

口頭発表 | 口頭発表

2026年5月26日(火) 14:15 ~ 15:15 | A会場(福寿)

A06-07

司会: 稲垣 怜史(横浜国立大学)

◆ 日本語

14:15 ~ 14:45

[A06] ゼオライトの結晶化メカニズムの解析と新規水熱合成法の開発

○津野地 直¹ (1. 鳥取大学)

◆ 日本語

14:45 ~ 15:15

[A07] 固相転換法によるMFI ゼオライト内包金属微粒子触媒の開発とエタン脱水素芳香族化

○木村 健太郎¹、遠藤 海咲¹、中谷 のどか¹、イエ ジエナン¹、藤埴 大裕¹、多湖 輝興¹ (1. 東京科学大学 物質理工学院 応用化学系)

ゼオライトの結晶化メカニズムの解析と 新規水熱合成法の開発

(鳥取大*) ○津野地 直^{つ の じ なお*}

1. 緒言

規則性多孔質材料であるゼオライトは長年石油化学プロセスを代表とした産業で触媒や吸着材として用いられてきた。近年は、二酸化炭素回収・資源化、バイオマス変換、ポリマーのケミカルリサイクルなどへの活用が検討され、カーボンニュートラル、持続可能な社会の実現に向けて、材料としての重要度がますます高まっている。

目的の特性を持つゼオライトを合理的に設計するためには、その水熱合成過程（結晶化挙動）への深い理解が必要である。今日までに行われた、合成中間体の解析や結晶化過程の *in-situ* 分析などから、ゼオライトの結晶化は多数の中間体が関与する、多段的なプロセスであると理解されている。これは、モノマーや単一の分子が関与する（古典的な核生成理論で説明できる）一般的な結晶化と大きく異なる。ゼオライトは、適切な合成条件を選択することで、その組成・骨格構造を、幅広く変化させることができる。しかし、ゼオライトの結晶化過程の全容は未だ解明されておらず、その複雑な過程を直接制御できる手法も未だ見出されていない。つまり、ゼオライトの機能・特性を合成段階から狙ってつくること（所謂テーラーメイド）は現状困難である。

近年、ゼオライトをゼオライト合成の出発原料とするゼオライト水熱転換（ゼオライト転換）法が注目を浴びている¹⁾。シリカ・アルミナ源としてゼオライトを用いることで、高収率かつ迅速な結晶化が進行するだけでなく、得られるゼオライトの構造欠陥、Al 分布などの構造的要素にも変化が生じる。ゼオライト合成では、目的とするゼオライトに応じて適した出発シリカ・アルミナ源が存在することはよく知られていたが、それがゼオライトのさらなる高性能・高機能化につながることを示されたことは極めて重要である。異なる過程を経る結晶化メカニズムの解明、それに紐づいて得られる構造・機能への

理解が深まれば、最適な出発原料を選択することで結晶化過程を能動的に制御し目的の特性を得ることができるようになり、ゼオライトの設計合成に近づくことができる。一方で、ゼオライトの結晶化メカニズム解析は、実際に触媒として用いられるゼオライトの合成条件と比較して温和な条件（濃度が希薄かつ低温）で行われることが多く、かつ得られたゼオライトの触媒特性や詳細な構造解析は同研究中でほとんど行われていない。さらに、上述したゼオライト水熱転換法では、合成系に適した出発ゼオライトの調製・探索が必須であり、原料として使用可能なゼオライトに限られる等の制約も存在した。

この観点から、我々は機能・特性の設計に資する実践的な研究が必要と考え、下記を実施した。①コロイダルシリカのようなありふれた非晶質原料から、結晶化ルートを新たに開拓できる新規合成原料を開発する、②開発した合成系を利用して、構造的・触媒的に異なる特徴を持ったゼオライトを作り分ける、③得られたゼオライトの結晶化過程、構造、触媒特性を詳細に調査する、このようにして得られた“結晶化過程—構造—触媒特性”の関連情報は、ゼオライトやその触媒特性を合理的に制御するために有益な知見となる。ここでは、AEI および CHA ゼオライトに対して本アプローチを適用した例を紹介する (Fig. 1)。一般的な合成法、ゼオライト水熱転換、新規開発した Stepwise gel preparation (SGP)法（後述）を用い、NH₃による NO_xの選択的触媒還元 (NH₃-SCR) において異なる耐水熱安定性を持つゼオライトを作り分け、それらの構造的特徴、結晶化過程を調査した。

2. AEI ゼオライト²⁾

水熱合成に用いるゼオライト原料として、高シリカ FAU ゼオライト (HSY) および低シリカ FAU ゼオライトとシリカ原料との組み合わせ (LSY+Si) を採

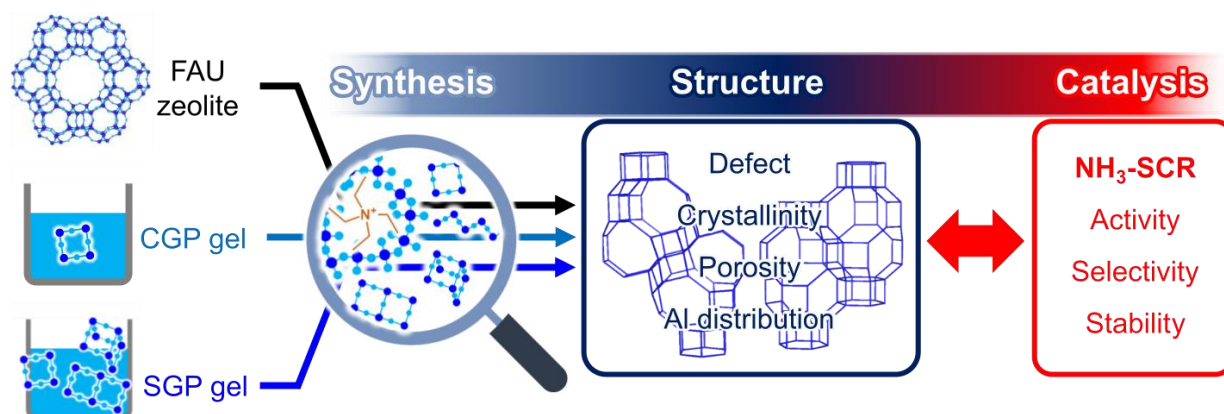


Fig. 1 Synthesis-structure-catalysis relations in small pore zeolites applied for selective catalytic reduction of NO_x.

用した。また、非晶質シリカ・アルミナ原料の調製法として一般的な一段階の合成ゲル調製（CGP）および多段階のゲル調製（SGP）を採用した。一般的なゼオライトの合成ゲル調製では、シリカ・アルミナ源、アルカリ源、有機構造規定剤（OSDA）などすべての合成原料を一段階で混合した後、室温で攪拌（aging）することで合成ゲルを得る（Fig. 2）。一方で、SGP 法は低 Si/Al（高 Al 含有量）、高 NaOH/Si 比（高アルカリ濃度）の合成ゲルを調製し室温で攪拌した後、CGP 法と同等のゲル組成となるようシリカ源、OSDA を追加添加する³⁾。本 SGP 法の適用によって、合成ゲル中のオリゴマー構造や非晶質固相前駆体の局所構造、さらには結晶化過程にも変化が生じる。

得られたゼオライトサンプルに対して Cu イオン交換を実施し、NH₃-SCR 特性評価を行った。SGP 法で得られた AEI ゼオライトは 10%水蒸気を含む空気ガスで 900 °C、8 時間の水熱処理を行った後も、80%以上の高い NO 転化率を示し、最も高い水熱安定性が確認できた。²⁹Si Magic Angle Spinning (MAS) NMR 解析結果から、当該ゼオライトは、¹H-²⁹Si の Cross Polarization 条件において、構造欠陥に由来する SiOH に由来するピークの強度増感が最も抑えられており、NH₃-SCR における高い耐水熱安定性がその低減された構造欠陥量（高結晶性）に由来していることが強く示唆された。

さらに、水熱合成過程における固相・液相の中間体を XED、SEM、元素分析、固体 NMR、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) で追跡した結果、縮合度の異なるアルミノシリケートオリゴマーが AEI ゼオライトの核形成、結晶成長にそれぞれ寄与していることが示唆された。

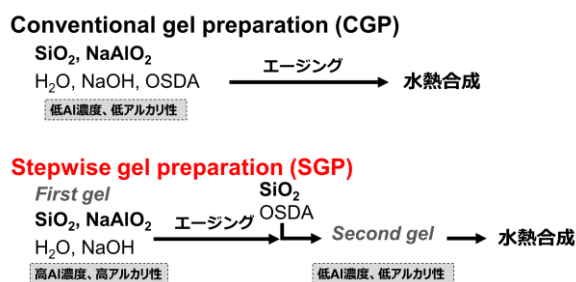


Fig. 2 Preparation scheme of synthesis gel of zeolites.

3. CHA ゼオライト⁴⁾

テトラエチルアンモニウム水酸化物 (TEAOH) を OSDA として用いた CHA ゼオライトの合成系に着目し、構造、NH₃-SCR 特性、結晶化過程に関する相関関係を調査した。出発シリカ・アルミナ源としては、FAU ゼオライト、CGP および SGP 法で調製した非晶質ゲルを用いた。

異なる出発原料から得られた CHA ゼオライトに対して、Cu イオン交換を行い、NH₃-SCR 特性評価を行ったところ、SGP 法で得られたサンプルは 800 および 850 °C で 16 時間 10%H₂O を含む空気ガスで水熱処理を行った後も、71%および 20%の NO 転化率を維持しており、他の触媒と比較して高い水熱安

定性が確認された。²⁹Si CP MAS NMR を用いた構造欠陥量の調査からは、サンプル間に優位な差は観察されなかったが、一方で、Co のイオン交換によって、2 価カチオン交換サイト(ペア Al サイト)の割合を見積もったところ、SGP 法で得られたサンプルは全 Al 中のペア Al サイト量の割合が最も多く、その優れた耐久性が豊富なペア Al サイトに由来していることが示唆された。

異なる出発原料から得られた CHA ゼオライトの結晶化過程を調査した。いずれの合成原料においても、合成前には結晶化の促進のために添加した CHA ゼオライト種結晶に由来する立方体状の粒子が観察された。ゼオライト原料、CGP 法では、水熱処理後も種結晶が固相中に残存していたが、SGP 法では合成初期（1 時間）に非晶質相が形成され、種結晶が完全に分解されたことが判明した。結晶化初期の液相中のアルミのシリケートオリゴマー種を ESI-MS によって検出したところ、興味深いことに、CGP と SGP では最終的な合成組成が同じにもかかわらず、オリゴマー分布に差が存在し、SGP 法ではより狭い構造分布と低い脱水数をもつオリゴマー種が観察された。このことから、種結晶を含む初期のシリカ・アルミナ源の分解挙動が、オリゴマー種の構造分布に影響を与えていると考察した（Fig. 3）。以上から、SGP 法によって形成された特異な中間体の状態が、種結晶の迅速な分解に伴う均質な結晶化をもたらし、ゼオライトの豊富なペア Al サイトを形成し、その構造的要素に紐づいた高い触媒耐久性をもたらしていると結論付けた。

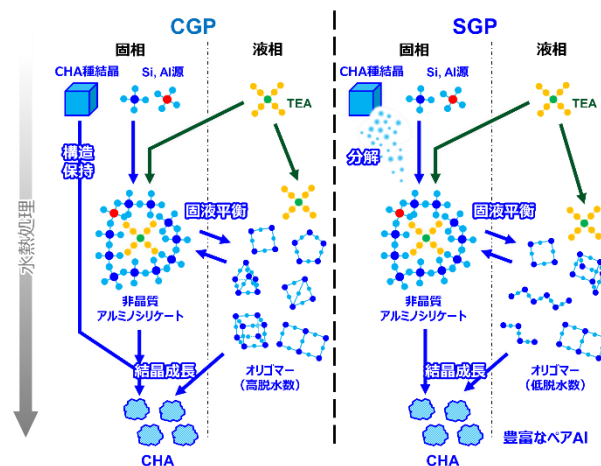


Fig. 3 Formation pathway of CHA zeolites.

文献

- 1) T. Sano et al., *J. Jpn. Pet. Inst.*, **56**, 183 (2013); M. Dusselier, et al., *Chem. Rev.*, **118**, 5265 (2018); C. Li, et al., *Angew. Chem.*, **57**, 2 (2018); A. Deneyer, et al., *Chem. Mater.*, **32**, 4884 (2020).
- 2) N. Tsunoji, et al., *Chem. Mater.*, **32**, 60 (2020).
- 3) Y. Joichi, et al., *Cryst. Growth Des.*, **18**, 5652 (2018).
- 4) N. Tsunoji, et al., *ChemCatChem*, **16**, e202400459. (2024). Invited, Catalysis Talent, Front Cover.

固相転換法による MFI ゼオライト内包金属微粒子触媒の開発とエタン脱水素芳香族化

(科学大)〇木村健太郎・遠藤海咲・中谷のどか・Ye JIANAN・藤埴大裕・多湖輝眞

1. 緒言

筆者らは、ゼオライト内包金属微粒子触媒が、難分解性炭化水素(C1-C5)の改質やCO₂変換反応等に高活性かつ耐シンタリング性の高い金属微粒子を提供すること、かつゼオライト固有の酸点とのハイブリットが可能な触媒として報告してきた^{1~4}。一般的に、ゼオライト金属微粒子触媒は金属を錯体等として安定化し、ゼオライト結晶化の際にこの金属種をゼオライト粒子内および粒子間に固定化する手法が用いられる。

本論文では、担体構造を維持し、かつ外表面近傍に金属微粒子およびそれをゼオライト層で覆う新たな手法を提案する。本手法では、金属上にカップリング剤を吸着させ、これを起点にSiO₂-Al₂O₃層を形成した後、固相転換法によりこの層をゼオライト変換することで外表面近傍に金属微粒子を備えたゼオライト内包金属微粒子触媒の調製を目指した。また、調製した触媒はエタンの脱水素芳香族化反応によりPt@MFIの触媒性能について評価した。

2. 実験

市販 MFI ゼオライト (HSZ-940NHA, Si/Al = 20 mol/mol)に白金を含浸担持した(Pt/MFI)。得られた Pt/MFI を3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)水溶液中に分散し、2.5 h 攪拌した。同溶液にケイ酸溶液 (Si 源) とアルミン酸ナトリウム溶液 (Al 源) を滴下・混合し、APTMS を修飾した Pt/MFI の表面にアモルファス SiO₂-Al₂O₃層を形成させた (SiO₂-Al₂O₃/Pt/MFI)。得られた試料を回収・乾燥後、TPAOH (テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド) と NaOH からなる混合溶液を含浸させ、乾燥することでドライゲルを得た。その後、オートクレーブ内でドライゲルをゼオライト転換 (453 K、12 h) し、洗浄および焼成により MFI ゼオライト内包 Pt 触媒 (Pt@MFI)を得た。得られた試料の細孔性状は窒素吸着法により評価し、Pt 粒子径測定は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により実施した。エタンの変換反応試験は、973 K, W/F = 0.2 g_{cat} h g_{Ethane}⁻¹で実施し、反応後の出口ガス組成を GC-FID で分析した。

3. 結果および考察

本触媒の調製過程で得られる各試料について窒素吸着測定を行った。予め APTMS で修飾した Pt/MFI に対して SiO₂-Al₂O₃層を形成すると、BET 比表面積が著しく減少した。その後オートクレーブ中での水蒸気を伴

う固相転換処理により、比表面積は SiO₂-Al₂O₃/Pt/MFI と比較して増加した。一方、APTMS 修飾を行わずに SiO₂-Al₂O₃層を形成させた場合、比表面積の変化はほとんど認められなかった。さらに、固相転換処理後の試料を500 °Cで12時間焼成し、TEM により観察を行った。その結果、あらかじめ APTMS で修飾した試料では、Pt 粒子径は4.5-5.0 nm であり、Pt/MFI と同程度であった。一方、APTMS 修飾を行っていない試料では、Pt 粒子径は約10 nm まで増大し、Pt の凝集が確認された (図1)。これらの結果から、Pt/MFI に事前に APTMS 修飾を施すことで、Pt 粒子を覆うように SiO₂-Al₂O₃層が形成され、Pt の凝集が抑制されることで耐シンタリング性が向上することが示唆された。

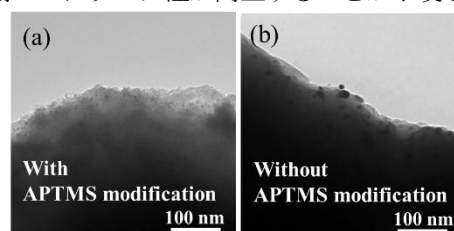


図1 APTMS 修飾および未修飾触媒の TEM 像

700 °Cにおけるエタン転換反応の結果を図2に示す。Pt@MFI は Pt/MFI と比較して、反応初期 (0.5 h) においてエタン転化率および BTX 収率が高かった。経時変化をみると、BTX の生成はほとんど認められなくなる一方で、エチレン収率はほぼ一定で推移したことから、Pt に由来する脱水素活性は維持されていることが示された。一方、Pt/MFI では時間の経過とともにエタン脱水素活性の低下が確認された。

さらに、反応後の触媒を TEM により観察した結果、Pt@MFI 中の Pt 平均粒子径は6.5 nm であったのに対し、Pt/MFI では10.4 nm まで増大していた。これらの結果から、本手法により、高いエタン脱水素活性と優れた耐シンタリング性を有するゼオライト内包 Pt 微粒子触媒の調製が可能であることが示された。

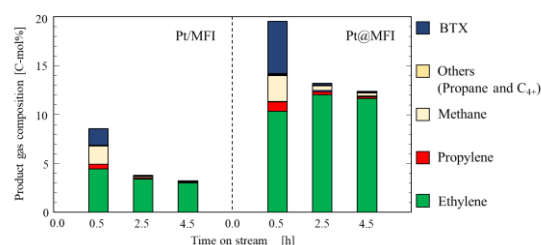


図2 エタンの転換反応試験結果

- [1] Fujitsuka et al., *MICROPOR MESOPOR MAT* **376**, 113199 (2024).
 [2] Kanomata et al., *Chem. Eng. J.* **485**, 149896 (2024).
 [3] Goto et al., *Catalysis Today* **427**, 114408 (2024).
 [4] Arayawate et al., *J. Chem. Eng. Japan* **56**, 1 (2023)