

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360335

研究課題名(和文)メカノケミカル反応を利用した新規マイクロポーラス材料の開発

研究課題名(英文)Application of Mechanochemical Reaction to the Synthesis of Novel Microporous Materials

研究代表者

山本 勝俊 (Yamamoto, Katsutoshi)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号：60343042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,500,000円

研究成果の概要(和文)：メカノケミカル反応を利用した新しい結晶性シリケート合成手法を開発した。この手法を用いてCaやSrのようなアルカリ土類金属種を骨格導入することにより、様々な新規シリケート物質を合成することに成功した。得られた物質のいくつかは特異な細孔構造を持ち、水や二酸化炭素を選択的に吸着するという特異な吸着性能を示した。この新しい合成手法は既存のゼオライト物質の合成にも適用可能であり、これまでは合成することが難しかったメタロシリケートの合成にも適用可能であった。また幅広い条件下でのゼオライト合成を可能とするため、合成条件が結晶子径や吸着性能に与える影響を調べることも可能となった。

研究成果の概要(英文)：A novel synthesis method for crystalline silicate materials was developed by applying mechanochemical reaction. By using this novel method to introduce alkaline earth metal species such as Ca and Sr into silicate framework, various unknown silicate materials were successfully synthesized. Some of their crystal structure were determined by X-ray structural analysis and proved to have unique micropore structures, which led to the selective adsorption of water or carbon dioxide molecules. This novel synthesis method can be applied to the synthesis of conventional zeolite materials. This method facilitated the synthesis of metallosilicate zeolites that were hardly synthesized by a conventional method and enabled the synthesis of a silicoaluminophosphate zeolite under a wide variety of conditions.

研究分野：無機材料合成

キーワード：多孔質材料 新規構造 ヘテロ配位 ヘテロ金属 アルカリ土類金属 メカノケミカル 吸着

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトに代表される結晶性マイクロポーラス物質は、分子サイズの均一な大きさの細孔を持つため、分子ふるい機能のある固体酸触媒や吸着剤、分離膜として工業的にも広く利用されている。その性能は、細孔径、細孔容積や細孔構造の次元などに大きく影響されるため、新規構造物質の発見が、触媒活性や分離特性を大きく向上させる可能性がある。そのため、新規構造を持つ結晶性マイクロポーラス物質の探索が、国内外の多くの研究グループにより試みられてきた。これらの研究で多く用いられてきたアプローチは、かさ高く、複雑な構造を持つ有機化合物を合成ゲルに加え、これを“鋳型”として細孔を形成させるといったものである。このアプローチは大きな成功を収め、新規な構造を持つゼオライトを多く生み出してきたが、用いられる有機化合物のコストが高すぎるためか、実用化・工業化に至ったものはほとんどない。

上記とは全く異なる発想で、Engelhardtの研究者たちはETS-4、ETS-10と呼ばれるチタノシリケート型マイクロポーラス物質を合成した(US Patent 4853202)。ゼオライトがケイ素などの4配位原子により構成されているのに対し、この物質では6配位構造をとるチタン原子が4配位シリケート骨格に導入されており、それによりゼオライトでは形成することができない新しい骨格構造を、有機化合物を用いることなく形成させている。この成功例は、4配位以外の構造をとる元素のシリケート骨格中への導入が、新規マイクロポーラス物質の創製に対する有力なアプローチとなり得ることを示唆している。

4配位以外の構造をとる元素として、6配位以上の多配位構造をとりやすく、しかも安価なアルカリ土類金属は有力な候補となりうるが、これまでにアルカリ土類金属を含むシリケート物質の合成はほとんど報告されていない。これは、アルカリ土類金属元素は塩基性条件下で水酸化物として沈殿してしまうため、ケイ素と様に混合された前駆体ゲルを得ることが難しいためだと考えられる。

研究代表者は、この前駆体調製にメカノケミカル反応が利用できるのではないかと着想した。すなわち、アルカリ土類金属元素化合物とシリカ粉末を、大きな機械エネルギーを与えて粉碎・混合することにより、固相でメカノケミカル反応を進行させ、前駆体をハイドロゲルとしてではなく、原子レベルで混合された粉末として調製するという考えに至った。研究代表者自身これまでに、シリカとチタニアのメカノケミカル反応によりケイ素種とチタン種が原子レベルで混合されたシリカ-チタニア複合粉を調製し、そこから高い酸化触媒活性を持つチタノシリケート型ゼオライトを得ることに成功している。

