研究では、ゼオライト触媒上の酸・塩基協奏型活性点を活用した触媒活性の向上を目指す。その際、各種分光法を駆使することで触媒設計指針を明確化する。本研究でターゲットとする酸・塩基協奏型活性点は、次の 2 つである。1 つ目は、アルカリ金属カチオン導入により生成する格子酸素の塩基点とゼオライトが元来有する酸性水酸基によるブレンステッド酸点のペアである (図 1、上段)。もう 1 つは、ゼオライトの酸性水酸基のプロトンと対となる  $\text{AlO}_4^-$  ユニットが発現する塩基点である (図 1、下段)。また、IR、NMR 等の分光法を駆使して得られた触媒の精密構造解析を行い、合成系へとフィードバックする。ゼオライト上の酸性水酸基や金属カチオンの位置は、イオン交換サイトの位置、つまり骨格内 Al 原子位置に直結する。したがって、母体となるゼオライトの Al 原子位置を合成段階で精密に制御しておくことは、後に導入されるプロトンや金属カチオンの位置を決定付けることになるため、Al 量や位置を制御したゼオライト合成を目指す。

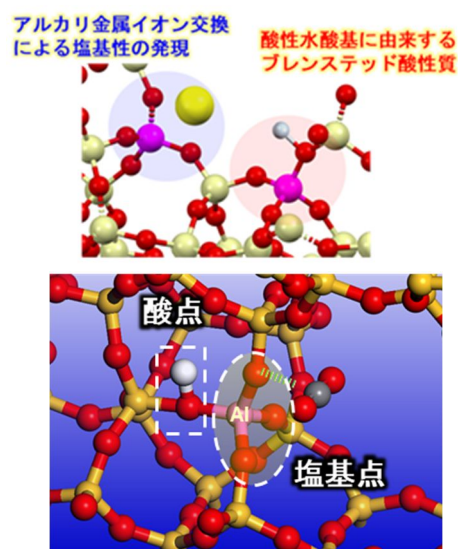


図 2. ゼオライト上の酸・塩基ペアサイト

### 3. 研究の方法

#### アルカリ金属カチオンの導入により生成する格子酸素の塩基点とブレンステッド酸点のペア

大細孔ゼオライトである beta ゼオライトを中心に検討を行う。これまでの研究から、beta ゼオライトに  $\text{Cs}^+$  交換処理を施すことで塩基点が生成し、Knoevenagel 縮合反応を進行させる塩基性触媒として働くことを見出している。したがって、まず初めに、 $\text{Cs}^+$ -beta の塩基点近傍に酸性水酸基を配置することを検討する。アルカン金属カチオンと酸性水酸基を隣接させるためには、2 つの骨格内 Al 原子を近接させる必要がある。そこで、本研究では、beta ゼオライト合成時の原料に Al ペアサイトを多く含む FAU 型ゼオライトを用いることで、beta ゼオライトに対する Al ペアサイトの転写を試みた。合成した触媒は、4-nitrobenzaldehyde と acetone とのアルドール縮合反応に用いて触媒活性評価を行う。

## 酸性水酸基と(AIO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>ユニットによる酸・塩基ペア

酸性水酸基と(AIO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>ユニットにより形成される酸・塩基ペアサイトは、通常のプロトン型のゼオライト上にも存在している。本研究では、その触媒作用を明確に捉えるため、骨格構造が比較的シンプルでありながら、そのユニークな形状選択性の観点から触媒として有望視されているCHA型ゼオライトに着目した。対象とする触媒反応は、メタノールから低級オレフィンを合成するMTO反応を中心とした。Al量の異なるCHA型ゼオライトを調製し、そのMTO反応活性を評価した。

合成した触媒は、赤外分光(IR)、紫外・可視吸収分光(UV-vis)、核磁気共鳴(NMR)、X線吸収分光(XAS)などの種々の分光法を用いて解析することで、酸・塩基ペアサイトのキャラクタリゼーションを行った。また、触媒反応活性と構造の相関について考察した。

## 4. 研究成果

### アルカリ金属カチオンの導入により生成する格子酸素の塩基点とブレンステッド酸点のペア

Betaゼオライト中に酸・塩基協奏型の触媒活性点を創出するため、Alペアサイトを豊富に有するFAU型ゼオライトを合成原料とすることで、Alペアサイト量が豊富なbetaゼオライトの調製を試みた。しかしながら、NMR測定により見積ったAlペアサイトの量は通常の合成手法と比べても有意な差が観られなかった。

