

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630352

研究課題名(和文) エマルションを利用する貴金属超微粒子内包バードケージ型ゼオライト新規合成法の開発

研究課題名(英文) Development of new preparation method for zeolite-coating noble metal nanoparticle with bird-cage structure by emulsion method

研究代表者

多湖 輝興 (Teruoki, Tago)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20304743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、ゼオライト結晶によって金属超微粒子が被覆された、鳥籠型(バードケージ型)ゼオライトの新規合成法の開発である。ロジウム(Rh)の錯体超微粒子をエマルション中で作製し、同超微粒子を核としてMFIゼオライト層を形成させた。その結果、粒子サイズ約2～3nmのRh超微粒子がMFI型ゼオライトに被覆されたバードケージ型構造を確認した。同微粒子は、500～700℃の高温雰囲気でもRh超微粒子の高い耐シタリング性を有することが明らかとなった。内包されたRhは酸化還元されることから、分子のアクセスが可能であり、Rh以外にプラチナにおいても同様の構造の材料の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Major objective of this study is to develop a preparation method for zeolite-coating metal nanoparticle with bird-cage structure. Rhodium-complex nanoparticles were first prepared in micro-emulsion solution, followed by formation of MFI zeolite layer on the complex nanoparticles. TEM observation and H₂-pulse methods, it was revealed that Rh nanoparticles with the size of approximately 3 nm were completely coated with MFI zeolite (Rh@MFI bird-cage material). Moreover, the Rh nanoparticle in the bird-cage material possessed strong resistance to sintering at high temperature (500～700℃). Because Rh inside the MFI zeolite are oxidized and reduced, a molecule can reach the Rh nanoparticles immobilized inside the MFI zeolite. Finally, MFI zeolite-coating Pt nanoparticle with bird-cage structure was successfully prepared by the same experimental procedure.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 触媒・化学プロセス 反応工学 多孔質触媒

1. 研究開始当初の背景

分子ふるい能と固体酸性を有するゼオライトは、形状選択的触媒として広く利用されている。さらに、イオン交換サイトにヘテロ原子（プラチナ Pt、ニッケル Ni 等）を導入することで、ゼオライトに水素化能を賦与することができる。一方、イオン交換法の問題点としては、

- ・反応中に、イオン交換サイトからの担持金属の脱離、シタリングによる凝集が進行
- ・結晶外表面に貴金属原子の凝集体が存在する場合、分子ふるい効果が発現しない

の2点が挙げられる。

これらの問題に対する解決案としては、超微粒子状態の貴金属をゼオライト結晶内に内包させる方法が挙げられる。これに対し、申請者は、水/界面活性剤/有機溶媒からなるエマルションを利用し、フェライトや貴金属超微粒子がシリカによって被覆されたナノスケールの包接型超微粒子の調製に成功している (J. Am. Ceram. Soc., 85(9), 2188, 2002)。さらに、同法を発展させ、エマルションを利用したナノゼオライト合成と結晶サイズ制御に成功している (特許第 4680515 号 平成 23 年 2 月 10 日)。そこで、エマルションの水相中で貴金属超微粒子を調製し、同超微粒子を核としてゼオライトを成長させる、バードゲージ型ゼオライトの新規合成方法を着想した。

2. 研究の目的

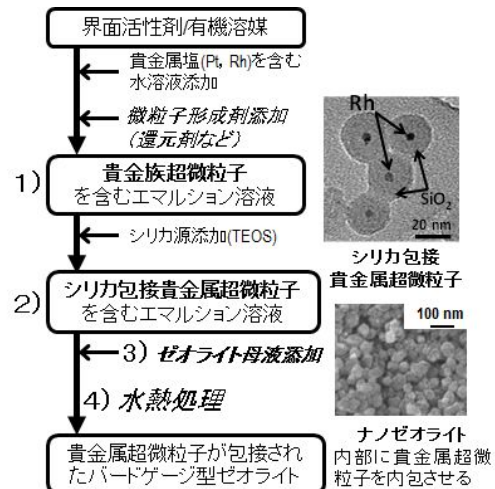
本研究では、ゼオライト結晶によって貴金属超微粒子が被覆された、鳥籠型（バードゲージ型）ゼオライトの新規合成法の開発と同バードゲージ型ゼオライトの触媒反応への展開である。ゼオライトへ内包させる金属超微粒子として、ロジウム (Rh) を採り上げ、Rh 超微粒子が MFI 型ゼオライト結晶内部に固定化されたバードゲージ型ゼオライト (Rh@MFI バードゲージゼオライト) 合成法を確立した。そして、同法をプラチナ超微粒子へ展開した。

