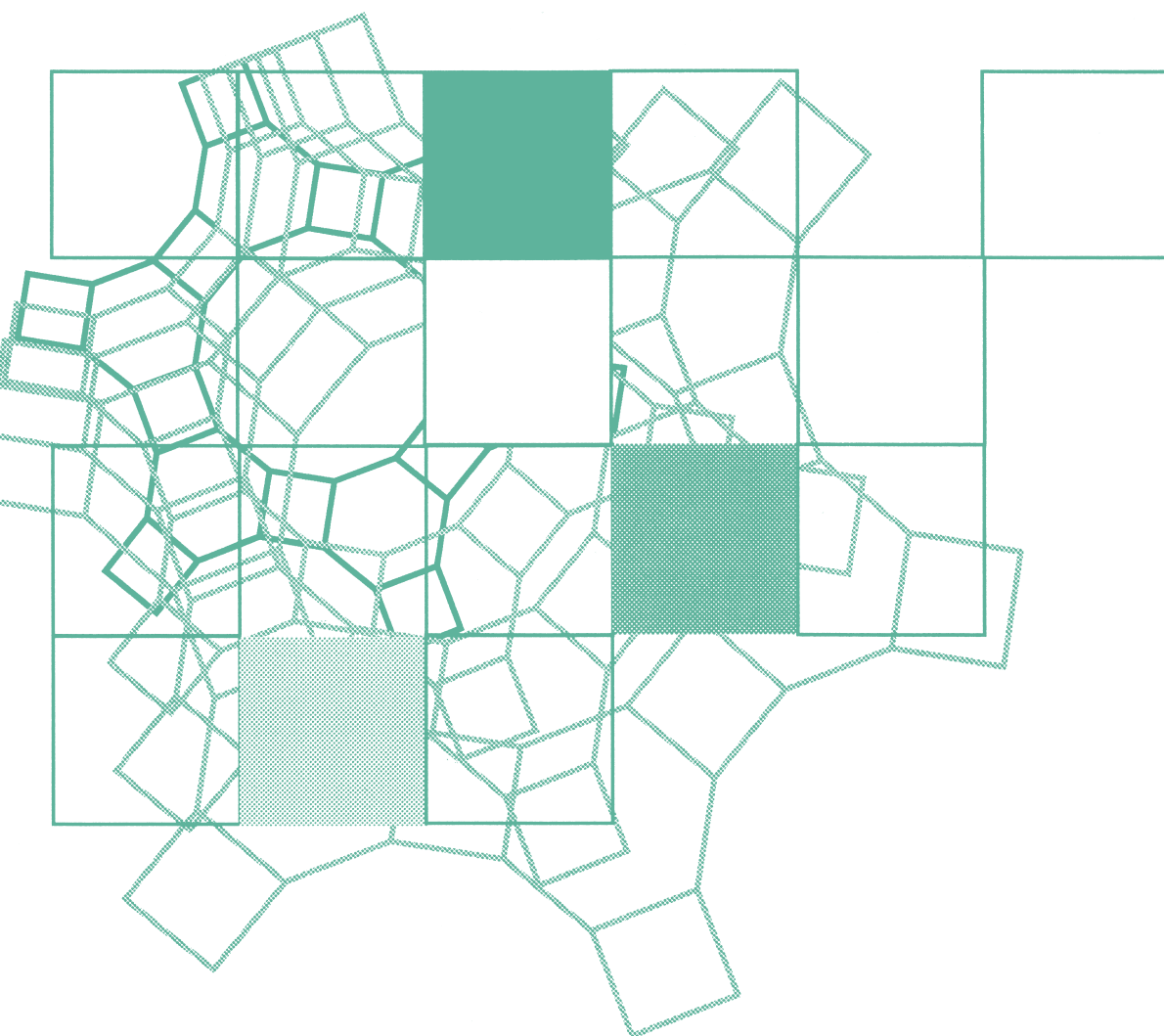


Vol.37  
No.1  
2020

# ゼオライト



日本ゼオライト学会  
Japan Zeolite Association

## 目次

- 解 説 Metal-organic Frameworks for Catalysis  
..... Liyu Chen and Qiang Xu...1
- 解 説 MFI ゼオライト担持金属を触媒とする  
メタンによるベンゼンのメチル化  
.....中村浩史郎・辻 悦司・片田直伸 ...17
- 解 説 コアシェル構造化ゼオライトの吸着特性  
.....宮本 学 ...28

レポート (38) お知らせ (42) 法人会員名簿 (43)

## 《 解 説 》

## Metal–organic Frameworks for Catalysis

Liyu Chen and Qiang Xu

The design of efficient catalysts with high activity, selectivity, and stability is of vital importance for practical applications. Metal–organic frameworks (MOFs) have been demonstrated to serve as a useful platform for the design of effective heterogeneous catalysts. In this account, we systematically summarize the research progress of pristine MOFs, MOF composites, MOF-derived nanomaterials for catalytic applications. We focus on the synthetic strategies, structures, and their corresponding catalytic performances. We also proposed the challenges and opportunities in this research area.

Key words: catalysis, metal nanoparticles, metal–organic frameworks, MOF composites, MOF derivatives

## 1. Introduction

Metal–organic frameworks, constructed by inorganic nodes (metal ions or clusters) with organic linkers, have attracted great attention over the past two decades as a promising class of porous solid materials<sup>1,2)</sup>. MOFs have several unique properties, such as high surface area, tunable composition, and versatile functionality, which have provided them with high potential in a variety of fields<sup>3–9)</sup>, especially in catalysis<sup>10,11)</sup>.

The inorganic nodes of MOFs can behave as transition metal catalysts. The inorganic units are well isolated and homogeneously distributed throughout the framework. The porous structure of MOFs allows the free diffusion of substrates to access the active sites. Moreover, the solid MOFs can be well recyclable after catalytic runs. Therefore, MOFs combine the advantages of homogeneous catalyst with full usage of active sites and high reactivity and heterogeneous catalysts with good recyclability.

The pore surface of MOFs can be rational functional-

ized through direct or post modification<sup>12)</sup>. The inorganic nodes can immobilize active species (e.g., inorganic acidic groups, organic molecules, and metal complexes) and be exchanged with other catalytically active metal nodes<sup>13,14)</sup>. The organic linkers can be functionalized with catalytically active organic groups, which can further immobilize metal complexes for catalysis. The well-developed methodologies for the functionalization of MOF pore surface have greatly enhance the catalytic performance of MOFs.

The pore structure of MOFs provides a great opportunity to immobilize a variety of guest species<sup>15–17)</sup>, such as metal nanoparticles (NPs)<sup>18,19)</sup>. The control of the size, location, composition, and shape of metal NPs within MOFs can greatly improve the properties of the metal NP@MOF composites<sup>20)</sup>. Furthermore, the tuning of the interactions between metal NPs and MOFs is important to activity and stability improvement.

Moreover, MOFs can act as outstanding precursors/templates for the synthesis of nanostructures by high-temperature pyrolysis<sup>21–23)</sup>. Since our report on the use of MOFs as precursors/templates for synthesis of porous carbons in 2008<sup>24)</sup>, a variety of nanomaterials have been synthesized from MOFs, including carbon, metal oxides, metal/metal chalcogenides/metal phosphides on carbon, and metal on metal oxides. MOF-derived nanostructures have shown high chemical and mechanical stabilities, large specific surface areas, tunable pore structures and

---

Accepted: December 3, 2019

AIST-Kyoto University Chemical Energy Materials Open Innovation Laboratory (ChEM-OIL), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan  
E-mail: q.xu@aist.go.jp

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

various functionalities, which have greatly extended the catalytic applications of MOFs, especially in electrocatalysis<sup>25–27)</sup>.

The present article summarizes the research progress of our group on the developments of pristine MOFs, metal NP@MOF composites and MOF derivatives for catalytic applications. We have comprehensively discussed the design, synthesis, structure, and catalytic performance of the MOF-based materials, aiming to establish the structure–performance relationship. Finally, we present an outlook and perspective for future works with MOF-based materials for catalytic applications.

## 2. Pristine MOFs for Catalysis

Pristine MOFs can be used directly as catalysts<sup>28)</sup>. The inorganic nodes of MOFs can act as metal catalyst and the organic linkers containing free functional groups can act as organocatalysts<sup>29–31)</sup>. Typically, when using the inorganic nodes of MOFs as metal catalyst, the inorganic nodes of MOFs should have coordination positions available for the binding and activation of substrates. Only a few of as-synthesized MOFs can be directly used as catalysts, allowing the exposure of the metal ions to substrates by an expansion of their coordination sphere or a reversible displacement of the organic linkers<sup>32)</sup>. Usually, further treatment is required to expose the inorganic nodes through removal of labile ligand (e.g., solvent molecules and modulators) to fabricate coordinatively unsaturated sites (CUSs) as Lewis acid catalysts. Relevant examples of this type of MOFs, such as HKUST-1 ( $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{H}_3\text{btc}$  = 1,3,5-benzenetricarboxylic acid)<sup>33)</sup>, MIL-101 ( $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[(\text{O}_2\text{C})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CO}_2)_3]$ )<sup>34)</sup>, UiO-66 ( $\text{Zr}$ )<sup>35)</sup>, can generate Lewis acid sites after the removal of labile ligands, which have been successfully applied in a variety of chemical transformations, including liquid-phase<sup>29,36)</sup> and gas-phase reactions<sup>37,38)</sup>.

In 2006, we reported the first example of porous MOFs as catalysts for the gas-phase transformation<sup>37)</sup>. We constructed the functional MOFs by using the discrete metal–organic cubic building block  $[\text{Ni}_8\text{L}_{12}]^{20-}$  ( $\text{H}_3\text{L}$  = 4,5-imidazoledicarboxylic acid), bridged by alkali-metal ions ( $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$ ) (Fig. 1). The obtained

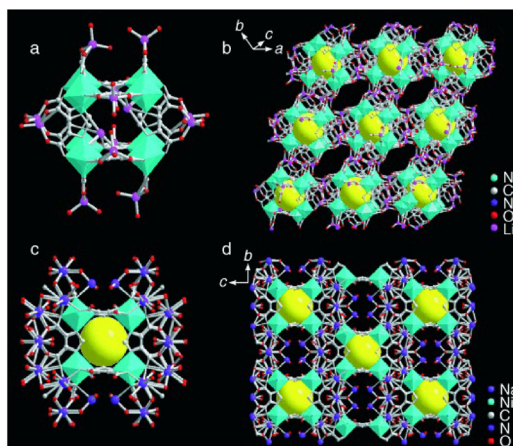


Fig. 1. a) The cubic building block of 1 with the coordinated and clathrated  $\text{LiI}$  ions. b) The 3D MOF of  $\{[\text{Li}_{11}(\text{Ni}_8\text{L}_{12})(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{Li}_9(\text{H}_2\text{O})_{20}\}_n$  (1) with open channels. c) The cubic building block of  $\{[\text{Na}_{20}(\text{Ni}_8\text{L}_{12})(\text{H}_2\text{O})_{28}](\text{H}_2\text{O})_{13}(\text{CH}_3\text{OH})_2\}_n$  (2) surrounded by the coordinated  $\text{NaI}$  ions. d) The 3D MOF of 2 with open channels. Reprinted with permission<sup>37)</sup>. Copyright 2006, Wiley-VCH.

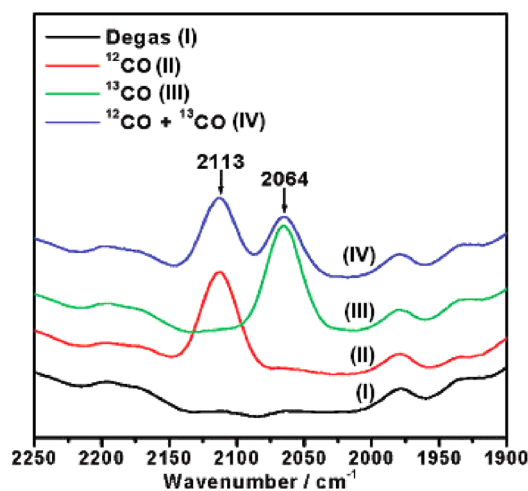


Fig. 2. FTIR spectra of CO ( $^{12}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{12}\text{CO} + ^{13}\text{CO}$ ) adsorbed at room temperature on  $[\text{Cu}(\text{mipt})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2$  (1) activated at  $250^\circ\text{C}$  ( $2113\text{ cm}^{-1}$  for  $^{12}\text{CO}$  and  $2064\text{ cm}^{-1}$  for  $^{13}\text{CO}$ ). Adapted with permission<sup>38)</sup>. Copyright 2007, American Chemical Society.

MOF bridged by  $\text{NaI}$  ions exhibited high and stable catalytic activity in the CO oxidation to  $\text{CO}_2$ . The reaction rate and the activation energy over the MOF catalyst

were between those of NiO and Ni-Y zeolite. In addition, the MOF catalyst showed stable activity for the initial 20 minutes, while the activity of Ni-Y zeolite and NiO decreased rapidly and took more than 50 minutes to reach steady state.

In the subsequent study, we constructed a new MOF, Cu (mipt) (mipt = 5-methylisophthalate), possessing coordinated-unsaturated Lewis acid sites on the interior of channel walls, which exhibited highly active and stable catalytic performance in the oxidation of CO to CO<sub>2</sub><sup>38)</sup>. After activation at 250°C in air for 3 h, the as-synthesized MOF catalyst showed 100% CO conversion at 200°C. The activity of the MOF catalyst was similar or higher than those of CuO and CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The acidity of the MOF catalyst was examined by <sup>12</sup>CO and <sup>13</sup>CO isotopic probe molecules (Fig. 2). IR spectra showed the formation of mono-CO species on the Cu center in the dehydrated MOF, while the signal was not observed in the nonhydrated MOF.

### 3. MOF Composites for Catalysis

The porous structure of MOFs enables MOFs to immobilize a variety of catalytically active guest species in the pores, which can greatly enhance their catalytic activity<sup>15–17)</sup>. Metal NPs with high chemical activity and specificity have attracted great attention to be immobi-

lized in/on MOFs for the synthesis of MOF–metal NP composites<sup>18,39)</sup>. It has been demonstrated that the size, location, composition, and shape of metal NPs in MOFs can greatly determine the performance of the MOF–metal NP composites<sup>40–43)</sup>. Therefore, it is of great importance to control the nucleation and growth processes of metal NPs in MOFs. In this regard, our group have developed a variety of effective strategies to immobilize mono- and bimetallic NPs in MOFs, which have shown high catalytic activity, selectivity and stability in many catalytic transformations, including oxidation of CO, hydrogenation, dehydrogenation of chemical hydrogen storage materials.

#### 3.1 MOFs immobilized monometallic NPs

In 2009, we reported the deposition of Au NPs on ZIF-8 (Zn (MeIM)<sub>2</sub>, MeIM = 2-methylimidazole) with a simple solid grinding method<sup>44)</sup>. ZIF-8 and volatile organogold complex (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Au (acac), acac = acetylacetonate) was first ground uniformly in air, followed by treatment in a stream of 10 vol% H<sub>2</sub> in He at 230°C for 2.5 h to yield Au@ZIF-8. The obtained Au@ZIF-8 composites were catalytically active in CO oxidation (Fig. 3). With the increase of Au loadings, the activity of the Au@ZIF-8 composites improved, as demonstrated by the decrease of the temperatures for 50% conversion (225, 200, 185, and 170°C, for 0.5, 1.0, 2.0, and 5.0 wt% Au@

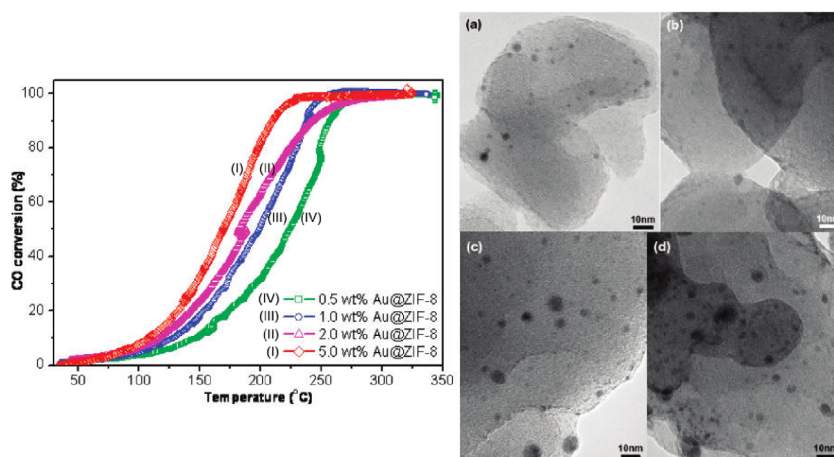


Fig. 3. Conversion–temperature curves for CO oxidation over Au@ZIF-8 catalysts with different Au loadings after repeated catalytic runs (left). TEM images of 1.0 wt% (a and b) and 5.0 wt% (c and d) Au@ZIF-8 before (a and c) and after (b and d) catalytic reaction (right). Adapted with permission<sup>44)</sup>. Copyright 2009, American Chemical Society.



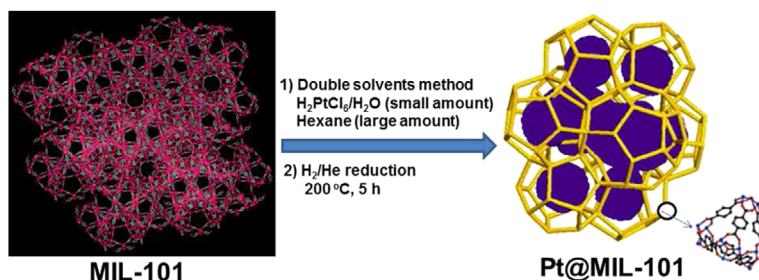


Fig. 4. Schematic representation of synthesis of Pt nanoparticles inside the MIL-101 matrix using double solvents method. Reprinted with permission<sup>46)</sup>. Copyright 2012, American Chemical Society.

ZIF-8 composites, respectively). This work represents the first example of a porous MOF immobilized noble metal NPs for gas phase catalysis. In order to prepare low cost and efficient catalysts, we further synthesized and investigated the catalytic performance of MOFs immobilized non-noble metal NPs. In 2012, we reported the immobilization of highly dispersed Ni NPs on ZIF-8 via a sequential deposition–reduction method<sup>45)</sup>. The obtained Ni/ZIF-8 composites showed high catalytic activity and durability in the hydrolysis of aqueous ammonia borane ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , AB) for hydrogen generation. At room temperature, 19.0 wt% Ni/ZIF-8 could completely transform AB to  $\text{H}_2$  in 13 min, giving a turnover frequency (TOF) value of  $\sim 14.2 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Ni}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Moreover, no significant decrease in catalytic activity could be observed even after 5 runs. This work presents the first successful example of MOF-supported metal catalysts for the dehydrogenation of AB.

Traditional methods for the synthesis of metal NPs in MOFs would inevitably afford metal NPs deposited on the external surface of MOFs, which would easily aggregate during the reaction condition, resulting in catalyst deactivation. To address this challenge, we have developed a “double solvents” method to immobilize ultrafine Pt NPs inside the pores of MIL-101 without aggregation of Pt NPs on the external surface of framework<sup>46)</sup>. This method is based on the dissolution of metal precursors ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) in a hydrophilic solvent (water) with a volume set equal to or less than the pore volume of the adsorbent (MIL-101) and a hydrophobic solvent (hexane) in a large amount to suspend the adsorbent and facilitate the impregnation process (Fig. 4). Further treatment in a

stream of  $\text{H}_2/\text{He}$  ( $50 \text{ mL min}^{-1}/50 \text{ mL min}^{-1}$ ) at 200 °C for 5 h yielded Pt@MIL-101. Electron tomographic reconstruction showed that Pt NPs with an average size of  $1.8 \pm 0.2 \text{ nm}$  were uniformly distributed in MIL-101 framework. The as-synthesized Pt@MIL-101 exhibited excellent catalytic activities for reactions in all three phases (i.e., liquid-phase AB hydrolysis, solid-phase AB pyrolysis, and gas-phase CO oxidation). In the hydrolysis of AB, 2 wt% Pt@MIL-101 completely converted AB to  $\text{H}_2$  within 2.5 min, with a TOF value of  $1.0 \times 10^4 \text{ L}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . In the pyrolysis of AB, AB dehydrogenation in the pores of Pt@MIL-101 showed lower dehydrogenation temperature and higher  $\text{H}_2$  selectivity compared with pure AB and pristine MIL-101. In CO oxidation, Pt@MIL-101 also showed high activity, achieving complete conversion of CO at 150 °C. This work represents the first example of highly active MOF-immobilized metal nanocatalysts for catalytic reactions in all three phases. The “double solvents” method has been successfully extended to the synthesis of Pd NPs within MOFs. The obtained Pd@MOF composites showed high activity and stability in reduction of 4-nitrophenol (4-NPh) by sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ )<sup>47)</sup>, hydrodeoxygenation of vanillin<sup>48)</sup>, reduction of Cr (VI) using formic acid<sup>49)</sup>.

The interactions between metal NPs and MOFs play an important role in determining the reactivity of metal NP@MOF composites. However, in the pores of MOFs, the presence of organic linkers separates the inorganic nodes from the guest metal NPs, resulting in weak interactions between MOFs and the immobilized metal NPs. Very recently, we demonstrated a new concept of “quasi-

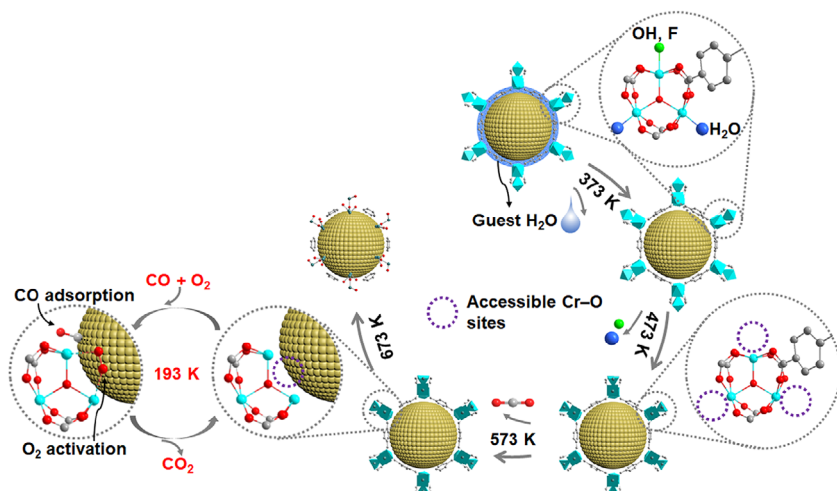


Fig. 5. Schematic illustration of the calcination-induced structure changes of the Metal/MOF Composites. At 373 K, the guest H<sub>2</sub>O molecules are released from MIL-101. At 473 K, accessible Cr–O sites are created upon removal of the coordinated H<sub>2</sub>O molecules and OH/F groups. More accessible Cr–O sites on “quasi-MIL-101” can be fabricated at 573 K as a result of the release of CO<sub>2</sub> on the terephthalate ligand. However, a harsh temperature above 673 K results in the collapse of the framework. The deligandation-induced accessible Cr–O sites can uptake and activate O<sub>2</sub> molecules and then release active oxygen species to the CO molecules adsorbed on the Au NPs near the Cr–O sites for the oxidation of CO. Reprinted with permission<sup>50</sup>. Copyright 2018, Elsevier Inc.

