

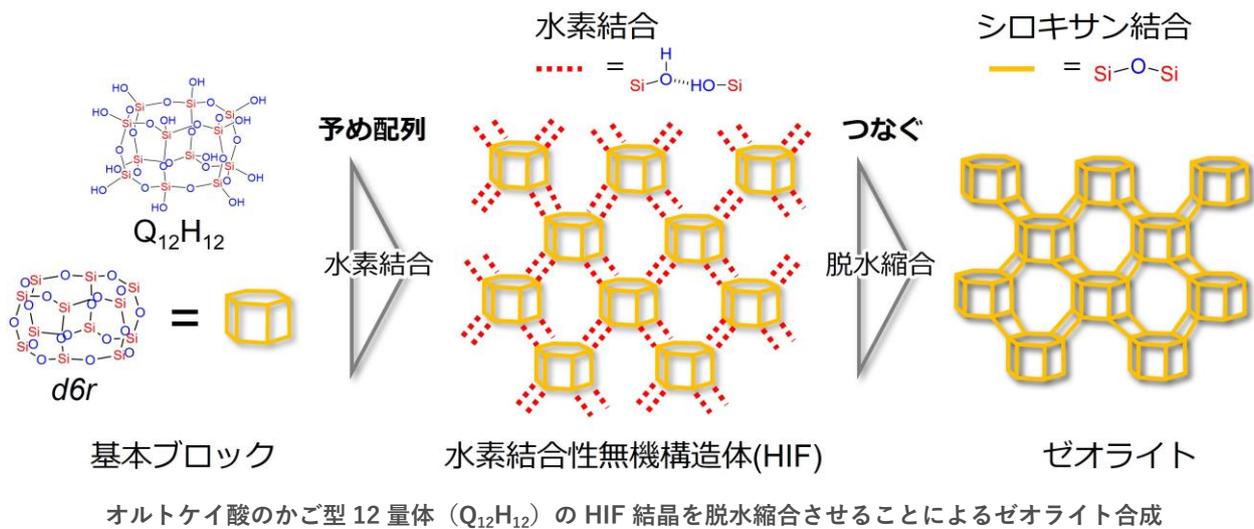
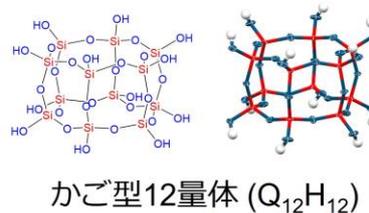
2024年10月3日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 / 国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST)

基本ブロックをあらかじめ配列し、つなぐことでゼオライトを合成 高機能な触媒・分子ふるい材料の創出に期待

ポイント

- ゼオライトの基本構造である複合構造単位 (CBU) を予め配列し、組み上げる新たなゼオライト合成法を開発
- 新規骨格を有するゼオライト (UPZ-1) の創出に成功
- 任意の細孔構造を有する高性能なゼオライト材料開発に貢献



概要

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 (以下「産総研」という) 触媒化学融合研究センター ヘテロ原子化学チーム 西鳥羽 俊貴 産総研特別研究員、五十嵐 正安 上級主任研究員、材料・化学領域 佐藤 一彦 領域長補佐は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)、国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST) のプロジェクトで、ゼオライトの基本構造をあらかじめ配列させ、組み上げる、新規合成手法の開発に成功し、単結晶 X線構造解析および透過型電子顕微鏡によりその詳細な構造を明らかにしました。

ゼオライトの複合構造単位 (Composite Building Unit : CBU) である d6r を含む オルトケイ酸のかご型12量体 ($Q_{12}H_{12}$) を 水素結合により配列させ、この配列を維持したまま 脱水縮合によりゼオライトを合成することができました。この新規合成手法は、さまざまなニーズに最適化されたゼオライト開発の新しい手法として、高機能・高性能

な触媒や分子ふるいなどの開発に応用が期待されます。なお、今回の成果の詳細は、10月3日（米国東部時間）に米国の学術誌 *Chemistry of Materials* に掲載されます。

