

博士論文（要約）

Development of Preparation Methods for Zeolites with Framework Heteroatoms and Intra-Crystalline Nanoclusters

（骨格内ヘテロ金属及び結晶内ナノクラスターを有するゼオライト
の新規調製法の開発）

飯田 剛之

Chapter 1. General introduction

地球温暖化や石油資源の枯渇などの社会課題解決のためには新規触媒を用いた既存の化成品製造プロセスの高効率化や石油に代わる化学原料を利用した反応プロセスの開発などが求められている。新規触媒の実用化のためには、触媒活性を示すだけでなく十分に安価に製造できることや構造安定性が高いこと、好ましくは再生処理可能であること等、様々な材料特性を持ち合わせている必要がある。ゼオライトはこれらの条件の多くを満たしている材料であり、すでに石油化学分野などで広く利用されている。

これまでのゼオライト触媒の多くはゼオライト骨格中のAlに起因するブレンステッド酸点を活性点として利用しているものが多く、骨格構造による形状選択性や酸強度の違いを利用した多様な反応プロセスが実現している。ゼオライトの応用分野の更なる拡大のためには天然ゼオライトには含まれないヘテロ金属種（本研究ではSi、Al、P、O以外の原子と定義）を導入し、新たな活性点種を作り出すことが必要となる。これまでも様々な遷移金属カチオンや貴金属類をそれぞれゼオライト骨格中、細孔中に導入した触媒が開発されている。しかしながら、骨格サイト中への多量のヘテロ金属の導入は一般に困難であることや、骨格外に存在しているヘテロ金属種は多くの場合、どのような構造を形成しているか不明瞭であることが課題として挙げられる。

そこで本博士研究では、様々なヘテロ金属種により構成される無機構造ユニットをゼオライト構造中（骨格中・細孔中）に含んだゼオライト

の新規調製法の開発を目指す。図1に本博士論文の構成を示す。Chapter 1で既往の研究の概略を述べた後、Chapter 2では複合体原料を用いたヘテロ金属骨格含有ゼオライトの合成について、Chapter 3ではd-PDF法による骨格内及び骨格外ヘテロ金属種の構造解析について、Chapter 4では細孔中における金属ナノクラスターの調製・構造解析及びその触媒応用についての研究結果を示す。最後にこれらの研究の総括をChapter 5にて行う。これらの研究を通じて、ゼオライト中のヘテロ金属の状態を体系的に合成・評価する基礎的方法論を確立させ、ゼオライト触媒の新規応用分野の開拓へと貢献する。

Chapter 2. Synthesis of heteroatom-containing zeolites from mixed oxide composites

*BEA型骨格中にSnを含むSn-betaゼオライトはルイス酸触媒として注目されているものの、一般的に結晶化に長期間要する（通常1 mol%で40日間以上の結晶化期間）ことなどが課題として挙げられる。液相中に溶存している Sn^{4+} がゼオライトの結晶化を阻害している可能性が考えられたため、より効率的な結晶化を行うためにSn-Si酸化物複合体

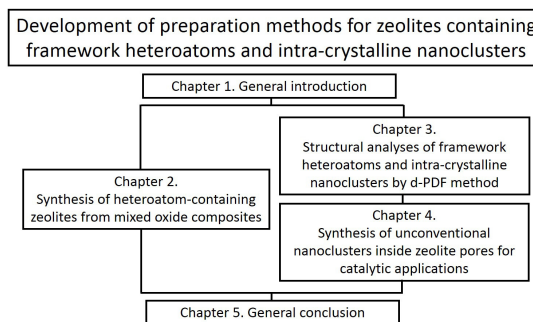


図 1. 博士論文骨格

を原料として用いることを検討した。本研究では複合体の作製手法として単一原子レベルでの混合を可能にする遊星型ボールミルの利用に着目した。その結果、遊星型ボールミルによって得られた複合体原料を利用することでSn-betaゼオライトを4日程度で結晶化させることに成功した。Snの導入はDR UV-visやグルコースの異性化反応を用いて確認した。一方でメカノケミカル処理を施したヒュームドシリカと $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の混合物を原料として用いた場合、*BEA型結晶が生成しないことが確認された。このことから既往の合成法と同様に Sn^{4+} を溶解させた場合にはゼオライトの結晶化は進行せず、複合体原料を用いた場合とは異なる結晶化挙動が確認された。

この他にもMn-MCM-41やMn-Silicalite-1などへの応用結果から本手法が様々なヘテロ金属の導入に有効な手法であることを確認した。

Chapter 3. Structural analyses of framework heteroatoms and intra-crystalline nanoclusters by d-PDF method

ゼオライト骨格外に存在するヘテロ金属種は長距離秩序を持たないため、一般的な回折法などでの構造解析が困難とされてきた。ゼオライト細孔中のこのような微細構造を解析する手法はXAFSが一般的であり、これまでにEXAFS振動のフィッティングにより構造解析が行われてきたが、いわゆる中距離構造と呼ばれる領域の解析は必ずしも得意ではない。そこで本研究では従来非晶質の構造解析に利用されてきた高エネルギーX線全散乱法をこれらのヘテロ金属種の分析に応用した。研究対象は以下の通りである。ゼオライト中のHf種はアルドール反応に対し高い反応特性を示すことが知られているものの、活性点が骨格中Hf種であることを示す報告例は未だ存在しない。また、イオン交換サイト中にある Mo^{6+} はシングルサイトやオリゴマー構造など調製法により様々な状態をとり得ることが報告されている。本章ではこれら材料を対象とし、局所構造以遠の情報を得るために二体分関数（PDF）を用いた構造解析をこれらの材料に適用し本手法の有用性の評価を行った。検討の結果、d-PDF法により骨格外HfO_x種及び骨格中のHf種の区別、さらにはイオン交換サイト中のMo種によるオリゴマー構造（二量体もしくは三量体）の形成を可視化できることを確認した。これらのことからPDF解析が骨格中・イオン交換サイトなど様々な状態にあるヘテロ金属の構造を評価できる手法であると考えられる。