この研究成果を踏まえると、アルカリ土類金属を含み、原子レベルで様に混合された複合前駆体の調製、及びその結晶化による新規構造ゼオライトの創成は十分可能だと考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、結晶性マイクロポーラス物質を合成する新しい手法を確立し、その手法により触媒や吸着材としての実用が期待できる、特異な細孔構造を持つ新規多孔性物質を合成することを目的とする。ここで開発する新しい合成手法では、メカノケミカル反応を利用して固相合成した前駆体を、水熱処理することにより結晶性マイクロポーラス物質へと変換する。この合成手法を用いることにより、ハイドロゲルを経由する既存の手法では難しい、アルカリ土類金属や遷移金属を骨格元素として含有するゼオライト様マイクロポーラス物質の合成を可能とし、これまでにみられない新規構造多孔性物質の合成を目指す。

3. 研究の方法

(1) Ca含有シリケート物質の合成

本研究では、メカノケミカル反応を利用した前駆体調製手法の反応条件を最適化し、その手法により調製された前駆体からヘテロ元素(ここでは、アルカリ土類金属元素や遷移金属元素のようなケイ素以外の元素)を骨格に含有するマイクロポーラス物質を合成し、その物性を評価する(図1)。

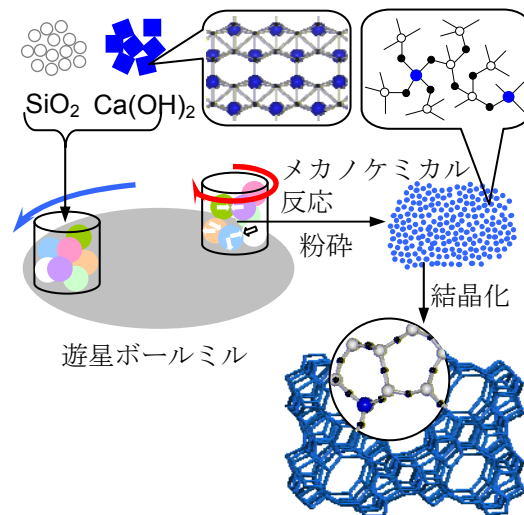


図1. メカノケミカル反応を用いた新しいマイクロポーラス物質合成スキーム。

まず、ヘテロ元素としてカルシウムを用い、水酸化カルシウムとシリカのメカノケミカル反応により前駆体を調製し、得られた前駆体を塩基性下で水熱処理することにより結晶化させ、多孔質シリケート物質を得る。研究代表者はすでに、メカノケミカル反応により調製したCa含有シリカ前駆体をKOH存在下で水熱処理することにより、Caが6配位種として結晶骨格に導入され、2次元8員環構

造の細孔を有するマイクロポーラス物質 AES-1 (図2) が合成できることを見出し、原料組成や合成条件を変化させることにより、新たな結晶性シリケート物質を得ることは十分期待できる。得られた物質の結晶構造は粉末X線回折装置により確認するとともに、窒素吸着による細孔径、比表面積の評価、熱分析による安定性の評価などを行う。

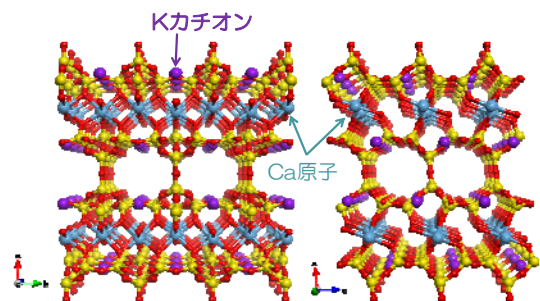


図2. Ca 含有多孔質シリケート物質 AES-1 の結晶構造.