3. 研究の方法

(1) 貴金属内包 MFI バードゲージ型ゼオライトの合成

合成法の概略、およびバードゲージ型ゼオライトの概略を図 1 に示す。界面活性剤にはポリオキシエチレンオレイルエーテル、有機溶媒にはシクロヘキサンを用い、界面活性剤/有機溶媒混合溶液を調製した (溶液 A)。溶液 A に塩化ロジウム・三水和物水溶液を添加後、ヒドラジンを滴下し、Rh ヒドラジン錯体超微粒子を調製した。

同溶液に Si 源であるオルトケイ酸テト



Bird-cage型金属超微粒子

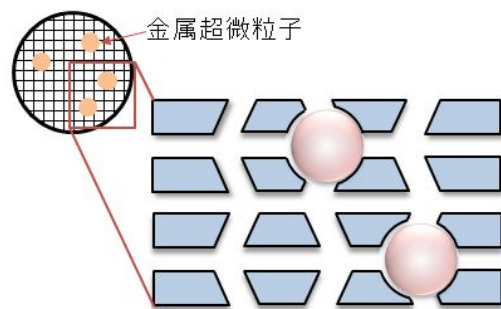


図 1 バードゲージゼオライトの合成法と構造の概略

ラエチル (TEOS) と少量のアンモニア水を添加し、Rh 錯体超微粒子表面にシリカナノ層を形成させた後、さらにゼオライト構造規定剤であるテトラプロピルアンモニウム (TPA-OH) を添加した。この溶液をオートクレーブに移し、100 の水熱条件下で 72 時間合成を行なった。

得られた沈殿を、アルコールで洗浄し、乾燥、空気焼成 (500) した。Rh を還元させる場合は、空気焼成後、さらに水素還元処理 (500) を行なった。

(2) 分析法

得られたゼオライトの形態と結晶サイズは走査型電子顕微鏡にて観察した。ゼオライトの結晶性は、X 線回折法と窒素吸着法により評価した。ゼオライトに内包された貴金属の粒子サイズは、TEM 観察と水素パルス法により評価した。

4. 研究成果

(1) バードゲージ型ゼオライトの合成

得られた試料の XRD パターンから、MFI 型ゼオライト (Silicalite-1) が形成されていることを確認した図 2(a), 2(b) に SEM 写真と TEM 写真を示す。SEM 観察より、結晶サイズが約 120 nm で均一な Silicalite-1

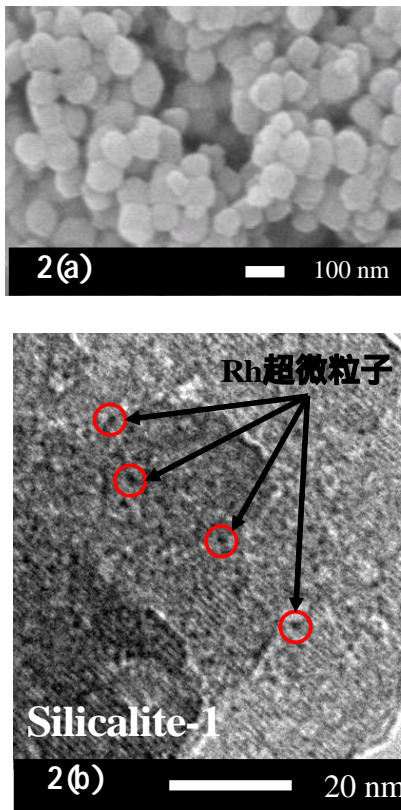


図2 調製した試料の2(a) SEM写真と2(b) TEM写真

が生成しているのを確認した。得られた試料のRhの固定化状態をTEM観察より確認したところ、粒子サイズが約2.5 nmのRh超微粒子がSilicalite-1結晶内に固定化されていることが確認された。水熱合成前にNH₃水を添加することで、SiO₂ナノ層がRh錯体超微粒子の周りに形成し、その後の水熱処理時にSilicalite-1(MFI型ゼオライト)がSiO₂ナノ層から成長したと考えられる。

ゼオライト結晶へ触媒成分の金属を担持する、従来の含浸法やイオン交換法と異なり、先に金属超微粒子(Rh)を形成させた後、金属超微粒子を核としてゼオライトを形成させる新しい方法を開発すると共に、同法により、金属超微粒子がゼオライトによって包接されたバードケージ型ゼオライトの合成に成功した。

(2) Rh@MFI バードケージゼオライトの耐熱安定性

合成したRh@MFIバードケージゼオライトの耐熱安定性の検討を行った。比較として、含浸法により、Silicalite-1に同じ量のRh(3.0 wt%)を担持させた。それぞれの試料を900℃で、2h空気焼成を行なった。そのTEM画像を図3に、Rh粒子径の変化をTable 1に示す。