下線部は【用語解説】参照

開発の社会的背景

ゼオライトは規則正しく配列した細孔を持ち、また細孔内に触媒活性部位を持っていることから化学工業用触媒、環境浄化触媒およびガス分離の分野で広く利用されています。合成されるゼオライトのほとんどが塩基性の高温・高圧の水熱条件で合成されています。高性能なゼオライト合成に向けて、有機物を鋳型とした合成方法、種結晶により結晶化を促進する方法や、ゲルマニウムやホウ素などのヘテロ原子により結合形態を制御する方法などが開発されています。しかし、水熱条件下での合成では、ゼオライトへの結晶化と溶解が可逆的に進行し多様な非晶質のケイ酸塩を経由するため、合成過程が複雑で不明な点が多く、生成物の合理的な設計や形成過程の解明が困難です。この課題を打開し、各種の用途に求められる結晶構造や原子配列を得るため、ゼオライトの部分構造や、複合構造単位の転写を目指した合成法の開発が進められています。しかし、先に述べた合成法と同様にこれらの合成方法も水熱条件下で行われるため、依然としてゼオライト形成過程は複雑であり、高性能・高機能なゼオライトを精密に設計・合成することは困難です。

研究の経緯

産総研はこれまでに、シリカ (SiO_2) の基本単位であるオルトケイ酸 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) をはじめ、その2量体、環状3量体、環状4量体、オルトケイ酸のかご型8量体 (Q_8H_8)、かご型12量体 ($\text{Q}_{12}\text{H}_{12}$) を合成・単離する技術を開発しています ([2017年7月27日 産総研プレス発表](#))。さらに最近、 Q_8H_8 の8個の頂点に放射状に存在するヒドロキシ基に着目し、水素結合させることで、 Q_8H_8 が1次元、2次元および3次元状にネットワークを構築した「水素結合性無機構造体 (Hydrogen-bonded Inorganic Framework: HIF)」を開発しています ([2021年12月10日 産総研プレス発表](#))。今回、このHIF結晶の結晶性を維持させたまま脱水縮合させることが可能なプロセスを開発することにより、水素結合をシロキサン結合へ変換することで図1に示すような基本構造を配列させたゼオライトの合成手法の開発に至りました。

なお、本研究開発は、「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」(2014～2021年度、JPNP14003)、「NEDOプロジェクトを核とした人材育成、産学連携等の総合的展開／有機ケイ素先端材料開発技術者養成に係る特別講座」(2022～2024年度、JPNP06046)、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「原子・分子の自在配列と特性・機能」(2022～2025年度、JPMJPR22A1) による支援を受けています。

