

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06726

研究課題名（和文）高亜鉛含有新規ゼオライトの合成と多価イオン交換触媒としての応用

研究課題名（英文）Synthesis of High-Zinc Containing Zeolites and its Catalytic Application with Multivalent Cations

研究代表者

伊與木 健太 (Iyoki, Kenta)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任助教

研究者番号：50782174

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：亜鉛含有ゼオライトは、多価イオン交換剤や触媒としての応用が期待されているが、その合成は困難であり、報告例は限られていた。本研究では様々な合成条件下において種々の骨格構造を有する亜鉛含有ゼオライトを合成すべく、主に原料の調製手法に着目し検討を行った。開発した共沈法を用いることにより、MOR型、*BEA型、MFI型といった種々の構造の亜鉛含有ゼオライトを合成することに成功した。得られたゼオライトはルイス酸性を示す他、高いイオン交換容量と2価陽イオンに対する選択性を有しており、応用展開が期待される。原料添加順序の工夫によりCHA型ジンコシリケートゼオライトの合成にも初めて成功している。

研究成果の概要（英文）：Zinc containing zeolites are promising materials for ion-exchange and catalysis because of their unique ion-exchange capabilities for multivalent cations and characteristic Lewis acidity. However, there have been several obstacles that prevent zincosilicate zeolites from being synthesized rationally. In this work, several zeolites such as MOR-type, *BEA-type, MFI-type were synthesized using co-precipitation method. The obtained zeolites showed superior ion-exchange capacities and higher selectivity for multivalent cations compared with aluminosilicate analogues. CHA-type zincosilicate was also synthesized for the first time by optimizing the mixing order of raw materials.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼオライト ジンコシリケート イオン交換剤 触媒 水熱合成

1. 研究開始当初の背景

結晶性の多孔質アルミノシリケートであるゼオライトは、Si(IV)がAl(III)により置換されているため、骨格が負電荷を帯び、陽イオン交換能を有する。そのため、イオン交換により導入した金属陽イオンを活性点とした触媒としての応用が期待される。近年は特に環境・エネルギー問題への関心の高まりからディーゼルエンジン排気中のNO_x還元やメタンからのメタノール合成などに有効なCu²⁺をはじめとする多価の金属陽イオン交換ゼオライトに注目が集まっている。

2価以上の陽イオンを導入するには、複数のAl原子が互いの近傍に存在していることが必要となり、イオン交換サイトの数は最大でも骨格内Alの半分である。しかしながら、すべてのAl原子をお互いの近傍に位置させることは困難であり、Al同士の距離の違いにより複数種類のイオン交換サイトが混在することも課題である。国内外で多くの研究機関がAlサイトの制御を試みているが、精緻な制御ができていないと言いがたい。

2. 研究の目的

本研究では亜鉛導入ゼオライト(ジンコシリケートゼオライト)に着目し、高亜鉛含有量の達成、これまでにジンコシリケートとして合成されていない骨格構造を有するゼオライトの合成、及びイオン交換能、触媒能の評価を目的とした。

3. 研究の方法

亜鉛の導入が困難である理由として、亜鉛がゼオライトの合成条件中において、水酸化物や酸化物として沈殿しやすいことが挙げられる。そこで、本研究では亜鉛をシリケート中に均一に分散させ、加熱後も酸化亜鉛を生じない原料ゲルを調製した。開発した共沈法では、混合後の滞留時間が15分となるように流量を決め、連続槽型反応器において反応を行った。得られたゲルは脱イオン水により洗浄し、含水量は600℃にて4h焼成した際の重量減少から求めた。ZnとAlの添加量を、Zn/(Zn+Al) = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1とし、得られたジンコアルミノシリケートゲルにおける組成は上記の仕込み比とほぼ同等の値となっていることを組成分析より確認した。ゲル中のZn原子の安定性を調べるため、800℃にて8h焼成を行い、同様の焼成処理をした乾式法シリカと酢酸亜鉛の物理混合物と比較を行った。その後、ゼオライト合成条件の検討を行い、特性評価を行った。ゼオライト合成には、前述のジンコアルミノシリケートゲルを用い、異なるZn/(Zn+Al)比において合成を行った。反応混

