

実験化学とデータサイエンスの融合による ゼオライト触媒材料のオンデマンド合成

物質・材料研究機構 CHAIKITTISILP Watcharop

On-Demand Synthesis of Zeolite Catalytic Materials
by a Combined Experimental Chemistry and Data Science

Watcharop CHAIKITTISILP
National Institute for Materials Science

多孔質ゼオライト触媒材料に機械学習等のデータサイエンス技術を適用するためには、特性に深い関連のある記述子を見つけ出す必要がある。従来の細孔記述子としては、表面積、細孔容積、細孔径が利用されているが、これらの記述子では詳細な細孔情報を十分に記述することができない。本研究ではガス吸着等温線に基づき、多孔質と化学組成や原子配置等の化学的特性を同時に記述できる新しい記述子を開発した。また、新規記述子の有効性を判断するために低級アルカン脱水素反応を対象とし、反応プラットフォームを確立した。特定のゼオライト触媒は低級アルカン脱水素反応において高いアルケン収率を示し、触媒の劣化もほぼ見られないことから、低級アルカン脱水素反応に対し高選択的、高活性、長寿命な触媒であることがわかった。今後は、新しい記述子を利用し、機械学習モデルを構築することで、ゼオライト触媒の物性と触媒性能の関連性を明らかにし、計算化学とデータサイエンスをゼオライト合成技術と組み合わせることで、目的とする触媒材料に対しデータ駆動設計・合成の実現とその先の展開が加速されることが期待される。

To efficiently apply data science to materials, it is necessary to extract or identify the material descriptors that tightly related to materials properties and functions. Conventional porous descriptors are surface area, pore volume, and pore diameter. However, these descriptors cannot fully describe detailed pore characteristics. In this research, a new descriptor that can simultaneously describe porous properties and chemical properties such as chemical composition and atomic location was developed. In order to determine the effectiveness of this new descriptor, a reaction platform based on lower alkane dehydrogenation reaction was established. The specific zeolite catalysts showed high alkene yields and low catalyst degradation. In the future, the relationships between the physical properties of zeolite catalysts and their catalytic performance would be clarified by constructing machine learning models using the new descriptor. Combination of computational chemistry and data science with zeolite synthesis is expected to accelerate the realization of truly designed synthesis of targeted zeolite catalytic materials, and further development of data-driven design and synthesis of other catalyst materials in general.

1. 緒言

ゼオライトは分子サイズの空間をその構造中に内包するアルミノシリケートの総称である。そのユニークな構造のため、化学工業における最重要物質のひとつとみなされており、イオン交換剤、吸着剤、分離膜、触媒として利用されている。シリコン(Si^{4+})やアルミニウム(Al^{3+})を中心とする TO_4 四面体を作り出す三次元の骨格トポロジーは 250 種類以上知られており、結晶を貫く内部空間の構造を特徴づけている^[1]。 Al^{3+} が誘起する骨格の負電荷と、負電荷を打ち消すために空隙へ取り込まれるカチオンが、ゼオライトの物理化学的特性の本質である。これらを生み出す骨格構造・化学組成(Al の量等)・原子位置(Al 原子の位置等)は、重要な因子として注目を集めている^[2]。

ゼオライトが実用的に利用されるためには、あるニーズに対して骨格構造・化学組成・原子位置の 3 条件が同時最適化されている必要がある。理想的には、与えられたニーズに対し、もっとも適切な骨格構造・化学組成・原子位置を有するゼオライトを選定し、合成条件を設定して実際に結晶化させることが望ましい。しかしながら、ゼオライトは速度論的效果と平衡論的效果が作用する水熱条件下で合成されるため、このような設計的合成は難しく、数多くのトライ・アンド・エラーを行っているのが現状である。

こうした現状から、あるニーズが与えられた場合、限られた一部のゼオライトに関してのみ特性評価が行われている。例えば、工業的に触媒反応に対して利用されているゼオライトは、FAU 型、MFI 型、BEA 型、MOR 型、FER 型、CHA 型の「BIG 6」と呼ばれる 6 つのゼオライトが大半を占めている。また、新たな反応に適したゼオライトを探索する場合においても、BIG 6 に加え、一部の市販されているもしくは比較的合成が容易なゼオライトでのみ、反応特性の評価を行い、高い反応特性を示す構造を選定する。その後、化学組成や原子位置の最適化のために多数の実験が行われている。

