

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350105

研究課題名(和文) 機能性材料ゼオライトの自在設計・合成法の確立

研究課題名(英文) Establishment of interzeolite conversion method as alternative zeolite synthesis method

研究代表者

佐野 庸治 (SANO, TSUNEJI)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80251974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成、ゼオライト転換により、FAU、*BEAおよびLEV型ゼオライトから*BEA、CHA、LEV、RUTおよびMFI等の様々なゼオライト合成に成功した。アモルファスゲルを原料に用いる通常のゼオライト合成と比べ、ゼオライトを出発原料に用いた場合には結晶化速度が増大した。この結晶化速度の増大は、出発ゼオライトの分解により生成した局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種である構造ユニットが他のゼオライトへ再構築されていることを強く示唆している。出発ゼオライトと最終生成物であるゼオライト間の構造類似性がゼオライト転換を決める極めて重要な因子である。

研究成果の概要(英文)：Many types of zeolites such as *BEA, CHA, LEV, RUT, and MFI were successfully synthesized by interzeolite conversion of FAU, *BEA, and LEV type zeolites as starting materials under various hydrothermal synthesis conditions. The crystallization rates of zeolites using such starting zeolites were notably elevated compared to rates observed in conventional hydrothermal syntheses using amorphous aluminosilicate gels. This characteristic enhancement in the crystallization rate results from the generation of locally ordered aluminosilicate species through the decomposition/dissolution of the starting zeolite, resulting in assembly and evolution into another type of zeolite. The structural similarity between the starting zeolite and the final crystallized zeolite is a crucial factor for interzeolite conversion. These findings strongly indicate that the interzeolite conversion route is an attractive strategy for zeolite synthesis.

研究分野：触媒化学

キーワード：ゼオライト転換 構造規定剤 構造類似性 水熱合成 構造ユニット ゼオライト

1. 研究開始当初の背景

分子レベルの大きさの均一なマイクロ細孔を有す結晶性アルミノケイ酸塩ゼオライトは、その“分子ふるい作用”、“イオン交換能”等により、石油改質および化学工業における固体酸触媒、窒素/酸素吸着分離剤、イオン交換剤、脱水剤等として古くから幅広く用いられている。また、最近では火力発電所および自動車から排出される窒素酸化物および炭化水素の浄化触媒、抗菌剤、直近では福島第一原子力発電所からの放射性汚染水の浄化のための吸着剤としても注目されている。そのため、新たな機能発現を目指し様々な結晶構造を有する機能性材料ゼオライトの設計および合成に関する研究が世界各国で精力的に行われている。

一般に新規ゼオライトの多くは、複雑な分子構造の有機分子を設計し、それを構造規定剤(structure-directing agent, SDA)として用いることにより合成されている(窪田ら, ゼオライト, 17, 10 (2000))。2015年3月現在でその構造は225種類にも達している。構造規定剤である有機カチオンのアルキル鎖の近傍には疎水的水和による安定な水分子のネットワークが形成され、周囲に存在する安定なアルミノシリケート種と疎水的相互作用によりある規則性を持った有機カチオン-アルミノシリケート複合体(構造ユニットナノパーツ)が生成する。このナノパーツが有機的に結合していくことにより核形成・結晶成長が進行していると考えられている。しかし、分子構造の異なる構造規定剤から同一の結晶構造のゼオライトが合成されたり、特定の構造規定剤から様々な結晶構造のゼオライトが得られるなど、有機分子の役割については未だ不明な部分が多い。つまり、構造規定剤となる有機分子を設計しても、有機合成化学のように所望の結晶構造を有するゼオライトを自在に設計・合成することができず、未だゼオライト合成は試行錯誤的に行われているのが現状である。

2. 研究の目的

工業用触媒、吸着・分離剤等として工業的に幅広く用いられている無機多孔体の一種であるゼオライトは、未だに詳細な結晶化メカニズムが解明されていない。そのため現在も新規構造を有するゼオライトの合成は場当たり的な試行錯誤によって行われており、ゼオライトを自在に設計し合成できるレベルには達していない。最近、筆者ら既存の容易に入手できるゼオライトを出発原料に用いることで、通常ゼオライト合成に用いられているアモルファス原料よりも速く高純度で目的のゼオライトが得られることを見出した(ゼオライト転換法)。本研究では出発ゼオライトの分解によって生成した構造ユニット(ナノパーツ)の構造解析を行うとともに、それらナノパーツの自由な組み合わせによる機能性材料ゼオライトの自在設計・合

