

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709058

研究課題名(和文) 粉砕及び再結晶化処理を組み合わせた高水熱安定性ナノゼオライト触媒の新規調製法

研究課題名(英文) Preparation of nanosized zeolite with high hydrothermal stability by beadmilling and post-milling recrystallization method

研究代表者

脇原 徹 (WAKIHARA, TORU)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70377109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライトを粉砕・再結晶化させ、得られたナノゼオライトの触媒特性評価を行った。粉砕操作及び再結晶化操作を最適化させ、ゼオライトの平均粒径を30～200nmで自在にサイズをチューニングできる技術を確立させた。特に、粉砕・再結晶化法は申請者のオリジナルの手法であり、これを深化させる試みも行った。さらに、ゼオライトの高耐久化を目的として、合成後の追加処理に着目、ポスト加熱処理によりゼオライトの耐久性を向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Improving the hydrothermal stability of zeolites promises attractive benefits for catalytic applications, especially in the case of nanosized zeolite. In the present study, a synthetic method to prepare nanosized zeolite with enhanced hydrothermal stability has been established. The crystal size was tuned within 50-300 nm by simply controlling the milling and recrystallization processes. In addition, compared with the microsized counterparts, the nanosized zeolite showed remarkably enhanced catalytic performance.

研究分野：ゼオライト セラミックス 粉体工学

キーワード：ゼオライト ナノ粒子 粉体操作 結晶化

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、石油の接触分解や NO_x 浄化触媒など、持続的社会的形成のために大きく貢献するキーマテリアルである。通常、触媒として用いられるゼオライトの粒径は 0.5 ~ 数 μm であるが、対象分子のゼオライト細孔内拡散が各種触媒反応の律速となる場合がある。そこで近年、触媒反応速度向上のため、平均粒径が 200nm 以下のゼオライトナノ粒子合成に関する研究が盛んに行われている。既往のゼオライトナノ粒子合成に関する研究はすべてボトムアップ法、すなわち 4 級アンモニウム塩や特殊な有機物(有機構造規定剤)を用い、核発生・結晶成長を制御することにより達成されている。しかし、ゼオライト合成は極めて安価なシリカ、アルミン酸ナトリウムなどを原料とするため、少量であっても有機物の使用は最終コストに大きく影響する。また、触媒用途では、高度に成形されたゼオライトが高温・水蒸気存在下で、長時間使用されるため、水熱条件下における耐久性(水熱安定性)が強く求められる。よって有機構造規定剤を用いずに高結晶性ナノゼオライトを調製可能とする、新規合成プロセスの確立が望まれている。

申請者はこれまでにビーズミル粉碎した LTA 型ゼオライト(Al 含有量が多く、触媒用途には向かない)を希薄アルミノシリケート溶液中において後処理すると、粒成長させることなく粉碎により生じた非晶質層を再結晶化できることを明らかにした。また、後処理したゼオライトは平均粒径約 50nm であり、イオン交換特性が大幅に向上することを明らかにした。ここで特筆すべきこととして、得られたゼオライトの耐熱性は原料ゼオライトよりも 20 度以上優れていたことが挙げられる。すなわち、通常の水熱合成で得られたゼオライト構造中には多くの欠陥が存在し、これがゼオライトの耐熱性を決定している。一方、一度粉碎処理(=あえて欠陥を導入)後、粉碎により生じたナノパーツ(前駆体)を再結晶化処理により組み上げることにより、欠陥の少ない結晶性の高い LTA 型ゼオライトが得られたためと考えられる。

さらに、触媒用途に向く MFI 型ゼオライトでも同様に粉碎・再結晶化プロセスを組み合わせることでナノサイズ化に成功し、触媒特性の向上を確認した。しかし、2つの化学工学プロセス(粉碎及び反応操作)を融合させるという、このゼオライトナノ粒子の新規調製法に関する研究はまだ緒に就いたばかりであり、ナノ粒子の調製パラメータ(粉碎時間、再結晶化組成、再結晶化時間及び温度)と耐熱性、水熱安定性及び各種触媒反応との関係は明らかになっていない。