MOFs” fabricated through a controlled deligandation process, which could realize both a porous structure and a strong interaction between the inorganic nodes and the guest metal NPs<sup>50</sup>. As a proof of concept, we calcined Au/MIL-101 at different temperatures (i.e., 373, 473, 573, 673, and 1073 K) under an inert atmosphere to tune the interface between Au NPs and inorganic Cr–O nodes (Fig. 5). Characterizations demonstrated that MIL-101 underwent release of guest H<sub>2</sub>O at 373 K, followed by removal of coordinated H<sub>2</sub>O and OH/F groups on the Cr–O nodes at 473 K, consequent release of CO<sub>2</sub> from the terephthalate ligand to form quasi-MIL-101 at 573 K, and finally collapse of the framework along with carbon formation above 673 K. In the CO oxidation, the calcined Au/MIL-101 samples showed enhanced activity compared with the non-calcined Au/MIL-101. With the increase of calcination temperatures from 373 to 573 K, the catalytic activity increased. Further increasing the calcination temperature above 673 K resulted in a remarkable decrease in activity. Au/MIL-101 (573) exhibited the highest activity, maintaining 100% CO conversion up to 1700 min. The exhibited superior catalytic

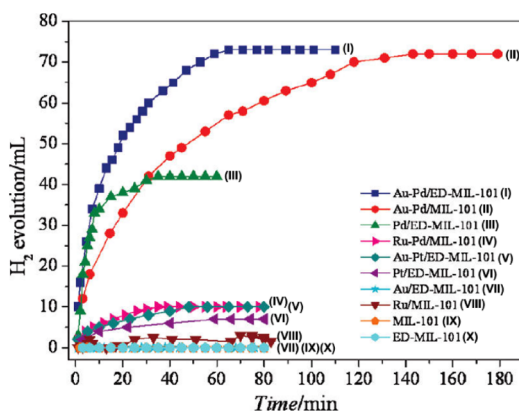


Fig. 6. Time-course plots for hydrogen generation from formic acid in the presence of 20 mg of different metal NP catalysts, 140 mg of formic acid, 70 mg of sodium formate, and 1.0 mL of water at 90°C. Adapted with permission<sup>53</sup>. Copyright 2011, American Chemical Society.

performance of Au/MIL-101 (573) is due to the enhanced metal–support interaction to show synergistic effect between the accessible Cr–O sites and Au NPs to cooperatively activate O<sub>2</sub> and CO molecules to form CO<sub>2</sub>. This controlled deligandation-transformation strategy is

a general method for the fabrication of quasi-MOFs, which can greatly improve the performance of existing MOFs.

### 3.2 MOF immobilized bimetallic NPs

Upgrading the monometallic NPs to bimetallic NPs with controlled compositions can largely enhance the properties due to the bimetallic synergistic effects<sup>51,52</sup>. In 2011, we immobilized bimetallic Au–Pd NPs in MIL-101 and ethylenediamine (ED)-grafted MIL-101 (ED-MIL-101) using a simple liquid impregnation method coupled with reduction under a H<sub>2</sub>/He stream<sup>53</sup>. In the hydrogen generation from formic acid, Au–Pd/MIL-101 could completely convert 140 mg of formic acid to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in 145 min at 90°C (Fig. 6). Further grafting the electron-rich functional group ethylenediamine (ED) into MIL-101 could improve the interactions between the metal NPs and the MIL-101 support, thus allowing Au–Pd/ED-MIL-101 to show superior catalytic activity (with complete conversion in 65 min). Under the similar reaction condition, Au/ED-MIL-101 had no catalytic activity and Pd/ED-MIL-101 released only 10% hydrogen due to catalyst poisoning by CO, implying the synergistic effect between Pd and Au. Moreover, Au–Pd/ED-MIL-101 showed high stability/durability, with the productivity of hydrogen remained almost unchanged after five runs. This work represents the first example of highly active MOF-immobilized metal catalysts for hydrogen generation from chemical hydrogen storage materials.

Considering that the cost of noble metals will restrict

their practical applications, the introduction of a transition metal to afford bimetallic NPs can not only reduce the usage of noble metal, but also elicit unique properties. However, non-noble metal precursors have low reduction potentials thus require high reduction temperatures when using hydrogen reduction method, which is not suitable for MOFs with low thermal stabilities. In this regard, we have developed a liquid-phase concentration-controlled reduction (CCR) strategy coupled with the “double solvents” method to control the size and location of non-noble based metal NPs in the pores of MOFs (Fig. 7)<sup>54</sup>. Au<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup> precursors were first introduced into the pores of MIL-101 by the “double solvents” method. When a high concentration of reductant (NaBH<sub>4</sub>) solution was employed, ultrafine AuNi alloy NPs were successfully encapsulated into the MOF pores without aggregation on the external surface. In contrast, using a low concentration of NaBH<sub>4</sub> solution resulted in serious agglomeration of AuNi alloy NPs on the external surface of MOFs. In the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, AuNi@MIL-101 catalysts gave a TOF value of 66.2 mol<sub>H<sub>2</sub></sub> mol<sub>cat</sub><sup>−1</sup> min<sup>−1</sup>, which was higher than that of AuNi/MIL-101 with some AuNi NPs deposited on the external surface (35.3 mol<sub>H<sub>2</sub></sub> mol<sub>cat</sub><sup>−1</sup> min<sup>−1</sup>). AuNi@MIL-101 catalysts showed higher activity compared with the monometallic counterparts, attributing to a synergistic effect between Au and Ni. Moreover, AuNi@MIL-101 showed high durability, keeping the activity almost unchanged after five runs. This work opens

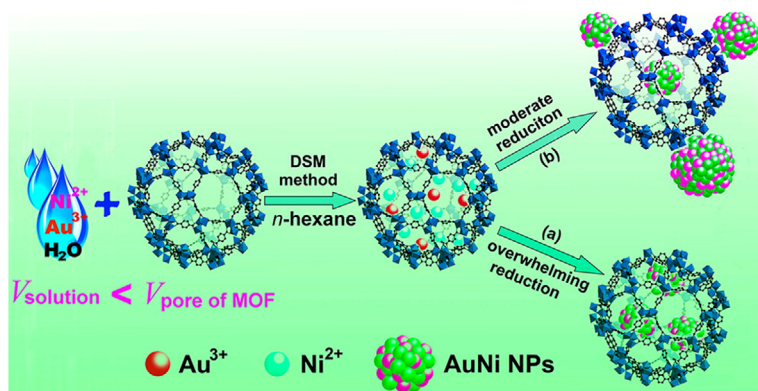


Fig. 7. Schematic representation of immobilization of the AuNi nanoparticles by the MIL-101 matrix using the DSM combined with a liquid-phase CCR strategy. Reprinted with permission<sup>54</sup>. Copyright 2013, American Chemical Society.

new avenues for developing MOFs immobilized ultrafine metal NPs, especially non-noble metal-based NPs, for catalytic applications. Moreover, we further extended this method to the immobilization of other non-noble metal-based alloy NPs (e.g., AuCo<sup>55</sup>) and RuNi<sup>56</sup>) and non-noble bimetallic alloy NPs (e.g., CuCo<sup>57</sup>) in MIL-101, showing high catalytic activity and durability for hydrogen generation from dehydrogenation of AB.

Bimetallic core-shell NPs have attracted a great attention due to their unique properties and specificities, which are different from their monometallic counterparts and alloy. However, it is more challenging to immobilize bimetallic core-shell NPs to MOFs. In 2011, we reported, for the first time, the immobilization of core-shell Au@Ag NPs on ZIF-8 by a sequential deposition-reduction method<sup>58</sup>. The synthesis of Au@Ag core-shell NPs on ZIF-8 was proceed via sequentially immersing ZIF-8 in aqueous solutions of Au and Ag precursors, with respective reduction and drying (Fig. 8). The reversed deposition sequence for Ag and Au yielded Au@AuAg NPs. In the reduction of 4-nitrophenol by NaBH<sub>4</sub>, monometallic Au/ZIF-8 showed no catalytic activity, and Ag/ZIF-8 proceeded slowly with “induction period”. The cat-

alytic activity was significantly improved by using core-shell Au@Ag/ZIF-8 as catalysts. Further tuning the ratio of Au/Ag pointed to an optimized Au/Ag ratio of 2/2, showing the highest activity with a rate constant to be  $4.97 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . This work opens a new avenue in the development of MOFs supported bimetallic core-shell NPs for catalytic applications.

### 3.3 MOF immobilized polyhedral metal nanocrystals

Metal nanocrystals with different facets can show extremely different chemistries. The immobilization of polyhedral metal nanocrystals on MOFs can greatly broaden the metal NP@MOF family to show promising properties for catalytic applications. In 2013, we reported for the first time the fabrication of polyhedral metal nanocrystals on MOFs by a CO-directed reduction strategy<sup>59</sup>.  $\text{M}(\text{acac})_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$  or  $\text{Pt/Pd}$ ) was first impregnated into the preactivated MIL-101 by incipient wetness method, followed by treatment in a stream of CO/H<sub>2</sub>/He (40/10/50 mL min<sup>-1</sup>) at 200°C for 1 h to produce Pt/MIL-101, Pd/MIL-101, and PtPd/MIL-101 (Fig. 9). Transmission electron microscopy (TEM) showed that most of the metal crystals in Pt/MIL-101, Pd/MIL-

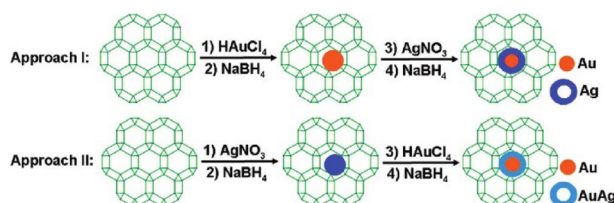


Fig. 8. Schematic illustration for the preparation methods. Reprinted with permission<sup>58</sup>. Copyright 2011, American Chemical Society.

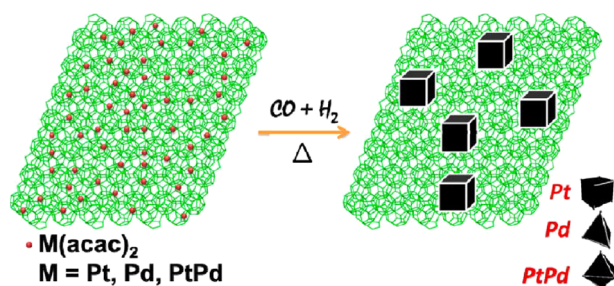


Fig. 9. Schematic illustration of the formation of cubic Pt, tetrahedral Pd, and octahedral PtPd metal nanocrystals on MIL-101 support in the presence of CO and H<sub>2</sub>. Reprinted with permission<sup>59</sup>. Copyright 2013, American Chemical Society.

101 and PtPd/MIL-101 were cubic (88%), tetrahedral (80%), and octahedral (65%), respectively. During the reduction process, CO directed the growth of metal nanocrystals. Due to the stronger binding of CO molecules to Pt (100) and Pd (111) facets, the growth of Pt (100) and Pd (111) planes were inhibited, resulting in the formation of cubic Pt and tetrahedral Pd nanocrystals. In the CO oxidation reaction, all the MIL-101 supported metal nanocrystals were found to be highly active. Pt/MIL-101, Pd/MIL-101, PtPd/MIL-101, and Pt@Pd/MIL-101 achieved the complete conversion of CO at 175, 200, 175, and 200°C, respectively. This work opens a new avenue in the development of MOF immobilized metal nanocrystals with different shapes and compositions for heterogeneous catalysis.

#### 4. MOF Derivatives for Catalysis

MOFs can be used as precursors/templates for the synthesis of nanostructured materials (such as porous carbons, metal oxides, metal/carbon, metal/metal oxide). Since our report in 2008<sup>24)</sup>, the thermal transformation strategy has enabled the synthesis of a variety of functional nanomaterials with good performance in many fields, especially in catalysis.

##### 4.1 Porous carbon-based materials

In 2008, we demonstrated the synthesis of porous car-

bons using MOF-5 as a precursor/template and furfuryl alcohol (FA) as an additional carbon source<sup>24)</sup>. Degassed MOF-5 was first heated at 150°C in FA vapor, allowing FA to be polymerized in the pores of MOF-5. The polymerized FA/MOF-5 composite was calcined at 1000°C for 8 h under an Ar flow. During the calcination process, Zn metal vaporized away, leaving carbon species alone. The obtained carbon material showed a large Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area (2872 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and a large pore volume (2.06 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). In the subsequent study, we detailed studied the influence of the carbonization temperature to specific surface area, pore size distribution, and electrical conductivity of the obtained carbon materials<sup>60)</sup>. MOF-5 accommodated FA was carbonized at five different temperatures, e.g., 530, 650, 800, 900, 1000°C. With the increase of carbonization temperatures, the BET surface areas showed a “V” shape. In addition, among all the carbon materials, the carbon material obtained by carbonization at 530°C showed poor electrical conductivity due to the low carbonization temperature.

The doping of heteroatoms in carbon structures can enhance the properties of carbon materials. Heteroatom-containing MOFs (e.g., ZIFs) can be employed as precursors/templates to synthesis heteroatom-doped carbon materials in one step. In this regard, we used N-contain-

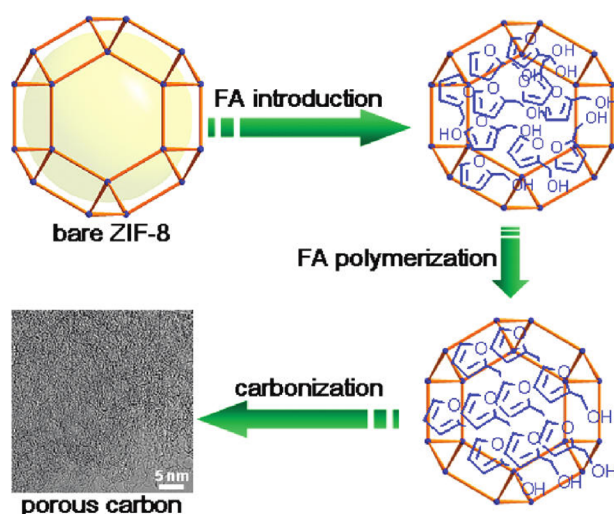


Fig. 10. Schematic illustration of the preparation procedure for nanoporous carbon (the cavity in ZIF-8 is highlighted in yellow). Reprinted with permission<sup>61)</sup>. Copyright 2011, American Chemical Society.



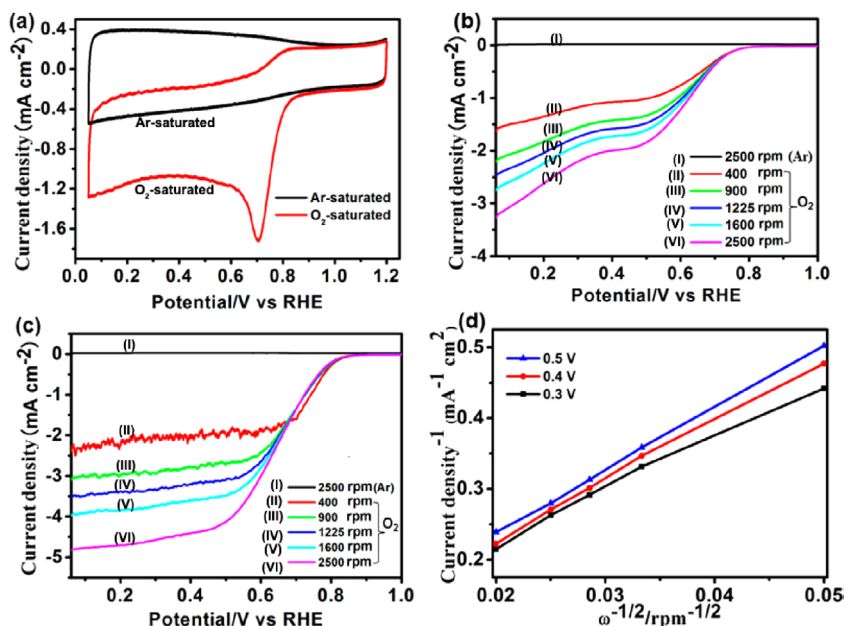


Fig. 11. (a) CVs (scan rate = 50 mV s<sup>-1</sup>) of NC900 on a GC RDE in Ar- and an O<sub>2</sub>-saturated 0.1 M KOH (aq). (b, c) LSVs (10 mV s<sup>-1</sup>) for (b) NC800 and (c) NC900 on a RDE in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 M KOH (aq) at various rotating speeds. (d) Koutecky–Levich plots for NC900 obtained from the LSV curves in (c) at various potentials. Adapted with permission<sup>62</sup>. Copyright 2014, American Chemical Society.

ing ZIF-8 as both a precursor and a template and FA as a second precursor to prepare N-doped porous carbon (Fig. 10)<sup>61</sup>. The carbon material obtained by carbonization at 1000°C possessed a large BET surface area of 3405 m<sup>2</sup>/g and a pore volume of 2.58 cm<sup>3</sup>/g. Another strategy to synthesize heteroatom-doped carbon is introducing heteroatom precursors (e.g., small organic molecules<sup>62</sup>) and ionic liquids<sup>63</sup>) into the pores of MOFs to act as heteroatom sources in the carbonization process. In 2014, we synthesized N-doped carbon materials using ZIF-8 as a template and precursor along with furfuryl alcohol and NH<sub>4</sub>OH as the secondary carbon and nitrogen sources, respectively<sup>62</sup>. FA and NH<sub>4</sub>OH were first introduced into the cavities of activated ZIF-8, followed by calcination at different temperatures (e.g., 600, 700, 800, 900, or 1000°C) with subsequent HF washing to N-decorated carbon materials (denoted as NCx, x represents the calcination temperature). NC900 and NC1000 had moderate N contents, high surface areas, and large numbers of mesopores, while NC800 had a high N content, a moderate surface area, and large numbers of micropores.

In the oxygen reduction reaction (ORR), NC700, NC800, NC900, and NC1000 showed onset potentials at 0.71, 0.76, 0.83, and 0.82 V, respectively (Fig. 11). The Koutecky–Levich plots showed that N-rich NC800 favored the two-electron reduction process, while NC900 and NC1000 with moderate N favored the four-electron reduction pathway. This work shows the great potential of heteroatom-doped carbons derived from MOFs in electrocatalysis.

The control of pore structures of carbon materials is important for their on-demand applications. The carbon materials derived from MOFs contain mainly micropores, which are unfavorable for substrate diffusion in catalytic applications. We have developed several strategies to synthesize porous carbon materials with a hierarchical structure with micro- and mesopores derived from MOFs. In 2014, we developed a ultrasonication treatment strategy to assemble microporous ZIF-8 particles into hierarchically porous ZIF-8 frameworks, which could be transformed to 3-dimensional (3D) hierarchically porous carbon materials with micro-, meso- and

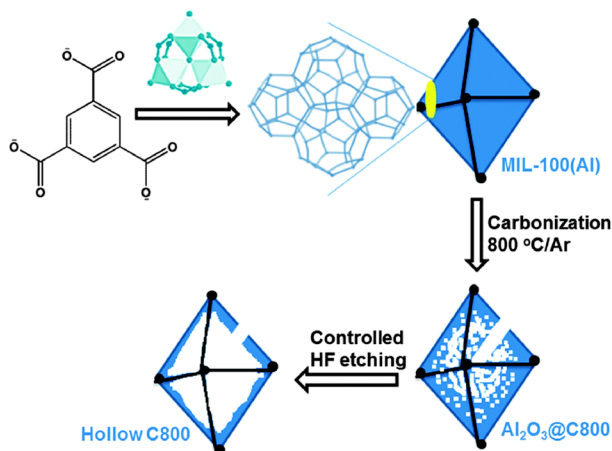


Fig. 12. Schematic illustration of the formation of octahedral hollow carbon cage from a mesoporous MOF, MIL-100 (Al). Reprinted with permission<sup>65)</sup>. Copyright 2015, Royal Chemical Society.

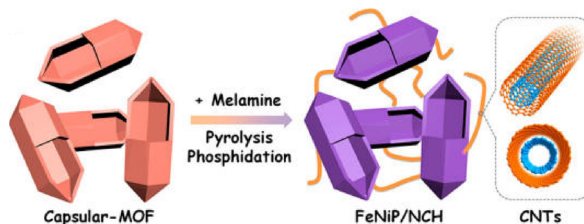


Fig. 13. Schematic illustration of the preparation process of FeNiP/NCH. Reprinted with permission<sup>68)</sup>. Copyright 2019, American Chemical Society.

macropores<sup>64)</sup>. The large pores in the carbon materials were originated from the spaces between the assembled ZIF-8 particles. Alternatively, meso- and macropores can be fabricated through post acid etching treatment after carbonization of MOFs. We reported the synthesis of hollow polyhedral carbons by using a mesoporous MOF as a precursor/template followed by a controlled acid etching treatment<sup>65)</sup>. As a proof of concept, MIL-100 (Al),  $\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{btc})_2$ , was calcined at  $800^\circ\text{C}$ , followed by hydrofluoric acid (HF) washing to give hollow carbons (Fig. 12). Pore size distribution showed that the pore sizes of the obtained carbon mainly centered at 1–3 nm, with a peak centered at  $\sim 33$  nm, reflecting the hollow nature of carbon frameworks. Moreover, we recently demonstrated that the surface area and pore volume could be greatly enhanced through incorporation of pore-structure-directing agent, such as chitosan (CS)<sup>66)</sup>. CS was incorporated into MOF-5 during the synthesis of MOF, followed by pyrolysis in an argon flow at  $900^\circ\text{C}$

and a subsequent acid treatment to remove the metal impurities to give hierarchically porous carbons (NPC). The obtained NPC showed a high surface area ( $2375 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) a high total pore volume ( $2.49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), and a high  $V_{\text{meso-macro}}/V_{\text{micro}}$  ratio (1.47). For comparison, direct pyrolysis of MOF-5 resulted in a lower surface area ( $1578 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), a lower total pore volume ( $1.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), and a lower  $V_{\text{meso-macro}}/V_{\text{micro}}$  ratio (0.73). Very recently, we demonstrated that energetic MOFs (EMOFs) could act as precursors/templates for the synthesis of carbon networks with hierarchically porous structures induced by a large amount of gases generated during decomposition of the energetic ligands<sup>67)</sup>. A triazole-based EMOF  $[\text{Zn}-(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_2)_2]$  was doped with transition metal (Co, Fe, or CoFe), which was further carbonized to give atomically dispersed metal sites decorated carbon networks (CoFe@C). In ORR, the obtained CoFe@C showed a more positive half-wave potential than that of commercial Pt/C in 0.1 M KOH electrolyte.

