

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22075

研究課題名（和文）ゼオライトのframeworkを利用した構造活性種の創成

研究課題名（英文）Creation of structured active species utilizing zeolite framework

研究代表者

増田 隆夫（Masuda, Takao）

北海道大学・工学研究院・特任教授

研究者番号：20165715

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ゼオライト骨格を有するフェリシリケートの細孔表面特性を活用し、そのナノ空間内への活性種の固定化に挑戦した。MFI型、*BEA型のフェリシリケートおよびY型のフェロアルミノシリケートの調製を行い、その細孔内にFeイオンと2,2-ビピリジンを導入することで錯体を形成させた。フェリシリケートの細孔内で形成した錯体の状態はゼオライトの細孔内にて形成した錯体の状態とは異なることを明らかにした。Y型のフェロアルミノシリケート細孔内に錯体を形成した触媒を液相中におけるベンゼンからのフェノール合成に応用した。本触媒は、Y型ゼオライト細孔内に錯体形成した触媒に比べて高いTON値を示し高活性化が実現できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はゼオライト構造を有するフェリシリケートのナノ空間と表面の特性を活用しながら、原子レベルで制御した活性種の性能を高レベルで維持しながらも物理的・化学的な安定性を有する次世代触媒を創成しようと挑戦している。得られた技術を鉄に限らず様々な遷移金属へ応用することで、貴金属代替だけでなく、これまでになく新奇な触媒性能の発現可能性が高まると期待される。エネルギー資源、鉱物資源の多くを輸入に頼っている本国において、限られた資源の中で高機能化触媒創成にチャレンジすることは将来的な資源政策の点でも重要な意義があると考えている。

研究成果の概要（英文）：This study challenged immobilization of active species inside nano space in ferrisilicate with zeolite structure utilizing their unique pore surface properties. Ferrisilicate with MFI-type and *BEA-type zeolite structure and ferroaluminosilicate with Y-type zeolite structure was prepared. Iron ion and 2,2-bipyridine were introduced into their pore and organometallic complex was formed. Condition of the organometallic complex inside the ferrisilicate was different from that inside aluminosilicate (zeolite), indicating pore surface property affect the condition of complex. The Y-type ferroaluminosilicate with organometallic complex was applied as catalyst for phenol production from benzene in liquid phase. The catalyst showed higher activity as compared with Y-type zeolite with the complex.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 ゼオライト 錯体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子数個からなる金属クラスターや金属の周りに有機配位子が配位した金属錯体は、それ自身が非常に高い活性を有する。その一方、金属クラスターは気相のフリーな空間で不安定であり、その合一により活性低下が生じやすい。また、金属錯体は反応中に錯体自身の分解が徐々に進行する。これらの要因により、利用可能な反応条件や反応場が限定されている。これに対し、当グループは、ゼオライト触媒の多機能性に着目した。ゼオライトは、 SiO_2 と Al_2O_3 が規則的に配列した 3 次元構造により構成され、サブナノメートルのナノ空間を持った多孔質材料である。また、骨格中の Al をゼオライトの合成段階あるいは合成後の処理を行うことで、Fe や Ti、Ga などの遷移金属を導入したメタロシリケートを調製することが可能である。ゼオライト構造を持つメタロシリケートの細孔表面に形成した酸点は、一般的なゼオライトに比べ酸点の強度が低いという特徴がある。この特性を利用することで、例えばゼオライト骨格に Fe を導入したフェリシリケートを用いることによりメタノールやアセトンからオレフィンを選択的に合成することができる。また、酸化鉄は、酸触媒能、酸化能、脱水素能など多様性があり学術的にも非常に興味深い触媒材料である。しかし、反応中の酸化鉄の構造変化や活性種の合一化が容易におこるため、クラスターレベルの微小な状態を合成できた場合であってもその機能を長期的に維持することが難しい。本研究では、ゼオライト骨格を有するフェリシリケートのナノ空間および表面特性を活用することで、ナノ空間内に酸化鉄(あるいは鉄)クラスターや鉄錯体の形成・固定化するとともに高機能化が達成できるのではないかと考え、本研究に挑戦した。

2. 研究の目的

本研究では、ゼオライト骨格に Fe 元素を導入したフェリシリケートを用い、そのナノ空間および細孔内表面特性の制御性を活用することで、鉄のクラスターや鉄の錯体をフェリシリケートの細孔内に形成させた新しい構造体を創成することが目的である。

3. 研究の方法

上述の通り、本研究ではゼオライト骨格に Fe 元素を導入したフェリシリケートを用いてそのナノ空間および細孔内表面特性の制御性を活用し、構造体を創成することが目的である。そのため、まずゼオライトのシリカ骨格に Fe 元素を導入したフェリシリケートの合成を実施した。合成したフェリシリケートのナノ空間内に Fe 元素を導入し、次いで錯体形成のためのリガンドを導入する等してナノ空間内での活性種形成を試みた。さらには、得られた構造体を触媒反応へ活用し、その優位性を検討した。