2. 研究の目的

触媒用途に向くゼオライトを粉碎・再結晶化させ、得られたナノゼオライトの触媒特性

評価を行う。粉碎操作及び再結晶化操作を最適化させ、ゼオライトの平均粒径を 30 ~ 200nm で自在にサイズをチューニングできる技術を確認させる。また、代表的な触媒反応などの典型的な手法により評価を行う。特に、粉碎・再結晶化法は申請者のオリジナルの手法であり、これを深化させる試みも行った。さらに、ゼオライトの高耐久化を目的として、合成後の追加処理に着目、各種操作がゼオライトの耐久性に与える影響を調査した。

3. 研究の方法

ビーズミルは、セラミックビーズを用い、粉碎・粉砕を行う装置である。先進的粉砕法であるビーズミルはこれまでに誘電体の小型化、インクトナーの微細化など、粉体プロセス分野で使用されてきたがゼオライトには応用されてこなかった。ビーズミルをゼオライトのナノサイズ化に利用するという試みは本研究の独創的な点である。しかしビーズミルを用いたとしても、ある程度はゼオライトの構造は非晶質化する(=特性が低下する)。そこで、粉碎操作後に、粉碎したゼオライトを粒成長させることなく再結晶化させることにより、高結晶性ナノゼオライトを調製する。この独創的なシーズ技術は本申請の根幹をなすものである。

・代表的なゼオライト触媒である CHA 型ゼオライトを対象とし、粉碎・再結晶化操作により、微細高結晶性粒子を調製させた。また、触媒特性を評価した。詳細は "New Journal of Chemistry, 40, 492-496 (2016)" に記述されている通りである。

・粉碎・再結晶化法の深化を目的とし、これまで別個に行ってきた操作を一度に達成させる手法の開発を行った。すなわち、ビーズミル装置中でゼオライトの再結晶化操作が行えるように改良した。具体的には再結晶化操作はアルカリ性条件下で行うため、これに耐え、さらに 100 以下の流体に接触しても装置システムが維持できるよう改良を行った。このような条件で、"粉碎を行いながら再結晶化操作を同時に行う" ことにより短時間で微細ゼオライトを得る手法の確立を目指した。

・ゼオライトの後処理による高結晶性化を目的として、追加加熱を行う実験を行った。具体的には、あるゼオライトを合成後、さらにより高温で短時間処理することにより、構造内中の欠陥を修復、結晶性のさらなる向上を狙った。さまざまなゼオライトに対して実験を行ったが、特に CHA 型ゼオライトに関して多くの実験を行った。

4. 研究成果

1) 代表的なゼオライト触媒である CHA 型ゼオライトを対象とし、粉碎・再結晶化操作により、微細高結晶性粒子を調製させた。まずいわゆる K-CHA の合成を行った。その結果、

単相の K-CHA の合成に成功した。その後、得られたゼオライトをビーズミルにより処理した。処理条件は研究代表者の既往の研究で獲得した手法、すなわち 10wt%程度のスラリーを作製し、これを 300 ミクロンのビーズで 60-120 分処理することにより、およそ 100nm 程度の微細な粒子を得た。なお、ビーズミル装置はアシザワファインテック製の LMZ015 を用いた。次に、再結晶化処理を行った。これも研究代表者が過去の科研費の研究内容で獲得した手法、すなわち KOH 溶液中で粉砕 CHA 型ゼオライトを再結晶化させた。その結果、結晶性の高い微細 CHA 粒子を得ることに成功した。(図 1, 2 参照)