成法(レゴ合成法)の確立を目指す。

3. 研究の方法

ゼオライトの分解によって生成するナノパーツの自由な組み合わせによるゼオライトの自在設計・合成法(レゴ合成法)の確立のためには、まずゼオライト転換過程を明らかにする必要がある。そこで、有機構造規定剤や合成条件、出発原料の違いによるゼオライト転換過程に生成しているナノパーツの化学構造を NMR、ラマン分光、質量分析(ESI-MS、MALDI-MS)等を用いて解明する。具体的には、特に溶液部分および固体部分に存在するナノパーツの構造解析には ESI-MS および MALDI-MS をそれぞれ用いる。
















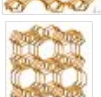

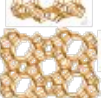









そして得られた構造解析結果を基に、化学構造が明確になったナノパーツを組み合わせ、結晶化させることにより、ゼオライトの自在設計・合成を目指す。また、無機構造規定剤(アルカリ金属カチオン)のみを用いたゼオライトの自在設計・合成の可能性についても検討し、低コスト・低環境負荷型の新規ゼオライト合成の開発も目指す。

4. 研究成果

ゼオライトは一般にシリカゲルなどのアモルファス原料を用いて合成されるが、ゼオライトを出発原料に用いることで、得られるゼオライトの純度や結晶化速度が向上する。このゼオライト転換過程では、有機構造規定剤(OSDA)存在下において、出発ゼオライトの分解により生成した局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種(ナノパーツ)がゼオライトへ再構築されていると考えられている。筆者らはゼオライト転換法の有用性に注目し研究を進めた結果、OSDA や出発ゼオライト、水熱合成条件を検討することで様々なゼオライトの合成に成功した。これらゼオライト転換の中でも、低温や低アルカリの穏和な水熱合成条件下で得られた CHA および LEV 型ゼオライトは出発ゼオライトである FAU 型ゼオライトと高い構造類似性を有していたことから、穏和な条件でゼオライト転換を行うことで、出発ゼオライトと構造類似性を有するゼオライトが得られることが明らかとなった。

また、筆者らは種結晶を添加することで、OSDA 無添加の条件でも FAU 型ゼオライト転換が進行し、*BEA、LEV および MAZ 型ゼオライトが得られることを見出した。これらのゼオライト転換条件は添加する種結晶以外は非常に類似している。Table 1 に示すように、出発ゼオライトである FAU と生成した*BEA、LEV および MAZ 型ゼオライトに共通する Composite Building Unit (CBU)は LEV 型ゼオライトの *d6r* 以外には無いように見えるが、いずれのゼオライト構造にもハシゴ状に連結した4員環ユニットが存在する。このことは、FAU 型ゼオライトの分解により生成したハシゴ状の4員環ユニットが*BEA、LEV およ

Table 1 Framework structures and composite building units of various zeolites.

Framework	Structure	Composite
FAU		 
*BEA		  
LEV		
MAZ		 
GIS		 
MOR		
FER		
MFI		   
CHA		 

び MAZ 型ゼオライトの結晶化に寄与していることを示唆している。界面活性剤を用い、メソポーラス物質中へナノパーツを取り込むことでその存在については確認できたので、そこで次に、ゼオライト転換過程の解明を目指し、ESI-MS 測定による転換過程に存在するナノパーツの質量分析を行うとともに、FAU および *BEA 型ゼオライト転換とアモルファス原料を用いた通常のゼオライト合成を比較・検討した。その結果、出発ゼオライトと目的のゼオライトの構造に類似性があるほど、効率的に目的のゼオライトが得られることを見出した。また、構造類似性を利用した種結晶および OSDA フリーの *BEA-MFI および LEV-CHA ゼオライト転換にも成功した。