4. 研究成果

本研究で得られた成果の一部を報告する。

(1) ゼオライト骨格に Fe 元素を導入したフェリシリケートの合成

ゼオライトの構造としてすでに当グループにおいて合成実績のある MFI 型に加えて、BEA 型、Y 型ゼオライトの構造を有するフェリシリケート合成を検討した。BEA 型のフェリシリケートはドライゲルコンバージョン法を用いて調製した。原料としてコロイダルシリカ、硝酸鉄九水和物、構造規定剤を含む水溶液を調製した後、乾燥粉末化させドライゲルを得た。オートクレーブに入れ 120 で 48 時間処理することで白色粉末を得た。XRD 測定から、BEA 型ゼオライトと同様の XRD パターンが得られた。また、UV-vis 測定により Fe のシンタリングによる FeO_x の形成が少ないことが確認された。加えて窒素吸着測定を行ったところ、十分にミクロ孔が発達していると考えられる窒素吸着等温線が得られた。以上から、鉄を骨格に導入した BEA 型のフェリシリケートが得られたと考えた。

ゼオライト骨格に Fe のみを導入した Y 型のフェリシリケート合成に挑戦したが、その合成には至らなかった。そこで、Y 型ゼオライトの細孔表面に存在する Al を脱離させた後に Fe を導入する方法により Fe が骨格に導入することを検討した。骨格の Al の脱離にはよく知られているスチーミング法を用いた。Y 型ゼオライトを固定相流通式反応器に充填し、10% 水蒸気を含む窒素ガス流通下 700 で処理することで脱 Al を進行させた。XRF 測定により、用いた Y 型ゼオライトや処理の条件によって脱 Al 処理後のゼオライトの Si/Al 比が制御できることを確認した。次いで、脱 Al させた Y 型ゼオライトの細孔内に Fe イオンを導入し、乾燥・焼成により試料を得た。この試料の XRD 測定を行ったところ、処理前後で Y 型ゼオライトの構造を維持していることを確認できた。NH₃ を用いた昇温脱離法によりゼオライト酸点について検討した。Y 型ゼオライトの脱 Al 処理を行うことにより、骨格中の Al 由来酸点が減少し酸点はほとんど存在しないことが確認される。脱 Al 後に Fe を導入したサンプルでは 350 付近の温度領域で NH₃ の

脱離ピークが確認された。また、UV-vis の測定により酸化鉄のような凝集体の形成は確認されなかった。これらの結果から、脱 Al 処理後の Y 型ゼオライトの骨格中に Fe が導入され、酸点が発現したと考えられる。以上の結果から、Y 型ゼオライト構造を有するフェロアルミノシリケートを調製することができたと考えている。