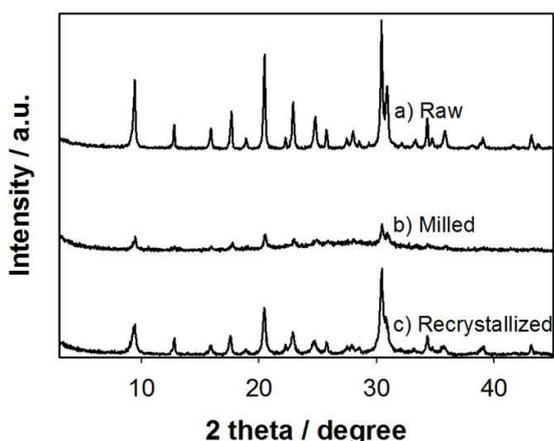


図 1 粉砕再結晶化前後の XRD パターン (a)原料 CHA ゼオライト、(b)粉砕後、(c)再結晶化後

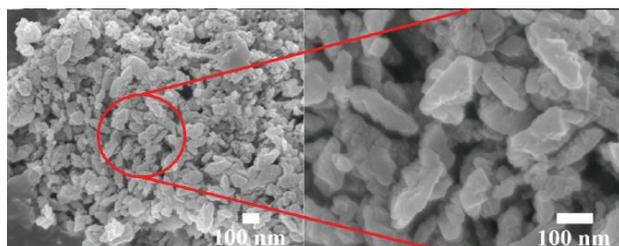


図 2 得られた微細 CHA の SEM

また、得られたゼオライトに対して、触媒としての評価を行った。具体的には Knoevenagel 縮合反応(ベンズアルデヒドとエチルシアノアセートの縮合反応)を行ったところ、微細 CHA 型ゼオライトはより優れた塩基触媒特性を示すことが明らかとなった。

2) 粉砕・再結晶化法の深化を目的とし、これまで別個に行ってきた操作を一度に達成させる手法の開発を行った。これまでの一般的なビーズミル粉砕には 60-120 分必要としていた。スラリーが 10-20wt%程度であれば最低でも上記の時間は必要とすることが経験

的に分かっている。また再結晶化操作はその処理温度にもよるが 2 時間~1 日かかるのが一般的である。すなわち、粉砕・再結晶化はすべての処理を行うのに最低でも 1 日かかるとの処理であった。これを劇的に短縮させる手法として、粉砕中に再結晶化も同時に行う、すなわちビーズミル粉砕を再結晶化に適した分散媒を用いて行うことにより、これら二つのプロセスを同時に行うことを考えた。まずビーズミル装置の改良を行った。再結晶化条件、すなわち 100 以下のアルカリ条件でも耐えられるようにビーズミル装置の各所に改良を加えた。その後、図のような装置中で LTA 型ゼオライトの粉砕再結晶化を試みた。

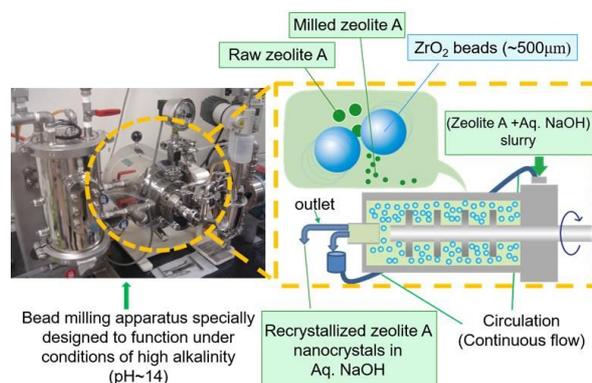


図 3 ビーズミル装置を改良した場合粉砕・再結晶化装置の概略図

当初実験では処理したスラリーを所定の温度で保持して再結晶化を促進させることを試みた。しかし、実験を最適化させればそのような操作は必要なく、処理したスラリー中の粉体は追加加熱処理を行わなくても結晶性の高いナノ粒子として得られることを明らかにした。具体的には、60 以上の粉砕条件であれば、わずか 30 分の処理で 60nm 程度のナノ粒子が得られることが明らかになった。しかも得られたナノ粒子の水吸着量はミクロンサイズの結晶性の高い LTA 型ゼオライトと同等であった。上述の通り、通常の粉砕・再結晶化には 60nm 程度のナノ粒子を得るためには最低でも 60 分、現実的には 120 分粉砕処理が必要である。しかし、粉砕・再結晶化を同時に行うとこの処理時間を 30 分に短縮が可能であることを明らかにした。まだ原子レベルの詳細な挙動は明らかになっていないが、以下のようなメカニズムを考えている。

- ・粉砕と再結晶化を別個に行う場合、粉砕処理中に粒子はビーズの衝撃力により大きく構造がひずんでしまい、結果としてそれを修復 (= 再結晶化) させるためにより長時間を必要としてしまう。

- ・粉砕しながら再結晶化させる場合、ビーズの衝突により生じたひずみがその場で修復される、というプロセスを処理中に繰り返す

ことができるため、結果として大きくひずんだ構造を修復するというプロセスがなくなったため、より短時間で結晶性の高いナノ粒子が得られた。

以上の成果は "Scientific Reports, DOI: 10.1038/srep29210" にまとめてある。すなわち極短時間でミクロンサイズのゼオライトを 100nm 以下のナノ粒子へと変換できる新規プロセスであると考えている。100 以下で合成可能なハイシリカゼオライトは多い。本手法は今回の A 型ゼオライトのみならず、触媒用途に応用可能なゼオライトへも適用できるものと考えている。現在、他のゼオライトに関しても同様のアプローチで微細化を試みているところである。