また、与えられたニーズに適したゼオライトを探索する上で、合成条件を設定して実際に結晶化させることが障壁になる。これまでの設計的合成の例として有機構造規定剤を利用したゼオライト合成が挙げられる。これは有機分子とアルミノシリケート種との相互作用を利用し、骨格構造を安定させることでゼオライトを結晶化させる平衡論的效果を考慮した合成法である。しかしながら、この合成法は合成可能な化学組成の範囲が限定的であることや、速度論的效果の考慮は不十分である。このように現状のゼオライト合成において平衡論的效果を考慮した合成は一部存在するものの、限定的である。加えて、速度論的效果を考慮した設計的合成は行われておらず、現状のゼオライト合成の多くは実験者の経験則に基づき、合成条件が設定され、数多くの実験回数を必要としている^[3]。

一方、多数の変数に関して最適化を要する材料設計の分野において、理論科学や機械学習を含むデータ科学を組み合わせた計算機支援による材料合成が多数報告されている。これらの計算機科学を用いた材料合成は、これまで着目されていなかった変数を最適化することで既往の報告を超える新規材料の合成に成功している。このことから、人間が直感的に処理することの難しい多次元で大量のデータの最適化を行う上で、計算機科学の利用は理想的な設計的合成に有用であると考えられる。

このように、現状のゼオライト触媒の開発においては、平衡論的效果によってゼオライトの結晶化を制御できる例が存在するが、理想的なゼオライトのオンデマンド合成には幾つかの課題が残されている。以下に具体的な学術的課題を示す。

・特定の触媒反応に対し、最適なゼオライトをどのように選定するのか？特に、どのよう

に最適な骨格構造・化学組成・原子配置を決定する枠組みを設計するのか？

- ・ 平衡論的アプローチによるゼオライトの結晶化制御はどこまで可能なのか？
- ・ 速度論的効果がより支配的なゼオライト結晶化過程では、どのようにゼオライト合成を制御すればよいか？

この課題を解決するために、本研究ではゼオライトの骨格構造・化学組成・原子配置を記述できる新規記述子を抽出する方法を開発した。また、提案した新規記述子の有効性を判断するために低級アルカン脱水素反応を対象とし、反応プラットフォームを確立した。

2. 新規記述子の開発

熱力学効果と速度論的効果が相互に関係してくる複雑な合成という問題に対して、機械学習手法を用いることで踏み込めるのではと考えられる。特に、機械学習のパターン認識能力は、正攻法では扱うことが難しい、速度論的に制御された経路で合成されるゼオライトに対して、非常に有効であると考えられる。機械学習モデルを構築するためには、材料記述子が必要である。従来、細孔記述子としては、表面積、細孔容積、細孔径が知られている^[4]。しかし、このような記述子では、細孔の形態や表面の凸凹などの詳細構造を十分に記述することができない。また、ゼオライトの物性を触媒性能に結びつけるためには、化学記述子も必要である。そこで、本研究ではガス吸着等温線に基づき、多孔質と化学組成や原子配置等の化学的特性を同時に記述できる新しい記述子を開発した。

ケーススタディとして、水とアルミノリン酸塩の中間的な相互作用を利用し、(シリコ)アルミノリン酸塩ゼオライト上の水蒸気吸着等温線を選択しました^[5]。すべてのゼオライト構造において吸着等温線は、単一の非常に急勾配な吸着ステップを有している。この急勾配な吸着ステップと細孔径の間に明確な関係が観察された(図1a)。また、アルミノリン酸塩骨格にケイ素原子をドーピングした場合、吸着ステップのシフトが確認できた。図1bに示すように、吸着ステップの位置は、ドーピング率(%ケイ素)とシリコアルミノリン酸塩内のケイ素原子の位置に依存する。したがって、水蒸気吸着等温線は、(シリコ)アルミノリン酸塩ゼオライトの細孔径、化学組成、原子位置を記述できる包括的記述子であると考えられる。アルミノケイ酸塩ゼオライトでは、水分子とアルミノケイ酸塩の相互作用が強すぎるため、水蒸気吸着等温線は記述子として不相当であると考えられている。このため、二酸化炭素などの他のガス分子がより適していると考えられる。

