Institute of SCIENCE TOKYO

Press Release

2025 年 4 月 2 日
東京科学大学

複数種のゼオライトを用いる新しいゼオライト合成手法を開発

－ゼオライトの用途拡大や新規開発に期待－

【ポイント】

○複数種のゼオライトを原料とする新たな合成手法により、単一原料では不可能だった高 Al 含有 CON 型ゼオライトの合成に成功。

○目的ゼオライトと共通の構造ユニット（CBU)を有するゼオライトを原料とすることで、目的ゼオライトの結晶化が促進されることを確認。

○「ゼオライトブレンディング」という新しい合成手法で、CON 型ゼオライトの用途拡大や新規構造の創製に貢献。

【概要】

東京科学大学 総合研究院 ナノ空間触媒研究ユニットの横井俊之教授と澤田真人博士課程学生（研究当時）らの研究チームは、複数種の**ゼオライト**（用語 1）を出発原料として用い、それらをブレンディングすることで所望の構造・組成を有するゼオライトを合成するという新しい合成手法を開発した。

ゼオライトのシリカ骨格への異種元素の導入に関しては、これまで数多くの研究が進められてきたが、ゼオライトの種類によって導入可能なアルミニウム（Al）量に限界があることが多い。Al 含有量の限界を広げることは、多様な用途に適した触媒の発見につながると期待されることから、新たな合成手法の開発が求められていた。

本研究では、高 Al 含有 **CON 型ゼオライト**（用語 2）の合成を目指して、目的とするゼオライトと共通の **CBU**（用語 3）を有するゼオライトを原料材料とする合成手法を検討した。原料に用いるゼオライトの構造や Al 含有量などを精査した結果、目的である CON 型ゼオライトと共通の CBU を一部有する Beta ゼオライトや MFI 型ゼオライトを混ぜて用いることで、従来は Si/Al 原子比＝100 が限界であった Al 含有量を Si/Al 原子比=20 まで高めた CON 型ゼオライトの合成に成功した。

今回開発した、複数種のゼオライトを原料に用いる「ゼオライトブレンディング」という新しい合成手法は、CON 型ゼオライトの用途拡大はもちろん、ゼオライトの構成原子の多様化や新しい構造のゼオライトの創製に資するものである。

本研究成果は、東京科学大学 国際先駆研究機構 World Research Hub (WRH)、Ruhr-University Bochum の Hermann Gies（ハーマン・ギース）教授、東京科学大学 社会連携・DE＆I 本部の野村淳子マネジメント教授、三菱ケミカル株式会社らによって行われ、2 月 10 日付の「*Angewandte chemie international edition*」に掲載された。

●背景

ゼオライトは主に**ユビキタス元素**（用語 4）であるケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、および酸素（O）原子から構成され、それらが規則的に配列して組みあげられた結晶性多孔質材料である（図 1）。細孔構造による分子ふるい能、骨格内 Al 原子によるイオン交換能・吸着能、そして触媒能をはじめとする多彩な機能を持つ。最近ではこうした機能を生かして、二酸化炭素・炭化水素・バイオマス等が関わる炭素循環、窒素酸化物・アンモニア・硝酸イオン等が関わる窒素循環、さらには金属類も含めた多様な資源循環に対応可能な材料として利用されており、SDGs 実現のキーマテリアルとして世界的に注目されている。

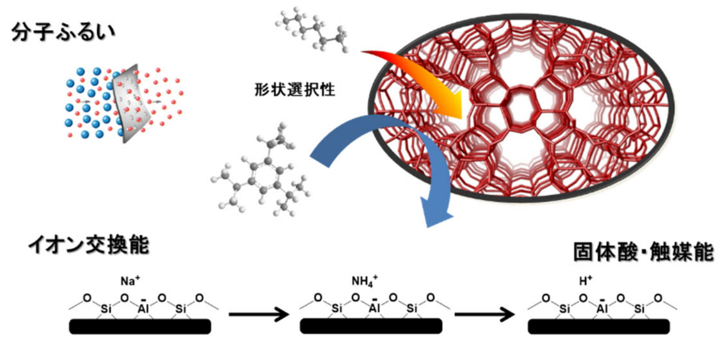

図 1 ゼオライトの特徴

ゼオライトの物性・機能は、細孔構造（骨格トポロジー）によって一義的に決まるわけではなく、結晶サイズやモルフォロジー、細孔との方位関係、親水性・疎水性、原子配列、異種元素（ヘテロ原子）の導入とその位置・分布、欠陥の位置・分布といった諸々の要素のシナジーにより制御される。これらの要素の中でも骨格組成、特に Al 含有量は物性を支配する起点であり、極めて重要である。しかし多くのゼオライトは限られた骨格組成でしか合成できず、その組成を自在制御する手法の開発が望まれている。これまでに、フッ化水素酸を用いるフッ化物法や**ゼオライト転換**（用語 5）法により、Al 含有量が少ないゼオライトや、新たな骨格構造を有するゼオライトの合成が実現している。しかし高い Al 含有量を示すゼオライト合成に関しては、効果的な手法はほとんど報告されていなかったのが実情である。