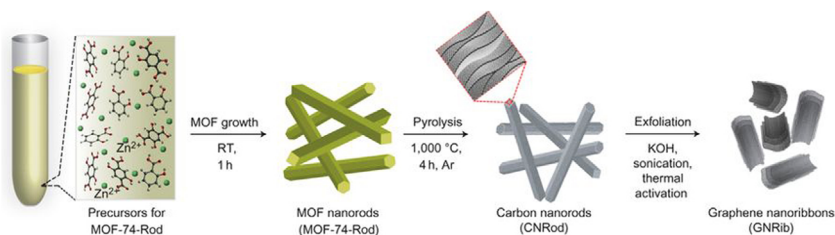


Fig. 14. Scheme of synthesis of MOF-74-Rod, carbon nanorods and graphene nanoribbons. The thermal transformation of MOF-74-Rod at 1000°C results in the formation of carbon nanorods, which undergo unravelling by sonochemical treatment followed by thermal activation to yield graphene nanoribbons. Reprinted with permission<sup>69</sup>. Copyright 2016, Nature Publishing Group.

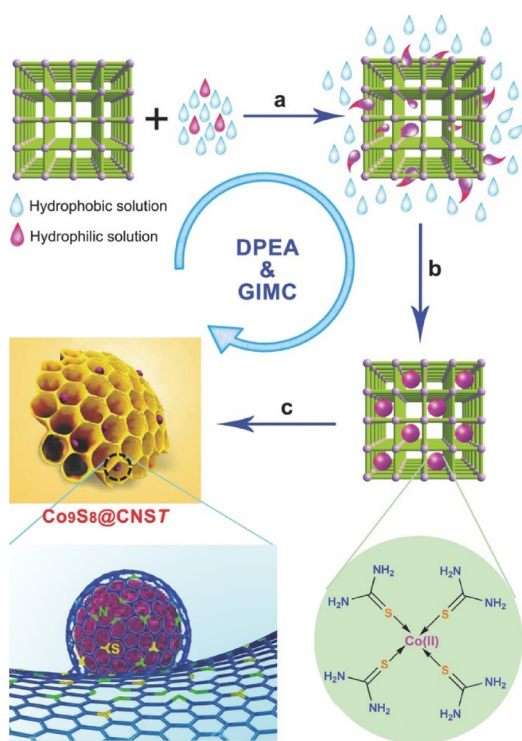


Fig. 15. a) Encapsulation of secondary precursors TU and  $\text{CoCl}_2$  into the pores of MIL-101- $\text{NH}_2$  using the DPEA. b) Formation of the  $[(\text{TU})_4\text{Co}] \text{Cl}_2$  coordination compound in the pores of MIL-101- $\text{NH}_2$ . c) Pyrolysis of the MOF composite in Ar atmosphere combining with a GIMC process and subsequent etching of the unstable species with acid to yield the honeycomb-like porous  $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{CNS T}$  catalysts. Reprinted with permission<sup>71</sup>. Copyright 2016, Wiley-VCH.

Rotating ring disk electrode (RRDE) investigation showed that the electron transfer number was 3.9.

The morphology of carbon materials is a critical factor that determines their performance in catalytic applications. The morphology control of MOF-derived carbon materials is attractive, albeit challenging. In this regard, we have developed a variety of strategies to prepare MOF-derived carbon materials with diverse morphologies, including zero-dimensional (0D) polyhedral and capsular structures, 1D rods and hollow tubes, 2D sheets and ribbons; and 3D frameworks and honeycomb-like structures. For the synthesis of MOF-derived carbon composites with 0D capsular structures, we developed a self-templated strategy to successfully fabricate an Fe-Ni-based single-crystal open capsular-MOF, which could be transformed to FeNiP NPs embedded in open capsular carbons (FeNiP/NCH) through pyrolysis-phosphidation with melamine (Fig. 13)<sup>68</sup>. The as-synthesized FeNiP/NCH exhibited superior performance in oxygen evolution, hydrogen evolution, and oxygen reduction, and achieved well-qualified assemblies of an overall water splitting and a rechargeable Zn-air battery, outperforming FeNiP/NCS and FeNiP/C composites derived from solid MOF and FeNi-MIL-88B, respectively. In 2016, we fabricated 1D carbon nanorods by self-sacrificial and morphology-preserved thermal transformation of MOF-74 with rod-shaped morphology (Fig. 14)<sup>69</sup>. A subsequent sonochemical treatment followed by thermal activation of the carbon nanorods could yield 2D graphene nanoribbons with two- to six-layer thickness. Very recently, we fabricated single-crystal MOF nanotubes via an amorphous MOF-mediated recrystallization approach, which acted as templates/precursors along with dicyandiamide as a nitrogen and a secondary carbon source to

give long carbon nanofibers wrapped by carbon nanotubes with Co NPs on the top<sup>70)</sup>. The resulting composites exhibited excellent electrocatalytic activity for ORR, with a half-wave potential of 0.861 V vs RHE (RHE = reversible hydrogen electrode). From K–L plots, the electron transfer number was calculated to be 3.87–3.92 at potentials varying from 0.4 to 0.7 V. Furthermore, we fabricated a unique 3D honeycomb-like porous carbon nanostructure with immobilized Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> NPs, using MOFs as templates/precursors and thiourea (TU) and CoCl<sub>2</sub> as the secondary precursors (Fig. 15)<sup>71)</sup>. TU and CoCl<sub>2</sub> were introduced into the pores of MIL-101-NH<sub>2</sub> via a double-phase encapsulation approach (DPEA), in which a hydrophilic solvent (methanol–water solution) dissolved TU and CoCl<sub>2</sub> and hydrophobic solvent (n-hexane) facilitated the impregnation process. Co (II) TU@MIL-101-NH<sub>2</sub> was carbonized at various temperatures under an Ar flow, followed by subsequent HF washing to give N and S dual-doped honeycomb-like porous carbons with immobilized Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> NPs (denoted as Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>@CNS<sup>T</sup>). Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>@CNS900 showed high electrocatalytic activities toward ORR, with a half-wave potential of –0.17 V, which was comparable to those of Pt/C (–0.15 V). From the K–L plots, the electron transfer number was calculated to be 3.94–3.99 at the potentials ranging from –0.40 to –0.60 V. We further extended the DPEA approach to the synthesis of atomically dispersed Fe/N-doped hierarchical carbon architecture<sup>72)</sup> and N and S co-doped hollow cellular carbon nanocapsules<sup>73)</sup> from MOF composites. Fe/N-doped hierarchical carbon exhibited high catalytic performance for oxygen reduction with a half-wave potential of –0.13 V, outperforming the benchmark Pt catalyst. K–L plots revealed an electron transfer number of ~4.0 at –0.4 to –0.6 V. Very recently, we fabricated a spherical superstructure of carbon nanorods (SS-CNR) derived from a spherical superstructure of MOF nanorods (SS-MOFNR)<sup>74)</sup>. The obtained SS-CNR preserved the chestnut-shell-like superstructure originated from SS-MOFNR, with 1D porous carbon nanorods on the shell, which was used as a support for immobilizing ultrafine Pd NPs. In the dehydrogenation of FA, the as-synthesized Pd@SS-CNR showed an exceptionally high activity with a TOF of

7200 h<sup>–1</sup> at 60°C, which was about 6.3 times to that of Pd@XC72. The exhibited superior performance of Pd@SS-CNR could be attributed to the unique features of hierarchical structure. The synthesis of carbon cages with an open-wall structure and good contact with each other is attractive. We constructed a hydrangea-like superstructure of open carbon cages through thermal transformation of metal ions doped core–shell MOFs<sup>75)</sup>. Direct pyrolysis of core–shell Zn@Co-MOFs produced open-wall N-doped carbon cages. Further introducing guest Fe ions into the core–shell MOF precursor yielded open carbon cages assembled into a hydrangea-like 3D superstructure interconnected by carbon nanotubes. The as-synthesized composites exhibited superior electrocatalytic performances toward OER and ORR, outperforming the RuO<sub>2</sub> and Pt catalysts, respectively.

#### 4.2 Carbon immobilized noble metal NP composites

The carbon materials derived from MOFs can act as ideal supports to immobilize catalytically active metal NPs<sup>76–79)</sup>. We immobilized Pd NPs on porous N-doped carbon obtained by direct carbonization of assembled ZIF-8 NPs at different temperatures, denoted as Pd/ZC-x (x = 800, 900, 1000 and 1100°C)<sup>80)</sup>. Pd NPs were uniformly distributed in ZC-1000 with an average size of 2.4 nm. For comparison, Pd NPs supported on commercial carbon black Vulcan XC-72R showed a larger size (3.0 nm). In the methanol electrooxidation reaction (MOR), the catalytic activity of Pd/ZC-1000 (45.20 mA cm<sup>–2</sup>) was 5 times higher than that of Pd/XC-72R (9.20 mA cm<sup>–2</sup>). The superior activity of Pd/ZC-1000 could be attributed to the high surface area, good conductivity, nitrogen doping of the carbon support and ultrafine Pd NPs. Recently, we further demonstrated that an additional treatment with ultrasonication in aqueous potassium hydroxide (aq KOH) could yield a hierarchically porous carbon with micro- and mesopores to act as an excellent support for Pd NPs<sup>81)</sup>. Al-MIL-101-NH<sub>2</sub> was employed as a precursor to synthesize a N doped carbon composite at 900°C, followed by activation in aq KOH to remove Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which was employed as a support to immobilize Pd NPs (1.1 ± 0.2 nm). Pd@CN900K showed high catalytic activity in the hydrogenation evolution from formic

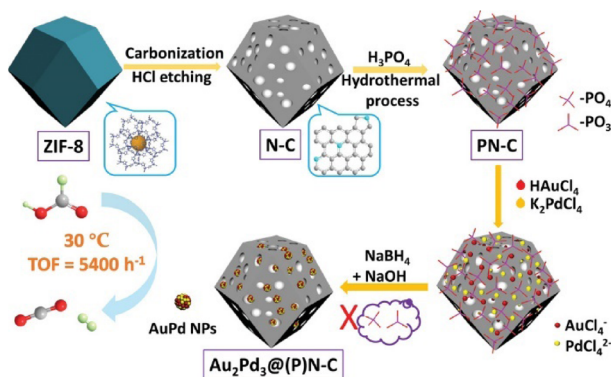


Fig. 16. Schematic illustration of preparation of  $\text{Au}_2\text{Pd}_3@(\text{P})\text{N-C}$  nanocatalyst. Reprinted with permission<sup>82)</sup>. Copyright 2019, Wiley-VCH.

acid/sodium formate (FA/SF) solution, with a TOF value of  $14400\text{ h}^{-1}$ . Moreover,  $\text{Pd}@(\text{CN}900\text{K})$  could retain its activity over 5 cycles. The heteroatoms in carbon structures play an important role in stabilizing the immobilized metal NPs. In previous studies, we demonstrated that N species on carbon supports could enhance the dispersibility of metal NPs (especially Pd NPs), while they are not sufficient for the dispersion of Au NPs. Very recently, we developed a phosphate-mediation approach to prepare highly active AuPd NPs on N-doped carbon materials (Fig. 16)<sup>82)</sup>. ZIF-8 was carbonized at  $1000^\circ\text{C}$  under an Ar flow followed by a subsequent acid etching to afford a N-doped porous carbon. Then the N-doped carbon was treated with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  to give a phosphate-anchored carbon, which could anchor Au and Pd precursors strongly. The subsequent reduction of metal precursors in the alkaline solution removed the phosphate as well, affording highly dispersed AuPd NPs with a mean diameter of  $1.5 \pm 0.4\text{ nm}$  on the carbon support ( $\text{AuPd}@(\text{P})\text{N-C}$ ). In the dehydrogenation of FA reaction,  $\text{AuPd}@(\text{P})\text{N-C}$  displayed an excellent catalytic activity with a TOF value of  $358.3\text{ h}^{-1}$  without the addition of SF at  $30^\circ\text{C}$ . Moreover,  $\text{AuPd}@(\text{P})\text{N-C}$  showed high durability, with no loss of activity for ten cycles.

Metal NP@carbon composites can also be prepared through carbonization of metal NP@MOF composites. As a proof of concept, we synthesized  $\text{Ru}@(\text{HKUST-1})$  composites by one-pot solvothermal reaction of Cu and Ru precursors and  $\text{H}_3\text{BTC}$ , followed by carbonization at  $800^\circ\text{C}$  to give Cu/Ru NPs (3–4 nm) embedded in car-

bon<sup>83)</sup>. In the hydrolysis of AB, Cu/Ru@C showed high activity, giving a TOF value of  $97\text{ mol}_{\text{H}_2}\text{ mol}_{\text{cat}}^{-1}\text{ min}^{-1}$  based on Ru. Moreover, Cu/Ru@C showed high stability and durability, with the productivity of  $\text{H}_2$  remained almost unchanged for five runs.

#### 4.3 Metal oxide-based materials

In 2009, we demonstrated the first example of fabricating metal oxide NPs through a one-step pyrolysis of MOFs in air for the application as electrode materials for batteries<sup>84)</sup>. A cobalt-based MOF,  $\text{Co}_3(\text{NDC})_3(\text{DMF})_4$  (NDC = 2,6-naphthalene-dicarboxylate; DMF = N,N'-dimethylformamide), was selected as a template to convert to cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). The obtained agglomerated  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NPs showed an average diameter of 250 nm, which consisted of small NPs with a size of about 25 nm.

Metal NPs supported on metal oxides composites represent one major category of heterogeneous catalyst. Metal oxides derived from MOFs can be employed as excellent supports for immobilizing metal NPs. We employed porous  $\text{TiO}_2$  nanoplates derived from MIL-125 to immobilize core-shell Pt@Rh NPs via a two-step photochemical route (Fig. 17)<sup>85)</sup>. The obtained Pt@Rh/p-TiO<sub>2</sub> showed high catalytic activity in the hydrolytic dehydrogenation of AB, with a TOF value of  $2441\text{ mol}_{\text{H}_2}\text{ mol}_{\text{cat}}^{-1}\text{ min}^{-1}$  at  $30^\circ\text{C}$ . We showed that metal/metal oxide composites could be synthesized through pyrolysis of metal impregnated MOFs<sup>86)</sup>. Platinum salt was first introduced into the pores of MOF-5, followed by heating in air at  $600^\circ\text{C}$  to afford Pt/ZnO. The sizes of Pt NPs can be controlled by tuning the concentration of Pt precursors.



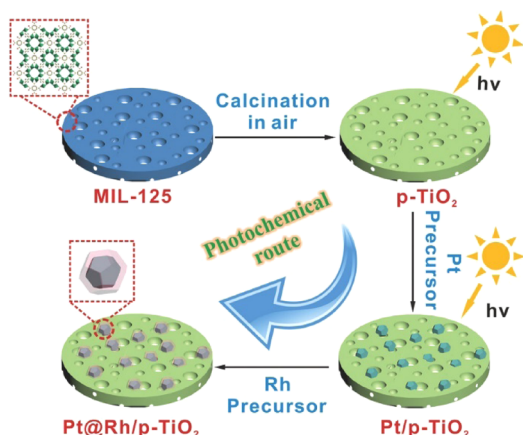


Fig. 17. Schematic illustration of preparation of sub-nanometer Pt@Rh core-shell NPs highly dispersed on MIL-125-derived porous  $\text{TiO}_2$  nanoplates. Reprinted with permission<sup>85)</sup>. Copyright 2017, Wiley-VCH.

When decreasing the concentration of Pt precursors from 0.1 to 0.025 to 0.005, the sizes of the obtained Pt NPs decreased from 10 to 5 to 2 nm, respectively, while the size of ZnO kept the same. In the CO oxidation, Pt/ZnO samples displayed high catalytic activity.  $\text{Pt}_{0.1}/\text{ZnO}$ ,  $\text{Pt}_{0.025}/\text{ZnO}$  and  $\text{Pt}_{0.005}/\text{ZnO}$  achieved complete CO conversions at 154, 160, and 140°C, respectively. The catalytic activity of  $\text{Pt}_{0.1}/\text{ZnO}$  was twice as high as that of Pt/ZnO obtained by conventional methods. The superior activity of Pt/ZnO prepared by MOF route could be attributed to the stronger interaction between Pt and ZnO.

## 5. Conclusion

In this account, we have discussed recent advances with respect to pristine MOFs, metal NP@MOF composites, and MOF-derived nanomaterials for catalytic applications. Pristine MOFs with abundant coordinatively unsaturated metal sites can act as active Lewis acid catalysts in gas-phase transformation, such as CO oxidation. Porous MOFs can serve as excellent supports to immobilize catalytically active metal nanoparticles (NPs) to enhance the catalytic performance. We have developed several strategies, including “double-solvents” method, overwhelming reduction approach, and CO-direct reduction, to well control the sizes, locations, compositions,

and shapes of metal NPs within MOFs. In this regard, monometallic NPs, bimetallic metal alloy NPs, bimetallic core-shell NPs, and polyhedral metal nanocrystals have been successfully immobilized in MOFs to significantly enhance the properties of metal NP@MOF composites. Furthermore, we have proposed a new concept of “quasi-MOFs” to greatly improve the interactions between guest metal NPs and inorganic nodes for enhanced catalytic performance. The metal NP@MOF composites have demonstrated to be excellent catalysts in many catalytic transformations, including oxidation of CO, hydrogenation, and dehydrogenation of chemical hydrogen storage materials. MOFs can be employed as precursors/templates for the synthesis of diverse nanomaterials, including carbon, metal/carbon, metal oxides, and metal/metal oxides. The control of the pore structure, morphology, and doping of the MOF-derived nanomaterials can regulate their electronic, physical and chemical properties and thus influence their catalytic performance.

Although tremendous efforts have been made and significant advances have been achieved regarding MOF-based materials for catalytic applications, there remain challenges in material synthesis and catalytic performance improvements to be addressed.

1) The stability issue of MOFs and MOF composites should be addressed. The mechanical and chemical stability is of vital importance for the shaping and reuse of catalyst in industrial applications. Strategies should be developed to enhance the stability of MOFs and MOF composites under the shaping and reaction condition.

2) The scalable and efficient methods for the synthesis of MOFs and MOF composites with high yield are required. A one-pot protocol is preferred, which can omit energy-consuming steps for the separation and purification of intermediates.

3) The improvement of the interactions between MOFs and guest active species is of vital importance for activity and stability enhancement. Quasi-MOFs with exposed inorganic nodes can offer stronger interactions with guest species than MOFs, which can open new avenues for the design of efficient catalysts.

4) The control of homogeneous doping and metal incorporation in the pyrolysis of MOFs and MOF compos-

ites is desired to achieve the highest efficiency and to understand the structure–performance relationship.

In the past decade, significant progresses have been made for the catalytic applications of functional MOFs, MOF composites and their derivatives. Continued research and development can be expected to enable the practical applications of MOF-based materials.

## Acknowledgments

The authors thank the editor for the kind invitation. We would like to thank AIST for financial support.

## Declaration of interests

The authors declare no competing interests.

## References

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 2) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **341**, 974 (2013).
- 3) H.-L. Jiang, Q. Xu, *Chem. Commun.*, **47**, 3351 (2011).
- 4) S.-L. Li, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1656 (2013).
- 5) H. Wang, Q.-L. Zhu, R. Zou, Q. Xu, *Chem*, **2**, 52 (2017).
- 6) C.-C. Hou, Q. Xu, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1801307 (2019).
- 7) X. Li, S. Zheng, L. Jin, Y. Li, P. Geng, H. Xue, H. Pang, Q. Xu, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1800716 (2018).
- 8) R. Zhao, Z. Liang, R. Zou, Q. Xu, *Joule*, **2**, 2235 (2018).
- 9) H. Li, L. Li, R.-B. Lin, W. Zhou, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *EnergyChem*, **1**, 100006 (2019).
- 10) L. Jiao, Y. Wang, H.-L. Jiang, Q. Xu, *Adv. Mater.*, **30**, 1703663 (2018).
- 11) D. Li, H.-Q. Xu, L. Jiao, H.-L. Jiang, *EnergyChem*, **1**, 100005 (2019).
- 12) C. Xu, R. Fang, R. Luque, L. Chen, Y. Li, *Coord. Chem. Rev.*, **388**, 268 (2019).
- 13) X. Yang, Q. Xu, *Cryst. Growth Des.*, **17**, 1450 (2017).
- 14) Y. Wen, J. Zhang, Q. Xu, X.-T. Wu, Q.-L. Zhu, *Coord. Chem. Rev.*, **376**, 248 (2018).
- 15) Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5468 (2014).
- 16) L. Chen, Q. Xu, *Matter*, **1**, 57 (2019).
- 17) L. Chen, R. Luque, Y. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 4614 (2017).
- 18) A. Aijaz, Q. Xu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1400 (2014).
- 19) Q. Yang, Q. Xu, H.-L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 4774 (2017).
- 20) L. Chen, R. Luque, Y. Li, *Dalton Trans.*, **47**, 3663 (2018).
- 21) S. Dang, Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Nat. Rev. Mater.*, **3**, 17075 (2017).
- 22) J.-K. Sun, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2071 (2014).
- 23) L.-F. Chen, Q. Xu, *Science*, **358**, 304 (2017).
- 24) B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5390 (2008).
- 25) W. Xia, A. Mahmood, R. Zou, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1837 (2015).
- 26) F.-Y. Yi, R. Zhang, H. Wang, L.-F. Chen, L. Han, H.-L. Jiang, Q. Xu, *Small Methods*, **1**, 1700187 (2017).
- 27) Z. Liang, R. Zhao, T. Qiu, R. Zou, Q. Xu, *EnergyChem*, **1**, 100001 (2019).
- 28) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1151 (1994).
- 29) K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Micropor. Mesop. Mater.*, **73**, 81 (2004).
- 30) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature*, **404**, 982 (2000).
- 31) C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8940 (2005).
- 32) I. Luz, A. León, M. Boronat, F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 371 (2013).
- 33) S. S. Chui, S. M. Lo, J. P. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **283**, 1148 (1999).
- 34) G. Ferey, C. Mellot-Draznicks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science*, **309**, 2040 (2005).
- 35) F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11465 (2013).
- 36) L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Chem. Eur. J.*, **12**, 7353 (2006).
- 37) R.-Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8086 (2006).
- 38) R.-Q. Zou, H. Sakurai, S. Han, R.-Q. Zhong, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8402 (2007).
- 39) Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem*, **1**, 220 (2016).
- 40) L. Chen, H. Chen, R. Luque, Y. Li, *Chem. Sci.*, **5**, 3708 (2014).
- 41) L. Chen, X. Chen, H. Liu, Y. Li, *Small*, **11**, 2642 (2015).
- 42) L. Chen, B. Huang, X. Qiu, X. Wang, R. Luque, Y. Li, *Chem. Sci.*, **7**, 228 (2016).
- 43) L. Chen, W. Huang, X. Wang, Z. Chen, X. Yang, R. Luque, Y. Li, *Chem. Commun.*, **53**, 1184 (2017).
- 44) H.-L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 11302 (2009).
- 45) P.-Z. Li, K. Aranishi, Q. Xu, *Chem. Commun.*, **48**, 3173 (2012).
- 46) A. Aijaz, A. Karkamkar, Y. J. Choi, N. Tsumori, E. Rönnebro, T. Autrey, H. Shioyama, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 13926 (2012).
- 47) M. Yadav, A. Aijaz, Q. Xu, *Funct. Mater. Lett.*, **05**, 1250039 (2012).
- 48) A. Aijaz, Q.-L. Zhu, N. Tsumori, T. Akita, Q. Xu, *Chem. Commun.*, **51**, 2577 (2015).
- 49) M. Yadav, Q. Xu, *Chem. Commun.*, **49**, 3327 (2013).
- 50) N. Tsumori, L. Chen, Q. Wang, Q.-L. Zhu, M. Kitta, Q. Xu, *Chem*, **4**, 845 (2018).
- 51) H.-L. Jiang, Q. Xu, *J. Mater. Chem.*, **21**, 13705 (2011).
- 52) A. K. Singh, Q. Xu, *ChemCatChem*, **5**, 652 (2013).
- 53) X. Gu, Z.-H. Lu, H.-L. Jiang, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11822 (2011).
- 54) Q.-L. Zhu, J. Li, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10210 (2013).
- 55) J. Li, Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem. Commun.*, **50**, 5899 (2014).
- 56) S. Roy, P. Pachfule, Q. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 4353 (2016).