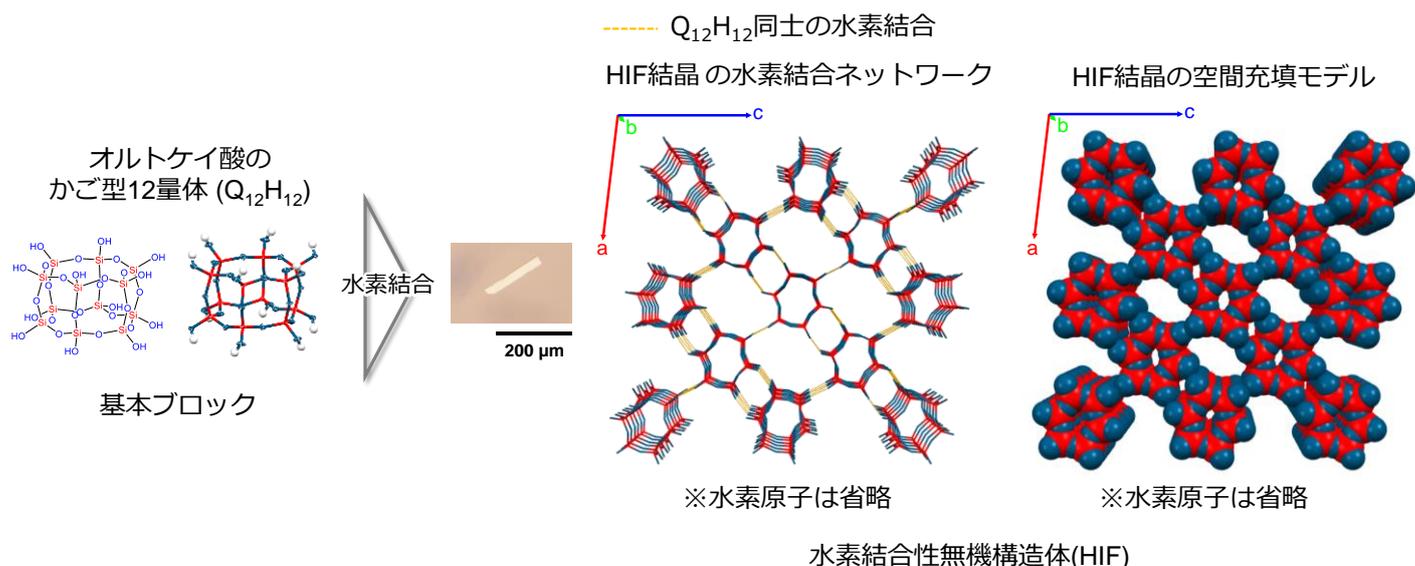


図1 オルトケイ酸のかご型12量体 ($Q_{12}H_{12}$) と原料となる水素結合性無機構造体(HIF)

研究の内容

HIF 結晶の結晶性を維持して脱水縮合を達成できれば、従来よりも合理的なゼオライト合成法を開発できると着想しました。 $Q_{12}H_{12}$ からなる HIF 結晶の結晶性を維持させながら脱水縮合可能なプロセスを見出し、新規なゼオライト合成手法の開発に成功しました。合成したゼオライトは新規骨格を形成しており UPZ-1 (Unit-Preorganized Zeolite) と命名しました。

今回の新規ゼオライト合成法は酸性条件による脱水縮合ののち、高温加熱を行うことで達成されました。図1に示した HIF 結晶に対して、前段の反応では酢酸を溶媒とし、反応の促進剤としてアミンまたはアンモニウム塩を触媒量加え、 140°C で加熱することで部分的な脱水縮合を促進させ、中間体を得ました。この中間体をさらに 750°C で加熱することで脱水縮合が完全に進行し、新規ゼオライト (UPZ-1) を合成しました (図2)。

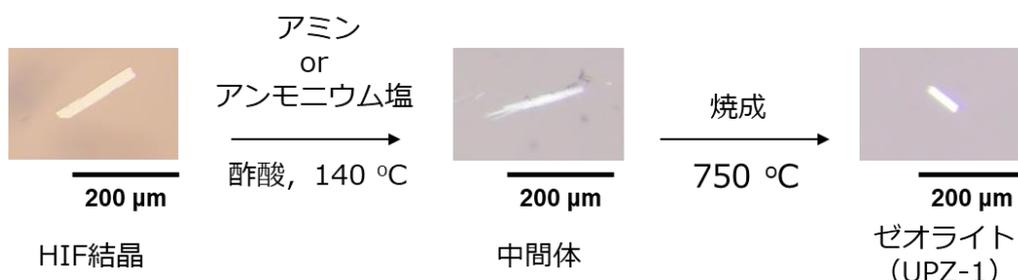


図2 HIF 結晶からゼオライトへの脱水縮合プロセス

光学顕微鏡で観察したところ、得られた UPZ-1 はおよそ $80\mu\text{m}$ とゼオライトとしては極めて大きな結晶であり、出発原料として用いた HIF 結晶と同様な結晶外形でした。単結晶 X 線構造解析により明らかにした構造を図3に示します。UPZ-1 の結晶構造は b 軸方向にケイ素 4 員環 (4R) とケイ素 6 員環構造 (6R) が交互に連なり、c 軸方向にはケイ素 4 員環 (4R)、ケイ素 8 員環構造 (8R) が交互に連なっていました。一方で、出発原料の HIF 結晶では、

基本骨格構造由来のケイ素 6 員環 (6R) に加え、水素結合で形成されたケイ素 4 員環 (4R') とケイ素 8 員環 (8R') が観察されました。それぞれの構造を比較したところ、HIF 結晶中の水素結合で構成されていたケイ素 4 員環 (4R') とケイ素 8 員環 (8R') の水素結合の部位が、UPZ-1 では $Q_{12}H_{12}$ の配列を維持したままシロキサン結合に変化していました。

