

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

EIG CONCERT-Japan 共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「グリーンケミストリーに基づく触媒反応を実現する新規多次元大細孔ゼオライト触媒の創製 (MicroGreen)」
2. 研究期間：2019年4月～2023年3月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	窪田 好浩	教授	横浜国立大学 大学院工学研究院	ゼオライト触媒の調製
主たる共同研究者	稲垣 怜史	准教授	横浜国立大学 大学院工学研究院	ゼオライト触媒の物性解析
研究参加者	韓 喬	大学院生	横浜国立大学	ゼオライトを用いた固体酸触媒反応
研究参加者	劉 青	大学院生	横浜国立大学	ゼオライトのポスト処理
研究参加者	張 聖翔	大学院生	横浜国立大学	チタノシリケート触媒を用いた酸化反応
研究期間中の全参加研究者数			28名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Valentin Valtchev	Research Director	CNRS (LCS, UMR 6506) / ENSICAEN	Spectroscopic study
研究代表者	Petko Petkov	Associate Professor	University of Sofia	Computational study
研究参加者	Ana Palčić	Senior Research Associate	Ruđer Bošković Institute	Spectroscopic study
研究参加者	Jean-Pierre Gilson	Professor	CNRS (LCS, UMR 6506) / ENSICAEN	Catalytic study
研究参加者	Svetlana Mintova	Research Director	CNRS (LCS, UMR 6506) / ENSICAEN	Zeolite synthesis
研究参加者	Iskra Zareva Koleva	Assistant Professor	University of Sofia	Computational study
研究期間中の全参加研究者数			8名	

4. 国際共同研究の概要

新型の大細孔ゼオライトのうち、YNU-2 (MSE 骨格) や日本発の YNU-5 (YFI 骨格) を、高選択的な酸塩基反応や酸化反応のための固体触媒に転換することを研究目的とした。研究代表者は MSE 型骨格の多次元大細孔構造を活かして、フェノール酸化のためのを調製し、優れた活性・選択性を示すことを見出してきた。しかし、その真の要因が完全には明らかとなっていなかった。本プロジェクトではそこにメスを入れ、触媒性能に関わる要因を多角的に調べた。得られた知見を活かし、多次元大細孔チタノシリケートの Ti 活性点分布を制御して触媒特性を向上させた。また、Ti 活性点の分布を分光学的な手法や電子顕微鏡法

により緻密に調べ、さらに計算科学に基づくチタノシリケート骨格内での Ti 活性点の安定性を評価することで、高性能な Ti-YNU-2 の設計と創製を実現するとともに、YNU-5 については特異な固体酸性の解析に成功した。分光学的手法と計算科学においては、フランスチームとブルガリアチームがそれぞれ貢献した。また、それらと相補的に日本チームは自身のゼオライト合成技術と国内外ネットワークを駆使して高性能触媒の創製に必要な知見を得た。

当初計画の 3 チームによる相補的な共同研究は有効であった。加えて、当初計画に縛られない共同体制の拡張を国内外へ向けて図り、当初予期しなかった知見を得ることができた。本研究の成果は実用化へ向けて進展中である。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

A. MSE 型ゼオライト

純シリカ MSE 類縁体である YNU-2P が、steam-assisted crystallization (SAC) 法によるベータの形成を介して生成することを見出した。YNU-2P を 400°C 以上の温度で焼成するとその骨格構造が崩壊し非晶質化した。酸処理をすると Si マイグレーションが促進され、YNU-2 骨格が安定化した。[Ti]-YNU-2 を調製するための Ti 導入には、すべての欠陥を埋めるための徹底的な酸処理ではなく、水蒸気処理による十分ではあるが不完全な Si マイグレーションが必要であった。[Ti]-YNU-2 は、過酸化水素を酸化剤とする優れた触媒性能を示した。触媒性能の向上要因は次のとおりである。(1)巨視的な観点から見た疎水性と親水性の適切なバランス、(2)MSE 骨格における予め活性型ジオメトリーをとった Ti 部位、(3)反応物がアクセスしやすい活性部位周囲の十分なスペース、(4)残存シラノールのアシスト(いわゆる「エントロピートラップ」の効果)。これら複数の要因により、[Ti]-YNU-2 は従来の [Ti]-MCM-68 よりも優れた性能を発揮すると推測した。

