

## 長期利用課題報告 1

革新的機能性ゼオライトの設計を目的とした生成メカニズムの  
時分割原子・ナノスケール解析

東京大学 大学院工学系研究科

脇原 徹、飯田 剛之、山田 大貴

## Abstract

工業的に重要な材料であるゼオライトはその生成メカニズムが未だ完全には明らかになっていない。本研究ではゼオライトの生成過程を原子・ナノスケールで調べることで、構造規定剤や構成元素の役割を明確にすることを目的とした。その結果、ゼオライト細孔内の金属クラスターや様々な系におけるゼオライト前駆体構造の形成過程を解明することに成功した。さらに、時分割測定も実現し、非晶質ゼオライト前駆体中の構造形成に関する知見が得られるようになった。

## 1. はじめに

ゼオライトは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といっても過言ではなく、今日では年間 100 万トン以上製造されており、その市場はゼオライト粉末だけで 4,000 億円以上ある。さらに、ゼオライトの特性が触媒プロセス、工業プラントの性能・サイズなどを決定しており、その波及効果は極めて大きい。ゼオライトは主に構造規定剤含有アルミノシリケート非晶質を水熱条件下での結晶化により得られるが、出発物質が非晶質であることから、その生成過程は十分に解明されておらず、経験則に基づいたトライアルアンドエラー的なアプローチにより新規材料合成が試みられてきた。今後、こういった材料開発において日本が世界を先導する立場をとるためには、その生成過程を原子・ナノスケールで調べることで、構造規定剤や構成元素の役割を明確にし、得られた情報に基づいた設計を試みる必要がある。そのためには、回折パターンのブラッグピークの有無にかかわらず、原子・ナノスケールにおける構造情報が

直接観測できる、二体分布関数 (PDF) 解析、及びその情報に基づいた構造モデリングによる 3 次元構造解析を時分割で行う必要がある。SPring-8 の特徴である 60 keV 以上の高エネルギー X 線を用いれば、世界最高レベルの PDF データを取得することができるため、これを最大限に生かした長期利用課題 (2015A0115~2017B0115) を行うこととなった。

## 2. 研究の意義

ゼオライトはマイクロ孔領域 (直径 < 2 nm) の大きさの空間を有する結晶であり、シリコンを主としてアルミニウムに代表されるヘテロ原子が酸素原子を介して結合し、構成されている (図 1 参照)<sup>1)</sup>。

また骨格の負電荷を補償するため、アルカリ金属などのカチオンが含まれる。1950 年代にはゼオライト合成が可能となり、今日では年間 100 万トン以上製造されている。例えば、FAU 型ゼオライトは原油中の重質成分をガソリンやナフサに転換する FCC 触媒の主要成分である。また、<sup>β</sup>BEA 型、CHA 型ゼオライトはディーゼル車の NO<sub>x</sub> 排出規制に対応する触媒として実用化され始めた。以上のように、ゼオライトは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。