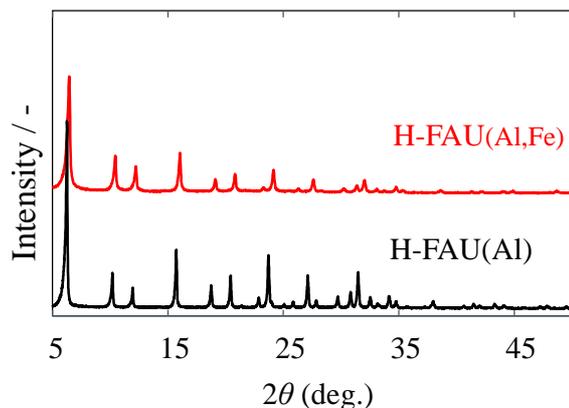


図 1 : 脱 Al 処理前および Fe 導入後の Y 型ゼオライトの XRD パターン

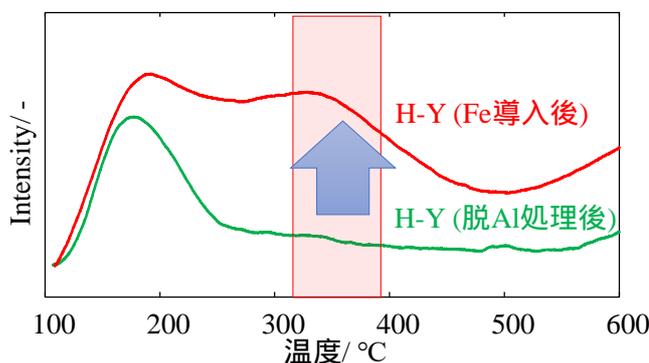


図 2 : Fe 導入前後 Y 型ゼオライトの NH₃-TPD プロファイル

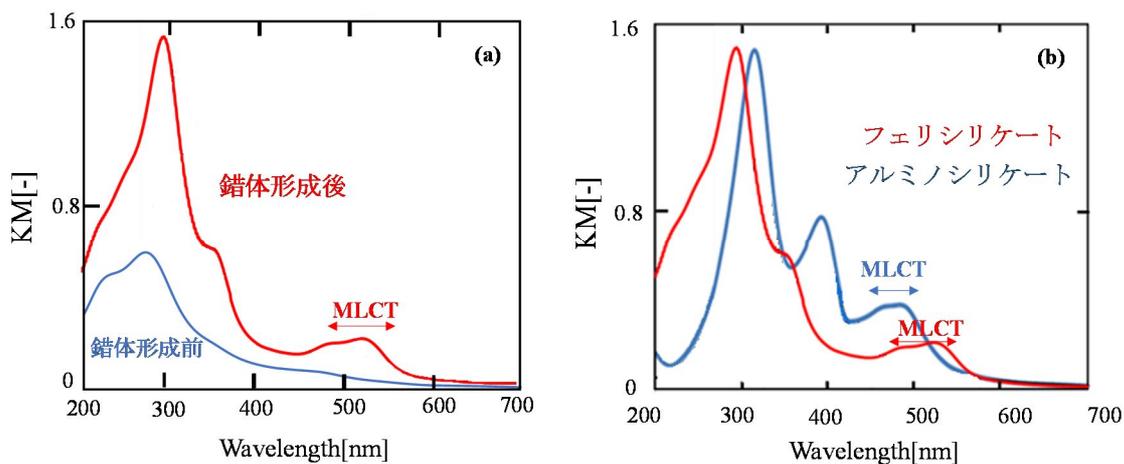


図 3 : 試料の UV-vis スペクトル ((a) : 2,2-ピピリジン導入前後の BEA 型フェリシリケート、(b) : 2,2-ピピリジンを導入した BEA 型フェリシリケート、アルミノシリケート)

(2) Fe を骨格に導入したゼオライト細孔内での活性種の形成

調製した Fe を骨格に導入したゼオライトを Fe でイオン交換した後、本試料および 2,2-ピピリジンを蒸留水中に加え 100 で 24 時間攪拌することによりゼオライトの細孔内へ 2,2-ピピリジンを導入した。その後、洗浄・乾燥を行い得られた試料の分析を行った。

2,2-ピピリジンを細孔内へ導入した BEA 型のフェリシリケートの窒素吸着測定を行ったところ、2,2-ピピリジンを導入する前の試料に比べて窒素吸着量が低下した。また、UV-vis 測定をおこなったところ、錯体形成を示唆する MLCT ピークが検出された。2,2-ピピリジンを導入していない試料では MLCT ピークは検出されないことから 2,2-ピピリジンの導入によって細孔内で Fe と

2,2-ビピリジンによる錯体が形成したことがわかった。また、比較のために骨格に Al が導入された通常の BEA 型ゼオライトに Fe イオンおよび 2,2-ビピリジンを導入したところ MLCT ピークが検出された。しかし、そのピーク位置は BEA 型のフェリシリケート内で形成した錯体の MLCT ピークとは異なる波数であった。従って、当初想定したようにゼオライト表面の酸特性の制御性を活用することにより、細孔内で形成した錯体の状態を変化させることができたと考えられている。

Y 型ゼオライト構造を有するフェロアルミノシリケートに対しても同様に 2,2-ビピリジンを導入し、UV-vis 測定を実施したところ、MLCT ピークが検出された。また、検出された MLCT ピークはわずかではあったが通常の Y 型ゼオライトを用いて調製した材料に比べて MLCT ピークの位置が異なることが確認された。

(3) 触媒反応への応用

2,2-ビピリジン錯体を細孔内で形成させた Y 型のフェロアルミノシリケートを用い、モデル反応としてベンゼンからのフェノール合成を液相で行った。本研究で開発した触媒は Y 型ゼオライト（アルミノシリケート）の細孔内で 2,2-ビピリジン錯体を形成させた触媒に比べ高い TON（既報値の 1.7 倍）を示すとともに、高いフェノール選択性（96%）を維持できることが分かった。

本研究ではゼオライト骨格を有するフェリシリケートの細孔表面特性を活用し、そのナノ空間内に活性種の固定化を試みた。当初想定したようにゼオライト細孔表面特性の制御性を活用することで従前の触媒に比べて高活性化が実現できることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究分担者	吉川 琢也 (Yoshikawa Takuya) (20713267)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	
研究分担者	中坂 佑太 (Nakasaka Yuta) (30629548)	北海道大学・工学研究院・准教授 (10101)	

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