- 57) J. Li, Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 525 (2015).
- 58) H.-L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1304 (2011).
- 59) A. Aijaz, T. Akita, N. Tsumori, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16356 (2013).
- 60) B. Liu, H. Shioyama, H. Jiang, X. Zhang, Q. Xu, *Carbon*, **48**, 456 (2010).
- 61) H.-L. Jiang, B. Liu, Y.-Q. Lan, K. Kuratani, T. Akita, H. Shioyama, F. Zong, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11854 (2011).
- 62) A. Aijaz, N. Fujiwara, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6790 (2014).
- 63) A. Aijaz, T. Akita, H. Yang, Q. Xu, *Chem. Commun.*, **50**, 6498 (2014).
- 64) A. J. Amali, J.-K. Sun, Q. Xu, *Chem. Commun.*, **50**, 1519 (2014).
- 65) A. Aijaz, J.-K. Sun, P. Pachfule, T. Uchida, Q. Xu, *Chem. Commun.*, **51**, 13945 (2015).
- 66) S. Zhong, M. Kitta, Q. Xu, *Chem. Asian J.*, DOI: 10.1002/asia.201900318 (2019).
- 67) R. Zhao, Z. Liang, S. Gao, C. Yang, B. Zhu, J. Zhao, C. Qu, R. Zou, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 1975 (2019).
- 68) Y.-S. Wei, M. Zhang, M. Kitta, Z. Liu, S. Horike, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 7906 (2019).
- 69) P. Pachfule, D. Shinde, M. Majumder, Q. Xu, *Nat. Chem.*, **8**, 718 (2016).
- 70) L. Zou, C.-C. Hou, Z. Liu, H. Pang, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 15393 (2018).
- 71) Q.-L. Zhu, W. Xia, T. Akita, R. Zou, Q. Xu, *Adv. Mater.*, **28**, 6391 (2016).
- 72) Q.-L. Zhu, W. Xia, L.-R. Zheng, R. Zou, Z. Liu, Q. Xu, *ACS Energy Lett.*, **2**, 504 (2017).
- 73) Q.-L. Zhu, P. Pachfule, P. Strubel, Z. Li, R. Zou, Z. Liu, S. Kaskel, Q. Xu, *Energy Storage Mater.*, **13**, 72 (2018).
- 74) L. Zou, M. Kitta, J. Hong, K. Suenaga, N. Tsumori, Z. Liu, Q. Xu, *Adv. Mater.*, **31**, 1900440 (2019).
- 75) C.-C. Hou, L. Zou, Q. Xu, *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201904689 (2019).
- 76) J.-K. Sun, Q. Xu, *ChemCatchem*, **7**, 526 (2015).
- 77) W.-W. Zhan, Q.-L. Zhu, Q. Xu, *ACS Catal.*, **6**, 6892 (2016).
- 78) Z. Li, Q. Xu, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 1449 (2017).
- 79) S. Zhong, Q. Xu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 1606 (2018).
- 80) J. Li, Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem. Commun.*, **51**, 10827 (2015).
- 81) Q. Wang, N. Tsumori, M. Kitta, Q. Xu, *ACS Catal.*, **8**, 12041 (2018).
- 82) Q. Wang, L. Chen, Z. Liu, N. Tsumori, M. Kitta, Q. Xu, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1903341 (2019).
- 83) P. Pachfule, X. Yang, Q.-L. Zhu, N. Tsumori, T. Uchida, Q. Xu, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4835 (2017).
- 84) B. Liu, X. Zhang, H. Shioyama, T. Mukai, T. Sakai, Q. Xu, *J. Power Sources*, **195**, 857 (2010).
- 85) W.-W. Zhan, Q.-L. Zhu, S. Dang, Z. Liu, M. Kitta, K. Suenaga, L.-S. Zheng, Q. Xu, *Small*, **13**, 1603879 (2017).
- 86) L. Bo, H. Song, T. Koji, S. Hiroshi, X. Qiang, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1052 (2009).

## 《 解 説 》

MFIゼオライト担持金属を触媒とする  
メタンによるベンゼンのメチル化

中村浩史郎\*\*\*・辻 悦司\*・片田直伸\*

天然ガスの主成分であるメタンから化学原料を合成するプロセスの開発が求められている。その1つとして、我々はメタンによるベンゼンのメチル化反応を提案している。さまざまなゼオライト担持金属触媒の中でも、MFI型ゼオライトに担持したコバルト (Co/MFI) が特異的に活性を示すことを見いだした。アンモニア IRMS-TPD や XAS といった先進的な分光学的手法により、その活性種がMFIのイオン交換サイトに単原子状に分散した状態で存在する  $\text{Co}^{2+}$  種であることがわかった。また、第2金属成分を導入することにより、活性なCo種を選択的に生成することができた。

キーワード：MFI型ゼオライト、金属触媒、メタン、ベンゼン、メチル化

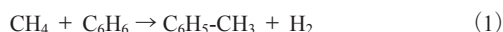
## 1. はじめに

シェールガス革命以後、天然ガスの供給は増加傾向にある。偏在する石油に比べ、天然ガスの供給は社会情勢に左右されにくい利点がある。しかしながら、安定性が非常に高いことから、天然ガスの主成分であるメタンは、ほぼ気体燃料としての利用が主であるのが現状である<sup>1)</sup>。

近年、メタンを有用化学原料へと転換することを志向した触媒反応プロセスが盛んに研究されている<sup>2-4)</sup>。代表的な例をいくつか挙げる。1つ目は、メタンを水蒸気改質によって合成ガスへと転換したのち<sup>5)</sup>、メタノールを生成し、最後にメタノールtoオレフィン (MTO) やメタノールtoガソリン (MTG) を行うプロセスである<sup>6)</sup>。2つ目は、メタンを酸素によって直接部分酸化し、メタノールへと転換するプロセスである<sup>7,8)</sup>。そして3つ目は、メタンの脱水素芳香族化によって直接芳香族化合物を得るプロセスである<sup>9)</sup>。しかしながら、1つ目の水蒸気改質は大きな熱エネルギー損失、2つ目の直接部分酸化は

低い選択性、3つ目の芳香族化は短い触媒寿命のような問題を持つ。

そこで、我々が提案しているのが、メタンの直接メチル化剤としての利用である。我々はトルエンの不均化により単環芳香族で最も価値の高いパラキシレンを選択的に製造する触媒を開発した<sup>10)</sup>。よって、メタンによるベンゼンのメチル化技術 [式 (1)] を開発できれば、メタンを原料の一部とするパラキシレンの製造が可能となる。



メタンによるメチル化は、酸化<sup>11,12)</sup> or 非酸化条件下<sup>13)</sup>の2種類に分けられる。前者の場合にはメタンの完全酸化による  $\text{CO}_2$  の生成の抑制が困難である。一方、後者の非酸化条件下では、高い選択率で反応を実現できる可能性がある。ただし、図1に示すように、(1)におけるメタン・ベンゼンの平衡転化率は低く、 $P_{\text{CH}_4} = 98.6 \text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2.7 \text{ kPa}$ ,  $773 \text{ K}$  の条件においてベンゼン基準で13%ほどである。酸化・非酸化どちらの条件においても、先行研究例は極めて限られていたが、ほとんどがMFI型ゼオライトに担持した金属触媒を触媒として用いていた<sup>11-13)</sup>。

以上の背景を踏まえ、我々は非酸化条件下でメタンによるベンゼンのメチル化反応を促進する触媒の探索に着手した。本稿では、触媒のスクリーニングによるCo/MFIの発見から、化学量論や活性種の決

受理日：2019年12月3日

\*鳥取大学GSC研究センター

〒680-8550 鳥取市湖山町南4丁目101番地

E-mail: katada@tottori-u.ac.jp

\*\*日本学術振興会特別研究員DC2

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

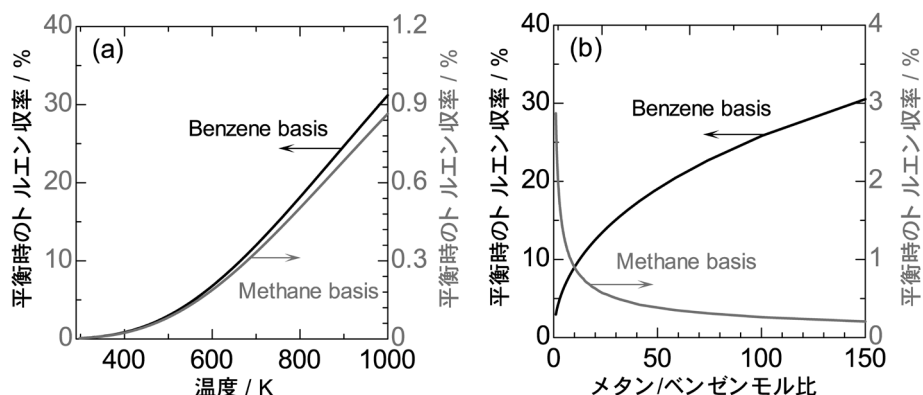


図1. (a) メタン/ベンゼンモル比 = 35, (b) 773 Kにおける, 熱力学データから算出したメタン-ベンゼン反応での平衡トルエン収率

表1. スクリーニングとキャラクタリゼーションに用いた触媒

触媒	前駆体	調製法	担体の構造	[Al]/mol kg <sup>-1</sup>	[Metal]/mol kg <sup>-1</sup>	担体の SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metal/Al モル比
H/MFI	—	—	MFI	1.3	0	22	0
IMP-Co-x	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	MFI	1.3	1.3 × x*	22	x*
IE-Co-x	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ion exchange	MFI	1.3	1.3 × x**	22	x**
Co/MFI (24)	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	MFI	1.3	0.78*	24	0.60*
Co/MFI (30)	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	MFI	1.0	0.61*	30	0.60*
Co/MFI (48)	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	MFI	0.7	0.39*	48	0.60*
Co/MFI (60)	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	MFI	0.5	0.32*	60	0.60*
Co/BEA	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	BEA	1.2	0.72*	25	0.60*
Co/MOR	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	MOR	1.6	0.95*	19	0.60*
Co/FAU	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	FAU	4.5	2.71*	4.8	0.60*
Co/SiO <sub>2</sub>	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	Amorphous (silica gel)	0	0.78*	∞	∞
Fe-0.6	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Impregnation	MFI	1.3	0.81*	22	0.60*
Ni-0.6	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	MFI	1.3	0.81*	22	0.60*
Cu-0.6	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	MFI	1.3	0.81*	22	0.60*
Zn-0.6	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Impregnation	MFI	1.3	0.81*	22	0.60*
Mo-1.2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	Impregnation	MFI	1.3	1.62*	22	1.20*
Rh-0.6	RhCl <sub>3</sub>	Impregnation	MFI	1.3	0.81*	22	0.60*
Pd-0.6	PdCl <sub>2</sub>	Impregnation	MFI	1.3	0.81*	22	0.60*
Ag-0.6	AgNO <sub>3</sub>	Impregnation	MFI	1.3	0.81*	22	0.60*
In-0.4	In (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Impregnation	MFI	1.3	0.54*	22	0.40*
Pt-0.6	H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	Impregnation	MFI	1.3	0.81*	22	0.60*

\*: 用いたゼオライトのAl濃度と溶液中のCo量から算出した。

\*\* : ICPの結果より算出した。

定, またその活性種の選択的な生成法について紹介する。なお, 本稿の内容は主に原著論文2報<sup>14,15)</sup>を基にしたものであり, 関心を寄せていただいた際には, そちらもぜひご一読いただきたい。

## 2. Metal/zeoliteの活性比較とCo/MFIの発見

表1に示すIMP-M-Xを触媒として全圧1 atm, 773 Kの条件でメタンによるベンゼンのメチル化反応を行い, 活性を比較した。図2に示す通り, Co/MFIが本反応に対して特異的に高い活性を示した。担体であるNH<sub>4</sub>-MFI(反応中はH型となっている)



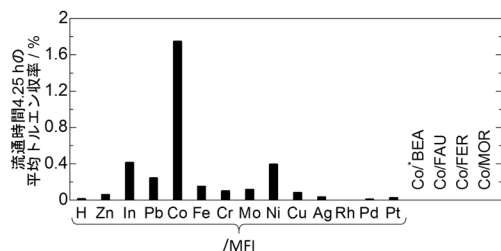


図2. H-MFIとMetal/ゼオライトのメタンによるベンゼンのメチル化に対する触媒活性 (773 K,  $P_{\text{CH}_4}$  = 98.6 kPa,  $P_{\text{C}_6\text{H}_6}$  = 2.7 kPa and  $W_{\text{cat}}/F_{\text{benzene}}$  = 147 g<sub>cat</sub> h mol<sub>benzene</sub><sup>-1</sup>)

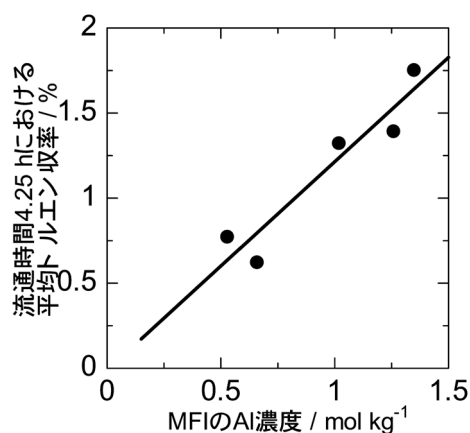


図3. 異なるAl濃度を有するCo/MFIのメタンによるベンゼンのメチル化に対する触媒活性 (Co/Al = 0.6, 773 K,  $P_{\text{CH}_4}$  = 98.6 kPa,  $P_{\text{C}_6\text{H}_6}$  = 2.7 kPa and  $W_{\text{cat}}/F_{\text{benzene}}$  = 147 g<sub>cat</sub> h mol<sub>benzene</sub><sup>-1</sup>)

やCo以外の金属を担持したmetal/MFIは活性をほとんど示さなかった。また、MFI以外のゼオライトにCoを担持しても活性はほとんど発現しなかった。CoとMFIとの組み合わせ以外ではほとんど活性を示さないことに驚きつつ、Co/MFIを触媒とするメタンによるベンゼンのメチル化の検討を本格的に始めることとなった。

異なるAl濃度のMFIを用いて含浸法でCo/MFIを調製 (Co/Al = 0.6で固定) して773 Kでメチル化活性を調査したところ、図3に示す通り、概ねMFIゼオライト中のAl濃度 ([Al]) に比例した。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  = 22 (市販されているものでは最高の [Al]: 1.35 mol kg<sup>-1</sup>) のMFIを用いて、含浸法とイオン交換法によってCoの担持量を変化させてみたところ、

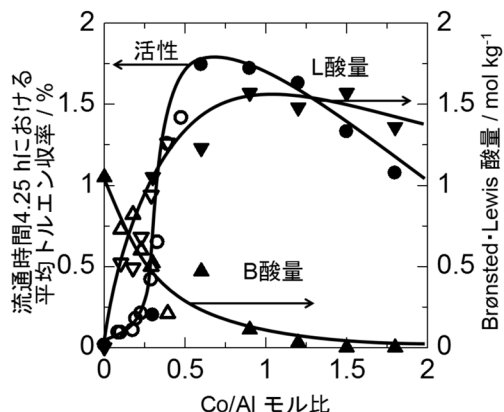


図4. 含浸法 (●, ▲, ▼), イオン交換法 (○, △, ▽) によって調製したCo/MFI上のCo/Alとメタンによるベンゼンのメチル化に対する触媒活性 (●, ○), Brønsted酸量 (▲, △), Lewis酸量 (▼, ▽) の関係 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  = 22, 773 K,  $P_{\text{CH}_4}$  = 98.6 kPa,  $P_{\text{C}_6\text{H}_6}$  = 2.7 kPa and  $W_{\text{cat}}/F_{\text{benzene}}$  = 147 g<sub>cat</sub> h mol<sub>benzene</sub><sup>-1</sup>)

図4に示す挙動をとった。担体であるNH<sub>4</sub>-MFIに活性は見られず、Coの担持によって活性が発現した。また、活性はCo/Al < 0.3の範囲ではあまり上がらず、Co/Al = 0.3–0.6で急激に増加した。Co/Al = 0.6付近で最大の活性となり、それ以上担持した場合には活性は減少した。また、触媒成分の担持方法によって活性に違いが見られることはなかったが、イオン交換法で調製した場合、大過剰のCo溶液を用いてもCo/Al = 0.5までしかイオン交換が進行しなかった。これはCoが2価でイオン交換されたことを示唆している。

### 3. 本反応系の化学量論の決定

ここで、検出されたトルエンが本当にメタン+ベンゼンで生成したかどうかを慎重に議論すべきである。メタンは脱水素によって炭素 (黒鉛) と水素を生じる可能性があるため、トルエンがベンゼンの水素化分解<sup>16)</sup>で生じた可能性がある。この経路でトルエンが生じた場合には、メタンの炭素は有効利用されないばかりか、高価なベンゼンが軽質炭化水素として失われたことになる。

そこで、<sup>13</sup>Cリッチのメタンを通常のベンゼンと、最も活性の高かったIMP-Co-0.6を触媒として反応させ、生成物をガスクロマトグラフ-質量分析計

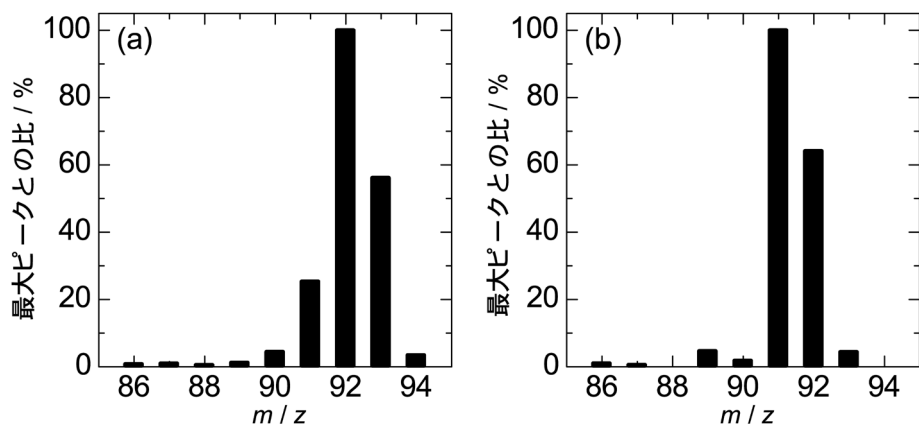


図5. IMP-Co-0.6を触媒として通常のベンゼンと (a)  $^{13}\text{C}$  リッチなメタン, (b) 通常のメタン, を反応させて得られたトルエンの  $m/z$  分布 (773 K,  $P_{\text{CH}_4}$  = 98.6 kPa,  $P_{\text{C}_6\text{H}_6}$  = 2.7 kPa and  $W_{\text{cat}}/F_{\text{benzene}}$  = 147  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{benzene}}^{-1}$ )

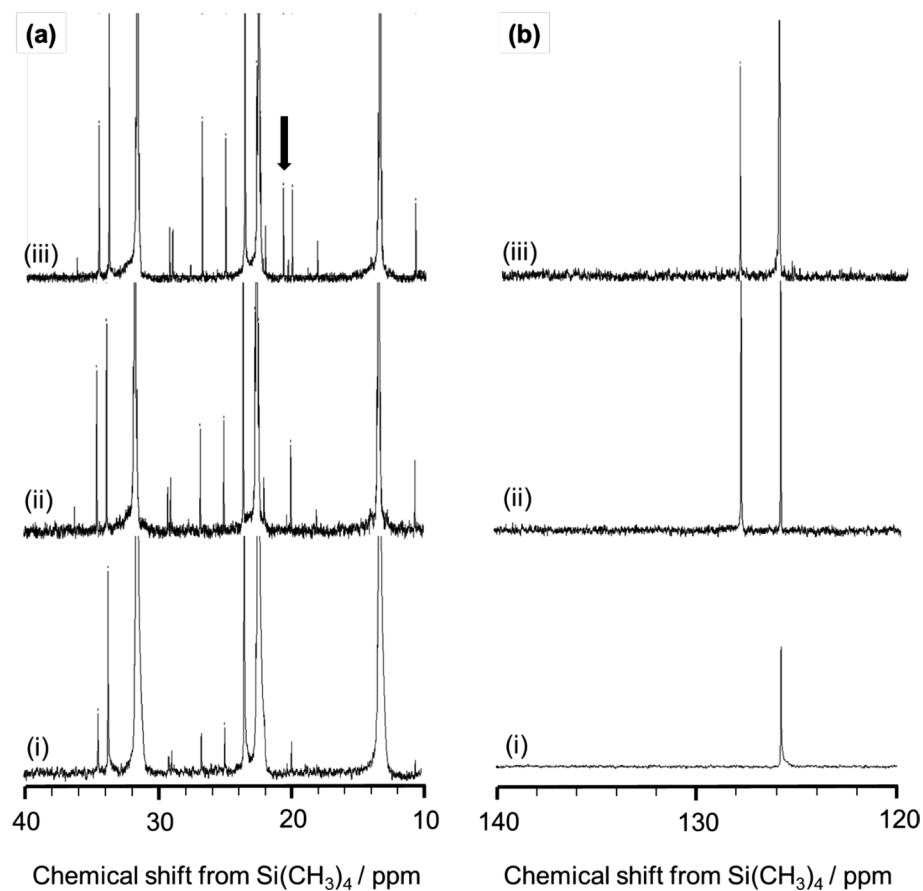


図6. (i) 溶媒のヘキサンのみ, IMP-Co-0.6を触媒として (ii) 通常のメタンとベンゼンを反応させて得られた液体生成物, (iii)  $^{13}\text{C}$  リッチなメタンと通常のベンゼンを反応させて得られた液体生成物, の  $^{13}\text{C}$  NMR の (a) 10-40, (b) 120-140 ppm 部分 (773 K,  $P_{\text{CH}_4}$  = 98.6 kPa,  $P_{\text{C}_6\text{H}_6}$  = 2.7 kPa and  $W_{\text{cat}}/F_{\text{benzene}}$  = 147  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{benzene}}^{-1}$ )

(GC-MS) と  $^{13}\text{C}$  核磁気共鳴 (NMR) で分析した。

GC-MSの結果を図5に示す。 $^{13}\text{C}$ リッチなメタンと通常のベンゼンを反応させた場合、生成したトルエンの親ピークは93だったのに対し、通常のメタンを用いた場合には92だった。 $^{13}\text{C}$ リッチなメタンを使用することでトルエンの質量数が+1となったことが示された。

続いて図6に  $^{13}\text{C}$  NMRの結果を示す。 $^{13}\text{C}$ リッチなメタンと通常のベンゼンを反応させた場合、生成したトルエンがわずかであるので、未反応のベンゼンと溶媒であるヘキサンに含まれる natural abundance の  $^{13}\text{C}$  の炭素に由来するシグナルに囲まれてではあるが、21.4 ppmにトルエンのメチル基の共鳴が見られた。また、トルエンの芳香環を構成する炭素に帰属される 125.3, 128.3, 129.1, 137.8 ppm に共鳴が現れなかった(前述のように未反応のベンゼン中

の  $^{13}\text{C}$  は観測された)。これらの結果から、メタンに含まれていた炭素がトルエンのメチル基に導入されたことが証明された。

反応式(1)に従うとトルエンと等量の水素( $\text{H}_2$ )が生成するはずである。これを確かめるため、反応系の出口に備えた質量分析計(MS)で水素の定量を行った。触媒床は常圧に保ち、出口-MS間に2つのニードルバルブを備えた差動排気系を用いた。さまざまな調製法・組成のCo/MFIを触媒として773 Kで本反応を行った際の結果を図7に示す。トルエン収率(トルエン生成速度)などは図4に示したGCによる解析結果とほぼ同じであった。トルエン生成速度の序列はIMP-Co-0.6 > IE-Co-0.39 > IMP-Co-1.8の順で、これも図4の結果と同じであった。水素生成速度の序列はIMP-Co-0.6 > IMP-Co-1.8 > IE-Co-0.39であった。図7(c)から、いずれの触媒を用

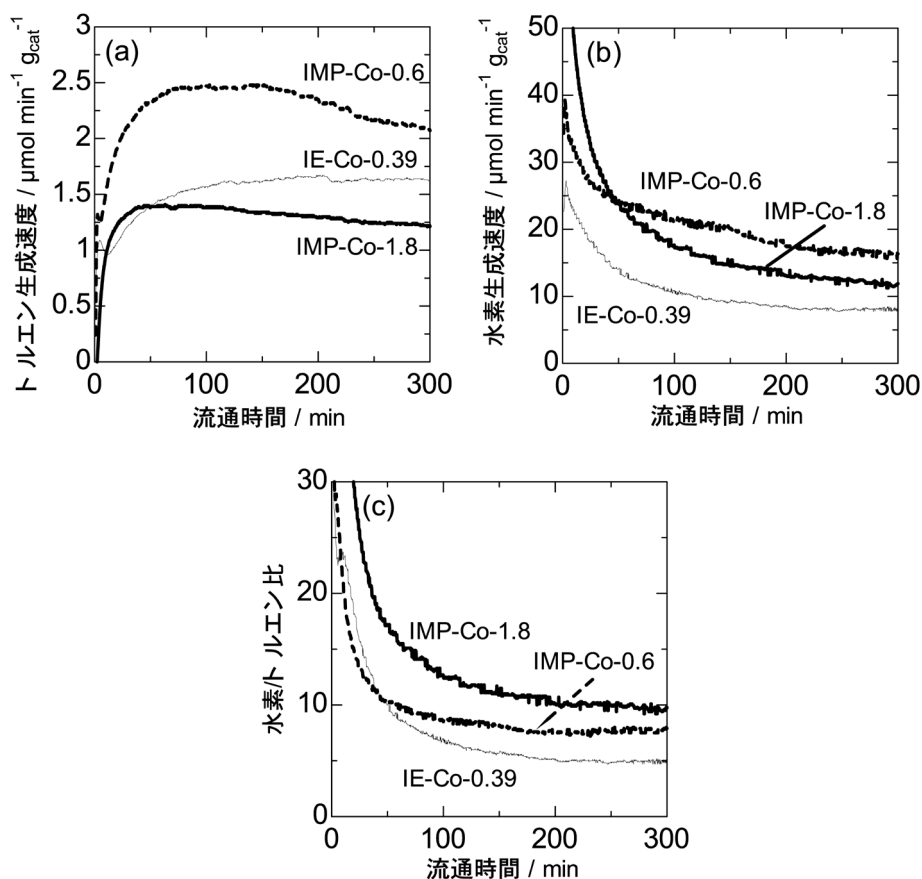


図7. Co/MFIを触媒として773 Kでメタンとベンゼンを反応させた際の(a)トルエン生成速度, (b)水素生成速度, (c)水素/トルエン比, の経時変化 ( $P_{\text{CH}_4}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{C}_6\text{H}_6}$  = 91.4, 6.8, 3.2 kPa and  $W_{\text{cat}}/F_{\text{benzene}}$  = 147  $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}_{\text{benzene}}^{-1}$ )

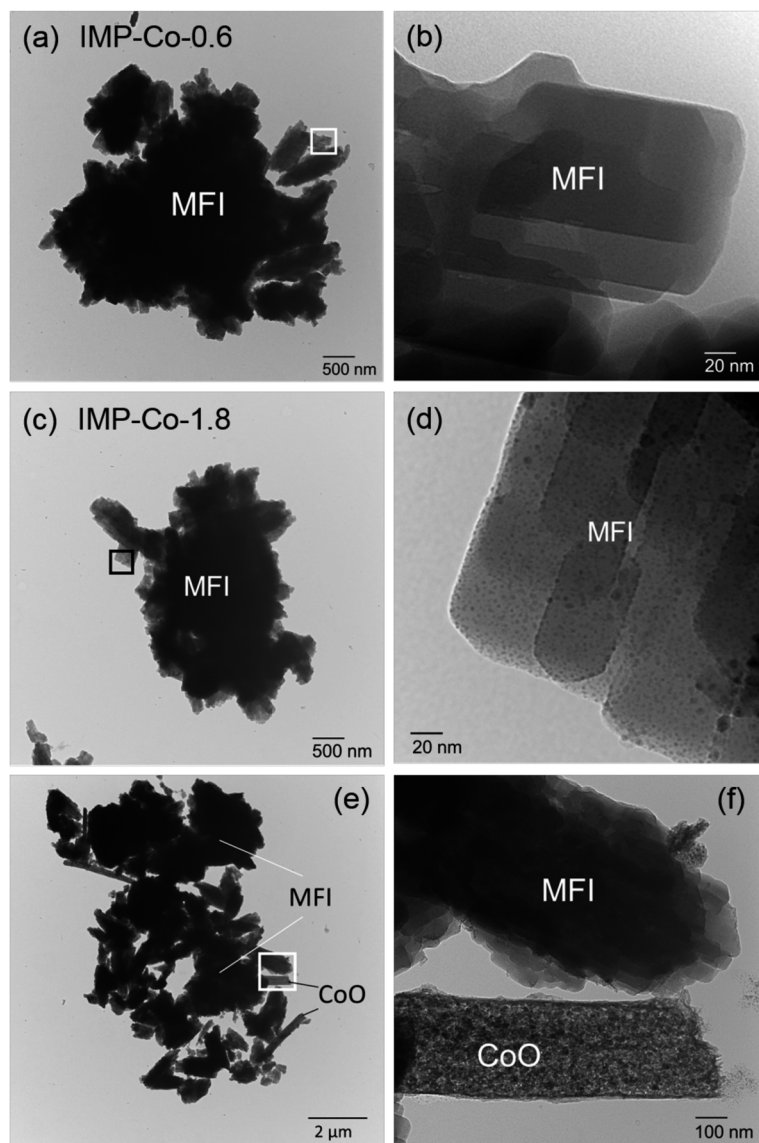


図8. (a), (b) IMP-Co-0.6, (c)–(f) IMP-Co-1.8のTEM像(加速電圧：200 kV)

いた場合でも水素/トルエン比  $> 1$  であった。したがって、トルエンよりも過剰量の水素が生成していたことになり、反応 (1) に加え、メタンの単純脱水素 [式 (2)] のような副反応も進行していることがわかった。



水素/トルエン比の序列は  $\text{IMP-Co-1.8} > \text{IMP-Co-0.6} > \text{IE-Co-0.39}$  の順であった。イオン交換法で調製した  $\text{IE-Co-0.39}$  では主にイオン交換サイトに  $\text{Co}$  種が

存在し、過剰に  $\text{Co}$  を担持した  $\text{IMP-Co-1.8}$  にはイオン交換サイトではない場所に  $\text{Co}$  種が多いと考えると、イオン交換サイト上の  $\text{Co}$  種は目的反応 (1) を促進し、イオン交換サイトに保持されていない  $\text{Co}$  種が副反応 (2) を促進していると推測される。また、副反応で生成すると推測される炭素種は触媒の活性点を被覆し、触媒を劣化させると考えられる。実際に、水素/トルエン比の高い  $\text{IMP-Co-1.8}$  と  $\text{IMP-Co-0.6}$  では流通時間の経過とともに徐々にトルエン生成速度が低下した [図 7(a)]。

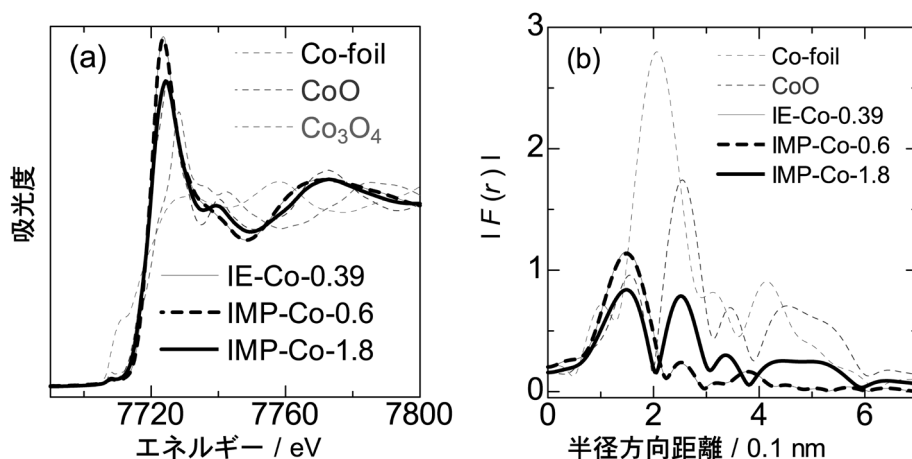


図9. 参照試料と773 Kで1 h窒素前処理を行ったCo/MFIの(a) XANES, (b) EXAFS領域から算出した動径分布関数

#### 4. Co/MFIの活性種

Co種の環境によって目的反応(1)や副反応(2)に対する触媒活性が異なることが明らかとなったので、活性なCo種の特徴を明らかにするため、Co/MFIのキャラクタリゼーションを行った。図4にアンモニアIRMS-TPD法で求めたCo/MFIのBrønsted (B) 酸量とLewis (L) 酸量を示す。Co/Al = 1.0付近まで、Co/Alが増加するとともにB酸量が減少し、L酸量が増加した。これはCoがMFIのイオン交換サイトに担持されたこと、イオン交換サイト上のCo種はL酸性を持つことを示している。Co/Al > 1.0の範囲ではL酸量はほとんど変化しなかったことから、イオン交換サイトにないCoが一部凝集していることが示唆される。

図8にCo/MFIのTEM像を示す。担持量に関わらず数 $\mu\text{m}$ の粒子が観察された。この粒子はMFIゼオライトであると判断した。IMP-Co-0.6の拡大像からはCoの凝集体のようなものは観測されなかった[図8(b)]。しかし、同範囲のエネルギー分散X線(EDX)分析からは、SiとOの他にCoが検出された。これらの結果は、CoがTEMの検出限界(1 nmより小さいオーダー)より小さい状態でMFI上に担持されていることを示している。一方、Coを過剰に担持したIMP-Co-1.8のTEM像には、MFI粒子の他に針状の結晶が見られ、これは電子線回折からCoOと同定された。さらに拡大像からはMFI上にもCoOと思われる凝集体が観測された。

次にX線吸収分光(XAS)の結果を図9に示す。X

線吸収端近傍構造(XANES)領域のスペクトルを比較すると、測定したCo/MFIでは全てX線吸収端の位置がCoOと同じであったことから、担持されているCo種の酸化状態が+IIであることが示された。広域X線吸収微細構造(EXAFS)領域の解析から得られた動径分布関数を比較すると、IE-Co-0.39とIMP-Co-0.6では0.15 nm付近に1つだけピークが見られた。このピークはCoOのCo-Oピークよりわずかに短く、ゼオライト骨格中の酸素に近接するCoに由来するCo-Oであると考えられる。また、第2配位圏以上の範囲にピークが見られないことから、担持されているCoが単原子レベルで分散していることが示唆される。これに対してIMP-Co-1.8では、0.15 nmに加えて、CoOと同じ0.25 nmにもCo-O-Co由来のピークが観測されており、Coの一部がCoOとして凝集していることがわかった。これらの結果はTEM観察の結果を支持する。

以上から、イオン交換サイト上に原子状に分散した酸化状態+IIのCo種がメタンによるベンゼンのメチル化(1)に活性を持ち、凝集したCoO種は副反応(2)に活性と考えられる。

#### 5. 活性なCo種の選択的生成

以上のようにCo/MFIにはメタンによるベンゼンのメチル化に他の物質よりは高い触媒活性が見られるが、工業生産のためには反応速度の向上が必要である。前述のようにCo/Al < 0.6ではCo種の凝集は見られないが、それでもIMP-Co-0.6を触媒として



表2. イオン交換法で調製したMetal- $X$ とCo-Metal触媒 ( $X$ はCo/Alモル比)

触媒	Mの 周期	Mの 価数	調製溶液中の 金属量		固体上に残った金属量					
			Co/Al	M/Al	[Al]/mol kg <sup>-1</sup>	[Co]/mol kg <sup>-1</sup>	[M]/mol kg <sup>-1</sup>	Co/Al	M/Al	(Co + M)/Al
IE-Co-0.18			0.2		1.5	0.26		0.18		
IE-Co-0.23			0.3		1.3	0.29		0.23		
IE-Co-0.29			0.4		1.4	0.41		0.29		
IE-Co-0.32			0.45		1.4	0.46		0.32		
IE-Co-0.33			0.60		1.5	0.49		0.33		
IE-Co-0.42			2.00		1.4	0.60		0.42		
IE-Mg-0.43	3rd	+2		2.00	1.1		0.47		0.43	
IE-Ni-0.15	4th	+2		0.20	1.0		0.16		0.15	
IE-Zn-0.52	4th	+2		2.00	1.1		0.54		0.52	
IE-Pb-0.48	6th	+2		2.00	1.2		0.56		0.48	
Co + Mg	3rd	+2	2.00	2.00	1.2	0.29	0.27	0.24	0.22	0.46
Co + Ca	4th	+2	2.00	2.00	0.9	0.15	0.35	0.17	0.38	0.55
Co + Sc	4th	+3	2.00	2.00	0.8	0.42	0.05	0.53	0.07	0.60
Co + Fe	4th	+2	2.00	2.00	1.1	0.33	1.43	0.29	1.26	1.55
Co + Ni	4th	+2	2.00	2.00	1.2	0.36	0.16	0.30	0.13	0.43
Co + Cu	4th	+2	2.00	2.00	1.3	0.36	0.18	0.28	0.14	0.42
Co + Zn	4th	+2	2.00	2.00	1.3	0.31	0.25	0.23	0.19	0.42
Co + Sr	5th	+2	2.00	2.00	1.2	0.37	0.25	0.31	0.21	0.52
Co + Nb	5th	+5	2.00	2.00	1.1	0.38		0.36	2.08 <sup>*</sup>	2.44 <sup>*</sup>
Co + Ag	5th	+1	2.00	2.00	1.2	0.47	0.13	0.38	0.11	0.49
Co + In	5th	+3	2.00	2.00	1.4	0.50	0.48	0.37	0.36	0.73
Co + La	6th	+3	2.00	2.00	1.0	0.45	0.02	0.47	0.02	0.49
Co + Ce	6th	+3	2.00	2.00	1.1	0.50	0.02	0.45	0.02	0.47
Co + Pb	6th	+2	2.00	2.00	1.3	0.20	0.36	0.15	0.28	0.43

<sup>\*</sup> Nbの量はEDSより求めた、それ以外の元素はICPによって求めた。

55 Kで本反応を行うと速い劣化が観測され、これも副反応(2)のためと考えられる。しかしCo/Al < 0.6の範囲での活性の変化を詳細に調べると、Co/Al < 0.3では活性があまり上がらず、Co/Al = 0.3–0.6の範囲で活性が顕著に向上した。これは、単原子分散Co + II種の中でも本反応に対して不活性なCo種と活性なCo種が存在するためと考えられる。またCoが少ないときに先に不活性な種が生成したことも示唆される。その順序を変え、活性なCo種のみを選択的に生成することを意図して、Coに加えて第2元素を導入した。

表2に調製した触媒とその組成を示す。前述のように、Co以外の元素は単独では不活性であったことから、Coに加えて第2元素を導入した触媒の活性を比較することで、ゼオライト細孔内における活性なCoの分布の変化が推測できる。Coと第2元素を同時にイオン交換(2種類の金属塩の混合溶液にNH<sub>4</sub>-MFIを入れ、攪拌、濾過)した際のCo/Alモル

比と活性の関係を図10に示す。第2元素の種類によってさまざまな変化が見られた。図中に黒塗りで示した典型元素の導入によって活性が向上し、遷移金属元素の導入によって低下するという傾向が見られた。

図11にCoのみ、第2元素のみ、Coと第2元素とを同時に担持したMFIの触媒活性を示す。Pb/MFI, Mg/MFI, Zn/MFIや、Co/Al < 0.3のCo/MFI自体にはそれほど活性が高くないにも関わらず、Pb, Mg, ZnとCo/MFIを共存させると活性が向上したことがわかる。Ni/MFIを触媒とした場合にもトルエンの生成が見られたが、これは既報<sup>16)</sup>の通り、ベンゼンの水素化分解で生成したトルエンと思われる。

図11より、MgとCoを同時にイオン交換すると最も活性が向上したことから、Mgの担持法について検討した。図12に、金属の導入手順を変えたCo + Mg/MFIのベンゼンのメチル化活性を示す。Co + Mgで同時にイオン交換した場合と、先にMgでイ

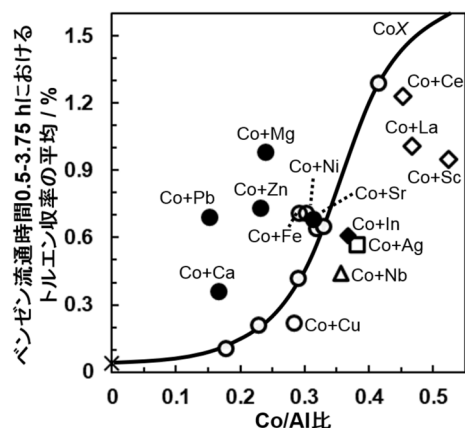


図10. Co/MFI (○, イオン交換法)とCo+M/MFI (M = □: 1価, ●および○: 2価, ◇: 3価, △: 5価イオン, ●: 典型元素, □, ○, ◇, △: 遷移金属元素)のCo/Al比とメタンによるベンゼンのメチル化活性の関係(773 K,  $P_{CH_4}$  = 98.6 kPa,  $P_{C_6H_6}$  = 2.7 kPa and  $W_{cat}/F_{benzene}$  = 147 g<sub>cat</sub> h mol<sub>benzene</sub><sup>-1</sup>)

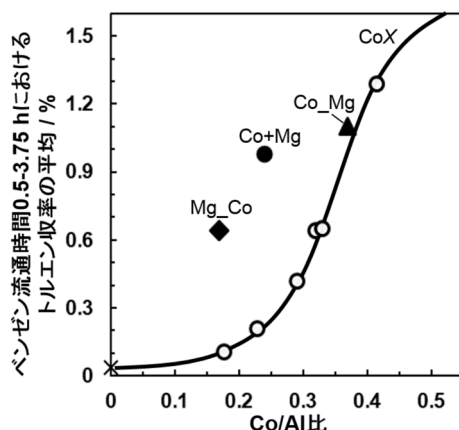


図12. Co/MFI (○: イオン交換法)とCo+Mg/MFI (●: 同時にイオン交換, ▲: 最初にCo, 2番目にMgでイオン交換, ◆: 最初にMg, 2番目にCoでイオン交換)のCo/Al比に対するメタンによるベンゼンのメチル化活性の関係(773 K,  $P_{CH_4}$  = 98.6 kPa,  $P_{C_6H_6}$  = 2.7 kPa and  $W_{cat}/F_{benzene}$  = 147 g<sub>cat</sub> h mol<sub>benzene</sub><sup>-1</sup>)

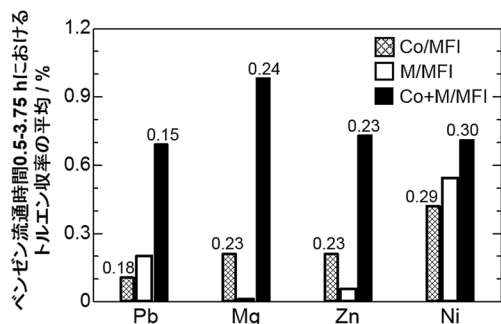


図11. Co/MFI, M/MFI, Co+M/MFI (M = Metal)のメタンによるベンゼンのメチル化活性の比較(図中の数字はCo/Alモル比を表す. 反応条件: 773 K,  $P_{CH_4}$  = 98.6 kPa,  $P_{C_6H_6}$  = 2.7 kPa and  $W_{cat}/F_{benzene}$  = 147 g<sub>cat</sub> h mol<sub>benzene</sub><sup>-1</sup>)

オン交換をして、後からCoでイオン交換をした触媒は、どちらもCoだけをイオン交換した触媒よりも高い活性を示した。一方で、先にCoでイオン交換をして後からMgでイオン交換をした触媒は、Coのみを担持したCo/MFIと同様の活性を示した。これらの結果から、MFIのイオン交換サイトには、低濃度のCo溶液でもイオン交換が進行するサイトと、ある程度高濃度にならないとイオン交換が進行しないサイトが存在しており、前者に担持されたCo<sup>2+</sup>

種は本反応に対して不活性で、後者に担持されたCo<sup>2+</sup>種が活性ということが示唆される。CoとMgを同時にイオン交換した場合、Mgが前者の不活性Co種をもたらすサイトに優先的に導入されることで、Coが効率的に活性をもたらすサイトにイオン交換され、低濃度でも高い活性を示したと考えられる(図13)。今後は、分光学的な分析などを基に活性なCoのみを有するCo/MFIを設計することを目指す。

## 6. おわりに

本稿では、数あるmetal/zeoliteの中でCo/MFIが773 Kでのメタンによるベンゼンのメチル化に対して特異的に活性を示すことや、活性種の解析、選択的生成について述べてきた。これらの結果は、ゼオライトと金属との組み合わせ次第では特異な化学的機能が発現すること、そのためにはイオン交換サイトの環境が重要となる可能性を示唆している。今後はCo種の環境を制御し、より高い活性を示す触媒を開発したい。本稿で示したメタンの非酸化条件下での直接メチル化剤としての利用はチャレンジングであるが、ゼオライトと金属の組み合わせによって金属種の新規な機能を引き出すことによって現実味を帯びてくる。そのためには単原子状に分散した金

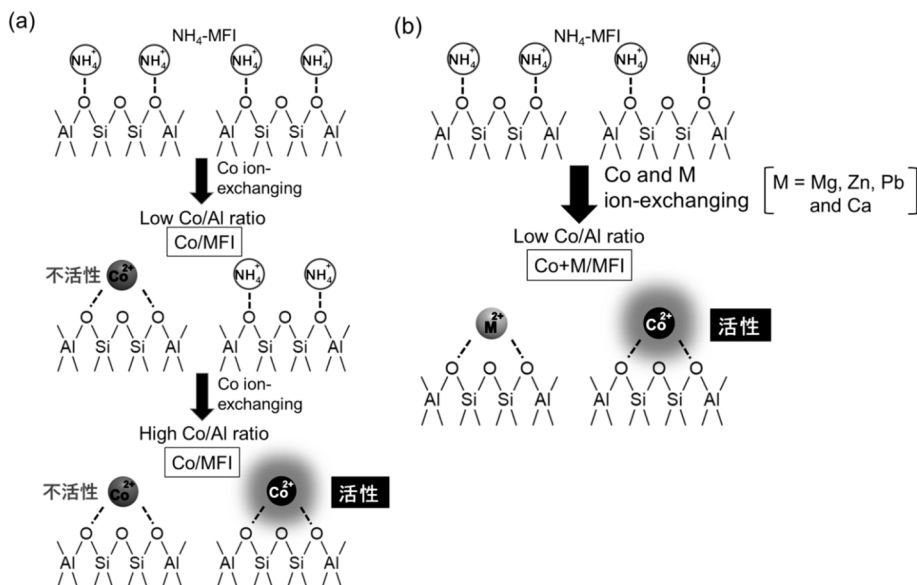


図 13. 推測される (a) Co/MFI, (b) Co + Mg/MFI のイオン交換機構

属種の分析, さらにはゼオライトのイオン交換サイトの構造・化学両面からの解析が必要である。我々の研究分野であるゼオライト科学の進歩によって, メタンの有効活用, ひいてはエネルギー問題の解決の一助となれば幸いである。

## 謝辞

共同研究者の鳥取大学GSC研究センター松原仁志氏, 菅沼学史講師に謝意を表する。本研究の一部はJST CREST (課題番号: JPMJCR17P1) とJSPS 科研費 (課題番号: JP19J15344) の補助を受けた。XAS測定には工学院大学先進工学部奥村和教授, TEM観察には大阪大学超高压電子顕微鏡センター保田英洋教授, 坂田孝夫特任研究員にご協力いただいた。

## 参考文献

- 1) R. H. Crabtree, *Chem Rev.*, **95**, 987 (1995).
- 2) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 154 (1995).
- 3) R. G. Bergman, *Nature*, **446**, 391 (2007).
- 4) A. I. Olivos-Suaraz, Á. Szécsényi, E. J. M. Hensen, J. Ruiz-Martinez, E. A. Pidko, J. Gascon, *ACS Catal.*, **6**, 2965

(2016).

- 5) K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjaer, C. V. Ovesen, N. C. Schjodt, J. Sehested, S. G. Thomsen, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **3**, 423 (2011).
- 6) M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 93 (1999).
- 7) N. R. Foster, *Appl. Catal.*, **19**, 1 (1985).
- 8) M. B. Park, E. D. Park, W.-S. Ahn, *Front. Chem.*, **7**, 514 (2019).
- 9) L. S. Wang, L. X. Tao, M. S. Xie, G. F. Xu, J. S. Huang, Y. D. Xu, *Catal. Lett.*, **21**, 35 (1993).
- 10) D. Mitsuyoshi, K. Kuroiwa, Y. Kataoka, T. Nakagawa, M. Kosaka, K. Nakamura, S. Suganuma, Y. Araki, N. Katada, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **242**, 118 (2017).
- 11) M. O. Adebajo, M. A. Long, R. F. Howe, *Res. Chem. Intermed.*, **26**, 185 (2000).
- 12) M. O. Adebajo, M. A. Long, R. L. Frost, *Catal. Commun.*, **5**, 125 (2004).
- 13) T. Baba, H. Sawada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3919 (2002).
- 14) K. Nakamura, A. Okuda, K. Ohta, H. Matsubara, K. Okumura, K. Yamamoto, R. Itagaki, S. Suganuma, E. Tsuji, N. Katada, *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).
- 15) H. Matsubara, E. Tsuji, Y. Moriwaki, K. Okumura, K. Yamamoto, K. Nakamura, S. Suganuma, N. Katada, *Catal. Lett.*, **149**, 2627 (2019).
- 16) T. Sano, K. Okabe, H. Hagiwara, H. Takaya, H. Shoji, K. Matsuzaki, *J. Mol. Catal.*, **40**, 113 (1987).

# Benzene Methylation with Methane over MFI Zeolite-supported Metal Catalysts

Koshiro Nakamura<sup>\*,\*\*</sup>, Etsushi Tsuji<sup>\*</sup> and Naonobu Katada<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Center on Research for Green Sustainable Chemistry, Tottori University

<sup>\*\*</sup> Research Fellowship for Young Scientists (DC2) of Japan Society for the Promotion of Science

MFI zeolite-supported cobalt (Co/MFI) showed distinctly high activity for direct methylation of benzene with methane. The active species was identified by advanced spectroscopic techniques such as ammonia IRMS-TPD and X-ray absorption spectroscopy to be Co species with +II oxidation state mono-atomically dispersed on ion exchange site of MFI. Addition of secondary elements to the Co/MFI leads selective formation of the active cobalt species.

Key words: MFI-type zeolite, metal catalyst, methane, benzene, methylation

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

## コアシェル構造化ゼオライトの吸着特性

宮本 学

ゼオライトの表面修飾は結晶外表面への新規吸着サイト形成や外表面不活性化による反応選択性向上など、触媒、吸着性能向上に寄与することが知られている。本研究ではAlを含有するゼオライトの結晶外表面を同結晶構造の純シリカゼオライトで被覆したコアシェル構造化ゼオライトの吸着特性について紹介する。MFI型ゼオライトのコアシェル構造化により、①外表面強吸着サイト不在もしくは細孔開口部の狭小化による分子ふるい能の向上や②表面疎水化による吸着選択性向上(水蒸気吸着阻害)を確認した。また、CHA型ゼオライトのコアシェル構造化においても、MFI型ゼオライトと同様の分子ふるい能の向上を確認し、コアシェル構造化は吸着能向上の汎用的手法になり得ることを示した。

キーワード：吸着，コアシェル，分子ふるい，MFI，CHA

## 1. はじめに

ゼオライトは触媒、吸着剤、イオン交換剤等として石油化学、化学分野をはじめ、幅広く使用されている。その理由として、ゼオライトが有する均一な分子レベルの細孔による分子ふるい能はもちろんのこと、骨格中のSi/Alにより親疎水性、吸着性、触媒活性を制御できることが挙げられる。さらには、メソ孔の導入や結晶形態制御による分子拡散促進<sup>1,2)</sup>、結晶内Al導入部位制御による反応選択性の制御<sup>3)</sup>、分離膜における配向性制御による分離選択性の向上<sup>4)</sup>等、高機能化手法が報告されている。このようなゼオライトの高機能化手法のなかで、吸着性能向上に効果的な手法として表面修飾(改質)が知られており、クロロシラン修飾による水中VOC除去<sup>5)</sup>、界面活性剤やキトサン修飾による硝酸イオン除去<sup>6)</sup>、アミノシラン修飾による色素回収<sup>7)</sup>、シリカ修飾による吸着速度の向上<sup>8)</sup>等が報告されている。

表面修飾による高機能化は触媒への応用においても効果的であり、特に表面修飾ZSM-5を用いたバ

ラキシレンの選択的合成は盛んに研究されてきた。古くはリン、ホウ素、MgOなどによる修飾<sup>9,10)</sup>が、また、1980年代中頃にCVDやCLDによるシリカ被覆ZSM-5が優れたパラキシレン選択性を示すことが報告されて以来<sup>11)</sup>、本手法を用いた研究が数多く報告されている<sup>12,13)</sup>。近年では、メカノケミカル法による表面改質が選択性向上に効果的であるとの報告<sup>14)</sup>もあり、ゼオライトの表面修飾は触媒分野における高機能化手法のひとつとして今後も重要な技術と言える。筆者らはこれまでにZSM-5の外表面を純シリカMFI型ゼオライトであるsilicalite-1で被覆したコアシェル構造化ゼオライトがトルエンのアルキル化において極めて優れたパラキシレン選択性を示すことを見いだしており<sup>15)</sup>、いくつかの研究グループが同様の成果を発表している<sup>16-18)</sup>。

本触媒で用いたZSM-5、silicalite-1ともMFI型の結晶構造を有しており、shell層となるsilicalite-1はZSM-5上にエピタキシャル成長することがわかっている<sup>19)</sup>。そのため、silicalite-1被覆による分子の細孔内拡散への影響は軽微であると予想されることから、これら生成物選択性の向上は、主として結晶外表面の不活性化による副反応の抑制に起因するものと考えてきた。しかしながら、silicalite-1被覆が細孔内拡散および分子ふるい能に及ぼす影響については不明のままであった。本稿では、MFI型ゼオライトを中心に、コアシェル構造化が吸着性能に及ぼ

受理日：2019年12月4日

岐阜大学工学部化学・生命工学科

〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1番1

E-mail: m\_miya@gifu-u.ac.jp

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



す影響を概説するとともに、コアシェル構造化がゼオライトの吸着性能向上の汎用的な手法となり得ることを紹介する。

## 2. コアシェル構造化MFI型ゼオライトの吸着特性

### 2.1 MFI型ゼオライトのコアシェル構造化<sup>20)</sup>

ゼオライトのコアシェル構造化はcoreとなるゼオライトの二次成長により可能であり、合成条件に若

干の差異はあるものの、通常の水熱合成法が用いられる。Fig. 1にZSM-5および既報<sup>21)</sup>を参考にフッ化物法を用いたコアシェル構造化MFI型ゼオライト (silicalite/ZSM-5) のSEM像を示す。Silicalite/ZSM-5の外観からはcoreであるZSM-5が二次成長している様子が伺え、フッ化物法を用いた場合でも従来法と同様にsilicalite-1がZSM-5上にエピタキシャル成長していると考えられる。また、SEM像から見積

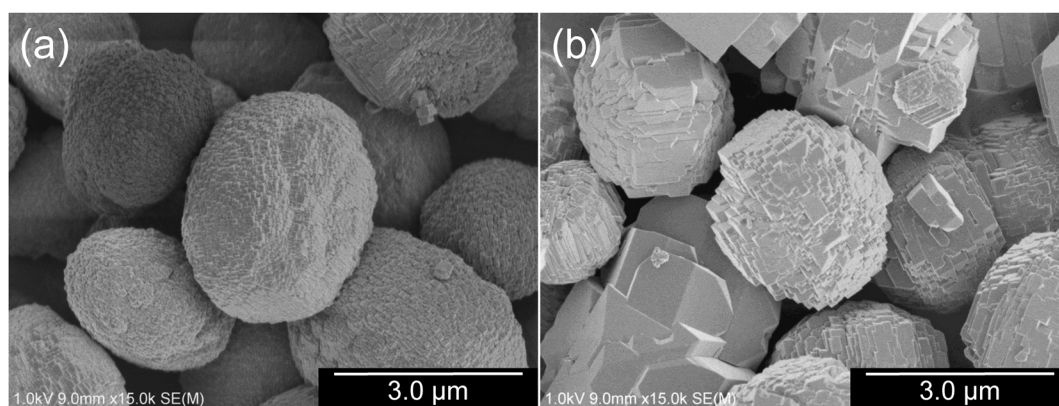


Fig. 1. SEM images of (a) ZSM-5 and (b) silicalite/ZSM-5

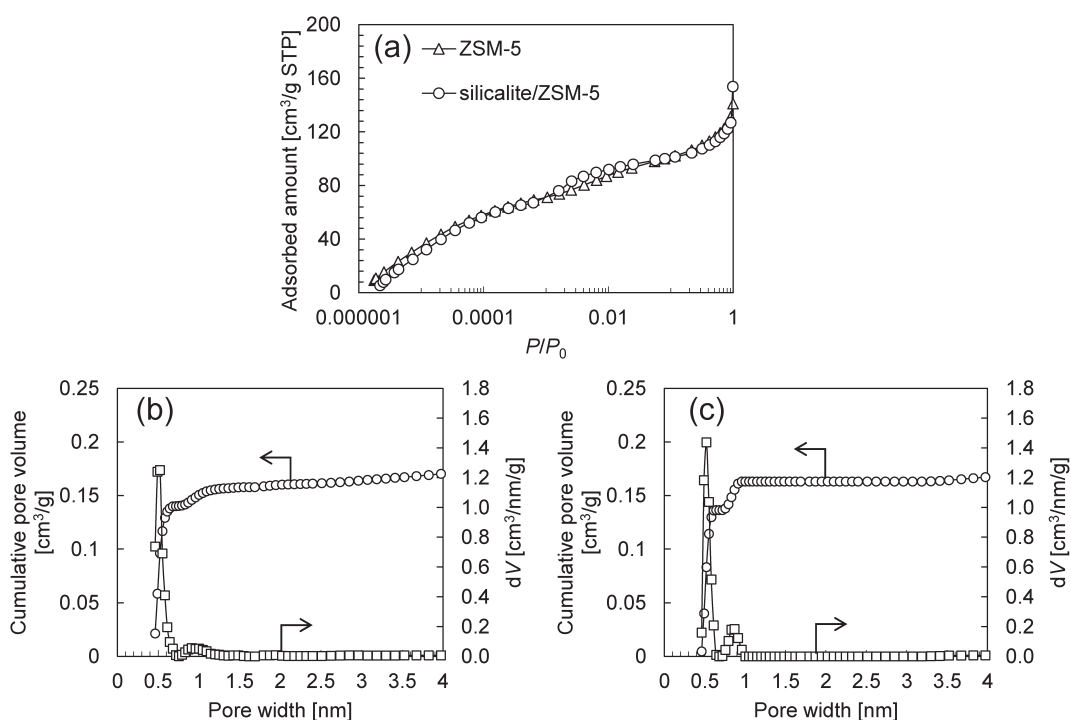


Fig. 2. Ar adsorption isotherms (a) and pore size distribution on ZSM-5 (b) and silicalite/ZSM-5 (c)

もったZSM-5およびsilicalite/ZSM-5の平均結晶径はそれぞれ $2.65\ \mu\text{m}$ および $2.77\ \mu\text{m}$ であったことから、silicalite-1層の厚みは50 nm程度と予想される。Fig. 2に示すようにAr吸着等温線はいずれもI型を示しており、NLDFTにより求めたZSM-5およびsilicalite/ZSM-5それぞれのミクロ孔容積は $0.160\ \text{cm}^3$ および $0.163\ \text{cm}^3$ とほぼ同程度であった。細孔径分布を見ると、メインピークはMFIの細孔由来でありサンプル間に大きな違いは認められない。一方で9 Å付近に確認できるピークはコアシェル構造化により大きくなった。このピークはMFIのミクロ孔構造に直接関係はないものの、そのピーク強度は骨格内Alの減少により強くなることが知られている<sup>22)</sup>。

つまり、この結果はsilicalite/ZSM-5のSi/AlがZSM-5に比べ大きいことを意味しており、XRFによる組成分析結果 (Table 1) と一致する。これらの結果は、純シリカ組成のsilicalite-1層がZSM-5上に形成されていることを示唆するものであり、特にAr吸着等温線はコアシェル構造化がゼオライトのミクロ孔構造に影響していないことを示している。

## 2.2 キシレン異性体のクロマトグラフィー分離<sup>20)</sup>

ZSM-5およびsilicalite/ZSM-5それぞれを充填したカラムを作製し、キシレン異性体 (パラキシレン/メタキシレン) の分離性能を評価した。Fig. 3にZSM-5, silicalite/ZSM-5およびsilicalite-1のクロマトグラムを示す。なお、silicalite-1はコアシェル構造化の

Table 1. Physical properties of ZSM-5 and silicalite/ZSM-5

	Si/Al <sup>a</sup>	Crystal size D50 [ $\mu\text{m}$ ]	Micropore volume [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] <sup>b</sup>	Total pore volume [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
ZSM-5	34.4	2.65	0.160	0.224
Silicalite/ZSM-5	55.0	2.77	0.163	0.242

<sup>a</sup>measured by XRF, <sup>b</sup>calculated by NLDFT method

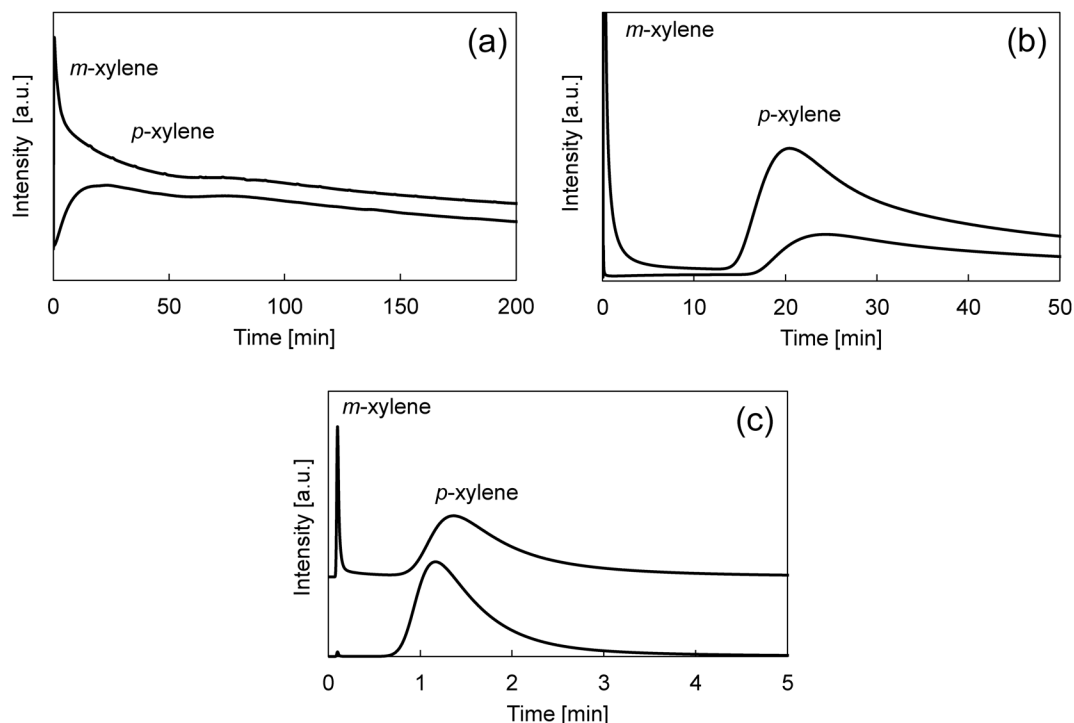


Fig. 3. Chromatographic separation of *p*-/*m*-xylene mixture (90/10 wt%) over ZSM-5 (a), silicalite/ZSM-5 (b) and silicalite-1 (c) at 553 K. Solid line: binary mixture, dashed line: single injection of *p*-xylene

際の合成条件を用い、coreとなるZSM-5を添加せずに合成したものである。ZSM-5を用いた場合、メタキシレンの保持時間は非常に小さいにもかかわらず、メタキシレンのピークは大きくテーリングしており、パラキシレンとメタキシレンの分離は困難であった。メタキシレンの分子径はMFIの細孔径よりもわずかに大きいことから、メタキシレンの極めて速い溶出と大きなピークテーリングは、少量のメタキシレンがMFI細孔内を極めて遅い速度で拡散している、もしくは、結晶表面（もしくは細孔開口部）に強く吸着していることを示唆している。これに対し、silicalite/ZSM-5およびsilicalite-1では、パラキシレンをメタキシレンから明確に分離することが可能であった。また、silicalite/ZSM-5のパラキシレンの保持時間はsilicalite-1よりもかなり大きい。保持時間の差はその物質の吸着の強さに依存することから、silicalite-1におけるパラキシレンの早い溶出は骨格内Alが存在していないことに起因する。silicalite/ZSM-5, silicalite-1いずれのサンプルにおいてもメタキシレンのピークテーリングはZSM-5と比較して極めて小さい。これらのサンプルの結晶外表

面にはAlサイトが存在しておらず、より均一な表面を有していると考えられ、これがメタキシレンのピークテーリングの抑制に繋がったと言える。さらに、ゼオライト骨格中のAl含有量が增大すると、格子間隔が増大する<sup>23)</sup>。つまり、ゼオライトの細孔径はSi/Alが大きくなるにつれて、極めてわずかなものではあるものの小さくなるため、silicalite/ZSM-5の結晶外表面の細孔径はZSM-5と比較してわずかに小さく、これが分子の拡散に影響している可能性がある。実際、Fig. 4に示すように単成分蒸気吸着測定により、コアシェル構造化はパラキシレンの吸着速度に影響しない一方で、メタキシレンの吸着速度が大きく低下する。

次に、パルスクロマトグラフィー<sup>24)</sup>を用いてキシレン異性体のヘンリー定数および低被覆率時における分離係数（ヘンリー定数の比）を求めたところ（Table 2）、コアシェル構造化により分離係数は3倍程度向上することがわかった。キシレン異性体それぞれのヘンリー定数から明らかなように、コアシェル構造化は細孔径よりも分子径の小さなパラキシレンへの影響は小さく、より分子径の大きいメタ

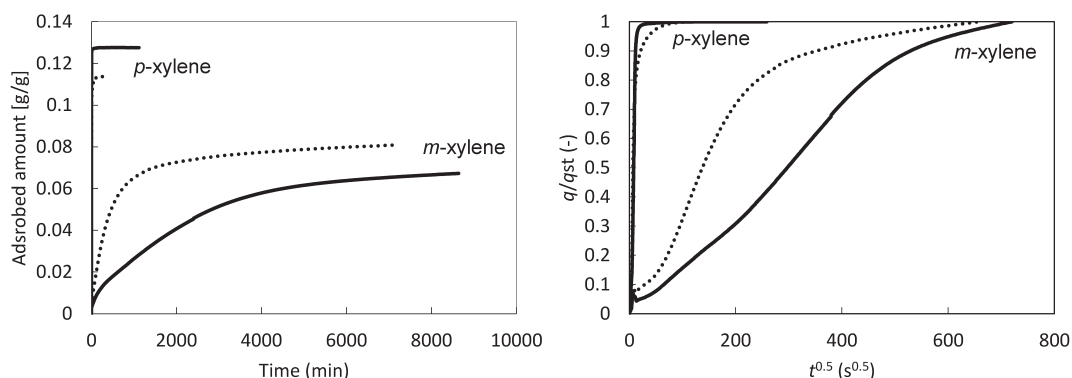


Fig. 4. Single component kinetic uptake of *p*-xylene and *m*-xylene in vapor phase over ZSM-5 (dashed line) and silicalite/ZSM-5 (solid line) at 10 mbar of xylene partial pressure and 323 K

Table 2. Henry adsorption constants of xylenes and low coverage separation factors on ZSM-5 and silicalite/ZSM-5 at 553 K

	ZSM-5		Silicalite/SM-5		Silicalite-1	
	$K'$ (mol/kg/Pa)	Separation factor*	$K'$ (mol/kg/Pa)	Separation factor*	$K'$ (mol/kg/Pa)	Separation factor*
<i>p</i> -xylene	$2.57 \times 10^{-4}$		$1.66 \times 10^{-4}$		$4.19 \times 10^{-6}$	
<i>m</i> -xylene	$4.46 \times 10^{-5}$	5.8	$9.94 \times 10^{-6}$	16.7	$9.50 \times 10^{-7}$	4.4
<i>o</i> -xylene	$3.48 \times 10^{-5}$	7.4	$7.31 \times 10^{-6}$	22.7	$1.04 \times 10^{-6}$	4.0

\*determined by the ratio of Henry adsorption constants of *p*-xylene over other isomers

びオルトキシレンに対する吸着阻害効果がより強く現れる結果となった。なお、クロマトグラフィー分離で良好な分離性能を示した silicalite-1 の分離係数は最も低い値であった。これは骨格中に Al サイトが存在しておらず、パラキシレンのヘンリー定数が他のサンプルに比べ低いことに起因する。この結果は、高いパラキシレン分離係数の達成には、Al サイトのような骨格中の強吸着サイトの存在と、結晶外表面における強吸着サイトの不在が重要な鍵となることを示唆するものである。

### 2.3 表面疎水化による水蒸気共存下での $\text{CO}_2$ 分離<sup>25)</sup>

圧力スイング  $\text{CO}_2$  分離プロセスではその高い  $\text{CO}_2$  選択性からしばしば低シリカゼオライトが用いられる。しかしながら、低シリカゼオライトは水分子との親和性が高く、水蒸気共存下では  $\text{CO}_2$  よりも水分子が低シリカゼオライトに強吸着するため、 $\text{CO}_2$  吸着量が大きく低下することが知られている。コアシェル構造化ゼオライトは、その結晶外表面が疎水的な純シリカゼオライトで構成されており、水蒸気共存下での  $\text{CO}_2$  分離への応用が期待できる。前節で用いた ZSM-5 を core とし、フッ化物法でコアシェル構造化した silicalite (F)/ZSM-5 およびフッ化物法を用いずに合成した silicalite/ZSM-5 について水蒸気共存下における  $\text{CO}_2$  吸着性能を評価した。

Fig. 5 にそれぞれのサンプルおよび参照用としてフッ化物ありで合成した silicalite-1 (F) の  $\text{CO}_2$  および水蒸気の単成分吸着等温線を示す。Silicalite/ZSM-5 および silicalite (F)/ZSM-5 の  $\text{CO}_2$  吸着量はコアシェル構造化により元の ZSM-5 から多少の変化

が認められるものの、その影響は小さく、core である ZSM-5 が Al サイトを有しているため、silicalite-1 (F) よりも高い値を示した。一方で、水蒸気吸着に対するコアシェル構造化の影響は Fig. 5 に示すように非常に大きい。特にフッ化物法により合成した silicalite (F)/ZSM-5 の水蒸気吸着量は 0.56 mmol/g と ZSM-5 の 4.96 mmol/g から大幅に低下しており、silicalite-1 (F) と遜色ない低い水蒸気吸着量を示している。Silicalite/ZSM-5 と silicalite (F)/ZSM-5 の水蒸気吸着量の大きな差は、silicalite-1 層の骨格内欠陥によって説明できる。ゼオライト骨格内の格子欠陥はフッ化物を用いて合成することで大きく減少することが知られている<sup>26)</sup>。事実、Fig. 6 に示すように、各サンプルの  $^{29}\text{Si}$  MAS および CP NMR を確認すると、silicalite/ZSM-5 では Q3 (0Al) の存在が確認でき、一方の silicalite (F)/ZSM-5 では、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR の Q3 (0Al) ピークは減少しているのに加え、Q4 (0Al) のピークがわずかに割れているのが確認できた。これは silicalite (F)/ZSM-5 の結晶性が他のサンプルよりも優れていることを示唆している。

それぞれのサンプルを用い、水蒸気共存下における  $\text{CO}_2$  吸着量を評価した。Fig. 7 に吸脱着繰り返しによる  $\text{CO}_2$  吸着量の変化を示す。ZSM-5 は初期の吸着量は 0.44 mmol/g であったのに対し、2 回目の吸着量は 0.13 mmol/g と大きく低下した。この大幅な  $\text{CO}_2$  吸着量の低下は水蒸気の吸着によるものであり、熱再生により  $\text{CO}_2$  吸着量は初期と同程度まで回復する。これに対し、silicalite (F)/ZSM-5 では、初期吸着量を基準とした 2 回目の  $\text{CO}_2$  吸着量の低下は 8% 以下であり、7 回目においてもその吸着量の低

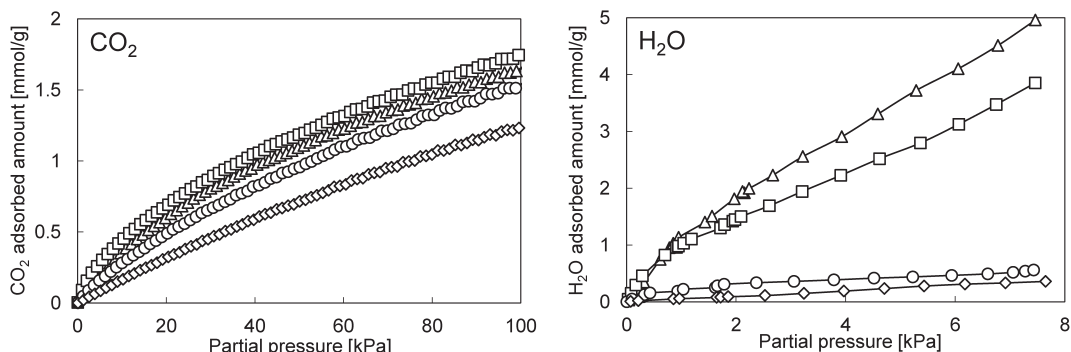


Fig. 5.  $\text{CO}_2$  and water vapor adsorption isotherms on ZSM-5 ( $\triangle$ ), silicalite/ZSM-5 ( $\square$ ), silicalite (F)/ZSM-5 ( $\circ$ ) and silicalite-1 (F) ( $\diamond$ ) at 313 K

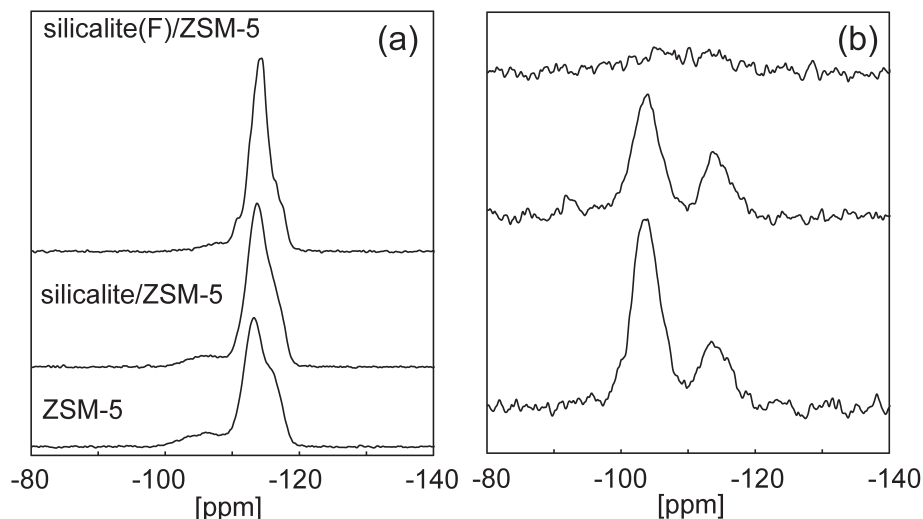


Fig. 6.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (a) and CP MAS NMR (b) on ZSM-5, silicalite/ZSM-5 and silicalite (F)/ZSM-5

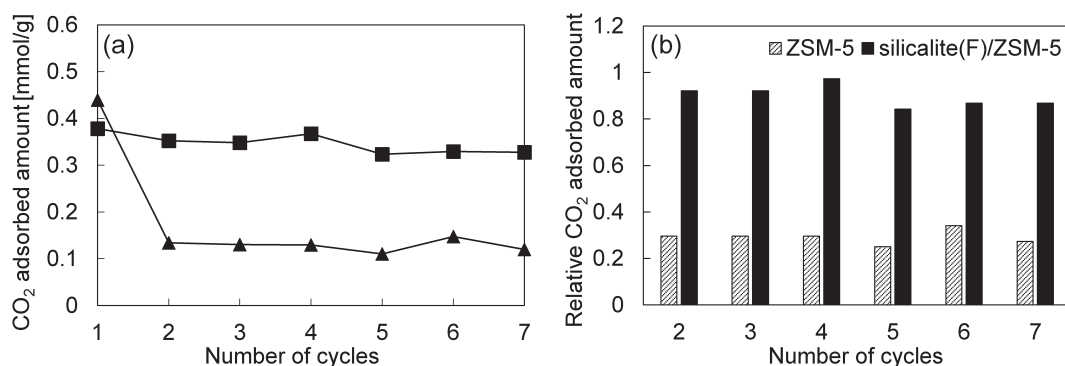


Fig. 7. Cyclic  $\text{CO}_2$  adsorption/desorption using a feed mixture of  $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 15/85$  with a saturated water vapor at atmospheric pressure and 313 K over ZSM-5 and silicalite (F)/ZSM-5. (a) Changes in  $\text{CO}_2$  adsorbed amount of ZSM-5 (triangle) and silicalite (F)/ZSM-5 (square). (b) Relative  $\text{CO}_2$  adsorbed amount of ZSM-5 and silicalite (F)/ZSM-5. The adsorption process was performed with a fixed time of 13 min and the desorption process was performed under a sweep He flow isothermally (without additional heating)

下はわずか13%であった。ZSM-5では初期吸着量の70%以上の吸着量が1回の吸脱着プロセスで失われていることを考慮すると、silicalite (F)/ZSM-5は優れた $\text{CO}_2$ 選択性を有していると言える。

### 3. CHA型ゼオライトのコアシェル構造化による吸着選択性の向上<sup>27)</sup>

MFI型ゼオライトのコアシェル構造化は著者らだけでなく多くの研究報告があり、比較的合成も容易である。ゼオライトのコアシェル構造化は他のゼオライトへの応用も原理的には可能であるが、その報

告例は未だなされていない。筆者らは本手法の汎用性を実証するため、CHA型ゼオライトのコアシェル構造化を試み、ブタノール発酵の主生成物であるアセトン-ブタノール-エタノール (ABE) 系の分離可能性を評価した。

CHA型ゼオライトのコアシェル構造化は前述のMFI型と同様にフッ化物を用いて合成が可能である。Fig. 8にcoreとして用いたCHA型アルミノシリケート (parent CHA) とコアシェル構造化CHA型ゼオライト (coated CHA) のSEM像を示す。いずれのサンプルも擬立方晶形状を有していた。SEM像か



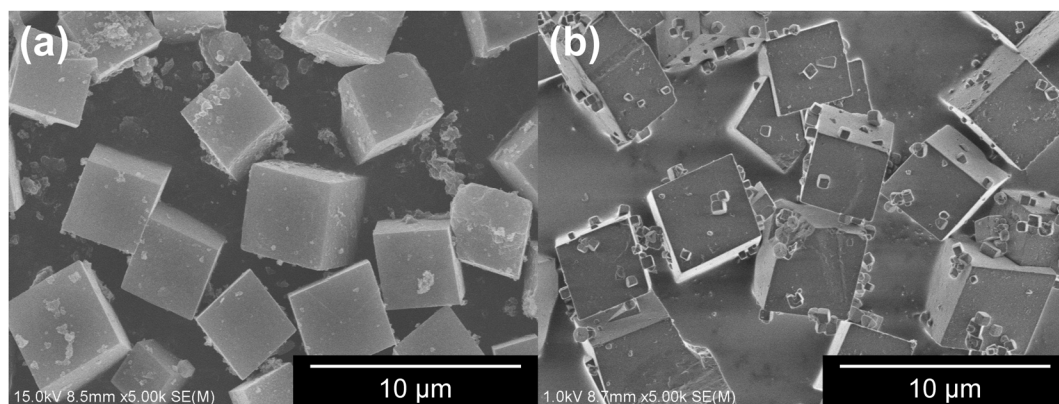


Fig. 8. SEM images of parent (a) and coated CHA (b)

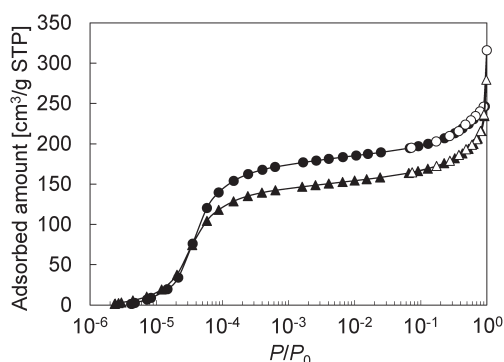


Fig. 9. Ar adsorption/desorption isotherms at 87 K of parent (triangle) and coated CHA (circle). Closed symbols: adsorption, open symbols: desorption

から見積もった平均結晶径は $3.87\ \mu\text{m}$ および $4.06\ \mu\text{m}$ とコアシェル構造化によりわずかに結晶径は大きくなり、Si/Alも39.3から40.6へ増大していた。Fig. 9に示すようにいずれのサンプルもAr吸着等温線はI型を示していたが、parent CHAおよびcoated CHAのミクロ孔容積はそれぞれ $0.21\ \text{cm}^3$ および $0.25\ \text{cm}^3$ とparent CHAのミクロ孔容積は低い値を示していた。この原因は恐らくサンプル中に存在しているアモルファス様物質によるものと考えている。次に、パラキシレンのクラッキング( $400^\circ\text{C}$ )により結晶外表面の触媒活性を評価したところ、コアシェル構造化によりパラキシレン転化率は41%から0.2%まで低下することを確認した。これらの結果は、CHA型アルミノシリケートの結晶外表面を純シリカCHA薄層で被覆できていることを示唆している。

Parent CHA および coated CHA を用いて、アル

コール/水蒸気二成分系の動的吸着特性を評価した。Fig. 10 (a) に示すように、Parent CHAでは破過曲線の鋭い立ち上がりは確認されたのに対し、uncoated CHAの破過曲線の立ち上がりは非常に緩やかであった。これは純シリカCHA被覆層がエタノールの吸着抵抗になっていることを意味している。1-ブタノールの場合、分子サイズが細孔径と同程度であることから、立体障害により破過時間は非常に短く、破過曲線の立ち上がりも鋭い結果となっている (Fig. 10 (b))。加えて、コアシェル構造化により破過がより早くなっていることから、コアシェル構造化が1-ブタノールに対する分子ふるい効果を促進していることが示唆される。

次に、ABE/水蒸気多成分系で評価したところ、parent CHAにおけるアセトンの破過は極めて早い。これはアセトンの分子径がCHAの細孔径に比べて十分に大きいことに起因する<sup>28)</sup>。エタノールに注目すると、エタノール/水蒸気二成分系と比較して、その破過曲線はより緩やかな立ち上りを示した。これは、わずかに吸着する1-ブタノールの細孔内拡散は極めて遅く<sup>29)</sup>、吸着した1-ブタノールがエタノールの細孔内拡散を抑制していることに起因する。Coated CHAに注目すると、上述のparent CHAの場合と同様の傾向が見られるのに加え、二成分系の場合と同様、1-ブタノールの破過はコアシェル構造化により早くなり、1-ブタノールはアセトンと同時に破過していた。この結果は、多成分系においてもコアシェル構造化によって、1-ブタノールの吸着が阻害されていることを意味している。4成分系におけるエタノールおよび1-ブタノールの吸着量と分

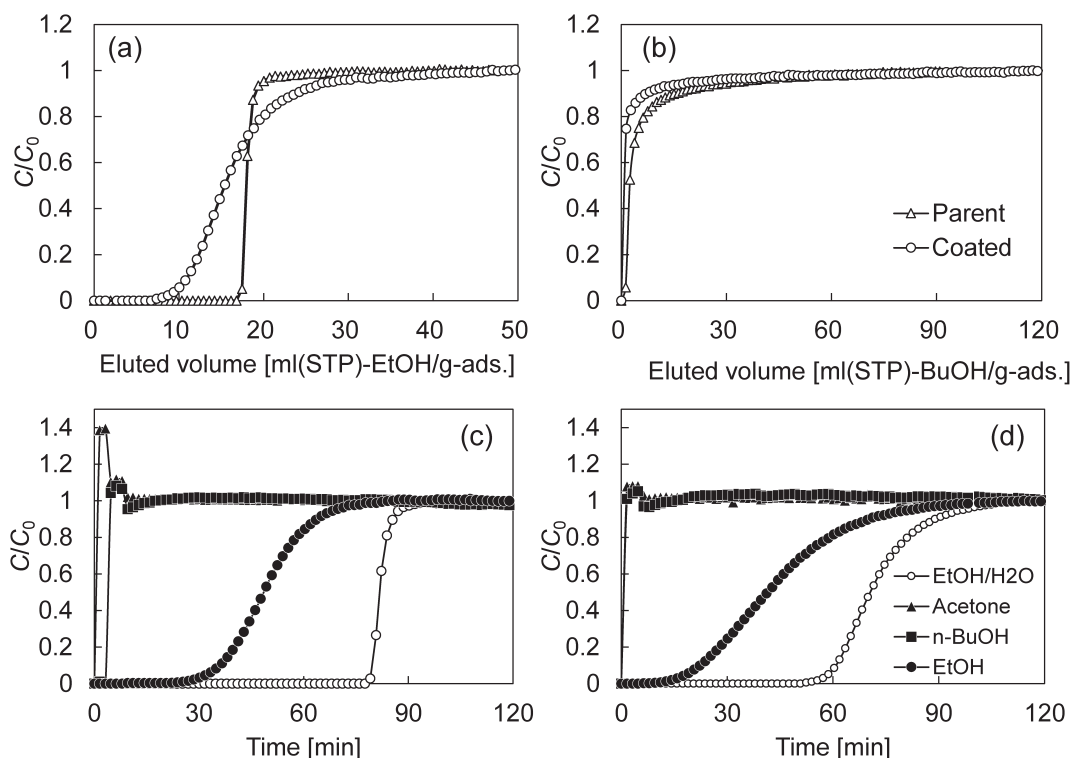


Fig. 10. Breakthrough profiles of binary (alcohol and water vapor) systems at 373 K ((a): ethanol and (b): 1-butanol) and quaternary (ABE and water vapor) systems at 313 K ((c) parent CHA and (d) coated CHA). (a)  $P_{\text{EtOH}} = 190$  Pa,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2$  kPa, (b)  $P_{\text{BuOH}} = 310$  Pa,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2$  kPa, (c and d)  $P_{\text{Acetone}} = 200$  Pa,  $P_{\text{EtOH}} = 200$  Pa,  $P_{\text{BuOH}} = 300$  Pa,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2$  kPa. Open symbols in Figure (c) and (d) are profiles of ethanol in a binary mixture of ethanol and water vapor

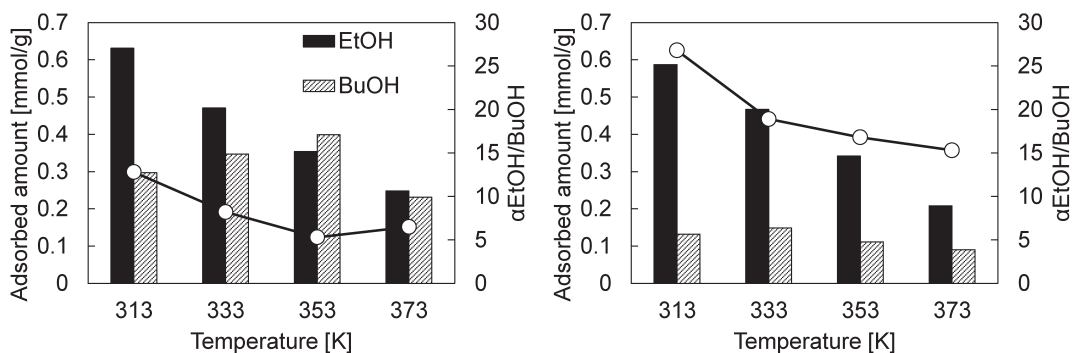


Fig. 11. Separation factor of ethanol over 1-butanol and their adsorbed amount on the parent (left) and coated CHA (right) in different temperatures. Mixture composition:  $P_{\text{EtOH}} = 50$  Pa,  $P_{\text{BuOH}} = 300$  Pa,  $P_{\text{Acetone}} = 190$  Pa and  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2$  kPa