ゼオライトが実用に供されるためには、あるニーズに対して構造、形態、組成の 3 条件が同時最適化され

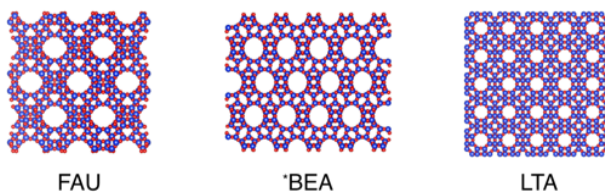


図 1 代表的なゼオライト種

ている必要がある。構造に関しては、過去 20 年間のゼオライト合成技術の進展は目覚ましく、現在では 240 種類程度の骨格構造が見出されている。現在においても年間 5~10 程度の新規構造が報告されている。形態に関しては、ゼオライトの核発生・結晶成長を制御するボトムアップ手法、もしくは筆者が開発した粉碎と再結晶化法を組み合わせるトップダウン法により、大半のニーズに対応できるようになった<sup>2)</sup>。一方、組成に関してはその自由度が極めて制限されているのが現状である。ゼオライトを触媒として利用する際、ゼオライト骨格中の活性点 (= Al) が多過ぎるとコーキングが促進されてしまうため、適度な Si/Al 組成 (4~50) を持つことが求められる。しかし、Si/Al 比が 1~2 近傍しか合成できない構造、もしくはピュアシリカタイプしか合成できない構造が多く、結果として実用に供されていないゼオライトが多くある。また、近年 Ti や Sn など、従来ゼオライトを構成してきた金属元素とは異なるヘテロ金属元素を骨格構造内に含んだゼオライトが開発され、一部は実用化されている。しかし、ヘテロ金属原料をゼオライト合成溶液に添加するという既往の合成法では、ゼオライト骨格内に含まれている全金属原子の最大約 2 mol% までしか置換できないという問題がある。これは、一般的なゼオライト合成は強塩基性条件下で行われ、多くのヘテロ金属は不溶性であるため、ゼオライト骨格中に取り込まれにくいためである。触媒活性はゼオライト中のヘテロ金属の導入量に大きく影響されるため、ヘテロ金属導入量の自由度を高めることは、より効率的な化学プロセスの実現のための基盤技術となりうる。以上より、これまでに報告例のない組成を持つゼオライト合成には大きなハードルとともにニーズがあり、従来限界を超える組成の新規性を持つゼオライトの設計のため、新しい合成手法の概念をゼオライトサイエンスに導入する必要がある。

### 3. 成果の一例

本長期利用課題では、ゼオライトの結晶化メカニズムの理解を前提とした、新規組成を有するゼオライトの設計を行うことを主目的とした。具体的には本研究グループが有するシーズ技術を駆使して、ゼオライト材の開発を行った。非晶質構造の理解・制御のため、

ビームライン BL04B2 の放射光高エネルギー X 線全散乱測定 (HEXTS) を中心に行った。

#### 3-1 測定精度・速度の向上

時分割の測定を実施する上で測定精度・速度の圧倒的な向上は必須である。そのため長期利用課題を通じて以下の改善を行った。なお本内容に関しては BL04B2 担当者である尾原幸治博士にご協力頂いた内容である。

- ・高角側の散乱が少ない領域に、より多くの散乱が入るよう低角側の設計を工夫
- ・データ取得間隔を調整することで統計精度を担保
- ・サンプルホルダーにのせるサンプル量を増加

以上の改善を実施することで多くの高精度の測定データを取得し、その成果を公表することができた。さらに 2 次元検出器や、現在ビームラインで導入が検討されている 7 連装の検出器を用いることで更なる高精度かつ短時間での測定を実現しつつあり、時分割測定を行う上で必要な測定時間 (1 秒~数分) を達成しつつある。なお、ゼオライトの結晶化は通常数時間~数日要するため、上述の時分割測定ができれば十分その結晶化前のアルミノシリケート非晶質などの構造変化過程を追跡することができる。

#### 3-2 ヘテロ金属導入量の更新<sup>3)</sup>

固体ルイス酸触媒として Hf を含んだゼオライトは多くの工業的な有機合成プロセスで利用されているアルドール反応など重要な有機反応に対し触媒活性を持つことが知られている。Hf は原子半径が大きいため、その多くをゼオライト骨格中に導入することは困難とされている。そこで当研究室で開発されているメカノケミカル法を Hf 含有 MFI 型ゼオライトの調製のために利用し、多くの Hf を骨格中に含んだゼオライトを調製することを目指した。この手法の概略としては、ハフニア (HfO<sub>2</sub>) とシリカとを遊星型ボールミルという高エネルギー粉碎処理によって複合化させ、それをゼオライトの結晶化原料として利用する。ゼオライトの結晶化過程において導入するのではなく、原料の状態から Hf をシリカ構造中に導入することが本手法の最大の利点である。この手法を利用した結果 Hf を全骨格成分中のおよそ 1.6 mol% まで導入することに成功した。