OSDA 無添加でのゼオライト転換についても検討した ($\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.6$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$, $\text{Si}/\text{Al} = 25$) で FAU 型ゼオライト転換を行った。合成温度 125 °C では八シゴ状 4 員環ユニットを有する GIS 型ゼオライトが単一相で得られた。アモルファス原料を用いて合成を行った場合には、ゼオライト相は全く観察されなかった。一方、合成温度 140 °C ではどちらの出発原料を用いた場合でも、MOR 型ゼオライトが生成した。合成温度 140 °C では、出発 FAU 型ゼオライトの過度分解により、八シゴ状 4 員環ユニットも分解したため、4 員環ユニットを有さない MOR 相が生成したと考えられる。

主に 4 員環ユニットからなる LEV および MAZ 種結晶を添加した FAU 型ゼオライト転換

Table 2 Interzeolite conversion^a in the presence of FER seed crystals.

Run no.	Si & Al sources	Si/Al	Temp./ °C	Product	Yield/%
1	FAU	25	125	GIS	19
2	FAU	25	150	FER	30
3	Cab'osil M5/NaAlO ₂	25	125	FER	20
4	Cab'osil M5/NaAlO ₂	25	150	FER	18
5	*BEA	21	125	FER	20

^a $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 0.6$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$, FER seed = 9.1 wt%, Time = 1 day

では、LEV および MAZ 型ゼオライトが単一相で得られたのに対し、*BEA 型ゼオライトからは、単一相で目的のゼオライトを得ることはできなかった。

以上の結果から、FAU、*BEA およびアモル

Table 3 Interzeolite conversion in the absence of both seed crystals and OSDA.

Run no.	Si & Al sources (Si/Al)	NaOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	Time/hours	Product
1	*BEA(77)	0.6	15	24	MFI
2	FAU(76)	0.6	15	24	MOR
3	Cab'osil M5/NaAlO ₂ (76)	0.6	15	24	No product
4	LEV(9)	3.0	80	1.5	CHA
5	FAU(9)	3.0	80	1.5	FAU
6	Cab'osil M5/NaAlO ₂ (9)	3.0	80	1.5	Am.

ファス原料から生成するナノパーツの構造が異なることが示唆された。これを確かめるために、各出発原料を用い、FER 種結晶を添加してゼオライト合成を行った。FER 型ゼオライトの骨格構造は 5 員環ユニットから構築されているため、FAU 型ゼオライトの分解によって生成した 4 員環ユニットのナノパーツは取り込まれにくいと考えられる。一方、*BEA 型ゼオライトは 4 員環および 5 員環ユニットから構築されるため、*BEA 型ゼオライトから生成したナノパーツは FER 型ゼオライトの成長に寄与すると考えられる。Table 2 に示すように、150 °C の条件では FAU およびアモルファス原料ともに FER 型ゼオライトが単一相で得られたが、125 °C の条件では FAU 原料からは GIS 型ゼオライトが、*BEA およびアモルファス原料からは FER 型ゼオライトが単一相で得られた。これらの結果より、出発ゼオライトの構造と目的のゼオライトの構造に類似性があれば、ゼオライト転換による効率的なゼオライト合成が可能であることが明らかとなった。

板橋らも種結晶添加、OSDA フリーのゼオライト合成においては、種結晶および目的ゼオライト間の共通した CBU の存在が重要であると主張している。

出発および目的ゼオライト間の構造類似

性に着目し、OSDA および種結晶無添加での、*BEA-MFI および LEV-CHA ゼオライト転換を試みた。期待通り、Table 3 に示すように、*BEA および LEV 型ゼオライトからそれぞれ MFI および CHA 型ゼオライトが得られた。出発ゼオライトの分解によって生成したナノパーツが目的ゼオライトの構築に寄与していることを示しており、ESI-MS によるゼオライト転換過程に存在するナノパーツの構造解析の結果とも一致した。