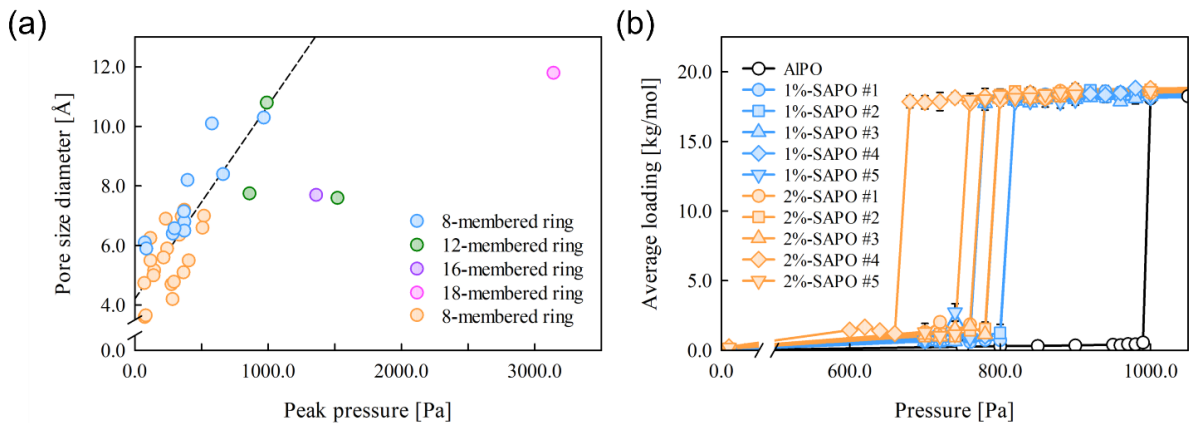


図1 (a)吸着ステップと細孔径の関係, (b)異なる化学組成と原子の位置を有する(シリコ)アルミノリン酸塩ゼオライト上の水蒸気吸着等温線

3. 低級アルカン脱水素反応の検討

新規記述子の有効性を判断するために、低級アルカン脱水素反応を対象とし、まず反応プラットフォームを確立した。C-H結合活性化に用いられる触媒には、多種の金属を共存させることで活性が向上するものがある。特に脱水素反応触媒では、Ptを金属/金属酸化物触媒に含有させることで脱水素活性、触媒寿命が飛躍的に向上した報告例が数多くあり^[6]、工業的に用いられているPt,Sn/Al₂O₃、Pt,Ga/Al₂O₃もその例である。これらの多くの場合は、Ptと金属種が電子の授受を通して新たな活性を発現していると考えられている。しかしPt担持触媒は、一般的にコーキングやPt粒子の凝集により、短時間で失活するという課題がある。そこで、Pt担持ゼオライトについて検討した。例えば、Zn(II)をゼオライト骨格に含有するゼオライトの場合、電荷の補償のため-2価の負電荷が発現する。触媒調製時に、Ptをカチオンの状態でそのようなイオン交換サイトに導入することで、PtとZn種が隣接した活性点を形成でき、かつPtが高分散化するため、反応中のPt粒子の凝集を抑制できると考えられ、高い脱水素活性、長寿命を示すことが期待される。

表1に示す異なる状態のZnを含有するゼオライトおよびZn、Ptを含有するゼオライトを調製した。

Zn含有ゼオライトの触媒性能：WHSV(重量空間速度[h⁻¹])が6.0-6.3h⁻¹の条件において、[Zn]-Zeo、Zn/[-]-Zeo、およびZn/[Al]-Zeoを用いたプロパン脱水素反応の結果を図2に示す。いずれの場合も転化率と収率の差があり、触媒表面へのコーク析出によると考えられる経時失活が認められる。図2aに示すように、[Zn]-Zeoを用いた場合、プロピレン収率が21-14%程度であり、最も活性が高かった。高活性点であるZnがゼオライト中に高分散していること、強いブレンステッド酸点が存在しないために芳香族化反応等の副反応が起こらないことが原因であると考えられる。ジンコシリケートゼオライト骨格内のZnは強いルイス酸性を示すため、Znが電子求引性基としてプロパンのC-H結合を活

表1 調製したサンプル中の金属種状態

	骨格内元素	イオン交換サイト元素
[Zn]-Zeo	Si, Zn	H ⁺
Zn/[-]-Zeo	Si	Zn (含侵担持)
Zn/[Al]-Zeo	Si, Al	H ⁺ , Zn ²⁺
Pt/[Zn]-Zeo	Si, Zn	H ⁺ , Pt ²⁺
Pt,Zn/[-]-Zeo	Si	Pt, Zn (含侵担持)