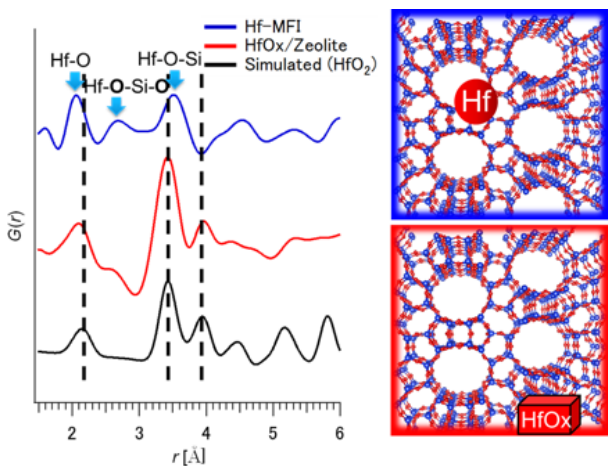


図2 骨格中 HfOx、骨格外 HfOx 由来の二体分布関数及び PDFgui により計算された HfO<sub>2</sub> 結晶の二体分布関数

また、導入を確認するための手法として Differential Pair Distribution Function 法 (d-PDF 法) を利用し、固体試料中の HfOx 成分の二体分布関数を抽出した。d-PDF 法とは二体分布関数 (本稿では reduced pair distribution function を二体分布関数  $G(r)$  と呼ぶ)  $G(r)$  の線形性を利用して、二成分が含まれた混合物の  $G(r)$  から適切な重みづけ関数を掛け合わせたもう一方の成分の  $G(r)$  を差し引くことによりもう他方の成分の  $G(r)$  を導出する方法である (この場合、Hf 含有ゼオライトの  $G(r)$  からゼオライトの  $G(r)$  を差し引き、HfOx 由来の  $G(r)$  を導出した)。比較のために、Hf 源をゼオライトに含浸させ、骨格外 Hf を多く含んだ試料を作製した。これらの比較を図 2 に示す。含浸法によって調製された試料はおよそ 6 Å 付近までの相関が計算で求めた HfO<sub>2</sub> 結晶の  $G(r)$  とほぼ合致していることが判明し、このことから微細な HfO<sub>2</sub> クラスターの生成

が示唆された。一方、メカノケミカル処理によって得られた Hf 含有 MFI 型ゼオライトに対して同様の分析を試みたところ、HfO<sub>2</sub> 結晶由来の  $G(r)$  とは異なる位置に相関が見られ、種々の検討からゼオライト骨格中に存在する Hf 由来の相関であることが強く示唆された。

### 3-3 複数の活性種 (骨格ヘテロ金属及びイオン交換サイトの金属イオン) による協奏的反応の実現<sup>4)</sup>

これまでに炭化モリブデン (Mo<sub>2</sub>C) をゼオライト細孔中で調製し、石油代替エネルギーをバイオマスから作り出す反応として注目されている水素化脱酸素反応 (Hydrodeoxygenation) へと利用し、高い反応選択性に加え、Mo<sub>2</sub>C とゼオライトの単純混合物では見られない触媒耐久性も持ち合わせることを判明した。この現象は、ゼオライト骨格中にあるゼオライトの触媒活性点と Mo<sub>2</sub>C ナノ粒子が十分に近い距離にあることによって実現した現象として説明でき、協奏的反応の進行が確認された。

Mo<sub>2</sub>C の調製法では、ゼオライトのイオン交換サイトにモリブデンの金属イオン (Mo<sup>6+</sup>) を導入し、それをメタン・水素雰囲気下で Mo<sub>2</sub>C へと転換した。従来の構造解析法 (XRD、TEM、ラマン分光など) からは Mo<sub>2</sub>C 由来の情報は得られなかった。そこで放射光を利用した d-PDF 法による構造解析を試みた。図 3 に Mo<sub>2</sub>C 含有ゼオライトと原料ゼオライトの二体分布関数  $G(r)$  を示す。先ほどと同様の差分演算を行い、抽出された  $G(r)$  を確認すると Mo<sub>2</sub>C 由来の構造と合致している相関が見られ、さらにその相関はおよそ 8 Å 程度と TEM 画像でみられる粒子径とほぼ合致していることがわかる。