含浸法で調製した試料では、900℃焼成後Rh粒子径は大幅に増大していることが確

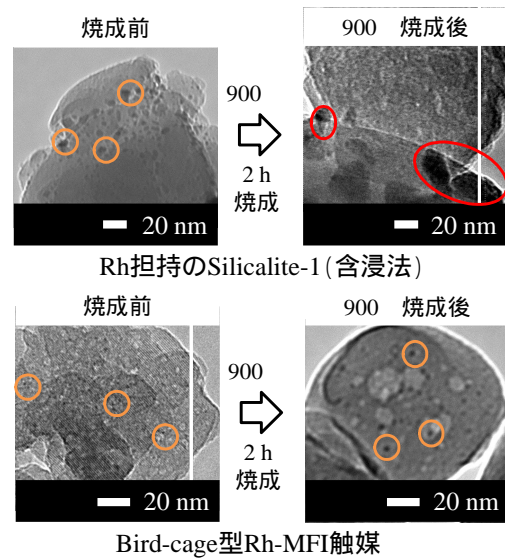


図3 Rh@MFIバードケージゼオライトの耐熱安定性

表1 焼成前後におけるRh粒子サイズ

	焼成前 Rh粒子径		焼成後 Rh粒子径
Rh担持Silicalite-1 (含浸法)	7.5 nm	900 2 h	10 nm-30 nm
Bird-cage型	2.5 nm	900 2 h	2.5 nm

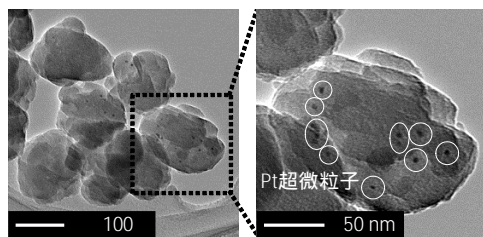
認された。一方、Rh@MFIバードケージゼオライトではRh粒子径の変化が確認されなかった。従って、Rh@MFIバードケージゼオライトの構造は、図1に示した構造と考えられる。即ち、MFIゼオライト(Silicalite-1)結晶内に、MFIゼオライトの細孔径(約0.5nm)よりも大きいRh超微粒子(粒子サイズ約2.5nm)が存在するため、高温焼成化においてもRh超微粒子のシンタリングが物理的に抑制されると考えられる。

(3) Pt@MFIバードケージゼオライトの開発

上記の検討により、耐シンタリング性に優れたRh@MFIバードケージゼオライトの調製に成功した。その過程で、エマルション中で調製したRh錯体超微粒子表面にシリカナノ層を形成させることが、バードケージ構造の生成に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。

次に、同法を他の触媒系へ展開することを目的に、Pt@MFIバードケージゼオライトの調製を試みた。エマルション中でのPtの微粒子形成剤にはCTAB(セチルトリメチルアンモニウムブロミド)を用いた。調製した試料のTEM写真を図4に示す。

エマルション中でPt-CTAB錯体超微粒子を合成し、錯体超微粒子表面にシリカナノ



**図4 Pt@MFI バードケージゼオライト
のTEM写真**

層を形成させた後、ゼオライトの構造規定剤を投入して水熱合成を実施した。その結果、結晶サイズ約100nmのMFI型ゼオライト結晶内に、粒子サイズが約5nmのPt超微粒子が固定化されていることが観察された。

(4) Rh@MFI バードケージゼオライトの触媒活性

Rh@MFI バードケージゼオライトは、酸化雰囲気ではRhが酸化される一方、還元雰囲気では酸化ロジウムから金属ロジウムへ還元される。即ち、ゼオライト細孔を酸素分子、もしくは水素分子が移動し、Rh表面で酸化・還元反応が進行したと考えられる。さらに、シクロヘキサン：水素=1:6、常圧下、300℃でのシクロヘキサンの水素化を実施した。反応温度が低いため、水素化・脱水素反応の平衡状態に達し、ベンゼン：シクロヘキサン=1:1で生成した。

以上の結果より、MFI型ゼオライト結晶細孔径より小さい分子であれば、ゼオライト結晶内部に固定化されたRhにアクセス可能であり、Rh@MFI バードケージゼオライトは触媒活性を示すことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6件)

Yaqi Zhang, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Aya Hirata, Yuki Sato, Takao Masuda, Preparation and Optimization of Mordenite Nanocrystal-Layered Membrane for Dehydration by Pervaporation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有, Vol. 207, 2015, pp. 39-45
DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.12.032