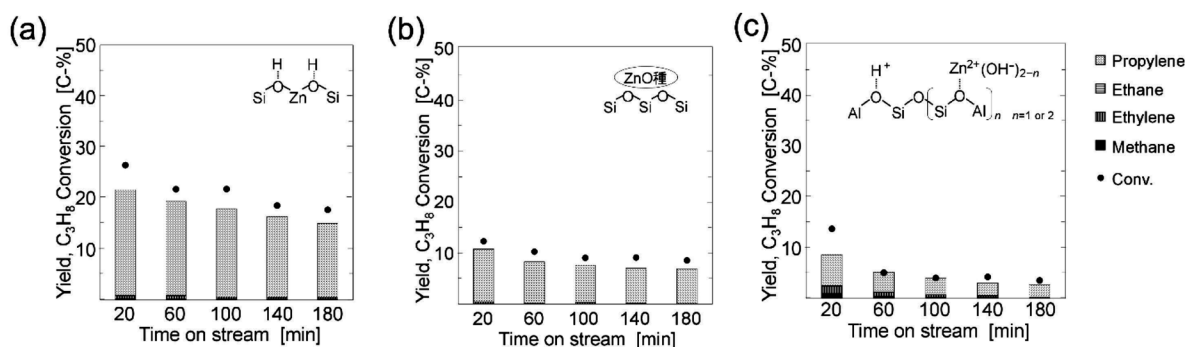


図2 Zn含有ゼオライトを用いたプロパン脱水素反応

性化し、高い脱水素活性を示したと考えられる。図 2b より、Zn/[-]-Zeolite を用いた場合、高選択的にプロピレンが得られるものの、プロピレン収率は 10–6% 程度であった。この場合、骨格外に含浸担持された ZnO 種が C-H 結合を活性化し、脱水素活性を示したと考えられるが、[Zn]-Zeolite に比べプロピレンの収率が低い原因として、ZnO 種の分散度が低いこと、骨格外の ZnO 種と骨格内の Zn では活性が異なること、骨格外の ZnO 種のルイス酸性が骨格内の Zn に比べて弱いこと等が考えられる。図 2c より、Zn/[Al]-Zeolite を用いた場合、触媒の経時的失活は顕著であった。また、[Zn]-Zeolite および Zn/[-]-Zeolite に比べて低いプロピレン選択率、収率を示した。骨格中の Al に由来する強いブレンステッド酸点により副反応が進行したことが認められる。

Pt 添加が Zn 含有ゼオライトの触媒性能に及ぼす影響：WHSV=6.0^h⁻¹ で Pt/[Zn]-Zeolite を用いた場合、実験条件における平衡転化率に極めて近いプロパン転化率、プロピレン収率を示し、高い活性と選択性を示した。触媒活性の経時変化を比較するため、WHSV が高い条件において、Pt/[Zn]-Zeolite (Pt=0.6) (WHSV=88^h⁻¹) および Pt/[Zn]-Zeolite (Pt=0.07)、Pt,Zn/[-]-Zeolite (Pt=0.06) (WHSV=29^h⁻¹) を用いてプロパン脱水素反応を行った。図 3a に、Pt/[Zn]-Zeolite (Pt=0.6) を用いた場合を示す。WHSV が極めて高いにも関わらず、プロパン転化率、プロピレン収率ともに約 30% と非常に高く、さらに 7 時間ほとんど触媒劣化は確認されなかった。図 3b に、Pt/[Zn]-Zeolite (Pt=0.07) を用いた場合を示す。プロパン転化率とプロピレン収率はほぼ一致し、プロピレン収率は約 19% であり、7 時間触媒活性の劣化はほとんど見られなかった。これらの触媒性能は、触媒が強いブレンステッド酸点を有しないこと、Pt のイオン交換により触媒を調製したため、高温、還元雰囲気下で生成した Pt 粒子が高分散状態にあること、Pt と Zn との相互作用があることに起因していると考えられる。また、図 3c より Pt,Zn/[-]-Zeolite (Pt=0.06) を用いた場合、プロピレン収率は