従来のゼオライト転換法では、出発原料であるゼオライトが部分的に溶解して、局所的に秩序構造を有したオリゴマーが前駆体となり、目的ゼオライトの結晶化を容易にしているのではないかと考えられている。そこで研究チームは、この現象を高い Al 含有量を示すゼオライト合成に適用できないかと考え、目的ゼオライトと共通する CBU を有する出発原料を複合的に用いるアプローチを採用した。

●研究成果

本研究では、目的ゼオライトとして、高い Al 含有量を示す CON 型ゼオライトの合成を試みた。具体的には、汎用的なゼオライトである Beta ゼオライト(Si/Al=12.5)、および MFI 型ゼオライト(Si/Al=11.5)を Al 源および Si 源とすることで、従来は Si/Al 原子比＝100 程度（Si の 0.01 等量の Al）が限界であった CON 型ゼオライトの Al 含有量を Si/Al 原子比 40 まで高めることを目指した。図 2 に示したように、共通の CBU を有する Beta ゼオライト（共通 CBU “bea”）や MFI 型ゼオライト（共通 CBU “mel”）を用いたところ、それぞれの場合で CON 型ゼオライトの結晶化が確認された。MFI 型ゼオライトを用いた場合には合成した結晶に原料由来のピークがわずかに認められたが、Beta ゼオライトでは原料由来の回折パターンは全く確認されず、単相での合成に成功した。さらに元素分析や核磁気共鳴による分析から、どちらを原料にした場合でも、仕込み値とほぼ同等の Al が導入されており、その多くが骨格に導入されていることがわかった。一方で、目的ゼオライトと共通の CBU を有しない FAU 型ゼオライトを用いた場合には、CON 型ゼオライトの結晶化が全く確認されなかった。

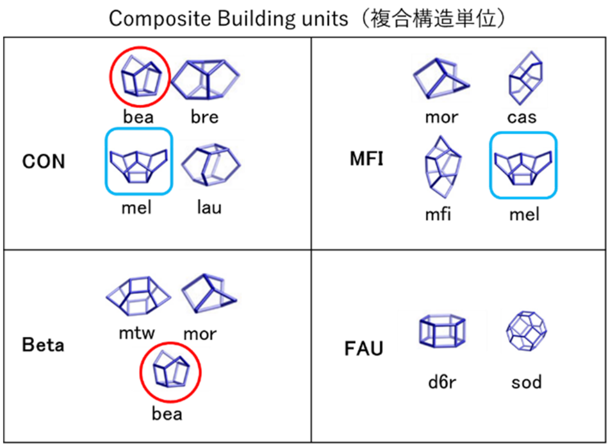

図 2 目的ゼオライトである CON 型ゼオライトの CBU と、出発原料として検討した各種ゼオライトの CBU。赤線で囲っている CBU は CON と Beta で共通している CBU、青線で囲っている CBU は CON と MFI で共通している CBU を示している。

次に、Beta ゼオライトや MFI 型ゼオライトを原料に用いて、さらに多くの Al の導入ができるかどうかを検討した。Al 含有量がさらに高い Si/Al 原子比 20 の CON 型ゼオライトを合成したところ、結晶に原料由来のピークが確認され、単相での CON 型ゼオライト合成には至らなかった。そこで、出発原料を複数種用いて CON 型ゼオライトと共通する CBU の数を増やすことで、より CON 型に近づけられるのではないかと考え、Beta ゼオライトと MFI 型ゼオライトを 50%ずつ原料に用いたところ、原料由来の回折

パターンを大幅に低減できた。合成温度の検討も行った結果、単相での CON 型ゼオライト合成に成功した（図 3(d)）。得られた試料は、仕込み値とほぼ同等の Al が導入されており、その多くが骨格に導入されていることも確認された。