Hiroki Konno, Ryota Ohnaka, Jun-ichi Nishimura, Teruoki Tago, Yuta Nakasaka, Takao Masuda, Kinetics of the catalytic cracking of naphtha over ZSM-5 zeolite: effect of reduced crystal size on the reaction of naphthenes, *Catalysis Science*

& Technology, 査読有, Vol. 4, 2014, pp. 4265-4273
DOI: 10.1039/c4cy00733f

Hiroki Konno, Teruoki Tago, Yuta Nakasaka, Gaku Watanabe, Takao Masuda, Characterization and Catalytic Performance of Modified Nano-scale ZSM-5 for Acetone-to-Olefins Reaction, *Applied Catalysis A, General*, 査読有, Vol. 475, 2014, pp. 127-133
DOI: 10.1016/j.apcata.2014.01.031

Oki Muraza, Idris Bakare, Teruoki Tago, Hiroki Konno, Abdul-lateef Adedigba, Adnan M. Al-Amer, Zain H. Yamani, Takao Masuda, Controlled and Rapid Growth of MTT zeolite crystals with low-aspect-ratio in a Microwave Reactor, *Chemical Engineering Journal*, 査読有, Vol. 226, 2013, pp. 367-376
DOI: 10.1016/j.cej.2013.04.072

Yuta Nakasaka, Takuya Okamura, Hiroki Konno, Teruoki Tago, Takao Masuda, Crystal Size of MFI-type Zeolite for Catalytic Cracking of n-Hexane under Reaction-control Condition, *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有, Vol. 182, 2013, pp. 244-249
DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.04.010

Hiroki Konno, Teruoki Tago, Yuta Nakasaka, Ryota Ohnaka, Jun-ichi Nishimura, Takao Masuda, Effectiveness of Nano-scale ZSM-5 Zeolite and its Deactivation Mechanism on Catalytic Cracking of Representative Hydrocarbons of Naphtha, *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有, Vol. 175, 2013, pp. 25-33
DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.03.016

[学会発表](計 9件)

多湖輝興, 中坂佑太, 増田隆夫, ゼオライトの合成とその結晶サイズが触媒反応へ及ぼす影響, GIC第40回セミナー, 依頼講演, コンパクト化学研究センター(仙台市), 12/15, 2014

Teruoki Tago, Yuta Nakasaka, Takao Masuda, Catalytic cracking of naphtha representatives over ZSM-5 zeolite: Effect of crystal size on the catalytic activity and stability, The 8th International Conference on Multi-functional Materials and Application, Invited lecture, Hoseo university, (Chungnam, Korea), 11/28, 2014

大仲亮太, 今野大輝, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫, MFI 型ゼオライトを用いたナフサ関連物質接触分解の反応工学的解析, 第 114 回触媒討論会, 一般公演, 広島大学(東広島市), 9/25-9/27, 2014

Teruoki Tago, Ryota Ohnaka, Hiroki Konno, Yuta Nakasaka, Takao Masuda, Kinetics study for Catalytic Cracking of Naphtha's Representatives over ZSM-5 Zeolite with Different Crystal Sizes, 6th International FEZA Conference, 一般公演, Leipzig (Germany), 9/8-9/11, 2014

Teruoki Tago, Yuta Nakasaka, Takao Masuda, Synthesis of nano-crystalline zeolite crystals and their catalytic activity, 23rd Annual Saudi-Japan Symposium-2013, Invited Lecture, KFUPM (Saudi Arabia), 12/2-12/3, 2013

多湖輝興, ゼオライト触媒の反応工学的設計法, 2013 年触媒学会北海道支部 札幌講演会 1, 依頼講演, 北海道大学 創成科学研究棟(札幌市), 11/6, 2013

米田敬太郎, 谷口太一, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫, MFI 型フェリシリケートのナノ結晶合成と触媒反応への応用, 第 112 回触媒討論会, 一般公演, 秋田大学(秋田市), 9/18-9/20, 2013

Hiroki Konno, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, Catalytic Cracking of Naphtha over Nano-crystalline ZSM-5 Zeolite for Light Olefins Selective Synthesis, Xith European Congress on Catalysis, 一般公演, Lyon (France), 9/1-9/6, 2013

多湖輝興, 反応工学的考察に基づくゼオライト設計法, 第 21 回ゼオライト夏の学校, 依頼公演, 関西セミナーハウス 修学院きらら山荘(京都市), 8/29-8/31, 2013

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多湖 輝興 (TAGO TERUOKI)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 20304743

(2) 研究分担者

増田 隆夫 (MASUDA TAKAO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 20165715

中坂 佑太 (NAKASAKA YUTA)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 30629548

(3) 連携研究者

()

研究者番号: