

活性点の精密位置制御と高度構造解析に基づくナノ空間触媒の高機能化 Development of high-performance nanospace catalysts based on precise control of location of active sites and advanced characterizations

横井俊之，科学技術創成研究院ナノ空間触媒研究ユニット

【研究の背景ならびに目的】

本国際研究の目的は「活性点の精密位置制御と高度構造解析に基づくナノ空間触媒の高機能化」である。限りある資源の有効利用、低環境負荷型化学品合成プロセスといったグリーンケミストリーへの関心が増している今日、触媒プロセスは重要性を増している。様々な固体触媒が設計・開発されてきているが、ナノ空間触媒の一つであるゼオライトに着目している。

ゼオライトはナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であり、固体触媒や分離・吸着剤、最近では機能性材料としても注目を浴びている。ゼオライトのシリカ骨格にAl、Fe、Ti、Ga、Snなどの“ヘテロ原子”を導入することにより、ゼオライトの細孔（ナノ空間）内にヘテロ原子由来する「触媒能」を発現させることができる。これらの機能はヘテロ原子の“種類”と“導入量”に大きく依存する。そして、ゼオライトの有するナノ空間内の触媒活性点の位置、すなわち、ヘテロ原子の位置も触媒能に大きな影響を及ぼすと考えられる。

このような背景のもと、本国際共同研究では合成、解析、計算、反応、それぞれの分野の世界トップレベルの研究者と連携し、ヘテロ原子の位置をより精密に原子レベルで制御する手法を開発する、ヘテロ原子の位置を正確に解析・評価することを目標にした。



活性点の精密位置制御と高度構造解析に基づく
ナノ空間触媒の高機能化

【研究方法・体制】

本国際共同研究において本学以外の参画者、ならびに担当事項は図の通りである。ゼオライトの調製、解析、触媒応用について各グループと連携しながら進めた。

Prof. Fernando Ray	Instituto de Tecnología Química (スペイン)
Prof. Ute Kolb	Johannes Gutenberg-Universität Mainz (ドイツ)
Prof. Bernd Marler	Ruhr-Universität Bochum (ドイツ)
Prof. Rajamani Gounder	Purdue University (アメリカ)

【研究成果】

MFI型アルミノシリケートであるZSM-5のAl分布の位置制御に取り組んだ。通常、MFI型アルミノシリケートであるZSM-5はテトラプロピルアンモニウムカチオン ($N(CH_2OH)_4^+$, “TPA⁺”) を有機構造規定剤として用い、Na⁺共存下合成される（このZSM-5を[TPA, Na]と表記）。一方、ZSM-5はNa⁺非共存下TPA⁺のみでも合成できる（このZSM-5を[TPA]）。TPA⁺の分子サイズを考慮するとTPA⁺はMFI型ゼオライトのインターセクションにのみ存在可能であるのに対して、Na⁺は細孔内どこでも存在できる。よって、[TPA, Na]の場合、Al³⁺の対カチオンはTPA⁺とNa⁺の両方であるため、結果としてAl原子は細孔内に均一に存在する。一方、[TPA]の場合、Al原子は細孔のイン

ターセクションに優先的に存在することを見出した。また最近、多価アルコールの一種で、構造がTPA⁺と類似しており、電荷をもたないペンタエリストール（示性式C(C₂H₄OH)₄, PET)を用いて、Na⁺共存下、ZSM-5の合成を行うと（このZSM-5を[PET, Na]と表記）Al原子はインターセクション以外、ストレートチャンネルやジグザグチャンネル内に選択的に存在させることができることを見出した。本共同研究において、Prof. Bernd MarlerならびにWRHI特任教授であるProf. Hermann Giesらと連携し、これらのAl原子分布の異なるZSM-5合成時における有機分子の分布について、リートベルト法による結晶構造解析により解明することに成功し、学会発表を行った。現在、Prof. Ute Kolbグループが電子顕微鏡による構造解析を、Prof. Rajamani Gounderグループが触媒反応機構解明を実施している。

小細孔と中細孔からなるITQ-52（IFW型）は大きなケージを有しており、ユニークな触媒特性が期待できる。本来このゼオライトはボロシリケートのみの報告であったが、2018年度、横井グループにおいて骨格内にAl原子を導入することに成功した。骨格内ホウ素原子を除着のちにAl原子を導入するポスト合成法に加え、合成ゲルにAl源を加えて直接結晶化する直接合成法の2通りを開発した。調製した触媒をProf. Fernando Rayグループらが固体NMRにより解析した。その結果、特にポスト合成法では、合成後の処理により骨格内Al原子に起因する50 ppmあたりのピークの形状に大きな違いが観測され、骨格内Al分布が大きく変化していることを見出した。現在、これらのサンプルの酸性質を評価し、酸触媒特性についてProf. Rajamani Gounderグループと連携しながら進めている。

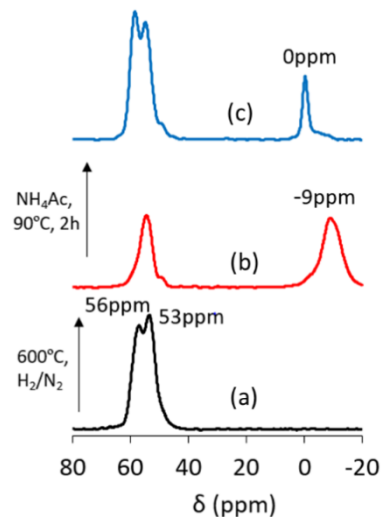


Fig. ²⁷Al MAS NMR spectra of (a) as-made, (b) calcined in H₂/N₂ flow and (c) acid-treated ITQ-52 samples

【まとめ】

2018年度において、ユニークな構造ならびにAl分布を有するITQ-52（IFW型）の開発、さらにはAl分布が異なるZSM-5の合成時の有機分子の役割解明などを達成した。本国際共同研究は継続して行う予定である。現在、酸触媒性能と構造、ゼオライト骨格内Al原子分布の解明に取り組んでいる。最終的には必要なヘテロ原子（＝活性点）を必要なだけ量だけナノ空間に配置することにより、従来の合成手法では成し得なかった、超高選択的な反応場を有する次世代型のナノ空間触媒を創製していきたい。

【成果発表】

1. 国内口頭, A20, “Synthesis and Investigation on Acid Properties of the Novel Small Pore Zeolite ITQ-52”, R. Simancas, Y. Kunitake, S Park, F. Rey, J. N. Nomura, T. Yokoi, 第34回ゼオライト研究発表会, 函館市, 11/29-30, 2018
2. 国際口頭, O5, “Novel Small Pore Zeolite ITQ-52: Synthesis and Acid Properties”, Raquel Simancas, Sungsik Park, Toshiki Nishitoba, Fernando Ray, Junko Nomura Kondo, Toshiyuki Yokoi, 4th Euro Asia Zeolite Congress, Taormina (ME)、イタリア 1/27-29, 2019.
3. 国際口頭, O15, “Quantitative Evaluation of CO₂/CH₄ separation on a DDR zeolite synthesized without SDA by combination of gravimetric and volumetric binary adsorption isotherm measurement”, E. Perez-Botella, L. Y. Sanchez, S. Valencia, M. Palomino, T. Yokoi, H. Imai, T. Tatsumi, F. Ray, T. Tatsumi, 4th Euro Asia Zeolite Congress, Taormina (ME)、イタリア 1/27-29, 2019.