　こうした高 Al 含有 CON 型ゼオライトにおいて、Beta ゼオライトと MFI 型ゼオライトのどちらが結晶化に寄与しているのかを調べるため、配合の割合を極端に変えた合成検討を行った。ゼオライト原料の 90%を MFI 型ゼオライトにしたところ、合成された結晶に一部原料由来の MFI 型ゼオライトが残存していることが確認された。一方で、ゼオライト原料の 90%を Beta ゼオライトにしたところ、単相での CON 型ゼオライトを合成できた。これらの結果から、高い Al 含有量を示す CON 型ゼオライトの結晶化においては、主に Beta ゼオライトが重要な役割を担うことが示唆された。

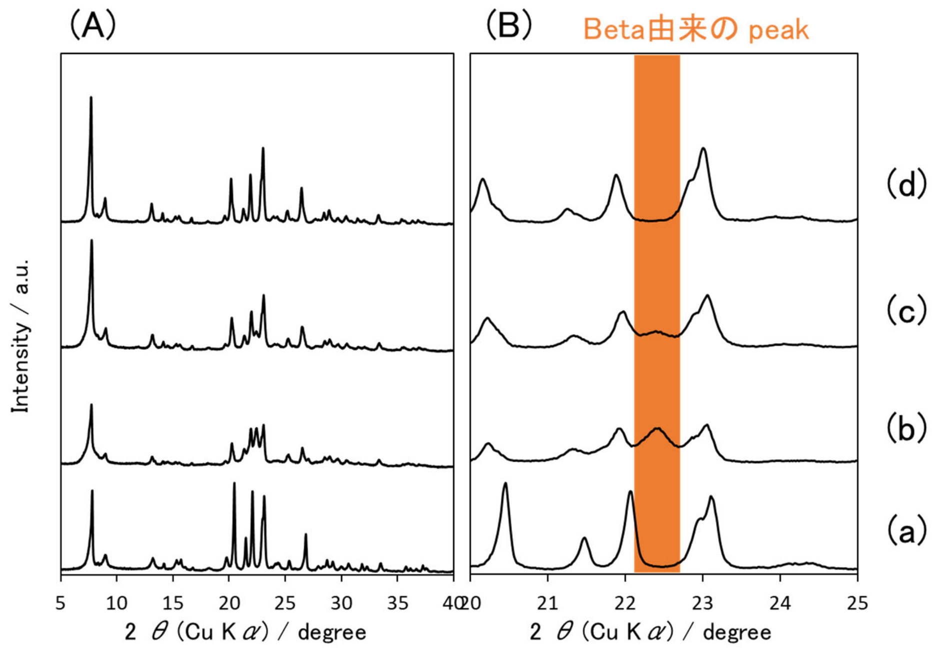

図 3 ゼオライト転換により得られた固体生成物の XRD 回折パターン(A) 2θ の範囲; 5–40°, (B) 2θ の範囲; 20–25°

(a)Si/Al 比 400 の CON 型ゼオライト

(b)原料に Beta ゼオライトを用い、170°C条件で合成した仕込み Si/Al 比 20 の試料,

(c)原料に Beta および MFI 型ゼオライトを用い、170°C条件で合成した仕込み Si/Al 比 20 の試料

(d)原料に Beta および MFI 型ゼオライトを用い、200°C条件で合成した仕込み Si/Al 比 20 の試料

●社会的インパクト

本研究の最終目標は、ゼオライトの結晶化に重要なファクターを明らかにし、自由自在な元素組成・位置制御を可能にするゼオライト合成技術を確立することである。今回開発した合成手法を、現状ではハイシリカ領域においてしか合成できないゼオライトへ適用することで、これまであまり研究対象とされてこなかったゼオライトの高 Al 含有化が期待される。

●今後の展開

本研究では、複数種のゼオライトを出発原料とすることで、高 Al 含有ゼオライト合成が可能であるということが明らかとなった（図 4）。今回は CON 型ゼオライトを対象とした成果であるが、この合成手法は CON 型ゼオライト以外のゼオライトにも適用できることから、高 Al 含有ゼオライト合成のための主要な選択肢の一つになると期待される。

今後は、対象とするゼオライトを拡張し、“ゼオライトブレンディング”という手法の汎用性を検証していきたい。様々なゼオライト合成における出発ゼオライト原料の種類やその組み合わせを幅広く検討することで、CBU の本質的な役割や目的ゼオライトと原料の構造的な類似性が与える影響を明らかにしていく。