合物組成を 1.84 Na₂O: 0.5(1-x) Al₂O₃: x ZnO: 8.0 SiO₂: 120 H₂O, x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1とした。150℃にて72h反応を行った

4. 研究成果

本研究では様々な合成条件下において種々の骨格構造を有する亜鉛含有ゼオライトを合成すべく、主に原料の調製手法に着目し検討を行った。開発した共沈法は、塩基性のシリケート溶液と酸性の硫酸亜鉛および硫酸アルミニウム溶液を、混合溶液が中性となるように混合することで、ジンコアルミノシリケートゲルの沈殿を生じさせる。これによりZn種がシリケート中に均一に分布した反応原料を調製することができる。本手法により調製されたゲルは、高温での焼成後も酸化亜鉛などの生成が見られず、安定な状態にあることが分かった。

この共沈ゲルを用いることにより、MOR型や*BEA型といった構造の亜鉛含有ゼオライトを合成することに成功した。生成物中のZn/(Zn+Al)比はゲルの値とほぼ一致しており、合成条件下においてZnやAlの溶出が最低限に留められ、固相での値を保って結晶化していることが示唆される。また、SEM像からも、ゲルの溶解を最小限として結晶化が進行している可能性が示唆された。深紫外スペクトルより、本研究により得られたMOR型ゼオライトは200nm以下に吸収が見られ、これがゼオライト骨格に置換されたZnによるものであると考えられる。一方、骨格外にイオン交換によりNa⁺やZn²⁺を導入したサンプルでは200-280nm付近に吸収が見られ、これらの吸収はH⁺型としたサンプルではほとんど見られないことから、イオン交換サイトにある骨格外金属イオンに由来するものと考えられる。²⁷Al NMRスペクトルより、Al種はゲルを調製した段階においてすべて4配位でシリケート中に取り込まれていることが分かり、骨格外の6配位状態に対応する0ppm付近にはシグナルは見られなかった。また、結晶化に伴いスペクトルがシャープになっていることも見て取れる。²⁹Si NMRスペクトルより、Si/(Zn+Al)比を求めたところ、ICPによる組成分析とよく一致している。得られたゼオライトはルイス酸性を示す他、高いイオン交換容量と2価陽イオンに対する選択性を有しており、応用展開が期待される。Znをはじめとする種々のヘテロ原子を骨格に有するゼオライトは、特異なイオン交換能や触媒能を示すことが多く、現在まで盛んに研究がなされている。それらの低コストかつ低環境負荷な合成法を確立すること、また置換された原子の状態を詳細に分析することは重要な課題である。本研究では、Zn含有ゼオライトについて、共沈手法を用い、あらかじめ均一にZnやAlが分散したゲルを調製する

ことで、これまで合成が困難であった組成、有機物が必須であった骨格構造であっても有機物フリー条件下で合成可能であることを示した。MOR 型ゼオライトから始まり、その他の構造まで展開可能であることは本手法の汎用性を示していると考えている。有機物フリー合成において種々の MOR 型、*BEA 型、MFI 型を合成した後、さらに有機物を用いた合成法にも展開した。*BEA 型ゼオライトは、有機物フリー条件下では亜鉛の導入可能量が限られていたが、共沈法においてテトラエチルアンモニウムを用い、導入することで、より広範な亜鉛含有量かつ、Alフリー条件においても合成可能であることを見出した。

CHA 型は自動車の排ガス浄化触媒などとして近年利用されており、工業的に重要なゼオライト触媒のうちのひとつに数えられている。一般的に使われている CHA 型ゼオライトはアルミノケイ酸塩もしくはアルミノリン酸塩であり、ジンコアルミノケイ酸塩のものはごく最近まで報告がなく 5)、特に Al を含まないものはこれまで報告がなかった。Zn 含有 CHA 型ゼオライトの合成が原料混合手法を最適化することにより可能であることを見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

査読あり

1. Natsume Koike, Kenta Iyoki, Sye Hoe Keoh, Watcharop Chaikittisilp, Tatsuya Okubo, "Synthesis of New Microporous Zincoaluminosilicates with CHA Zeolite Topology as Efficient Platforms for Ion-Exchange of Divalent Cations" Chemistry A European Journal, 24, 808-812, 2018.