分離係数をFig. 11にまとめた。エタノール吸着量はコアシェル構造化によりわずかに低下するものの、ほぼ同程度であった。これに対し、1-ブタノールの吸着量はコアシェル構造化により0.28 mmol/gから0.12 mmol/g (40℃)へと減少し、その結果、エタノール

ル/1-ブタノール分離係数は12.8から26.8へと向上することがわかった。さらに、parent CHAの場合、1-ブタノール吸着量に対する温度の影響は顕著に確認され、40℃から80℃で1-ブタノール吸着量は増大し、その後、減少する傾向を示した。温度上昇に

よる吸着量の増大は、1-ブタノールの細孔内拡散が改善したことによるものと考えられ、その後、100℃における吸着量の減少は、温度上昇による平衡吸着量の低下に起因しているものと考えている。一方で、coated CHAでは1-ブタノール吸着量に対する温度の影響はほとんど認められず、いずれの吸着温度でもその吸着量は低いままであった。これらの結果は、純シリカCHA層が明らかに拡散抵抗となり、特に1-ブタノールに対する吸着阻害効果を示すものである。

#### 4. おわりに

本稿では、ゼオライトのコアシェル構造化が吸着特性に及ぼす影響について紹介した。低シリカゼオライトの外表面への純シリカゼオライトの被覆は、①結晶外表面の強吸着サイトの不在もしくは細孔開口部がわずかに狭小化することによる分子ふるい能の促進や、②結晶外表面の疎水化による水蒸気吸着阻害効果が得られることを明らかにした。また、本研究ではじめてCHA型ゼオライトのコアシェル構造化を試み、MFI型ゼオライトの場合と同様の分子ふるい促進効果が得られることを示し、ゼオライトのコアシェル構造化が吸着性能向上の汎用的な手法となり得ることを実証した。

#### 謝辞

本研究は、本学共同研究者およびVrije Universiteit BrusselのProf. Joeri F.M. Denayerとの共同研究によって行われたものです。また、科学研究費助成制度(26820337, 15KK0234)の支援を受けて実施されました。

#### 参考文献

- 1) Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chem. Rev.*, **106**, 896 (2006).
- 2) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **461**, 246 (2009).
- 3) T. Yokoi, H. Mochizuki, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 15303 (2015).
- 4) Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, *Science*, **300**, 456 (2003).
- 5) P. Huttenlocher, K. E. Roehl, K. Czurdza, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4260 (2001).
- 6) P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, *J. Environ. Manage.*, **131**, 363 (2013).
- 7) N. M. Mahmoodi, M. H. Saffar-Dastgerdi, *Microchem. J.*, **145**, 74 (2019).
- 8) S. J. Reitmeyer, O. C. Gobin, A. Jentys, J. A. Lercher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 533 (2009).
- 9) W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, B. Weinstein, S. Butter, *J. Catal.*, **67**, 159 (1981).
- 10) N. Y. Chen, W. W. Kaeding, F. G. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6783 (1979).
- 11) M. Niwa, M. Kato, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6233 (1986).
- 12) A. B. Halgeri, J. Das, *Catal. Today*, **73**, 65 (2002).
- 13) J. Čejka, N. Zilková, B. Wichterlová, G. Eder-Mirth, J. A. Lercher, *Zeolites*, **17**, 265 (1996).
- 14) S. Inagaki, K. Sato, S. Hayashi, J. Tatami, Y. Kubota, T. Waki-hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 4488 (2015).
- 15) M. Miyamoto, T. Kamei, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Adv. Mater.*, **17**, 1985 (2005).
- 16) Y.-Q. Deng, W.-F. Zhou, H.-M. Lv, Y.-Y. Zhang, C.-T. Au, S.-F. Yin, *RSC Adv.*, **4**, 37296 (2014).
- 17) A. Ghorbanpour, A. Gumidyala, L. C. Grabow, S. P. Crossley, J. D. Rimer, *ACS Nano*, **9**, 4006 (2015).
- 18) M. Li, Y. Hu, Y. Fang, T. Tan, *Catal. Today*, in press (2019) DOI: 10.1016/j.cattod.2019.02.041.
- 19) D. V. Vu, M. Miyamoto, N. Nishiyama, S. Ichikawa, Y. Egashira, K. Ueyama, *Microporous Mesoporous Mater.*, **115**, 106 (2008).
- 20) M. Miyamoto, S. Ono, Y. Oumi, S. Uemiyama, S. Van der Perre, T. Virdis, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 2642 (2019).
- 21) M. Okamoto, Y. Osafune, *Microporous Mesoporous Mater.*, **143**, 413 (2011).
- 22) K. Nakai, J. Sonoda, M. Yoshida, M. Hakuman, H. Naono, *Adsorption*, **13**, 351 (2007).
- 23) J.-H. Kim, T. Kunieda, M. Niwa, *J. Catal.*, **173**, 433 (1998).
- 24) L. I. Devriese, J. A. Martens, J. W. Thybaut, G. B. Marin, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.*, **116**, 607 (2008).
- 25) M. Miyamoto, S. Ono, K. Kusukami, Y. Oumi, S. Uemiyama, *ChemSusChem*, **11**, 1756 (2018).
- 26) S. A. Axon, J. Klinowski, *Appl. Catal. A*, **81**, 27 (1992).
- 27) M. Miyamoto, H. Iwatsuka, Y. Oumi, S. Uemiyama, S. Van den Perre, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *Chem. Eng. J.*, **363**, 292 (2019).
- 28) S. Van der Perre, P. Gelin, B. Claessens, A. Martin-Calvo, J. Cousin Saint Remi, T. Duerinck, G. V. Baron, M. Palomino, L. Y. Sánchez, S. Valencia, J. Shang, R. Singh, P. A. Webley, F. Rey, J. F. M. Denayer, *ChemSusChem*, **10**, 2968 (2017).
- 29) J. Cousin Saint Remi, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 9758 (2013).

# Adsorption Properties on Core-shell Structured Zeolites

Manabu Miyamoto

Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University

Surface modification of zeolites is one of the techniques to improve their performance in catalysis and adsorption such as enhanced product selectivity by passivation of external acid sites. In this study, the effect of core-shell structuring of zeolites on their adsorption properties were investigated. The silicalite-1 (purely siliceous MFI) shell layer coating on ZSM-5 (MFI aluminosilicate) crystal could improve its molecular sieving effect due to less strong adsorption sites on the external surface of crystal or narrowing its pore mouths. This hybrid material demonstrated high water tolerance on CO<sub>2</sub> adsorption separation owing to extremely high surface hydrophobicity of the silicalite-1 shell layer as well. CHA aluminosilicate could be successfully coated with purely siliceous CHA shell layer and this hybrid material exhibited enhanced molecular sieving effect as in the case of xylene separation on MFI, indicating the zeolite microstructuring can be a promising method to enhance the adsorption performance of zeolites.

Key words: adsorption, core-shell, molecular sieving, MFI, CHA

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 レポート 》

## 第26回ゼオライト夏の学校参加報告

成蹊大学理工学部物質生命理工学科 大島 一真

第26回ゼオライト夏の学校が2019年9月2日から4日まで、東京都八王子市の大学セミナーハウスにて開催されました。6名の講師の先生方を含む34名が参加し、ゼオライトの基礎から最先端の研究事例や実証例まで幅広い内容の講演が行われました。初日、ゼオライト学会会長である大久保達也先生による開校の挨拶より始まりました。1時間目は、横浜国立大学の稲垣怜史先生より「ゼオライト合成の基礎知識」についてご講演いただきました。ゼオライトの歴史や命名といった導入から、ゼオライト合成の基本的な法則、最先端の研究事例までをお話ししていただきました。講演中には、ゼオライトの模型を用いて骨格や対称性などを分かりやすく説明いただきました。続く2時間目は、マイクロトラック・ベル株式会社の吉田将之先生から「ゼオライト吸着等温線測定・解析の基礎と実践」というタイトルにてご講演いただきました。BET表面積の測定や解析の注意点といった、学生にとって非常に重要な実践的な知見から、DFTやMC法を用いた最先端の吸着理論までをお話しいただきました。各種解析手法についてのメリット・デメリット等も説明いただき、日頃の研究に重要なお話をいただきました。初日の夕食後には懇親会が催され、他大学の学生や先生方、企業の方々とお話しする機会をいただきました。普段の研究や実験に関する疑問を、ざっくばらんに話し合うことができ、有意義な情報を交換する

ことができました。

2日目、3時間目は、名古屋大学の松田亮太郎先生より「ナノポーラス金属錯体の科学～基礎から最先端研究まで～」というタイトルにてご講演いただきました。ナノポーラス金属錯体の基本的な物性から、最先端の分析事例、ナノポーラス金属錯体の応用まで幅広くお話しいただきました。最後にはナノポーラス金属錯体の今後の課題を明示いただき、若い研究者の目指すべきところを示していただきました。続く4時間目は、ファインセラミックスセンター(JFCC)の佐々木優吉先生より「ゼオライトの構造解析における電子顕微鏡の活用」についてご講演いただきました。ゼオライトの電子顕微鏡観察の歴史から、電子顕微鏡の原理といった基礎的な知見、電子顕微鏡を用いた結晶成長の推定といった最先端の研究事例までをお話しいただきました。顕微鏡像をただとるだけでなく、画像から何を読み取るかを考えることの重要性を再認識させていただきました。午後の学生によるポスターセッションでは、16件の発表があり、2時間半の熱い討論が行われました。学生間でも積極的に聴講・質問・議論しており、日頃より高いモチベーションで研究に取り組んでいる様子が伺えました。ポスター賞(高石哲男記念賞)は山崎友香理さん(大阪大学, 山下研究室)、今泉暁さん(中央大学, 張研究室)が受賞し、本会最後に世話人である岡崎先生より賞状が授与されま





した。

最終日、5時間目は、工学院大学の高羽洋充先生より「分子シミュレーションによるゼオライト膜透過性の理論的評価」についてご講演いただきました。ゼオライト膜における透過分離の原理から、シミュレーションを活用した事例までお話しいただきました。講演中には、実際のシミュレーション動画を用いて膜分離について分かりやすく説明いただきました。最後の6時間目は、日揮株式会社の岡崎純也先生より「CCUSプロジェクトのためのDDR膜の開発」というタイトルでご講演いただきました。CCUS技術の全体像の紹介から、ゼオライト膜を用いた分離膜の実証例について企業の立場から分かりやすくお話しいただきました。企業の方よりゼオライトの実証例を熱くお話しいただくことで、学生の

研究へのモチベーションがより一層高まったと思います。本学校の最後にポスター賞の表彰式、夏の学校の修了式、記念撮影が行われ、3日間にわたるゼオライト夏の学校が終了しました。本学校に参加し、ゼオライトの合成・キャラクターゼーション・応用例・実証例に関する幅広い知見を、講演や懇親会を通して得ることができました。またクローズな会ということで、日頃質問しにくいことも気兼ねなく聞くことができ、かつフランクな交流をとおして皆様と親睦を深めることができました。講演いただいた講師の先生方、野村先生・岡崎先生を始めとする運営に携わっていただいた方々、参加された皆様との交流を通して、非常に有意義な経験をすることができました。本当にありがとうございました。

## 《 レポート 》

## 第3回ゼオライトセミナー・見学会報告

産業技術総合研究所 池田 歩

第3回ゼオライトセミナー・見学会が2019年10月10日・11日にかけて開催されました。初日は北九州国際会議場でセミナーがあり、産学官合わせて51名が参加しました。今年度は、アドソープテックの三宅様、西武技研の井上様、日揮グローバルの岡崎様、東京工業大学の辰巳名誉教授の4名によるご講演がありました。2日目は、見学会として日揮触媒化成の九州事業所を訪問しました。

セミナーの1件目は、アドソープテックの三宅様より、「合成ゼオライトによるガスの精製及び分離について」という題目で、実用化されている圧力スイング吸着法(PSA)についてご講演がありました。各ガス(酸素、水素、CO<sub>2</sub>、希ガス)のPSAごとに、使用されるゼオライト種、吸着剤の組み合わせ、実プロセスの吸着装置について解説いただきました。不純物の性質により、ゼオライト以外にカーボンなどの吸着剤を添加し、吸着塔内部へ充填する順番を変える工夫や、吸着塔と再生塔の切替が30秒間隔である話などPSAの運転に関する話題は興味深く、企業の技術力を感じました。

2件目のご講演は、西武技研の井上様から、「ゼオライトハニカムロータを用いた空気処理技術」として空調設備としてのVOC処理技術とCO<sub>2</sub>分離につ

いてお話がありました。吸着剤としてゼオライトを担持した機能性ハニカムフィルタを活用し、温度スイング吸着(TSA)を利用した世界初のVOC濃縮装置や工場、大型ショッピングセンターなどに設置されている除湿機、今後のCO<sub>2</sub>需要を見据えた高濃度CO<sub>2</sub>濃縮装置の開発についてご紹介いただきました。CO<sub>2</sub>濃縮装置は、排熱温度の高いシステムではCO<sub>2</sub>を50%から96%に濃縮できるが、将来的にアミン吸収法では難しいCO<sub>2</sub>濃度からの濃縮を想定しており、性能向上には現状よりもCO<sub>2</sub>吸着能力が高いゼオライト開発の必要性があると分かりました。

3件目は、日揮グローバルの岡崎様より「CO<sub>2</sub>の有効利用を目指して：DDR型ゼオライト膜プロセスの開発」と題しまして、CO<sub>2</sub>-EOR(Enhanced Oil Recovery)に向けたCO<sub>2</sub>分離膜とその実証化試験への取り組みについてご講演がありました。CO<sub>2</sub>-EORにおける原油随伴ガスからCO<sub>2</sub>を分離技術として、このゼオライト膜プロセスは米国で本格的な実証段階を迎えていることが報告されました。今後のゼオライト膜を利用した大型ガス分離プロセスの実用化に向けた動向に注目しています。

本セミナー最後のご講演は、東京工業大学の辰巳名誉教授の「ゼオライトはどこまで意のままに合成



図1. セミナーの様子



図2. 懇親会の様子



図3. 見学会の集合写真

できるか？」でした。辰巳先生がこれまでのご研究の中でゼオライトをいかに制御してきたか、AIの位置やそれらの触媒性能に与える影響、これからのゼオライト合成への期待を含めたお話があり、ゼオライト合成の基本や考え方について学ぶ貴重な機会となりました。

見学会では、日揮触媒化成株式会社の概要や研究の説明後に、北九州事業所内のプラントを見学しました。原料が運ばれて触媒の形状になるまでの過程は、普段見られない光景で印象的でした。ゼオライト合成用の巨大なオートクレーブを見学し、研究施設と工場が近くにあることのメリットを感じ、ラボから実用化へのスケールアップについて考えさせら

れました。

この2日間を通して、ゼオライト合成の基礎研究から企業でのゼオライトを活用した分離技術、工場でのゼオライト合成について幅広く学ぶことができ、大変有意義な時間を過ごせました。筆者は、CO<sub>2</sub>有効利用や反応分離に興味があり、特にゼオライトを吸着剤や分離膜として利用したCO<sub>2</sub>精製・分離の現状や課題のお話は、自身の研究遂行において貴重な知見となりました。最後になりましたが、本セミナー開催にあたり、企画運営をしていただいた実行委員長の斉間先生をはじめとする日本ゼオライト学会の皆様がこの場を借りて感謝を申し上げます。

## お知らせ

## 行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2020年5月24～29日	12th Annual InterPore Meeting (InterPore2020)	International Society for Porous Media (INTERPORE)	中国・青島
7月12～15日	FEZA2020		イギリス・ ブライトン
2021年8月1～5日	<b>International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2021 (ZMPC2021)</b>		沖縄・宜野湾市

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

## 一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2020年1月現在, 五十音順)

- |                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| 1 旭化成(株)               | 19 太陽化学(株)        |
| 2 (株)アントンパール・ジャパン      | 20 太陽日酸(株)        |
| 3 出光興産(株)              | 21 千代田化工建設(株)     |
| 4 イビデン(株)              | 22 東ソー(株)         |
| 5 宇部興産(株)              | 23 (株)豊田中央研究所     |
| 6 エア・ウォーター(株)          | 24 日揮(株)          |
| 7 エヌ・イー ケムキャット(株)      | 25 日揮触媒化成(株)      |
| 8 花王(株)マテリアルサイエンス研究所   | 26 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 9 (株)キャタラー             | 27 日本ガイシ(株)       |
| 10 クラリアント触媒(株)         | 28 日本ケッチェン(株)     |
| 11 コスモ石油(株)中央研究所       | 29 日立造船(株)        |
| 12 JXTGエネルギー(株)中央技術研究所 | 30 富士化学(株)        |
| 13 (株)シナネンゼオミック        | 31 マイクロトラック・ベル(株) |
| 14 (株)島津製作所            | 32 水澤化学工業(株)      |
| 15 昭和電工(株)             | 33 三井化学(株)        |
| 16 新東北化学工業(株)          | 34 三井金属鉱業(株)      |
| 17 住友化学(株)             | 35 三菱ケミカル(株)      |
| 18 セイケムジャパン合同会社        | 36 ユニオン昭和(株)      |



## 編集後記

昨年9月に前任者より編集委員を引き継ぎ、編集委員会に参加させていただいております。個人としては、ゼオライトに携わるようになってから、はやくも10年がたちました。その間には、次々と新しいゼオライトが合成され、応用の幅も広がっていると感じています。

産業への応用を考えた場合、ゼオライトは魅力的な特性をいくつも備えた材料であり、そのポテンシャルはまだまだ高いといえます。ゼオライト製品を世の中へ提供できるよう努力していくことに加えて、ゼオライトがもっといろいろな分野で活躍できるように、編集委員として微力ながらゼオライトの魅力を広めるお手伝いができればと思っております。

(K. N.)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

## 委員長

西山憲和 (大阪大)

## Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

## 幹事

望月 大 (東京電機大)

## Managing Editor

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

稲垣怜史 (横浜国大)

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

黒崎文雄 (ユニオン昭和)

Fumio Kurosaki (*UNION SHOWA K. K., Yokkaichi*)

石原慎二郎 (住友化学)

Shinjiro Ishihara (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

檜木祐介 (東ソー)

Yusuke Naraki (*TOSOH Corp., Shunan*)

野田憲一 (日本ガイシ)

Kenichi Noda (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (*AIST, Tsukuba*)

原 雅寛 (三菱ケミカル)

Masahiro Hara (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 37, No. 1 令和2年1月31日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

Tel: 03-6824-9379 Fax: 03-5227-8631

E-mail: [jza-post@bunken.co.jp](mailto:jza-post@bunken.co.jp)

URL <https://jza-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社

# 水熱合成反応装置

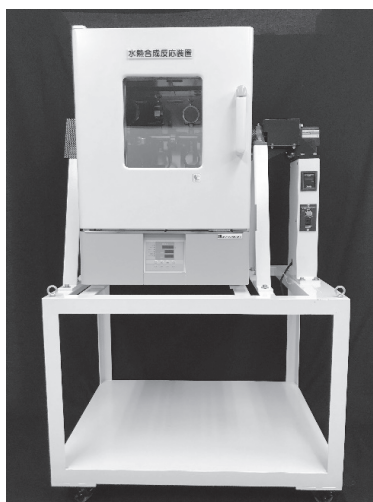
## Zeolites 合成反応装置

### ☆仕様条件

- ・設計圧力：3MPa 設計温度：200℃
- ・リアクター材質：外筒 SUS304 / 内筒 PTFE

### ☆主な特徴

- ・リアクターを加熱装置内に設置して回転させる攪拌方式
- ・合成反応中の温度均一性及び内容物の剥離性を重視
- ・異なる試料を同時に（2-12 種）実験することができ、比較実験に最適
- ・初めての方にも容易に扱える操作性



サイズ：W1200×D800×H1750mm 以内

外筒：SUS304 内筒：PTFE

横浜支社 住所：〒231-0013 横浜市中区住吉町 5-64-1

電話：045-350-3436 FAX：045-350-3438

本 社 住所：横浜市港南区大久保 2-2-26

E-MAIL：[info@hiro-company.co.jp](mailto:info@hiro-company.co.jp) HP：<http://www.hiro-company.co.jp>

**HIRO COMPANY**

# 世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル

## 信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

### 世界最高峰の吸着装置 高温蒸気吸着仕様リリース

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

#### BELSORP-maxⅡ

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 「ガス導入量最適化機能 (Gas Dosing Optimization)」を新搭載。過去の測定データを用いて測定条件を自動で最適化
- バルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲：比表面積；0.01m<sup>2</sup>/g～ (N<sub>2</sub>)、0.0005m<sup>2</sup>/g～ (Kr) 細孔分布；0.35～500nm (直径)


**BEL**

### 固体触媒のキャラクタリゼーションに！

触媒分析装置

#### BELCATⅡ

- TPD測定による酸／塩基性やバルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲：常温～1,200℃ (オプション-120～1,200℃)
- 使用可能ガス：H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO、NH<sub>3</sub>等

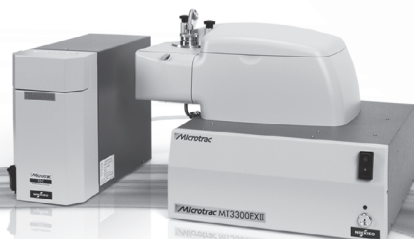

**BEL**

### あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

#### マイクロトラック® MT3000Ⅱシリーズ

- 測定範囲：0.02～2,800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能


**Microtrac**

### 未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

#### ナノトラック® Nanotrak WaveⅡシリーズ

- 測定範囲：0.8～6,500nm/±200mV/300Da～20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度～高濃度まで安定した測定を実現！
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能


**Microtrac**

**評価項目** 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、個数カウント、スラリー分散性 (ゼータ電位/流動電位)、比表面積/細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、触媒評価 (反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、真密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

**マイクロトラック・ベル株式会社**

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL: 06-7166-2161 (代表)

大阪営業所  
TEL: 06-7166-2162

東京営業所  
TEL: 03-6756-7391

名古屋営業所  
TEL: 052-228-6020

**www.microtrac-bel.com**  
E-mail sales-all@microtrac-bel.com