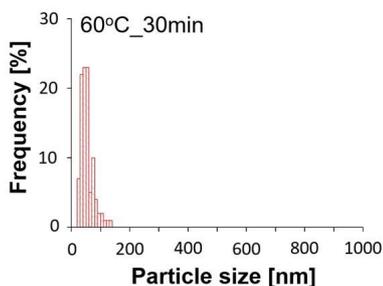
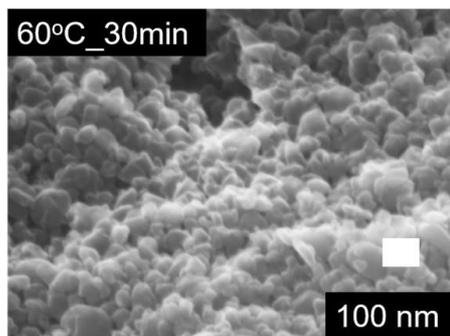
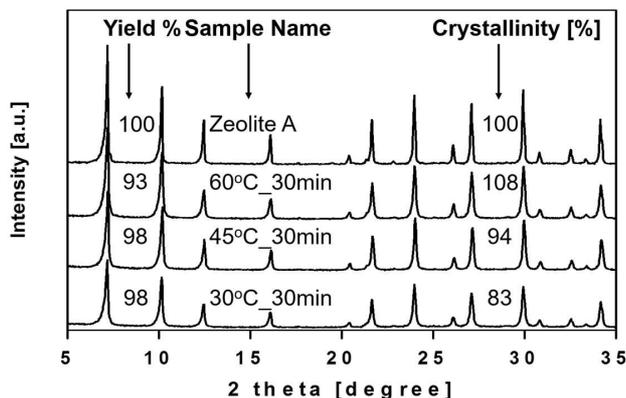


図 4 ゼオライトのその場粉碎・再結晶化法の結果

3) ゼオライトの後処理による高結晶性を目的として、追加加熱を行う実験を行った。まず、CHA 型ゼオライトを 95 で 72 時間合成したところ、平均 60nm 程度のナノ粒子が得られることが分かった。この粒子の水熱耐

久性評価を行った。具体的には 700 もしくは 800 にて 10vol% スチーム存在下で 5 時間処理を行った。その結果、結晶化度は 69%、42% までそれぞれ低下した。得られた CHA 型ゼオライトには欠陥が多く、結果として水熱耐久性が低下したものと考えられる。次に得られた CHA 型ゼオライトをスラリーの状態のまま 210 で 20 分間追加加熱を行った。その結果、図のように XRD では大きな差はなく、特に粒成長もしないことが明らかになった。同様に 700 もしくは 800 にて 10vol% スチーム存在下で 5 時間処理を行った。その結果、結晶化度は 81%、69% であった。すなわち、追加加熱により CHA 型ゼオライト中の欠陥が修復され、結果として水熱耐久性が向上したものと考えられる。このように、ゼオライトの水熱条件をコントロールすることにより、粒成長させずに結晶性を向上させる手法を開発することに成功した。本手法はあらゆるゼオライト合成法に適用できるものである。特に 2) と 3) を組み合わせることにより、高結晶性ゼオライトナノ粒子を効率よく生産できるようになるものと考えられ、このような研究は継続して行っている。