(2) Ca 以外のアルカリ土類金属の利用

次に、アルカリ土類金属種として Sr や Ba を前駆体調製に用い、これらを骨格種として含む結晶性シリケート物質を合成する。Ca の場合と同様にして新規多孔性物質の探索と、その合成条件の最適化を行う。

(3) ゼオライト合成への展開

前述のように、研究代表者はすでにメカノケミカル反応を応用したチタノシリケート型ゼオライトの合成について検討し、高活性ゼオライト触媒を得ることに成功している。そこで、その研究開発で得られた知見を参考にしながら、メカノケミカル反応を利用したゼオライト合成へと展開させ、触媒への応用について検討する。

4. 研究成果

(1) 上述のように、Ca を用いることにより多孔質シリケート物質が得られていたが、前駆体の Ca/Si 比や、水熱合成時に共存させるアルカリ金属種を変化させることにより、生成物相が変化することを明らかにした。アルカリ金属種として Li を用いた場合には結晶性シリケート AES-7 が得られ、X 線構造解析により図3のような結晶構造をとることが明らかになった。この物質はゼオライト 8 員環に相当する細孔を有しているが、結合不飽和の OH 基が細孔内にあるため、非常に小さく親水的な細孔空間が形成されている。そのため窒素原子は細孔内に吸着しないが、分子サイズの小さい水分子を選択的に吸着するという特異な吸着挙動を示した。

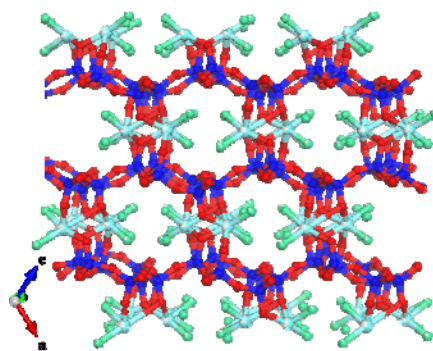


図3. Ca 含有シリケート AES-7 の結晶構造.

(2) 骨格に導入するアルカリ土類金属種として Sr を用いた場合、Ca を用いた場合とは異なる結晶性物質がいくつか得られた。得られた Sr 含有シリケート物質のうち2つについては結晶構造が明らかになった。それら2つの物質、AES-18 と AES-19 は類似した条件下で得られ、結晶構造にも類似性が見られた。

AES-18 は、図4に示すように、Sr 原子が層状シリケートを架橋するような構造を有している。Sr は7配位という特異な配位数をとり、AES-7 の場合と同様に Sr から結合不飽和の OH 基が楕円状の細孔内部に突き出した構造をとっている。

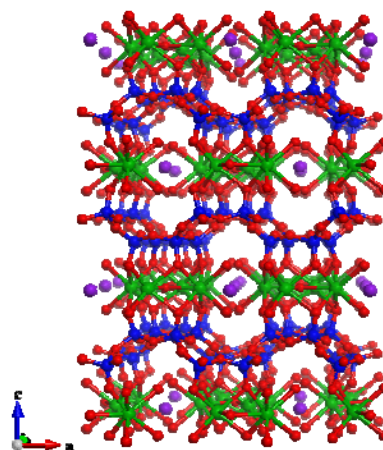


図4. Sr 含有シリケート物質 AES-18 の結晶構造.

AES-19 も Sr 原子が層状シリケートを架橋するような形をとっているが、Sr 原子は6配位をとり、ゼオライト 8 員環に相当する細孔が2次元方向に空いている(図5)。層状シリケートにもゼオライト 8 員環に相当する細孔が存在するが、架橋 Sr により細孔は塞がれている。

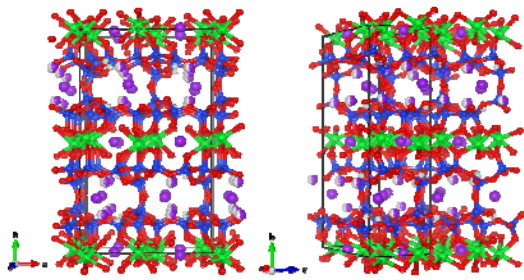


図5. Sr含有シリケートAES-19の結晶構造(左:c軸方向から見た図、右:a軸方向から見た図)。

アルカリ土類金属種としてBaを用いた場合にも、他のアルカリ土類金属を用いた場合には見られなかった物質が得られた。AES-20はBa含有前駆体をLiOH存在下で結晶化させて得られた物質であり、図6のような結晶構造を持つことが明らかになった。この物質は二酸化炭素の分子サイズより少し大きな細孔を持っており、窒素中の二酸化炭素を選択的に吸着させることができるため、大気中の二酸化炭素固定への利用が期待できる。興味深いことに、CaやSrを用いた場合には、前駆体調製時にメカノケミカル反応を経ないと純粋な結晶性生成物が得られないが、Baを含む前駆体の場合、メカノケミカル反応させると安定なケイ酸バリウム化合物が生成してしまい、水熱処理後に純粋なAES-20が得られないことも明らかになった。