本プロジェクトでは、Ti の最終的な位置は 12 員環に面した T1/T2 サイトである可能性が電子顕微鏡法によって示唆された。これは、サイト欠陥が隣接する T3/T5 サイトを介して T7/T8 から T1/T2 に移動する可能性があるという水蒸気処理中の Si マイグレーション仮説によって説明できる。P. Petkov(ブルガリアチーム)による計算は、これらの結果を十分に裏付けた。

B. YFI 型ゼオライト

Si/Al の新規ゼオライト YNU-5 (YFI トポロジー)の as-made 体は、硝酸処理により 30~>300 の範囲で脱アルミニウムすることができた。高度に脱アルミニウムされたサンプル (Si/Al=304)も非常に高い熱安定性を持っていた。このサンプルは、フランスのグループが in situ IR 技術を使用して分析した。日本側グループは触媒反応後の生成物の分布に基づいて、12 員環のアルミニウムはより早く除去される一方で、8 員環のアルミニウム原子は残存するはずであると推測した。本プロジェクトでは、残存した 8 員環内酸性プロトンへ 12 員環側からの嵩高い基質がアクセスできる可能性があることを発見した。

骨格へのヘテロ元素の導入に関しては、[Ti]-YNU-5 の調製に初めて成功したこと、さらに階層構造を導入することで一部の酸化反応の触媒性能が大幅に向上したことが特筆に値する。

5-2 国際共同研究による相乗効果

本プロジェクトでは共著論文の原稿作成を共同で行うことにより、お互いのことをよりよく知ることができた。その結果、2 報の論文が Q1 ジャーナルに掲載された。本プロジェクトに関連する他の論文も何報か独自に出版されている。コロナ禍もようやく収束に向かいつつあるので、今後は本プロジェクトの枠組みを超えて、人材交流を通じ更なる共同研究を進めていきたい。その際には、以前より使いやすくなったオンラインツールの助けも

最大限借りたコミュニケーションをとりたい。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

以下の結果はプロジェクト開始時には予想されていなかったが、本プロジェクトの波及効果をより大きくする要素を含んでいる。高性能な酸化触媒としての **Ti-MCM-68** を調製するためには、元の **Al-MCM-68** から **Ti-MCM-68** へのポスト処理による同型置換が必要である。過酸化水素による酸化は基本的にグリーン&サステイナブルケミストリー（GSC）の概念に合致する。気相 TiCl_4 を使用した Ti の導入により、優れた触媒性能を示す **Ti-MCM-68** が得られることが過去に産業界側で検証されている。しかし、高温での気相 TiCl_4 を含む条件は、投入エネルギーと排気ガスに関して GSC の概念に合致しにくい。また、工業化には製造工程の単純化も必要である。本プロジェクトでは穏和な条件下での TiCl_4 加水分解物による Ti 導入に成功し、特にアルコール添加剤の存在下で優れた触媒性能の発現が見られた。この液相 Ti 導入技術は、本プロジェクトで大きく進展した **Ti-YNU-2** への応用が期待され、高性能触媒の工業化の鍵となる技術である。大学の知財部門は技術移転の促進に努めており、産業の発展に役立つ可能性の高い成果を研究の潜在的なユーザーに周知することで、波及効果を増大させ、今後の展望を開く努力を行っている。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
EIG CONCERT-Japan Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Scientific Upgrading of Novel Multi-dimensional Microporous Catalysts for Green Chemical Reactions (MicroGreen)」
2. Research period : April/2019 ~ March/2023
3. Main participants :
Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Yoshihiro Kubota	Professor	Yokohama National University	Zeolite synthesis
Co-PI	Satoshi Inagaki	Associate Professor	Yokohama National University	Characterization
Collaborator	Qiao Han	Student	Yokohama National University	Catalytic reactions
Collaborator	Qing Liu	Student	Yokohama National University	Catalyst preparation
Collaborator	Shengxiang Zhang	Student	Yokohama National University	Synthesis and reactions
Total number of participants throughout the research period:				28

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Valentin Valtchev	Research Director	CNRS (LCS UMR 6506) / ENSICAEN	Spectroscopic study
PI	Petko Petkov	Associate Professor	University of Sofia	Computational study
Collaborator	Ana Palčić	Senior Research Associate	Ruđer Bošković Institute	Spectroscopic study
Collaborator	Jean-Pierre Gilson	Professor	CNRS (LCS, UMR 6506) / ENSICAEN	Catalytic study
Collaborator	Svetlana Mintova	Research Director	CNRS (LCS, UMR 6506) / ENSICAEN	Zeolite synthesis
Collaborator	Iskra Zareva Koleva	Assistant Professor	University of Sofia	Computational study
Total number of participants throughout the research period:				8