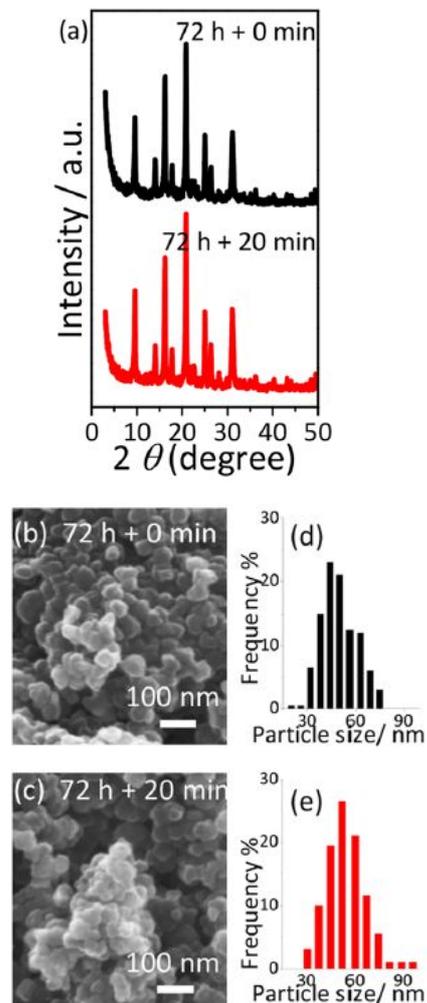


図 5 追加加熱法によるゼオライトの結晶性向上に関する研究

まとめと今後の展望

研究代表者はこれまでにセラミック粉体プロセスを応用したゼオライトのポスト処理に注力し、ゼオライトの新規調製法を提唱してきた。特に近年は粉碎・再結晶化法による微細ゼオライト製造プロセス開発による低コストゼオライト製造プロセス開発に注力している。今回は、ゼオライトナノ粒子の触媒としての有効性を確認し、さらにゼオライトナノ粒子合成を効率よく達成させるためビーズミル装置内で同時に粉碎再結晶化を行うことを試みた。さらに追加加熱処理がゼオライトの水熱耐久性向上に有効であることを示した。

近年のゼオライトの性能に対する要求は高く、とりわけ高結晶性ナノゼオライトを安価に製造する手法の確立が喫緊の課題である。しかし、既往の研究では技術的に限界があり、実用化への対応が十分になされていないのが現状である。一方、本研究が提案する手法は、比較的簡便に高結晶性微細ゼオライトを製造できるものである。今回はCHA型やLTA型ゼオライトを集中的に研究対象として、様々な実験を行ってきたが、これらの手法は当然他のゼオライトについても適用可能であると考えられる。実際、工業的に極めて有用であるBEA型ゼオライトに対しても同様の傾向を見出している。このような研究は今後も継続して行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕

1.
Hiroki Yamada, Takayuki Iida, Zhendong Liu, Yusuke Naraki, Koji Ohara, Shinji Kohara, Tatsuya Okubo, Toru Wakahara, “Downsizing AFX zeolite crystals to nanoscale by post-milling recrystallization method” *Crystal Growth & Design*, 16, 3389-3394 (2016). (本科研費の成果を援用した内容, 査読有)

2.
Chokkalingam Anand, Yudai Yamaguchi, Zhendong Liu, Sayoko Ibe, Shanmugam P. Elangovan, Toshihiro Ishii, Tsuyoshi Ishikawa, Akira Endo, Tatsuya Okubo, Toru Wakahara, “Pioneering In Situ Recrystallization during Bead Milling: A Top-down Approach to Prepare Zeolite A Nanocrystals”, *Scientific Reports*, DOI: 10.1038/srep29210. (本科研費の成果を援用した内容, 査読有)

3.
Chokkalingam Anand, Takeshi Kaneda, Satoshi Inagaki, Sae Okamura, Hiroki

Sakurai, Kyosuke Sodeyama, Taiji Matsumoto, Yoshihiro Kubota, Tatsuya Okubo and Toru Wakahara, “Downsizing K-CHA zeolite by a postmilling-recrystallization method for enhanced base-catalytic performance”, *New Journal of Chemistry*, 40, 492-496 (2016). (本科研費の成果を援用した内容, 査読有)

〔学会発表〕(計2件、いずれも単独名で発表)

1.
Toru Wakahara, “Bead-Milling and Post-Milling Recrystallization: An Organic Template-Free Methodology for the Production of Nano-Zeolite Catalyst” KICHe annual meeting, 2016年10月20日 Daejeong (Korea) (講演内容の一部として発表)

2.
Toru Wakahara, “Bead-Milling and Post-Milling Recrystallization: An Organic Template-Free Methodology for the Production of Nano-Zeolite Catalyst” International Congress on Ceramics (ICC6), 2016年8月22日, Dresden(Germany) (講演内容の一部として発表)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)
現在関連する研究内容に関して出願を検討中。

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.zeolite.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者
脇原徹(WAKIHARA TORU) 東京大学大学院工学系研究科・准教授 研究者番号:70377109