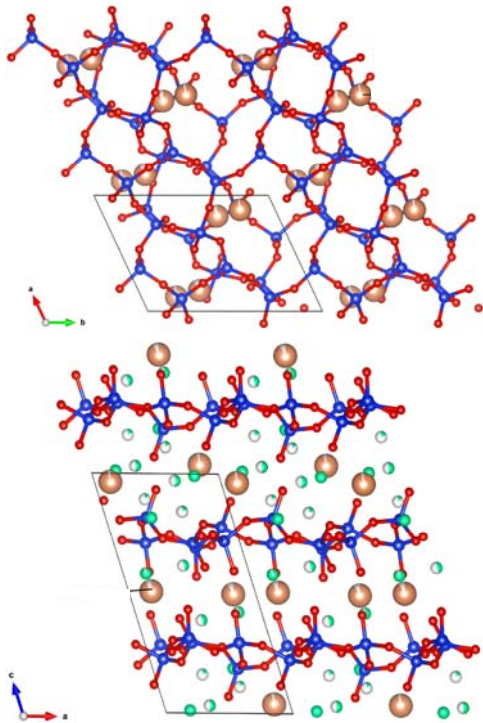


図6. Ba含有シリケートAES-20の結晶構造。

以上のように、アルカリ土類金属種をシリケート骨格に導入することにより、多くの結晶性物質を得ることに成功した。しかし、本研究終了時点で結晶構造が決定できていな

い物質も多く存在する(図7)。これら結晶構造が決定できていない未知物質については、元素分析、熱分析、ガス吸着などによる情報を収集しながら結晶構造解析を進め、結晶構造が決定し次第、論文として発表したい。

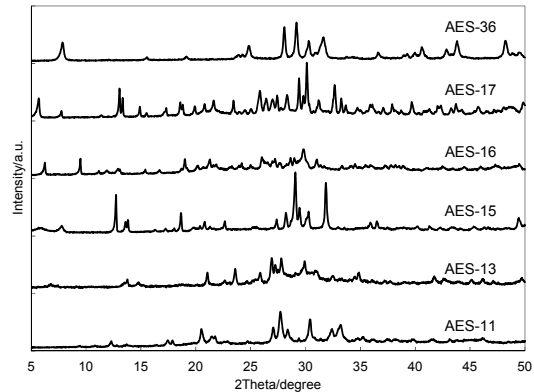


図7. 研究終了時点で結晶構造が未知のアルカリ土類金属含有シリケート物質。

(3) 以上の研究で開発された新しい合成手法を、4配位金属種からなるゼオライトの合成に適用した。既存の手法では、バナジウムやニッケルのゼオライト骨格への導入は難しいが、ここで開発した新しい手法を用いた場合、バナジウムやニッケルを含有する前駆体からMFI型ゼオライトの合成に成功した。バナジウム含有MFI型ゼオライトは非常に再現性良く得られるだけでなく、これまでの合成手法に比べ効率的にバナジウムを骨格導入することができ、オレフィン酸化反応に触媒活性を示すことも確認された。

次に、リン酸塩型ゼオライトSAPO-34の合成に応用した。メカノケミカル反応を利用してSAPO-34の前駆体を粉末として調製し、 H_2O/Si 比と結晶子サイズの関係調べた。 $H_2O/Si=5\sim65$ の前駆体から水熱合成したところ、 H_2O/Si が30より大きい領域ではSAPO-34結晶子サイズは同程度であったが、それ以下では H_2O/Si が小さくなるに従い小さい結晶が得られた。しかし、 $H_2O/Si=5$ で合成したSAPO-34にはマイクロ孔内への吸着は見られず、さらに $H_2O/Si=10$ で合成したSAPO-34には固体酸点が存在しないことがアンモニア吸着から示唆された。つまり H_2O/Si 比を小さくすることで結晶子サイズの小さいSAPO-34は得られるものの、固体酸触媒としては利用できないことが明らかになった。一方、SDAであるモルホリン含有比を大きくすることによっても結晶子サイズの小さいSAPO-34は得られ、この場合は生成物が固体酸性を持つことが明らかになった。モルホリン含有比を大きくして得られたSAPO-34(平均結晶子サイズ $2.7\mu m$)と一般的な条件で合成したSAPO-34(同 $10.6\mu m$)のMTO反応に対する触媒活性を比較したところ、粒子サイズの小さいSAPO-34の方がわずかではあるが活性劣化の程度は小さく、触媒寿命の向上が見られた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① Katsutoshi Yamamoto, Takuji Ikeda, Chiaki Ideta, “Synthesis and crystal structure analysis of a novel strontosilicate AES-19 having two dimensional eight-membered ring micropores” *Micropor. Mesopor. Mater.* 172, 2013, 13-19 (査読あり) .
- ② Takuji Ikeda, Chiaki Ideta, Katsutoshi Yamamoto, “Ab-initio structure determination of novel strontium-containing layered silicate AES-18 synthesized using mechanochemical reaction” *Z. Kristallogr.* 228, 2013, 173-179 (査読あり) .
- ③ 山本勝俊, 池田卓史 「ヘテロ配位種の導入による新規シリケート物質の創製」 *ゼオライト* 30(1), 2013, 1-8 (査読あり) .
- ④ Katsutoshi Yamamoto, Takuji Ikeda, Chiaki Ideta, Marie Yasuda, “Synthesis of heterocoordinated atom-containing zeotypes utilizing a mechanochemical reaction” *Cryst. Growth Des.* 12(3), 2012, 1354-1361 (査読あり) .

[学会発表] (計8件)

- ① 天野信也, 山本勝俊, 「SAPO-34 の結晶子サイズ制御とオレフィン合成における触媒活性」, 第44回石油・石油化学討論会 2014年10月16日, 旭川市旭川グランドホテル.
- ② 天野信也, 山本勝俊, 「SAPO-34 結晶子サイズの微細化」, 第8回触媒道場/第29回石油学会九州・沖縄支部講演会, 2014年9月1日, 北九州市北九州ハイツ.
- ③ 天野信也, 山本勝俊, 「メカノケミカル法による SAPO 物質の合成」, 第43回石油・石油化学討論会, 2013年11月14日, 北九州市北九州国際会議場.
- ④ 山本勝俊, 「ヘテロ配位金属種を骨格に持つ多孔性物質の合成」, 第21回ゼオライト夏の学校, 2013年8月30日, 京都市関西セミナーハウス.
- ⑤ 李山川, 山本勝俊, 今井裕之, 五十嵐直子, 「合成ガスからの低級オレフィン直接合成に対する SAPO 型ゼオライトの触媒活性」, 石油学会第62回研究発表会, 2013年5月29日, 江戸川区タワーホール船堀.
- ⑥ 山本勝俊, 出田知愛, 安田麻理恵, 大橋妙子, 半田敏典, 池田卓史, 「ヘテロ配位種の導入による新規シリケート物質の創製」, 第28回ゼオライト研究発表会, 2012年11月30日, 江戸川区タワーホール船堀.
- ⑦ 山本勝俊, 出田知愛, 半田敏典, 池田卓史, 「ヘテロ元素の骨格導入による多孔質

シリケート材料の合成」, 第42回石油・石油化学討論会, 2012年10月11日, 秋田市秋田キャッスルホテル.

- ⑧ Katsutoshi Yamamoto, Takuji Ikeda, Chiaki Ideta, “Hetero-coordinated atom-containing zeotypes synthesized via mechanochemical route”, *International Symposium on Zeolites and MicroPorous Crystals (ZMPC2012)*, August 1st, 2012, Hiroshima Aster Plaza.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 勝俊 (YAMAMOTO, Katsutoshi)
北九州市立大学・国際環境工学部・准教授
研究者番号：60343042

(2) 研究協力者

池田 拓史 (IKEDA, Takuji)
産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・主任研究員
研究者番号：60371019