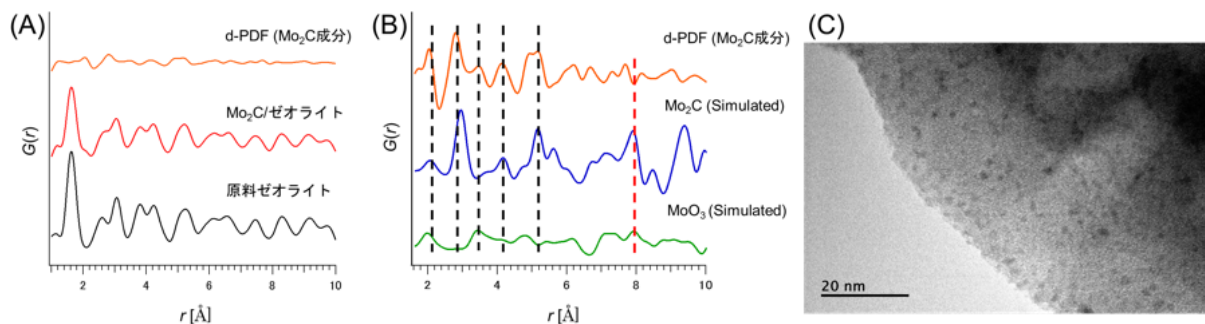


図3 (A) Mo<sub>2</sub>C 含有ゼオライト、原料ゼオライト及び d-PDF 法によって求めた Mo<sub>2</sub>C 成分の二体分布関数  $G(r)$ 。(B) d-PDF 法によって求めた Mo<sub>2</sub>C 成分の  $G(r)$  及び PDFgui により計算した Mo<sub>2</sub>C 結晶、MoO<sub>3</sub> 結晶の  $G(r)$ 。(C) Mo<sub>2</sub>C 含有ゼオライトの TEM 画像。

今回の検討から、d-PDF 法がこれまでの分析手法では解析困難なゼオライト細孔中 (1 nm 未満) の微細クラスターの構造情報を獲得するための手法として有用であることが確認された。今後は異なる構造体を構築するのとともに、様々な触媒反応へと応用していく予定である。

### 3-4 \*BEA、CHA 型ゼオライト生成過程の解明<sup>5)</sup>

ゼオライト合成において有機構造規定剤 (organic structure-directing agent: OSDA) と呼ばれる有機化合物を添加することがあり、ゼオライト生成過程において鋳型のような役割を果たすと考えられている。原子・分子レベルでの有機構造規定剤とアルミノシリケートの相互作用を明らかにすることができれば、ゼオライト結晶化過程を戦略的に制御することができると思われる。近年幾つかのゼオライト合成系について分子レベルで結晶化メカニズムが解明されているが、ゼオライト合成は原料組成、合成温度といった様々な条件の影響を受けるため、合成条件の異なる既往の研究同士を比較、議論することは難しい。そこで、原料組成、合成温度などの合成条件を固定し、OSDA の種類のみを変更した系についてその結晶化過程を

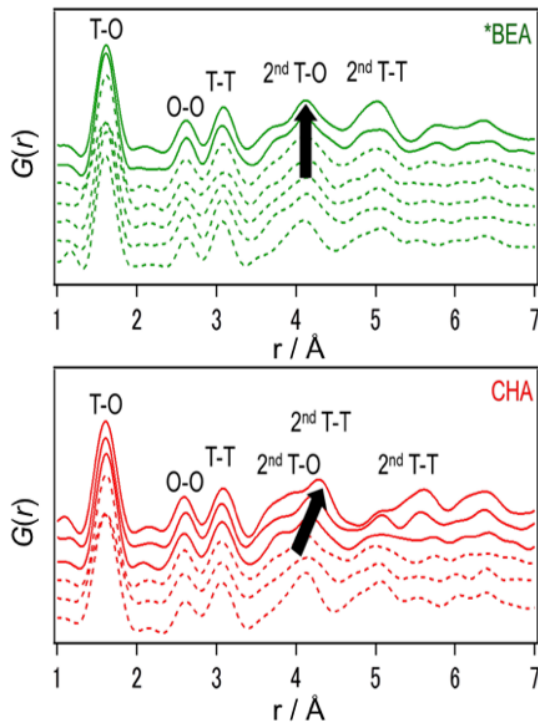


図4 \*BEA、CHA 型ゼオライト生成過程における二体分布関数の経時変化 (点線は非晶質)