ゼオライトの水熱合成には無機および有機カチオンが構造規定剤として用いられている。有機カチオンではアンモニウムカチオンが一般的であるが、近年ホスホニウムカチオンを用いたゼオライト合成も報告されてきている。そこで種々の分子構造を有するホスホニウムカチオンを有機構造規定剤に用いて FAU ゼオライト転換についても検討した。その結果 AEI, CHA, LEV, MEI 型などの様々なリン含有ゼオライトが得られた。中でもリン含有 AEI 型ゼオライトの耐熱性および耐水熱性が著しく向上することを見出した(Fig. 1)。また、Cu 担持触媒を調製し、NH₃ による NOx 選択還元用触媒(NH₃-SCR)の活性評価も行った。

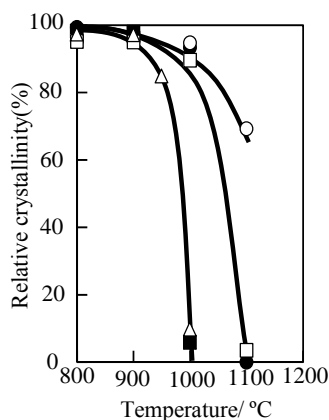


Fig.1 Thermal stability of AEI zeolites various P/Al ratios.

○ : P/Al=0.65, □ : P/Al=0.33, △ : P/Al=0.25, ● : P/Al=0 and ○ : P/Al=0.19 (impregnation.).

以上の結果から、ゼオライト転換過程に生成するナノパーツの構造は出発ゼオライト、SDA および水熱合成条件に強く依存することが明らかとなった。従って、出発ゼオライトの構造ユニットを保持したまま分解することができれば構造類似性の高いゼオライトへの転換が可能である。ゼオライト転換過程に生成するナノパーツ構造の解明が進めば、ゼオライト転換法もゼオライト合成における重要な合成方法の一つになると期待している。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

T. Sonoda, T. Maruo, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, Synthesis of high-silica AEI zeolite with enhanced thermal stability by hydrothermal conversion of FAU zeolite, and its activity in the selective catalytic reduction of NOx with NH₃, J. Mater. Chem. A, 査読有, 3, 2015, pp.857-865

DOI: 10.1039/c4ta05621c

K. Honda, A. Yashiki, M. Sadakane, T. Sano, Hydrothermal conversion of FAU and *BEA-type zeolites into MAZ-type zeolites in the presence of non-calcined seed crystals, Microporous Mesoporous Mater., 査読有, 196, 2014, pp.254-260

DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.05.028

T. Maruo, N. Yamanaka, N. Tsunoji, M. Sadakane, T. Sano, Facile synthesis of AEI zeolite by hydrothermal conversion of FAU zeolite in the presence of tetraethylphosphonium cations, Chem. Lett., 査読有, 43, 2014, pp.302-304

DOI:10.1246/cl.130996

T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane, High potential of interzeolite conversion method for zeolite synthesis, J. Jpn. Petrol. Inst., 査読有, 56, 2013, pp.183-197

<https://www.editorialmanager.com/jppi/>

Y. Umehara, M. Itakura, N. Yamanaka, M. Sadakane, T. Sano, First synthesis of SAPO molecular sieve with LTL-type structure by hydrothermal conversion of SAPO-37 with FAU-type structure, Microporous Mesoporous Mater., 査読有, 179, 2013, pp.224-230

DOI:10.1016/j.micromeso.2013.06.013

I. Goto, M. Itakura, S. Shibata, K. Honda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, Transformation of LEV-type zeolite into less dense CHA-type zeolite, Microporous Mesoporous Mater., 査読有, 158, 2012, pp.117-122

DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.03

N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, Acid stability evaluation of CHA-type zeolites synthesized by interzeolite conversion of FAU-type zeolite and their membrane application for dehydration of acetic acid aqueous solution, Microporous Mesoporous Mater., 査読有, 158, 2012, pp.141-147

DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.030

〔学会発表〕(計 12 件)

高田知佳, 山中直樹, 園田拓志, 津野地直, 定金正洋, 佐野庸治, FAU ゼオライト転換による CHA ゼオライトナノ結晶の合成, 第 30 回ゼオライト研究発表会, 平成 26 年 11 月 26-27 日, タワーホール船堀 (東京都)

山崎義貴, 圓尾俊博, 園田拓志, 津野地直, 定金正洋, 佐野庸治, 種々のホスホニウムカチオン存在下での FAU ゼオライト転換, 第 30 回ゼオライト研究発表会, 平成 26 年 11 月 26-27 日, タワーホール船堀 (東京都)

