

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料 〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間：2021年度～2023年度
課題番号：21H05011
研究課題名：よく定義されたゼオライト合成と詳細な構造組織の総合的理解

研究代表者氏名（ローマ字）：村松 淳司（MURAMATSU Atsushi）
所属研究機関・部局・職：東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：40210059

研究の概要：

ゼオライトは、古くから用いられてきた機能性材料であるが、骨格内の異種金属種の微細構造上の正確な位置の特定すらできず、精密に組成・構造が制御されたゼオライトの合成とその応用研究にとって障壁となっている。そこで、世界トップレベルの合成技術と、放射光を用いた新しい解析手法を駆使し、新規な構造解析手法と構造配列制御型ゼオライトの合成法を確立する。

研究分野：触媒科学、放射光計測科学

キーワード：ゼオライト、同型置換、精密構造解析、放射光

1. 研究開始当初の背景

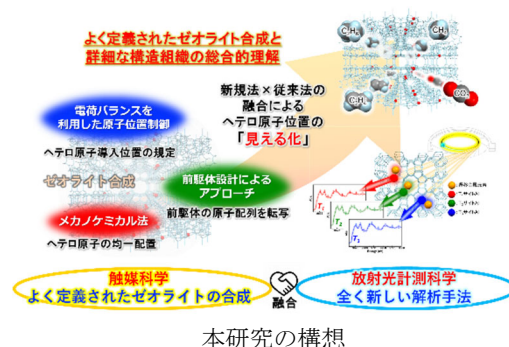
ゼオライトは、規則性多孔体の結晶材料であり、細孔構造に起因するナノ空間と、骨格内に導入されたヘテロ原子による優れた触媒作用を示すことが知られている。近年、結晶構造や導入するヘテロ原子の種類に応じた機能など、マクロな視点での情報がデータベースや論文として蓄積されている一方で、ヘテロ原子の導入位置制御法や、結晶化機構等、ゼオライトに関する真に重要なサイエンスは未解明なままである。ゼオライトの物性は、骨格内に導入されるヘテロ原子の種類、量、位置に大きく依存するが、導入位置の精密制御法は、未だ確立されていない。これは、専ら、現在までの解析手段では、間接的な証拠をかき集めてぼんやりとした位置の特定しか行えていないためである。したがって、ヘテロ原子の精密導入を可能とするゼオライト合成技術と、原子レベルで直接原子位置を可視化する高度な解析技術の創出がゼオライト科学の革新に必要不可欠である。本研究では、合成したゼオライトの原子レベルでの局所構造解析は勿論のこと、それに基づくゼオライト結晶化機構の解明、さらには新しいゼオライト材料の創製を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、「よく定義されたゼオライト合成と詳細な構造組織の総合的理解」を目的としている。合成したゼオライトの原子レベルでの局所構造解析は勿論のこと、それに基づくゼオライト結晶化機構の解明、さらには新しいゼオライト材料の創製を目指す。ここでの「よく定義された」とは「サイズ、形態、組成、構造が一義的に決まっていて、それ以外の不純物がない状態のこと」を意味する。得られた「よく定義されたゼオライト」を用いた局所構造の解析手法の開発、さらにはそれに基づく結晶化機構の解明までを目的とすることで、従来、ゼオライト科学の分野でブラックボックスとされてきた多くの謎を解き明かす。

3. 研究の方法

現状、ゼオライト骨格へと導入されたヘテロ原子の微細構造上の正確な位置の特定は達成できておらず、真に精密に組成・構造制御されたゼオライトの合成とその応用研究にとって大きな障壁となっている。その一方で、放射光を用いた材料解析は、近年目著しく発展を遂げている。そこで、本研究では、多面的なアプローチにより、「よく定義されたゼオライト合成」を行う。また、放射光を用いた新しい局所構造解析手法を開発し、それに基づく結晶化機構の解明を行うことで、ゼオライト科学においてブラックボックスとされてきた多くの謎を解き明かす。合成面においては、「メカノケミカル法」、「電荷バランスを利用した原子