分析し、その詳細を考察することを通じて、OSDA がゼオライト生成過程に与える影響を検討した。

合成原料として、TEAOH (tetraethylammonium hydroxide)、TMAdaOH (trimethyl-adamantylammonium hydroxide) をそれぞれ OSDA として用いて反応混合物を調製した。これをオートクレーブに仕込み、150°C 静置条件において一定時間水熱処理を行った。生成物について XRD、HEXTS、TG-DTA などによる分析を行った。

水熱処理 71 時間後に \*BEA 型ゼオライトの結晶化が確認された一方、CHA 型ゼオライトは 7 時間の水熱処理後に結晶化が確認された。HEXTS によって得られた二体分布関数 (図 4) から、\*BEA では結晶化過程において原子間距離の変化は確認されなかった。しかしながら CHA の結晶化過程における二体分布関数の第二近接の T-O (T は Si または Al) 原子相関 ( $r = 4.0 - 4.5 \text{ \AA}$ ) に注目すると、結晶化中に長距離側へとシフトしていることが確認できた。したがって、\*BEA は結晶に類似した構造が徐々に形成されることによって結晶化が進行するが、CHA は少数の核が起点となり非晶質構造 (T-O-T 角度、原子間距離など) を変化させながら結晶化すると考えられる (図 5 参照)。

このように今回のビームタイムにおいて HEXTS 測定技術が大幅に向上したことにより、より詳細な ex situ 測定が可能となり、ゼオライト生成過程に関してより高度な議論を行うことができるようになったといえる。

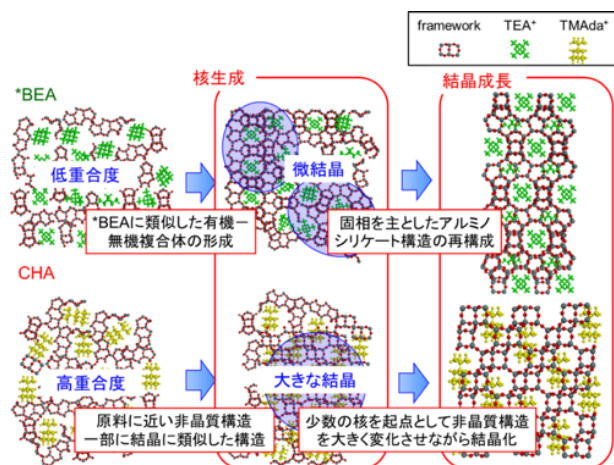


図5 \*BEA、CHA 型ゼオライト生成過程の仮説

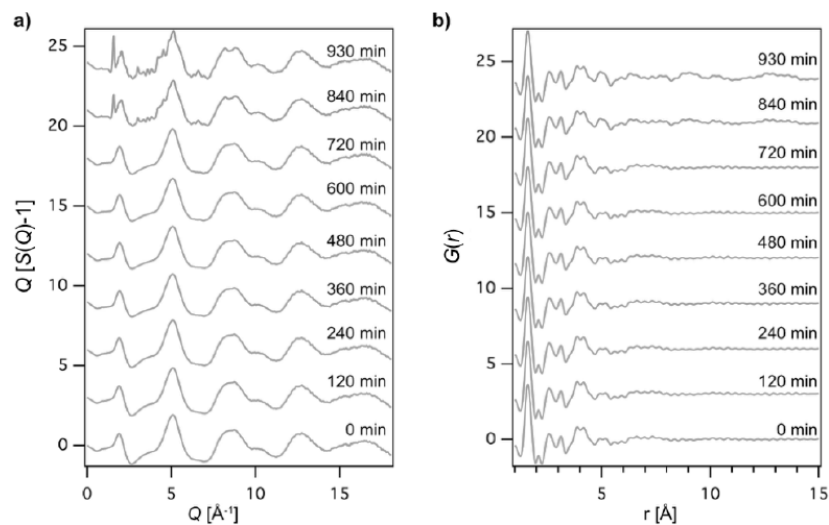


図6 MFI型ゼオライト結晶化過程の in situ 測定。(a)  $Q[S(Q)-1]$ 、(b)  $G(r)$ 。

### 3-5 ゼオライト結晶化メカニズムの時分割解析

これまでの研究では ex situ 条件下での解析が主であり、ゼオライト合成過程の原子レベルでの直接観察は困難であった。そのため本章ではゼオライトの合成過程において in situ 条件下で HEXTS 法を適用し、ゼオライト前駆体の構造形成過程を原子レベルで直接観察することを目指した。まずゼオライト合成過程を in situ 条件下で観察可能な測定環境を立ち上げ、その後ゼオライト合成過程のその場分析を実現した。研究対象としては工業的に広く用いられているゼオライトである MFI 型とした。