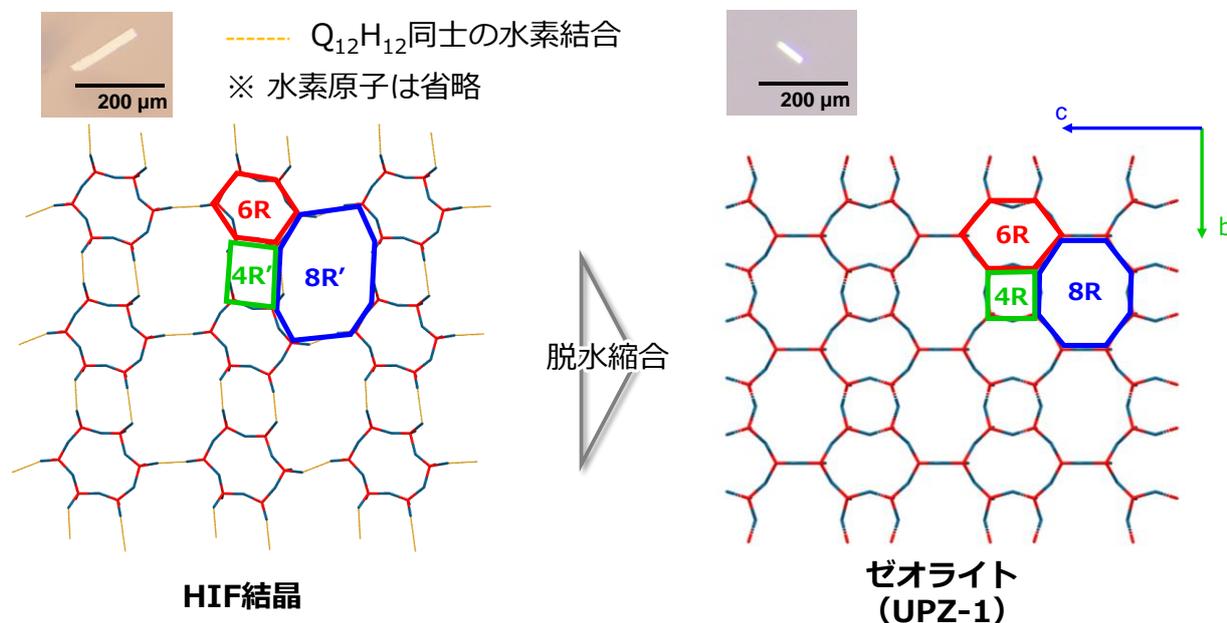


図3 $Q_{12}H_{12}$ の HIF 結晶と脱水縮合により合成された新規ゼオライト (UPZ-1) の結晶外形と構造モデル

UPZ-1 の結晶構造を詳細に解析するため透過型電子顕微鏡により観察を行った結果を図4に示します。観測された原子配列は単結晶 X 線構造解析の結果と一致し、HIF 結晶中の $Q_{12}H_{12}$ の配列を維持したままの脱水縮合が達成されていることが確認できました。

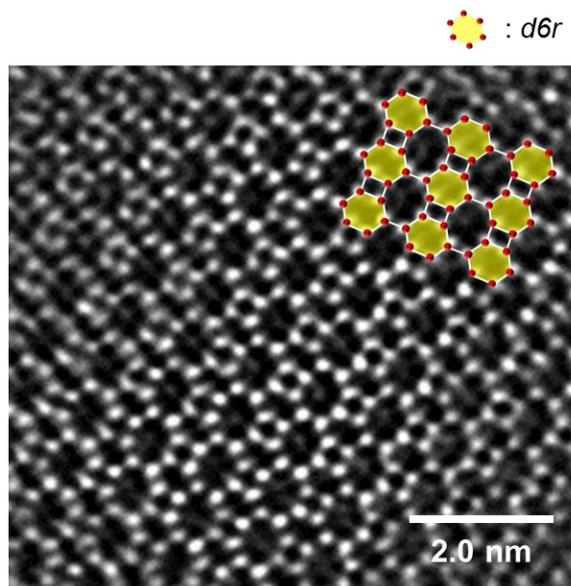


図4 電子顕微鏡により観測された UPZ-1 の結晶構造
 ※原論文の図を引用・改変したものを使用しています。

今後の予定

ゼオライトを触媒や分子ふるいとして利用するためには、高い耐熱性や反応に適した細孔サイズが求められます。今後は、多彩な HIF 結晶を作成し、脱水縮合することでさまざまなニーズに対応した高機能なゼオライトの合成を目指します。

論文情報

掲載誌： *Chemistry of Materials*

論文タイトル： Synthesis of Zeolites via Dehydrative Condensation of Preorganized Composite Building Units

著者： Toshiki Nishitoba, Tomohiro Matsumoto, Fujio Yagihashi, Junichi Satou, Takashi Kikuchi, Kazuhiko Sato, and Masayasu Igarashi

DOI： <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c01848>

用語解説

ゼオライト

ミクロ細孔を有する結晶性のシリカ (SiO_2) 化合物。Si 原子の一部をヘテロ原子 (B、Al、Ti など) に置換でき、触媒や分子ふるい (吸着剤、分離膜)、イオン交換など幅広い用途で使用される。

単結晶 X 線構造解析

試料に X 線を照射し、その回折パターンから試料の結晶構造を解析すること。

透過型電子顕微鏡

可視光の代わりに電子 (電子線) を用いる顕微鏡であり、透過してきた電子線を拡大して観察する。

複合構造単位

ゼオライトの骨格構造を構成する基本単位を幾何学的に分類したもの。

d6r

複合構造単位の 1 つ。Double six-membered ring の略称。示性式は $\text{Si}_{12}\text{O}_{18}$ であらわされる。

オルトケイ酸

1 つのケイ素原子にヒドロキシ基 (-OH) が 4 つ結合した化合物。化学式 $\text{Si}(\text{OH})_4$ で表される。弱酸性を示す化学種であり、シリカやゼオライトの基本単位である。

$\text{Q}_{12}\text{H}_{12}$

オルトケイ酸のかご型 12 量体の略称であり、示性式は $[\text{Si}_{12}\text{O}_{18}][\text{OH}]_{12}$ であらわされる。シロキサン化合物はケイ素原子に結合した酸素原子の数 ($n = 1 \sim 4$) に応じて、M ($n = 1$), D ($n = 2$), T ($n = 3$), Q ($n = 4$) 単位と呼ぶ。

水素結合

水素原子と孤立電子対を有する原子の間で形成される非共有結合性の引力的相互作用。

脱水縮合

2個の分子からそれぞれ水素原子とヒドロキシ基 (-OH) を失って水分子が離脱し、分子が結合して新たな化合物をつくる反応。

触媒

化学反応において、活性化エネルギーを低減することで、反応速度や選択性を向上させるもの。化学反応の前後で構造が変化せず、繰り返し反応に関与することができる。

分子ふるい

分子の大きさに応じてふるい分けする性質をもった物質。ゼオライトは均一な分子サイズの細孔を有していることから分子ふるいとして応用されている。

ガス分離

いろいろな気体が混ざったガスから特定のガスだけを分離する技術。ゼオライトを用いたガス分離では天然ガスや CO₂ の分離への応用が期待できる。

水熱条件

水を溶媒として高温高圧下で行う化学反応の条件。主に無機の結晶性物質の合成に用いられ、多くのゼオライトが水熱条件で合成される。

種結晶

飽和または過飽和溶液に入れて大きな結晶を成長させる小さな単結晶。

非晶質

規則構造を持たず、原子が不規則に配列している物質（例：ガラス、ゴム、プラスチックなど）。

ケイ酸塩

金属酸化物と二酸化ケイ素 SiO₂ からなる塩。ゼオライトの合成では、アルカリ塩を経由して結晶化が進行する。

水素結合性無機構造体 (Hydrogen-bonded Inorganic Framework: HIF)

無機化合物が水素結合によってネットワーク化した、周期性を持つ結晶性の無機化合物。

シロキサン結合

ケイ素-酸素-ケイ素 (Si-O-Si) 結合。

本件に関する問い合わせ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

触媒化学融合研究センター ヘテロ原子化学チーム

上級主任研究員 五十嵐 正安

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5

masayasu-igarashi[at]aist.go.jp

[JST 事業に関する問い合わせ先]

国立研究開発法人科学技術振興機構

戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

03-3512-3526 presto[at]jst.go.jp

機関情報

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

<https://www.aist.go.jp/>

ブランディング・広報部 報道室 hodo-ml[at]aist.go.jp

国立研究開発法人科学技術振興機構

<https://www.jst.go.jp/>

広報課 jstkoho[at]jst.go.jp