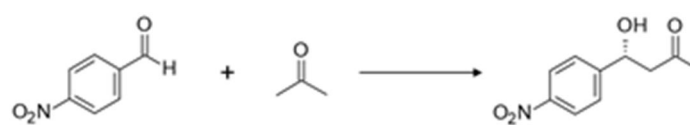


図3. 4-nitrobenzaldehyde と acetone とのアルドール縮合反応

そこで、代替案として、ポスト処理による位置選択的な脱Al処理を施すことで、Alペアサイトの割合が多いbetaゼオライトの調製を試みた。Co<sup>2+</sup>イオンは、ゼオライト中のAlペアサイトに対して選択的にイオン交換されることが知られている。したがって、Co<sup>2+</sup>イオン交換を施したbetaゼオライトを脱Al処理することで、Alペアサイトを保護した状態で、孤立したAl原子を取り除くことに取り組んだ。XAFS測定の結果より、Co種は単核種として存在していることが確認できたため、Alペアサイト量は、ICP測定によりCo<sup>2+</sup>/Alモル比を算出することで定量した。

まず初めに、硝酸を用いた脱Al処理を行ったところ、脱Al処理中にCo<sup>2+</sup>とプロトンのイオン交換が進行することで、Alペアサイトを十分に保護できないことが明らかとなった。この結果を踏まえ、硝酸コバルト水溶液中での脱Al処理を検討した。その結果、処理前に比べてAlペアサイト量が増加することが確認されたため、本手法を用いることで、骨格内の孤立Al原子の選択的脱離が可能であると判断した。

次に得られたbetaゼオライトにNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン交換、Cs<sup>+</sup>イオン交換処理を施した後で空気焼成を行い、4-nitrobenzaldehyde と acetone とのアルドール縮合反応に用いた。しかしながら、Alペアサイトの量と触媒活性の間に相関は得られなかった。ゼオライトマイクロ細孔に対して比較的大きな分子サイズを有する反応基質を用いたために立体的な障害が大きくなってしまったと考えられる。触媒反応活性に明確な優位性は確認できなかったものの、ポスト処理による新たなAlペアサイトの構築手法を見出すことができた。

## 酸性水酸基と(AIO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>ユニットによる酸・塩基ペア

図2の下段に示したようにゼオライトの酸性水酸基は、(AIO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>ユニット上の1つの酸素にプロトンが局在化することで生成する。その際、(AIO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>ユニット中のプロトンが存在していない格子酸素が塩基性質を発現し、触媒反応に協奏的に関与することが示唆されている。本研究では、比較的構造がシンプルであるCHA型ゼオライトをモデル触媒として検討を行った。メタノールから低級オレフィンを合成するMTO反応を対象とした。CHA型ゼオライトは、MTO反応において優れたエチレン、プロピレン選択性を示すことが知られている。一方でAlの含有量が多いという特徴があり、酸量が多くなるため、逐次反応が過剰に進行し触媒の劣化が起こる。図4に室温でCHAにCO<sub>2</sub>を吸着させた際のIR