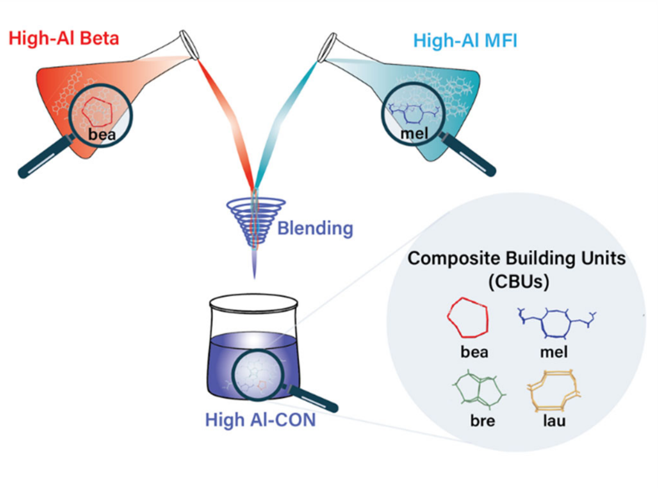

図 4 CON 型ゼオライトと CBU が一部共通している Beta ゼオライトと MFI 型ゼオライトを混ぜ合わせて高 Al 含有 CON 型ゼオライトを合成する手法の概念図

●付記

本研究は NEDO グリーンイノベーション基金、ならびに Science Tokyo SPRING (JPMJSP2106 、JPMJSP2180)支援を受けて行われた。

【用語説明】

（1） **ゼオライト**：アルミノケイ酸塩の総称。多孔質結晶構造を持ち、分子ふるい効果や固体酸性、イオン交換能などの特性を示す。非常に多彩な骨格構造を持ち、それぞれにアルファベット 3 文字の骨格コードが割り当てられている。今回用いた Beta、CON 型, MFI 型および FAU 型ゼオライトは全て異なる骨格構造を有している。

（2） **CBU**： ゼオライト骨格を構成する単位(Building units; BU)の一つである Composite Building units（複合構造単位）の略称。複数の異なるゼオライト骨格構造に現れる特定のユニットで、骨格構造間の関連性を特定するのに役立つ。

（3） **CON 型ゼオライト**：CON 型ゼオライトは[001]方向および[010]方向にそれぞれ酸素 12 員環（大細孔）、酸素 10 員環（中細孔）の貫通孔が通り、さらに[100]方向に細孔と細孔をつなぐように 12 員環が存在する 3 次元の細孔構造となっている。CON 型ゼオライトの応用例の一つとしてメタノール to オレフィン、通称 MTO 反応があげられる。

（4） **ユビキタス元素**：地球上のどこでも採掘や精錬ができる、ありふれた元素のこと。地表を構成する元素の存在量（重量比）が多い順では、酸素、シリコン、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、水素、チタンとなっている。

（5） **ゼオライト転換**：出発原料にゼオライトを含む合成法を指す。一般的に用いられる非晶質原料からの合成と比べて、原料としてゼオライトを用いた合成は明確な優位性があると知られている。

【論文情報】

掲載誌：*Angewandte Chemie International Edition*
タイトル：Zeolite Blending: A New Approach to Direct Crystallization of Aluminosilicate Zeolite（ゼオライトブレンディング：アルミノシリケートゼオライトの新しい直接結晶化手法）
著者：Masato Sawada[1], Kensuke Okubo[1], Yao Lu[1], Samya Bekhti[1], Hiroto Toyoda[1], Liang Zhao[1], Hiroaki Onozuka[2], Susumu Tsutsuminai[2], Junko N. Kondo[1], Hermann Gies[1,3], Toshiyuki Yokoi[1]
（1：東京科学大学、2：三菱ケミカル、3：ルール大学ボーフム）
DOI：10.1002/anie.202424442

【研究者プロフィール】

横井 俊之 Toshiyuki YOKOI
東京科学大学 総合研究院 ナノ空間触媒研究ユニット　教授

研究分野：触媒化学、ゼオライト科学

【お問い合わせ先】

（研究に関すること）
東京科学大学 総合研究院 ナノ空間触媒研究ユニット　教授
横井 俊之
Email: yokoi.t.ab@m.titech.ac.jp
TEL: 045-924-5430　 FAX: 045-924-5431

（報道取材申し込み先）
東京科学大学 総務企画部 広報課
取材申し込みフォーム：https://forms.office.com/r/F3shqsN7zY
Email: media@adm.isct.ac.jp
TEL: 03-5734-2975　FAX: 03-5734-3661