國武祐輔, 園田拓志, 山中直樹, 津野地直, 定金正洋, 佐野庸治, FAU ゼオライト転換による Ti-CHA の合成, 第 30 回ゼオライト研究発表会, 平成 26 年 11 月 26-27 日, タワーホール船堀 (東京都)

園田拓志, 津野地直, 圓尾俊博, 高光泰之, 定金正洋, 佐野庸治, テトラエチルホスホニウムカチオンを用いたゼオライト転換による高シリカ AEI 型ゼオライトの合成とその耐熱性, 第 30 回ゼオライト研究発表会, 平成 26 年 11 月 26-27 日, タワーホール船堀 (東京都)

T. Maruo, T. Sonoda, N. Yamanaka, M. Sadakane, T. Sano, Synthesis and characteristics of high-silica AEI zeolite through hydrothermal conversion of FAU zeolite using tetraethyl-phosphonium hydroxide as SDA, 6th International FEZA Conference, 8-11 September 2014, Leipzig (Germany)
山中直樹, 定金正洋, 佐野庸治, FAU-CHA ゼオライト型転換に及ぼす構造規定剤の影響, ゼオライト学会第 29 回ゼオライト研究発表会, 平成 25 年 11 月 27-28 日, 東北大学 (仙台)

N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, M. Sadakane, T. Sano, Effect of SDA on FAU-CHA Interzeolite Conversion, 17th International Zeolite Conference, 7-12 July 2013, Moscow (Russia)

Y. Umehara, M. Itakura, N. Yamanaka, M. Sadakane, T. Sano, First Synthesis of SAPO molecular sieve with LTL-type structure (HUZ-1) by hydrothermal conversion of SAPO-37 with FAU-type structure, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7), 12-15 May 2013, TKP ガーデンシティ品川 (東京都)

板倉正也, 井出裕介, 定金正洋, 佐野庸治, ゼオライト転換過程を目指して, 第 28 回ゼオライト研究発表会, 平成 24 年 11 月 29-30 日, タワーホール船堀 (東京都)

山中直樹, 板倉正也, 清住嘉道, 井出裕介, 定金正洋, 佐野庸治, ゼオライト転換法 CHA 型ゼオライトの耐酸性評価, 第 28 回ゼオライト研究発表会, 平成 24 年 11 月 29-30 日, タワーホール船堀 (東京都)

M. Itakura, I. Goto, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *BEA-MFI and LEV-CHA interzeolite conversions in the absence of organic structure-directing agent and seed crystal, International Symposium on Zeolites and Microporous Materials (2012), 28 July - 1 August 2012, アステールプラザ (広島市)

N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, Evaluation of Acid Stability of CHA Zeolite Synthesized by Interzeolite Conversion of FAU Zeolite, International Symposium on Zeolites and Microporous Materials (2012), 28 July - 1 August 2012, アステールプラザ (広島市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 3 件)

名称: MEI 型ゼオライトの製造方法、およびリンを含有する MEI 型ゼオライト
発明者: 佐野庸治, 定金正洋, 高光泰之
権利者: 広島大学, 東ソー株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2014-189860
出願年月日: 平成 26 年 9 月 18 日
国内外の別: 国内

名称: LEV 型ゼオライトの製造方法、およびリンを含有する LEV 型ゼオライト
発明者: 佐野庸治, 定金正洋, 高光泰之
権利者: 広島大学, 東ソー株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2014-189859
出願年月日: 平成 26 年 9 月 18 日
国内外の別: 国内

名称: リンを含有する AEI 型ゼオライト及びその製造方法
発明者: 佐野庸治, 定金正洋, 高光泰之
権利者: 広島大学, 東ソー株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2013-144581
出願年月日: 平成 25 年 7 月 10 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/catalogue/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 庸治 (SANO TSUNEJI)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80251974

(2) 研究分担者

定金 正洋 (SADAKANE MASAHIRO)
広島大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：10342792

(3) 研究分担者

井出 裕介 (IDE YUSUKE)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：40449327
(平成24年度のみ分担者)