4. Summary of the international joint research

Among new large-pore zeolites, YNU-2 (MSE framework) and YNU-5 (YFI framework) originating from Japan have been studied to convert them into solid catalysts for highly selective acid-base and oxidation reactions. The Japanese team has prepared a titanosilicate catalyst for phenol oxidation by making use of the multidimensional large pore structure of the MSE-type framework, and has found that it exhibits excellent activity and selectivity. However, the reasons for the high performance have not been completely clarified. In this project, we investigated the factors involved in catalytic performance from various viewpoints. Utilizing the knowledge obtained, we improved the catalytic properties by controlling the distribution of Ti active sites in multidimensional large-pore titanosilicate.

In addition, we investigated the distribution of Ti active sites in detail using spectroscopic techniques and electron microscopy, and evaluated the stability of Ti active sites in the titanasilicate framework based on computational chemistry. Furthermore, by evaluating the stability of Ti active sites in the titanasilicate framework based on computational science, we realized the design and creation of high-performance Ti-YNU-2, and YNU-5 with a unique solid acidity was successfully analyzed. French and Bulgarian teams contributed to spectroscopic methods and computational science, respectively. Complementary to these, the Japanese team made full use of its own zeolite synthesis technology and domestic and international networks to obtain the knowledge necessary for the creation of high-performance catalysts. Complementary joint research by the three teams initially planned was effective. In addition, we were able to expand the joint system both domestically and internationally without being bound by the original plan, and we were able to obtain unexpected findings. The results of this research are progressing toward practical application.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

A. MSE-type zeolite

We found that a pure silica **MSE** analogue, YNU-2P, was produced via the formation of **Beta** by the steam-assisted crystallization (SAC) method. When YNU-2P was calcined at temperatures above 400 °C, its framework structure collapsed and became amorphous. The migration of Si species in the zeolite framework occurred during the post-synthesis treatment of YNU-2P. After the treatment of YNU-2P under acidic conditions, the migration of Si species proceeded remarkably due to the formation of mesopores inside the zeolite particles. In contrast, almost no prominent mesopores were observed in YNU-2 after steaming, and the crystallinity gradually decreased after being left in the air for a long time, suggesting the incomplete Si-migration. Repeated hydrolysis and dehydration condensation of siloxane bonds in the presence of strong acid catalysts such as hydrochloric acid and nitric acid promoted the migration of Si species, which stabilized the YNU-2 framework.

For the Ti-incorporation to prepare [Ti]-YNU-2, enough but incomplete Si-migration by steaming was necessary rather than thorough acid-treatment to fill all the site defects. [Ti]-YNU-2 exhibited a catalytic performance superior to that of [Ti]-MCM-68, even though the performance of the latter was enhanced by appropriate hydrophobization while the former was found to have a local hydrophilic field in the micropores that gives a type-V water adsorption isotherm. These results suggest that Si-migration that occurs during the steaming generates relatively hydrophilic supermicropores, and that the simple hydrophobicity is not always the reason for the high catalytic performance in the current reaction system.

The enhancement factors for catalytic performance can be summarized as follows. (1) suitable balance of hydrophobicity and hydrophilicity from a macroscopic viewpoint, (2) prefixed active form of Ti site in the MSE framework, (3) enough space around the active site for reactants to access, and (4) assistance as binding sites by remaining silanols to realize “entropy trap” common in enzyme catalysis. These multiple factors could make the [Ti]-YNU-2 exhibit better performance than conventional [Ti]-MCM-68.

It was suggested in this project that the final location of Ti could be T1/T2 sites facing 12-ring, which can be explained by the Si-migration hypothesis that site defects may migrate from T7/T8 to T1/T2 via their adjacent T3/T5 sites during the structure rearrangement under steaming process. The calculation by Petkov (Bulgarian partner) well supported these results.