位置制御」、「前駆体設計によるアプローチ」を主軸として研究を進める。これらの手法を駆使することで、ヘテロ原子を骨格中に均一に導入、さらには、特定のサイトに選択的に導入することが可能になる。放射光を用いた構造解析では、放射光 X 線の全散乱・異常散乱、X 線吸収分光、粉末 X 線構造回折と電子密度分布解析などを用いてゼオライトの局所構造解析を行っていくことで、アモルファスから、結晶性の高い“よく定義された”材料になるまでの合成プロセスを含めて、構造組織の不均一性の評価を行う。これらの解析と並行して赤外・ラマン分光、NMR 測定を行い、従来法による構造解析も行うことで、従来法に対するメリット・デメリットを明確にする。

4. これまでの成果

合成面においては、各 G で新奇な位置制御型ゼオライトの合成が達成できている。これまで骨格内導入が比較難しいとされてきた Fe 種を骨格内に均一に導入したゼオライトの合成や、同一の骨格構造であるにもかかわらず、骨格 Al 原子の位置が異なるゼオライトの合成が可能となった。また、Al ペアサイトを豊富に含む CHA 型ゼオライトを戦略的かつ汎用的な方法で合成可能な手法を確立できた。上述した「よく定義されたゼオライト」合成手法を基軸に Al や Fe のみでなく Ti などの原子も対象に各種合成手法を展開している段階である。

解析面でもこれまでは得られなかった情報が取得できるようになってきている。XAFS 測定では、XANES スペクトルから 4 配位金属種を定量解析する手法を確立し、その結果、前駆体中ヘテロ原子がゼオライトに転写されることを明らかにした。さらに、骨格構造の異なるゼオライト中のヘテロ原子の XANES スペクトルを観察することで、吸収端近傍のスペクトル構造は骨格構造の違いを反映して変化する結果を得ている。また、*in-situ* HETXS-PDF 解析を用いることで CHA 型ゼオライトの結晶化過程の追跡に成功している。本解析は、特に挑戦的な取り組みであったため、これらの解析手法が確立できたことで、合成班により多くの知見を与えることができると考えている。

5. 今後の計画

2022 年度以降は、得られた構造解析結果を合成プロセスへとフィードバックし、よりマイクロなレベルでヘテロ原子位置制御をしたゼオライト開発を行い、さらに解析班へと提供する。そうすることで、合成班、解析班の精密度合いに磨きをかける。特にこれまでに確立してきた新しい解析手法を多くの合成系へと適用することで、これまで見落としてしまっていたような情報についても精査していく。最終年度では、ここまでの集大成として、合成班では新規ヘテロ原子位置制御型ゼオライトの開発、解析班では本研究で確立した新規解析手法を実用触媒系へと応用することを目指す。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

1. Clarification of acid site location in MSE-type zeolites by spectroscopic approaches combined with catalytic activity: comparison between UZM-35 and MCM-68, H. Toyoda, R. Osuga, Y. Wang, S. Park, K. Yazawa, H. Gies, C. J. Gilbert, B. Yilmaz, C. P. Kelkar, *T. Yokoi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 24, 4358–4365.
2. Development of Synthetic Route for Fe-Substituted MWW-Type Zeolites Using Mechanochemical Method, R. Osuga, G. Tanaka, *M. Yabushita, K. Ninomiya, S. Maki, M. Nishibori, K. Kanie, *A. Muramatsu, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 査読有, 65, 67–77, 2022 (Front Cover に選出).
3. Transcription-induced formation of paired Al sites in high-silica CHA-type zeolite framework using Al-rich amorphous aluminosilicate, *M. Yabushita, Y. Imanishi, T. Xiao, R. Osuga, T. Nishitoba, S. Maki, K. Kanie, W. Cao, T. Yokoi, *A. Muramatsu, *Chem. Commun.*, 査読有, 57, 13301–13304, 2021 (Back Cover に選出).
4. Control of Location and Distribution of Heteroatoms Substituted Isomorphously in Framework of Zeolites and Zeotype Materials, *M. Yabushita, R. Osuga, *A. Muramatsu, *CrystEngComm*, 査読有, 23, 6226–6233, 2021 (HOT articles に選出).

7. ホームページ等

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/muramatsu/html/>