査読あり

2. Sibel Sogukkanli, Kenta Iyoki, Shanmugam P. Elangovan, Keiji Itabashi, Natsume Koike, Miku Takano, Yoshihiro Kubota, Tatsuya Okubo, "Seed-directed synthesis of zincoaluminosilicate MSE-type zeolites using co-precipitated gels with tetraethylammonium hydroxide as a simple organic structure directing agent" Microporous and Mesoporous Materials, 257, 272-280, 2018.

査読あり

3. Natsume Koike, Watcharop Chaikittisilp, Kenta Iyoki, Yutaka Yanaba, Takeshi Yoshikawa, Shanmugam Palani Elangovan, Keiji Itabashi and Tatsuya Okubo,

"Organic-free synthesis of zincoaluminosilicate zeolites from homogeneous gels prepared by a co-precipitation method" Dalton Transactions, 46, 10837-10846, 2017.

[学会発表](計8件)

国内学会、口頭

1. 新規ジンコシリケート CHA 型ゼオライトの合成とその2価イオン交換能 小池夏萌・伊與木健太・Sye Hoe Keoh・Watcharop Chaikittisilp・大久保 達也 化学工学会第83年会

国内学会、口頭

2. 均一ゲルを原料とした有機物を用いないジンコアルミノシリケート*BEA, MFI, MOR 型ゼオライトの合成 小池夏萌・Watcharop Chaikittisilp・伊與木健太・Shanmugam Palani Elangovan・板橋慶治・大久保達也 第33回ゼオライト研究発表会

国内学会、口頭

3. 原料調製手法を工夫した種々の亜鉛含有ゼオライト合成 小池夏萌・Chaikittisilp W.・伊與木健太・Elangovan S. P.・板橋慶治・大久保達也 第49回化学工学会秋季大会

国際学会、招待講演

4. Low Cost, Green Production of Zeolites Kenta Iyoki, The 8th China-Japan Symposium on Chemical Engineering

国際学会、ポスター

5. Seed-directed, OSDA-free synthesis of zincoaluminosilicate mordenite Natsume Koike, Watcharop Chaikittisilp, Kenta Iyoki, Shanmugam P. Elangovan, Keiji Itabashi, Tatsuya Okubo The 3rd Euro-Asia Zeolite Conference

国際学会、ポスター

6. Seed-Directed Synthesis of Zincoaluminosilicate *BEA Zeolites with Higher Yields and Broader Chemical Compositions from Mechanochemically Pretreated Reactants Kenta Iyoki, Sye Hoe Keoh, Watcharop Chaikittisilp, Keiji Itabashi, Toru Wakihara, Tatsuya Okubo The 3rd Euro-Asia Zeolite Conference

国内学会、口頭

7. 共沈法均一ゲルを用いたジンコアルミノシリケートゼオライトの OSDA-free 合成 小池夏萌・Chaikittisilp W.・伊與木健太・Elangovan S. P.・板橋慶治・大久保達也 化学工学会第82年会

国内学会、口頭

8. 亜鉛含有 MOR 型ゼオライトの OSDA-free
合成 小池夏萌・Watcharop Chaikittisilp・
伊與木健太・Shanmugam Palani Elangovan・
板橋慶治・大久保 達也 第 32 回ゼオライト
研究発表会

6 . 研究組織

(1)研究代表者

伊與木 健太 (IYOKI, Kenta)
東京大学・大学院工学系研究科・特任助教
研究者番号：5 0 7 8 2 1 7 4