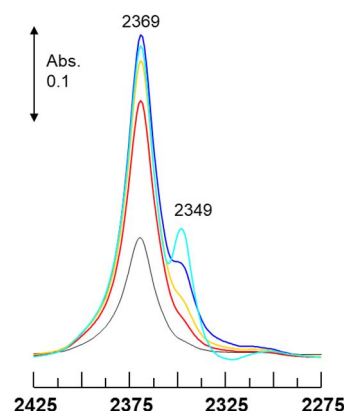


図4. 室温でCHA(Si/Al=10)にCO<sub>2</sub>を吸着させた際のIR差スペクトル

差スペクトルを示した。2369  $\text{cm}^{-1}$  に格子酸素に吸着した  $\text{CO}_2$  が観測されており、格子酸素に塩基性物質が存在することが示唆された。次に、酸量の少ないCHA型ゼオライトを合成の合成を試みた。CHA型ゼオライトは  $\text{Si}/\text{Al} = 100$  以上の組成で合成することが難しい。様々な合成検討の結果、種結晶を加えて室温でエージング処理を施した合成ゲルを水熱処理することで、 $\text{Si}/\text{Al} = 100$  を超えるCHA(X)(Xは $\text{Si}/\text{Al}$ 比)を合成することに成功した。合成した試料のMTO反応結果を図5に示す。従来型のCHA型ゼオライトであるSSZ-13に比べ、ハイシリカナ組成で合成したCHAでは、触媒寿命の向上が確認された。また、生成物の選択性も変化しており、酸点の量のみではなく、質にも変化があったと考えられる。酸点とペアである格子酸素の塩基性物質は酸性物質を決定する上で重要な役割を担っていることが報告されている。今後、触媒性能の更なる向上を目指す上では、格子酸素の役割を明確化し、触媒設計をしていくことが望まれる。

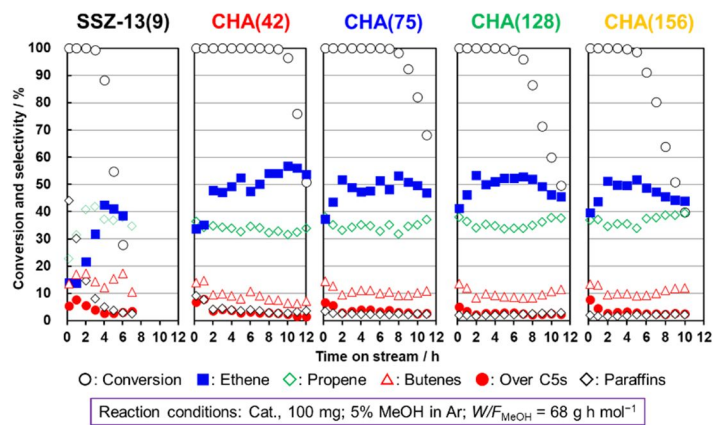


図 5.350 での MTO 反応結果

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7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 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 Osuga Ryota, Yabushita Mizuho, Matsumoto Takeshi, Sawada Masato, Yokoi Toshiyuki, Kanie Kiyoshi, Muramatsu Atsushi	4. 巻 58
2. 論文標題 Fluoride-free synthesis of high-silica CHA-type aluminosilicates by seed-assisted aging treatment for starting gel	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 11583 ~ 11586
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC04032H	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, Fang Peixuan, Nishiyama Haruka, Takizawa Koji, Yagihashi Noritoshi, Yokoi Toshiyuki, Kondo Junko N.	4. 巻 346
2. 論文標題 Development of Hf-containing SBA-15 catalysts with highly dispersed active sites for 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 112278 ~ 112278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2022.112278	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 大須賀遼太	4. 巻 64
2. 論文標題 活性点位置を制御したRh含有触媒の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 308 ~ 312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

1. 著者名 Osuga Ryota, Takeuchi Takashi, Sawada Masato, Kunitake Yusuke, Matsumoto Takeshi, Yasuda Shuhei, Onozuka Hiroaki, Tsutsuminai Susumu, Kondo Junko N., Gies Hermann, Yokoi Toshiyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Fabrication of <b>AEI</b>-type aluminosilicate catalyst with sheet-like morphology for direct conversion of propene to butenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 5839 ~ 5848
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY00854D	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 Yabushita Mizuho, Imanishi Yoshiyasu, Xiao Ting, Osuga Ryota, Nishitoba Toshiki, Maki Sachiko, Kanie Kiyoshi, Cao Wenbin, Yokoi Toshiyuki, Muramatsu Atsushi	4. 巻 57
2. 論文標題 Transcription-induced formation of paired Al sites in high-silica CHA-type zeolite framework using Al-rich amorphous aluminosilicate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13301 ~ 13304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC05401E	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, Tanaka Ginpei, Yabushita Mizuho, Ninomiya Kakeru, Maki Sachiko, Nishibori Maiko, Kanie Kiyoshi, Muramatsu Atsushi	4. 巻 65
2. 論文標題 Development of Synthetic Route for Fe-substituted MWW-type Zeolites Using Mechanochemical Method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 67 ~ 77
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.65.67	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 Toyoda Hiroto, Osuga Ryota, Wang Yong, Park Sungsik, Yazawa Koji, Gies Hermann, Gilbert Christopher J., Yilmaz Bilge, Kelkar C. P., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 24
2. 論文標題 Clarification of acid site location in MSE-type zeolites by spectroscopic approaches combined with catalytic activity: comparison between UZM-35 and MCM-68	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 4358 ~ 4365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP00215A	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14件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 大須賀遼太
2. 発表標題 赤外分光法を用いたゼオライトの酸触媒特性評価
3. 学会等名 第6回ゼオライトセミナー/GSCセミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Osuga Ryota
2. 発表標題 Synthesis of high-silica CHA-type aluminosilicates by the seed-assisted agong treatment without fluoride media
3. 学会等名 4th International Symposium on Porous Materials 2022（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大須賀遼太、藪下瑞帆、松本剛、澤田真人、蟹江澄志、横井俊之、村松淳司
2. 発表標題 フッ素を用いないハイシリカCHA型アルミノシリケートの合成とMTO反応活性評価
3. 学会等名 第38回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大須賀遼太、根谷温、芳田元洋、藪下瑞帆、保田修平、真木祥千子、蟹江澄志、横井俊之、村松淳司
2. 発表標題 Ce含有MF1型ゼオライト担持金属触媒を用いた低温メタン酸化カップリング反応
3. 学会等名 第52回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大須賀遼太、藪下瑞帆、松本剛、蟹江澄志、横井俊之、村松淳司
2. 発表標題 フッ素フリー条件下でのハイシリカCHA型ゼオライトの合成とMTO反応用触媒としての応用
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Osuga Ryota, Neya Atsushi, Yoshida Motohiro, Yabushita Mizuho, Yasuda Shuhei, Maki Sachiko, Kanie Kiyoshi, Yokoi Toshiyuki, Muramatsu Atsushi
2. 発表標題 Creation of Concerted Active Sites for Improvement of Catalytic Performance of Ce-MFI-Supported Pd Catalysts in Low-Temperature Methane Oxidation
3. 学会等名 ACS Meetings & Expositions Fall 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Osuga Ryota, Tanaka Ginpei, Yabushita Mizuho, Ninomiya Kakeru, Maki Sachiko, Nishibori Maiko, Kanie Kiyoshi, Muramatsu Atsushi
2. 発表標題 Mechanochemical Synthesis of Fe-Substituted MWW-type Zeolite Catalysts
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今西 佳保, Xiao Ting, 大須賀 遼太, 藪下 瑞帆, 真木 祥千子, 蟹江 澄志, 横井 俊之, 村松 淳司
2. 発表標題 CHA型ゼオライト中の骨格内Al原子分布の制御とイオン交換能の評価
3. 学会等名 石油学会 第63回年会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 田中 銀平, 大須賀 遼太, 藪下 瑞帆, 真木 祥千子, 蟹江 澄志, 村松 淳司
2. 発表標題 メカノケミカル法によるFe含有10員環細孔ゼオライトの合成と触媒活性評価
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021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 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ginpei Tanaka, Ryota Osuga, Mizuho Yabushita, Kakeru Ninomiya, Sachiko Maki, Maiko Nishibori, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu
2. 発表標題 Synthesis of Fe-substituted MWW-type zeolites via a mechanochemical method
3. 学会等名 International Symposium on Porous Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ginpei Tanaka, Ryota Osuga, Mizuho Yabushita, Sachiko Maki, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu
2. 発表標題 Synthesis of Fe-containing MWW zeolites via a mechanochemical method and evaluation of catalytic activity
3. 学会等名 The 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今西 佳保, Xiao Ting, 大須賀 遼太, 藪下 瑞帆, 真木 祥千子, 蟹江 澄志, 横井 俊之, 村松 淳司
2. 発表標題 Alペアサイトを有するCHA型ゼオライトの合成とイオン交換特性評価
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 大須賀 遼太, 藪下 瑞帆, 松本 剛, 蟹江 澄志, 横井 俊之, 村松 淳司
2. 発表標題 ハイシリカなCHA型ゼオライトのフッ素フリー合成とMTO反応活性評価
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Osuga Ryota, Yokoi Toshiyuki	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer Soingapore	5. 総ページ数 30
3. 書名 Position Control of Catalytic Elements in Zeolites” in Crystalline Metal Oxide Catalysts	

〔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
---------	---------