B. YFI-type zeolite

A new zeolite YNU-5 (YFI topology) with Si/Al=9 just after crystallization was successfully dealuminated with nitric acid treatment in a range of 30 to >300. A highly dealuminated sample (Si/Al=304) also had very high thermal stability. The dealuminated and stable

samples were analyzed by French group using in situ IR technique. Japanese group speculated that the 12-ring aluminum atoms could be removed faster while the 8-ring aluminum should be insistently remaining, based on the product distribution after the catalytic reaction. In this project, we found the remaining 8-ring acid site protons could be accessible by bulky substrates from 12-ring.

Regarding the introduction of heteroelements into the framework, we succeeded in the preparation of [Ti]-YNU-5 for the first time, and the catalytic performance for some oxidation reactions greatly enhanced by further introducing hierarchical structure.

5-2 Synergistic effects of the joint research

In this project, we got to know each other better through collaborative work to prepare the content of the manuscript of our co-authored paper. As a result, 2 papers have been published in Q1 journals. Several other papers related to this project have been published independently. It looks like the coronavirus pandemic is finally coming to an end, so from now on, we will be able to go beyond the framework of this project and conduct further joint research through personnel exchanges. Online tools can also be used better than before. Thanks to this project, we are sure that the collaboration will continue longer than the period of this project.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

Although the following results were not expected when starting the project, they give insights that will be very helpful to the success of this project. The work is related to the development of Al-MCM-68 materials towards titanosilicates as effective oxidation catalysts. It should be noted that the direct synthesis of Ti-MCM-68 has not been successful to date, and one of alternative option for the preparation of the Ti-MCM-68 is transformation from the original Al-MCM-68 to Ti-MCM-68 via isomorphous substitution. The introduction of Ti into the framework using vapor-phase TiCl_4 at 500–600 °C successfully yielded Ti-MCM-68 that exhibited a catalytic performance superior to industrially useful TS-1 for phenol oxidation reaction, which we previously reported (e.g., *Chem. Commun.* **2008**, 6224–6226). Oxidation with hydrogen peroxide fundamentally fits the concept of green & sustainable chemistry (GSC). The introduction of Ti using vapor-phase TiCl_4 affording Ti-MCM-68 with excellent catalytic performance has also been verified by industrial researchers. However, the conditions employed, which includes vapor-phase TiCl_4 at temperatures higher than 500°C do not fit the concept of GSC with respect to the input energy and exhaust gas. A facile preparation procedure is also required for industrialization; therefore, an effective liquid-phase Ti-source is required over the high-temperature vapor-phase TiCl_4 . In this project, the use of the hydrolyzate of TiCl_4 under mild conditions was successful and gave excellent catalytic results, especially in the presence of an alcoholic additive. This liquid-phase Ti introduction technique is expected to be applied to Ti-YNU-2, for which great progress has been made in this project, and is a key technology for industrializing these high-performance catalysts. Technology Licensing Organization of the university is making efforts to encourage the technology transfer, informing potential users/beneficiaries of the research of outcomes that, we are sure, will help industrial development.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) 発表件数 : 計 2 件

・査読有り : 発表件数 : 計 2 件

- (1) P. St. Petkov, K. Simeonova, I.Z. Koleva, H.A. Aleksandrov, Y. Kubota, S. Inagaki, V. Valtchev, G.N. Vayssilov, "Defect formation, T-atom substitution and adsorption of guest molecules in MSE-type zeolite framework - DFT modeling", *Molecules*, **26**, 7296 (2021).

DOI: 10.3390/molecules26237296

- (2) N. Katada, K. Yamamoto, M. Fukui, K. Asanuma, S. Inagaki, K. Nakajima, S. Suganuma, E. Tsuji, A. Palčić, V. Valtchev, P. St. Petkov, K. Simeonova, G. N. Vayssilov, Y. Kubota, "Acidic property of YNU-5 zeolite influenced by its unique micropore system", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **330**, 111592 (2022). DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111592

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文) : 発表件数 : 計 10 件

・査読有り : 発表件数 : 計 10 件

- (1) N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki, Y. Kubota, "Synthesis of novel aluminosilicate YNU-5 and enhancement of the framework thermal stability by post-synthesis treatment", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66–74 (2019).

DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.01.004

- (2) Q. Liu, Y. Yoshida, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, "The synthesis of YNU-5 zeolite and its application to the catalysis in the dimethyl ether-to-olefin reaction", *Materials*, **13**, 2030 (2020). DOI: 10.3390/ma13092030

- (3) T. Ikeda, Y. Yoshida, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, "Solid-state NMR and powder X-ray diffraction studies on ammonium ion-exchanged and dealuminated zeolite YNU-5", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **302**, 110197 (2020). DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110197

- (4) S. Park, G. Sato, R. Osuga, Y. Wang, Y. Kubota, J.N. Kondo, H. Gies, T. Tatsumi, T. Yokoi, "Methanol to olefins reaction over large-pore zeolites: impact of pore structure on catalytic performance", *Chemie Ingenieur Technik*, **93** (6), 990–1000 (2020).

DOI: 10.1002/cite.202000174

- (5) Q. Liu, R. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Kubota, "Introduction of hierarchical structure into YNU-5 zeolite and its enhanced catalytic performance for hexane cracking", *Chem. Lett.*, **50**, 1725–1728 (2021). DOI: 10.1246/cl.210368

- (6) Y. Zhang, Y. Zhou, T. Sun, P. Chen, C. Li, Y. Kubota, S. Inagaki, C. Dejoie, A. Mayoral, O. Terasaki, "Unveiling unique structural features of the YNU-5 aluminosilicate family", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **317**, 110980 (2021). DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.110980

- (7) S. Inagaki, R. Ishizuka, Y. Ikehara, S. Odagawa, K. Asanuma, S. Morimoto, Y. Kubota, "Highly efficient titanosilicate catalyst Ti-MCM-68 prepared using liquid-phase titanium source for the phenol oxidation", *RSC Adv.*, **11**, 3681–3684 (2021).
DOI: 10.1039/d0ra10081a
- (8) S. Inagaki, M. Takeyama, K. Asanuma, Y. Yokose, S. Zhang, T. Okuda, K. Nakamura, Y. Nishi, Y. Kubota, "Preparation of hydrophobic Ti-beta catalyst derived from Al-rich zeolite beta synthesized without using organic structure-directing agent and its enhanced catalytic performance for phenol oxidation", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **346**, 112323 (2022).
DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.112323
- (9) J. Li, A. Mayoral, Y. Kubota, S. Inagaki, J. Yu, O. Terasaki, "Direct TEM Observation of Vacancy-Mediated Heteroatom Incorporation into a Zeolite Framework: Towards Microscopic Design of Zeolite Catalysts", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202211196 (2022). [Hot Paper]
DOI: 10.1002/anie.202211196
- (10) S. Inagaki, M. Kaneda, D. Haikal, K. Okumura, Y. Kubota, "Crystallization Behavior of Highly Defective MSE-Type Zeolite, Incorporation of Ti into the Framework, and Its Hydrophobic-Hydrophilic Nature Controlled by Post-Synthesis Modifications", *Cryst. Growth Des.*, **23**, 3681–3693 (2023). [Front Cover]
DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00090

・査読無し：発表件数：計 0 件
該当なし

*その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計 0 件
該当なし

*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 0 件
該当なし

2. 学会発表

*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）
発表件数：計 0 件（うち招待講演：0 件）

*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）
発表件数：計 52 件（うち招待講演：7 件）

*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）
発表件数：計 1 件

*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）
発表件数：計 16 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

該当なし

4. 研究交流の実績 (主要な実績)

【合同ミーティング】

- ・2019年9月6日：第1回 MicroGreen ワークショップ，横浜国立大学工学部化学棟，横浜，日本
- ・2021年9月14日：第2回 MicroGreen ワークショップ，ノルマンディー，フランス
日本チームはオンラインで参加した。
- ・2022年4月1日：ブルガリアチームと日本チームの間で Zoom ミーティングを行った。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：2 件

6. 受賞・新聞報道等

- (1) 若手優秀講演賞、石塚 遼、2019年12月6日
- (2) 日本吸着学会奨励賞、稲垣怜史、2021年2月22日
- (3) 優秀ポスター賞、宮谷拓斗、2021年5月24日
- (4) 優秀ポスター賞、北川拓也、2023年5月29日
- (5) 触媒学会 学会賞 (学術部門)、窪田好浩、2024年1月1日

7. その他

本プロジェクトに関連するアウトリーチ活動

- (1) NHK カルチャー40周年記念 連携講座・知の大学で講師を務め、『身近な最先端物質「ゼオライト」』という内容で啓蒙活動を行うとともに、本プロジェクトの紹介も行った。
2019年12月28日 横浜 ランドマークプラザ