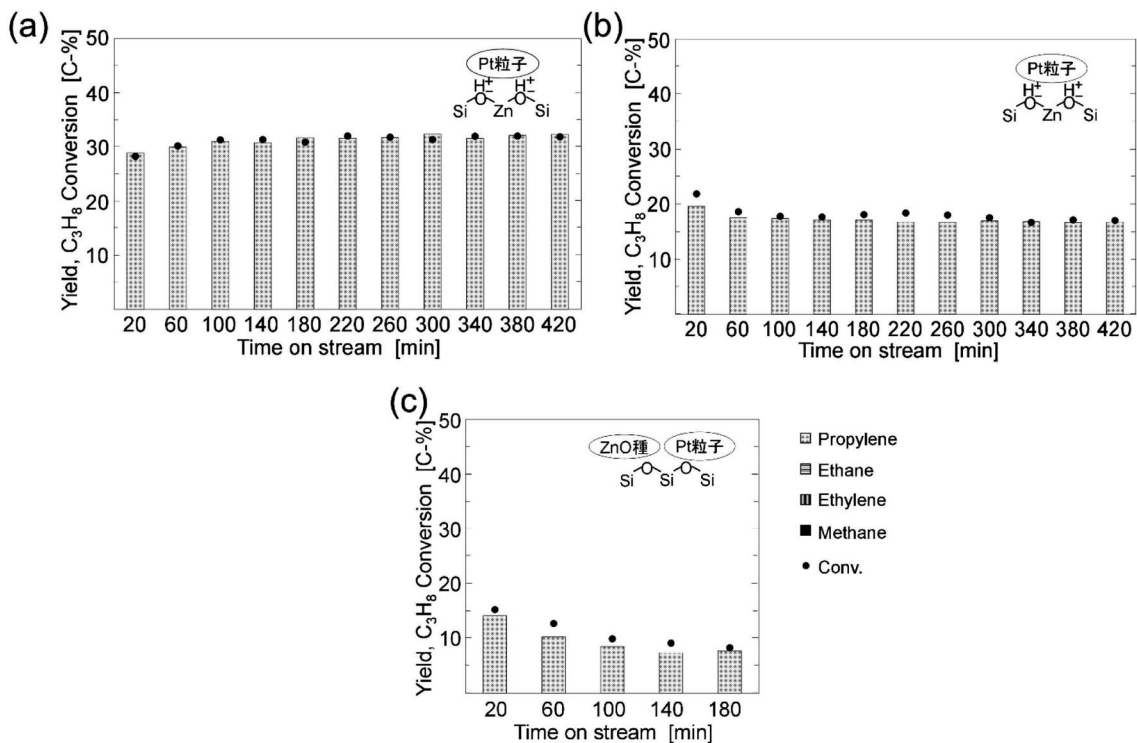


図 3 Pt、Zn 含有ゼオライトを用いたプロパン脱水素反応

低く、3時間に14から7%に低下した。骨格内 Zn と骨格外 ZnO 種の活性が異なること、ZnO 種、Pt の分散度が低いこと、さらに活性点である ZnO 種および Pt の凝集、コーキングによる活性点の被覆等が進行したこと等が示唆される。

4. 結言と今後の取り組み

従来の細孔記述子としては、表面積、細孔容積、細孔径が利用されているが、これらの記述子では詳細な細孔構造を十分に記述することができない。本研究ではガス吸着等温線に基づき、多孔質と化学組成や原子配置等の化学的特性を同時に記述できる新しい記述子を開発した。また、新規記述子の有効性を判断するために低級アルカン脱水素反応を対象とし、反応プラットフォームを確立した。特定のゼオライト触媒は低級アルカン脱水素反応において高いアルケン収率を示し、触媒の劣化もほぼ見られないことから、低級アルカン脱水素反応に対し高選択的、高活性、長寿命な触媒であることがわかった。今後は、新しい記述子を利用し、機械学習モデルを構築することで、ゼオライト触媒の物性と触媒性能の関連性を明らかにする。また、計算化学とデータ科学をゼオライト合成技術と組み合わせることで、目的とする触媒材料をデータ駆動設計・合成を行う。

5. 謝辞

本研究は、令和2年度(第42回)日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて実施されました。ここに厚く御礼申し上げます。

6. 参考文献

- [1] W. Chaikittisilp, T. Okubo in Handbook of Solid State Chemistry, Vol. 4 (Eds.: R. Dronskowski, S. Kikkawa, A. Stein), Wiley-VCH, Weinheim, **2017**, pp. 97–119.
- [2] M. Muraoka, W. Chaikittisilp, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6184–6193.
- [3] W. Chaikittisilp, T. Okubo, *Science* **2021**, 374, 257–258.
- [4] W. Chaikittisilp, Y. Yamauchi, K. Ariga, *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2107212.
- [5] E.-P. Ng, S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 114, 1–26.
- [6] T. Waku, J. A. Biscardi, E. Iglesia, *Chem. Commun.* **2003**, 1764–1765.