

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14053

研究課題名(和文) 構造規定剤のアンサンブルテンプレティングによるゼオライトの新規構造制御法の創出

研究課題名(英文) Development of a novel method to control the structure of zeolites by ensemble templating of structure-directing agents

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)・講師

研究者番号：50782174

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性の無機多孔質材料であるゼオライトは、触媒や吸着材、イオン交換材などとして広く用いられている重要な材料である。本研究では、シンプルな分子やイオンが協奏的に集合した状態を効果的に用いることによるゼオライト合成や高機能化処理法の開発(新概念“アンサンブルテンプレティング”と定義)とそのメカニズム解明により、単独分子にはない集合状態制御による高度なゼオライトの制御技術として展開可能であることを示した。具体的には、これまで合成コストが高い、有害な物質を必要とするなどに問題があったゼオライト合成法の改良や、後処理法により超高耐久ゼオライトの創出などを達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境問題やエネルギー問題の解決に向けて、ゼオライトは有害物質や温室効果ガスの除去、これらの無害化、さらには有用物質への変換といったプロセスにおいて重要な役割を担っている。これまでに多くの研究がなされているが、一方で実用化への障害となる高コストや有害な原料などといった課題も多く残されていた。本研究の成果は、これに一石を投じ、シンプルな分子やイオンを適切に使いこなすことでこれまでにない合成法や高機能化手法が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Zeolites, crystalline inorganic porous materials, are important materials widely used as catalysts, adsorbents, and ion exchangers. In this study, we developed zeolite synthesis and functionalization methods by effectively using concerted assembly of simple molecules and ions (defined as "ensemble templating") and elucidated its mechanism. Specifically, zeolite synthesis methods, which had previously been problematic due to its high synthesis cost and the need for hazardous substances were improved, and extremely stable zeolites were developed through a post-treatment method.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼオライト 水熱合成 耐久性 分子間相互作用

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは結晶性の無機ミクロ多孔質材料であり、高比表面積、大細孔容量といった特徴から触媒や吸着材、イオン交換材などとして広く用いられている。現在 250 種以上の結晶構造が知られており、それぞれが異なる細孔径や細孔構造を有することから用途ごとに使い分けがなされている。合成時にゼオライトの細孔構造を決める重要な添加物として、鋳型のような役割を果たす有機構造規定剤 (Organic Structure-Directing Agent, 以下 OSDA) がある。ゼオライト合成時に添加された OSDA は骨格を構成するシリケート種などと有機 - 無機の複合体を形成し、OSDA をシリケート骨格中に内包する形で結晶化し細孔構造を形成する。通常、OSDA は合成後に焼成することにより除去される。これまでに OSDA を工夫することによる新規ゼオライトの合成が多数報告され、現在も活発に研究が進められている。しかしながら一方で、より大細孔かつ多次的に細孔が連結したゼオライトの合成を目指した結果、OSDA として用いられている有機分子、イオンは複雑化を続けている。

複雑化した OSDA は高価な有機分子を出発原料として多段階の有機合成を必要とすることから、原料のコスト、プロセスのコストをとともに引き上げ、場合によってはゼオライトの原料コストの 8-9 割を占めることが知られている。結果として近年合成されたゼオライトは実用から遠くなってしまっている。また、ゼオライトの細孔径は 1 nm を超えるものは稀であり、大細孔や複雑な細孔構造を目指した場合に OSDA となる 1 分子のサイズをもって制御しようとするアプローチは限界に来ていた。

2. 研究の目的

本研究では、シンプルな分子やイオンが協奏的に集合した状態を効果的に用いることによるゼオライト合成や高機能化処理法の確立 (新概念“アンサンプルテンプレティング”と定義) とそのメカニズム解明により、単独分子にはない集合状態制御による高度なゼオライトの制御技術の確立を目指した。

3. 研究の方法

新概念“アンサンプルテンプレティング”に基づいたゼオライト合成および高機能化手法を実証するために、応用が期待されながらも複雑な OSDA などが合成コストを上げている複数のゼオライト構造について、シンプルな分子やイオンの相互作用を効果的に用いる。具体的には、これまで申請者が検討を行ってきた種結晶添加法などに加え、有機 - 無機相互作用や外部刺激の利用なども行った。

4. 研究成果

得られた主な成果を以下に示す。

テトラエチルアンモニウムを用いた CON 型ゼオライトの合成

CON 型ゼオライトは、メタノール to オレフィン反応において高いオレフィン選択性と長い触媒寿命を両立可能であることから次世代触媒として期待が持たれている。しかしながらその合成には複雑な有機構造規定剤を必要としている。本研究では、複雑な分子のモレキュラーテンプレティングではなく、シンプルなテトラエチルアンモニウムのアンサンプルテンプレティングに着目し、検討を行った。反応物組成、種結晶種の最適化により、収率の向上とともに、反応メカニズムについての知見を得た。実験により得られた結果は、分子動力学計算による予測とよく一致していた。

途中攪拌法により誘起されるゼオライトの結晶化

ゼオライトの核生成は非古典的に進行し、結晶化に先立って非晶質物質が沈殿する場合が多い。MOR 型ゼオライトの結晶化において、反応途中で一度冷却し、沈殿している非晶質物質をスパチュラにより攪拌、再加熱することによりモルデナイトの結晶化が誘起される現象を見出した。本現象はこれまでに報告がなく、極めて単純かつマクロな操作がゼオライトの結晶化に影響を与えるという点で大変興味深い。得られる生成物の粒径などの情報から、核生成機構について考察を行い、これまでに考えられていたタイミングよりも遥かに早い段階での微小な結晶核の生成という仮説を得た。

競争的相互作用によるゼオライトの超高耐久化

TEAOH とフッ化アンモニウムを協奏的に組み合わせることによりゼオライトの超高耐久化が可能であることを見出した。得られたゼオライトは市販のゼオライトの結晶構造が完全に崩壊する恒温のスチーミング条件下においてもその結晶化度と細孔容積を保っていた。ゼオライトは自動車用触媒や吸着剤としての応用が期待されているが、その際に設計によっては 1000 の高温に曝されることから超高耐久ゼオライトへのニーズが高まっている。本研究において得られた超高耐久ゼオライトはこれらの用途における利用が期待される。

STW 型ゼオライトのフッ化物フリー合成

STW 型は酸素 4,5,8,10 員環から構成され、キラルな細孔構造を有している。キラルな有機構造

規定剤 (Organic Structure-Directing Agent, OSDA) を用いてエナンチオマーの作り分けが達成されている唯一の構造であることから、キラル分離剤や不斉触媒としての応用が期待される。しかしながら、STW 型ゼオライトは鉍化剤として高い毒性・腐食性を有するフッ化物を用いた合成のみが報告されており、工業生産の観点からフッ化物を使用しない合成法が求められている。そこで、フッ化物の役割を代替すべく、OSDA に加えて、ドライゲルコンバージョン法と構造規定効果を有する骨格金属種 (この場合 Ge) の組み合わせによるフッ化物法の代替を試みた。結果として、フッ化物を用いない STW 型ゼオライトの合成に成功し、フッ化物を用いずに合成した STW は従来品と同等の吸着特性を有していた。Ge の骨格への導入は ^{29}Si NMR を用いて確認し、特徴的な d4r と呼ばれる構造ユニットに Ge が選択的に導入され、Ge-O- の欠陥が多く存在していることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshioka Tatsushi, Liu Zhendong, Iyoki Kenta, Sano Tsuneji, Ando Mariko, Sukenaga Sohei, Shibata Hiroyuki, Okubo Tatsuya, Wakihara Toru	4. 巻 49
2. 論文標題 Rapid Synthesis of Hydrothermally Stable ZSM-5 in the Presence of 1-Butanol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1006 ~ 1008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shinno Yuki, Iyoki Kenta, Ohara Koji, Yanaba Yutaka, Naraki Yusuke, Okubo Tatsuya, Wakihara Toru	4. 巻 59
2. 論文標題 Toward Efficient Synthesis of Chiral Zeolites: A Rational Strategy for Fluoride Free Synthesis of STW Type Zeolite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 20099 ~ 20103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202008233	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ching-Tien Chen, Kenta Iyoki, Hiroki Yamada, Sohei Sukenaga, Mariko Ando, Hiroyuki Shibata, Koji Ohara, Toru Wakihara, and Tatsuya Okubo	4. 巻 123
2. 論文標題 Zeolite Crystallization Triggered by Intermediate Stirring	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 20304 - 20313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b04778	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sibel Sogukkanli, Koki Muraoka, Kenta Iyoki, Shanmugam P. Elangovan, Yutaka Yanaba, Watcharop Chaikittisilp, Toru Wakihara, and Tatsuya Okubo	4. 巻 19
2. 論文標題 Crucial Factors for Seed-Directed Synthesis of CON-type Aluminoborosilicate Zeolites Using Tetraethylammonium	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cryst. Growth Des	6. 最初と最後の頁 5283 - 5291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b00724	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenta Iyoki, Kakeru Kikumasa, Takako Onishi, Yasuo Yonezawa, Anand Chokkalingam, Yutaka Yanaba, Taiji Matsumoto, Ryota Osuga, Shanmugam P. Elangovan, Junko N. Kondo, Akira Endo, Tatsuya Okubo, and Toru Wakihara	4. 巻 142
2. 論文標題 Extremely Stable Zeolites Developed via Designed Liquid-Mediated Treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc	6. 最初と最後の頁 3931 - 3938
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b12709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 新納 裕樹・伊與木 健太・榎木 祐介・大久保 達也・脇原 徹
2. 発表標題 フッ化物を用いないSTW型ゼオライトの合成
3. 学会等名 セラミックス協会 第33回 秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 引地 直道・伊與木 健太・大久保 達也・脇原 徹
2. 発表標題 共沈法により調製した非晶質アルミノシリケートのイオン交換特性
3. 学会等名 セラミックス協会 第33回 秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大西貴子・伊與木健太・大久保達也・脇原徹
2. 発表標題 粒子径制御を目的としたフッ化物添加条件下におけるシリカライト-1の多段階合成
3. 学会等名 第36回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大西貴子・伊與木健太・大久保達也・脇原徹
2. 発表標題 粒子径制御を目的としたフッ化物添加条件下におけるシリカライト-1の多段階合成
3. 学会等名 セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 陳 靖天・伊與木 健太・大久保 達也・脇原 徹
2. 発表標題 ZSM-5ゼオライトの水熱合成における超音波の影響
3. 学会等名 セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊與木健太
2. 発表標題 液相を媒介した協奏的相互作用によるゼオライトの超高耐久化技術の開発
3. 学会等名 化学工学会第86年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊與木健太
2. 発表標題 効率的なゼオライト合成
3. 学会等名 材料化学システム工学討論会2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊與木健太
2. 発表標題 効率的なゼオライト合成
3. 学会等名 第9回九州若手セラミックフォーラム (KYCF-9) & 第49回窯業基礎九州懇話会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenta IYOKI, Kakeru KIKUMASA, Takako ONISHI, Yasuo YONEZAWA, Anand CHOKKALINGAM, Tatsuya OKUBO, and Toru WAKIHARA
2. 発表標題 Extremely Stable Zeolites Developed via Liquid-Mediated Self-Defect-Healing
3. 学会等名 International Symposium on Porous Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenta IYOKI, Kakeru KIKUMASA, Takako ONISHI, Yasuo YONEZAWA, Anand CHOKKALINGAM, Tatsuya OKUBO, and Toru WAKIHARA
2. 発表標題 Improvement of Hydrothermal Stability of Zeolites
3. 学会等名 APCChE2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊與木健太
2. 発表標題 合理的なゼオライト合成
3. 学会等名 第25回規則性多孔体セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 陳 靖天・伊與木 健太・脇原 徹・大久保 達也
2. 発表標題 途中攪拌により誘発されるモルデナイトの結晶化
3. 学会等名 第84回化学工学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ching-Tien Chen, Kenta Iyoki , Toru Wakihara, Tatsuya Okubo
2. 発表標題 Inducing the Crystallization of Mordenite by an Intermediate Stirring Method
3. 学会等名 KOREA-JAPAN SYMPOSIUM ON MATERIALS AND INTERFACES (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenta Iyoki, Sibel Sogukkanli, Toru Wakihara, Yoshihiro Kubota, Tatsuya Okubo
2. 発表標題 Seed-directed Synthesis of Multipore Zeolites: Replacement of Complex Organic Structure-Directing Agents to Simple Tetraalkylammonium
3. 学会等名 ZMPC2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sibel Sogukkanli, Kenta Iyoki, Shanmugam P. Elangovan ¹ , Keiji Itabashi, Yoshihiro Kubota, Masaru Ogura, Tatsuya Okubo
2. 発表標題 Efficient Seed-Directed Synthesis of Zincoaluminosilicate MSE-type Zeolites Using a Simple Organic Structure-Directing Agent
3. 学会等名 ZMPC2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------