Chapter 4. Synthesis of unconventional nanoclusters inside zeolite pores for catalytic applications

Chapter 3ではPDF構造解析が従来の手法では分析困難であった構造体を可視化するのに有効であることを示した。この知見を活かしChapter 4ではヘテロ金属ナノクラスターを細孔中に内包するゼオライトの合成、構造解析及び触媒応用に関する検討を行った。これまでの研究は多くの場合単一金属成分から構成されるナノクラスターに限定されてきた。この理由として、粒径が1 nm前後のナノクラスターを構造評価する分析手法が限定的であることが挙げられる。近年、遷移金属カーバイドや合金などが高選択的触

媒材料として注目されており、これらのナノクラスターをゼオライト細孔中に作りだし、ゼオライト骨格由来の酸点もしくは形状選択性と組み合わせることでより高度な触媒材料の構築が期待される。本研究ではまずPtなどの貴金属類の代替材料として注目されている炭化モリブデン (Mo_2C) をゼオライト細孔中に調製し、木質系バイオマスから石油代替化合物を得るための基幹的反応であるアニソール水素化脱酸素 (HDO) 反応へと応用した。さらにPt単体とは異なる反応特性を示すPtZn合金ナノクラスターをゼオライト細孔中に調製した。PtZn合金はクロロニトロアレーンの水素化反応においてベンゼン-C1結合を保持し、基質選択的にニトロ基を還元する触媒として報告されており、PtZn合金ナノクラスターをゼオライト細孔中に導入することにより形状選択性及び基質選択性を併せ持つゼオライト触媒の創製が期待される。本Chapterではこれらの金属ナノクラスター種のゼオライト細孔中への導入により新規ゼオライト触媒材料の創出を目指した。

炭化モリブデン内包FAUゼオライト (MoC_x/FAU) は Mo_2C とFAUの単純混合物 ($\text{Mo}_2\text{C}+\text{FAU}$) と比較して、アニソールHDO反応に触媒として応用した際に高い触媒安定性を示すことが確認された。 Mo_2C を触媒として用いた場合にはベンゼン及びメタンが主生成物として得られたのに対し、 MoC_x/FAU を用いた場合にはHDO生成物としてトルエンやキシレンなどの置換芳香族類が多く得られ、メタンの生成量も0.2 C-mol%程度まで抑制された。酸・金属二元機能触媒としての性能を評価するためにAlkylation ratio = アルキル化芳香族生成量[C-mol%]/ベンゼン生成量[C-mol%]と定義した。 MoC_x/FAU のAlkylation ratioは2.9であったのに対し、 $\text{Mo}_2\text{C}+\text{FAU}$ 触媒は0.47程度とこれまでに報告例のある他の二元機能触媒と同等の反応性を示したことから MoC_x ナノクラスターを内包することでより高い二元機能特性を発現する触媒が構築できることを確認した。

また、PtZn_x内包MFIゼオライト (PtZn@MFI) に関してはd-PDFによる検討からPtZn_xナノクラスターが試料中に存在することが示唆された。*p*-クロロニトロベンゼンとジメチルニトロベンゼンの競合水素化反応を形状選択性を示さないPtZn/SiO₂参照触媒と比較して行った所、PtZn@MFIはニトロ基のみを選択的に還元できることが確認され、またMFIゼオライト細孔中へ拡散できないジメチルニトロベンゼンの還元は進行しなかったことから本触媒は形状選択性だけでなく基質選択性を持つことが示された。

Chapter 4ではChapter 3で検討したd-PDF法がカーバイドや合金など、これまでに導入されてこなかった金属類ナノクラスターを内包したゼオライトの構造解析へも有用であることを示した。これらのゼオライト触媒は酸・金属二元機能性や形状・基質選択性などこれまでには見られなかった高い触媒性能を発現することが確認された。

Chapter 5 General conclusion

本博士論文では様々なヘテロ金属種を含有したゼオライトの新規調製法の開発を目指した。これまでに以下のような結果が得られた。

- 複合体の利用がヘテロ金属含有ゼオライトの合成時間短縮に大きく寄与すること

を示した。(Chapter 2)

- 二体分布関数解析が回折法では分析できなかった骨格中及び骨格外ヘテロ金属種の構造可視化に利用でき、触媒活性・構造の相関分析に有効な手立てであることを示した。(Chapter 3)
- カーバイドや合金ナノクラスターの内包によりこれまでにない酸・金属二元機能触媒特性や形状・基質選択性を持つゼオライト触媒材料が開発できることを示した。また、ナノクラスターの構造評価にはChapter 3で検討したd-PDF法が有効な分析法であることを確認した。(Chapter 4)

以上の検討によりゼオライト中に存在する様々な状態のヘテロ金属種を調製・評価する方法論の体系化を試みた。今後、多様なヘテロ金属種を含んだゼオライト触媒の調製により、これまでにない機能性材料としてゼオライトの応用分野の新規開拓へ貢献できると考えている。