ゼオライト合成過程の in situ HEXTS 実験は以下の手順で実施した。SPRING-8 の BL08W にフラットパネルディテクタ及びゼオライト合成に使用するマイクロ波合成装置を設置し、迷光などを除去可能な光学系の調整を行った。使用したエネルギーは 115 keV であり、 $0.50 - 18 \text{ \AA}^{-1}$  までの  $Q$  領域のデータの 1 分ごとの測定を実施した。

In situ 測定により得られた MFI 型ゼオライトの構造因子  $S(Q)$  に  $Q$  を乗じた  $Q[S(Q)-1]$  及び二体分布関数  $G(r)$  を図 6(a), (b) に示す。これらの時分割データから、MFI 型ゼオライトの結晶化過程において、合成の初期の段階において最終生成物と類似した近距離構造がすでに形成していることが確認された。しかしながら、MFI 型ゼオライトの核生成が生じ結晶成長の段階に入ると、 $5 \text{ \AA}$  以上の相関が明瞭になっていく一方、誘導時間中においてはその構造変化は小さく、

全散乱データから前駆体の構造形成を観察することは困難であった。

今後は誘導期間中の微細な構造変化を観察するために散乱パターンの初期値からの変化に注目したデータ解析に取り組む予定である。本解析を実施することで合成過程において増加、ないしは減少している成分を評価し、ゼオライトの核生成に寄与する因子を特定することが将来的には可能になることが期待される。

### 4. まとめ

ゼオライトの生成過程を原子・ナノスケールで調べることにより、構造規定剤や構成元素の役割を明確にすることを目指した。その結果、ゼオライト細孔内の金属クラスターや様々な系におけるゼオライト骨格中へテロ金属成分の構造状態に関する知見を得ることに成功した。さらに、高精度な ex situ での非晶質ゼオライト前駆体の構造解析に加え、in situ での時分割測定にも成功し、ゼオライトの構造形成過程を明らかにする礎を築いた。今後はこれらの技術を組み合わせて様々なゼオライト合成系にこれらの知見を展開していく予定である。

### 参考文献

- [1] T. Wakihara, T. Okubo: *Chemistry Letters* **34** (2005) 276-281.

- [ 2 ] T. Wakihara, R. Ichikawa, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya, T. Meguro: *Crystal Growth & Design* **11** (2011) 955-958.
- [ 3 ] T. Iida, K. Ohara, Y. Román-Leshkov, T. Wakihara: *Physical Chemistry Chemical Physics* **20** (2018) 7914-7919.
- [ 4 ] T. Iida, M. Shetty, K. Murugappan, Z. Wang, K. Ohara, T. Wakihara, Y. Román-Leshkov: *ACS Catalysis* **7** (2017) 8147-8151.
- [ 5 ] T. Umeda, H. Yamada, K. Ohara, K. Yoshida, Y. Sasaki, M. Takano, S. Inagaki, Y. Kubota, T. Takewaki, T. Okubo, T. Wakihara: *Journal of Physical Chemistry C* **121** (2017) 24324-24334.

脇原 徹 WAKIHARA Toru

東京大学 大学院工学系研究科  
 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1  
 TEL : 03-5841-7368  
 e-mail : wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

飯田 剛之 IIDA Takayuki

東京大学 大学院工学系研究科  
 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1  
 TEL : 03-5841-7368  
 e-mail : taka.iida.u.t@gmail.com

山田 大貴 YAMADA Hiroki

東京大学 大学院工学系研究科  
 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1  
 TEL : 03-5841-7368  
 e-mail : h\_yamada@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp