

(様式第5号)

遷移金属イオンを導入したL型ゼオライトの局所構造解析
Local structure analysis of L-type zeolite with transition metal ions

永井杏奈、宗亮佑
A. Nagai, R. So

熊本大学
Kumamoto University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究では、ゼオライトの配向プロセスの開発を目的として、イオン交換を利用して磁気感受性を高めたゼオライトを作製し、汎用の磁石で作る0.9Tの磁場環境下でその磁場配向性を調査した。本研究課題では、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} をそれぞれイオン交換したL型ゼオライトのX線回折測定、リートベルト解析を行ったが、ゼオライト骨格内のイオン交換サイトを明らかにすることはできなかった。

(English)

The purpose of this study was to develop an orientation process for zeolites. Zeolites with enhanced magnetic susceptibility were prepared by ion-exchange, and their magnetic orientation was investigated under a 0.9 T magnetic field environment.

In this research project using synchrotron radiation XRD, Rietveld analyses were performed on Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Mn^{2+} ions exchanged L-type zeolite, respectively. Rietveld analysis did not reveal the introduction position in the L-type zeolite of these ions.

2. 背景と目的

ゼオライトは観測される特異な化学的特性から、今日までに触媒や吸着材として様々な分野で広く利用されてきた。一方、近年、ゼオライトが持つマイクロ細孔を利用した材料設計は機能性新材料創製の観点からきわめて高い関心を集めている。その関心の一つに「ゼオライトの配向化」がある。これまでにゼオライトの配向化に成功した例は報告されているものの、多段階で複雑な化学的アプローチが用いられている。また配向化は材料内で局所的に観測された例が多い。本研究グループでは磁気的な性質を有する希土類元素をイオン交換反応によってL型ゼオライト構造内に導入することにより、汎用磁石を用いた磁場印加によってゼオライト配向体の作製が可能であることを明らかにした。さらに、導入する希土類元素の種類によって磁場配向挙動を制御できるといった結果を得た^[1]。

本研究では、イオン交換により導入する金属イオンとして遷移金属イオンに着目し、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} を用いて実験を行った。これまでの結果から、 Co^{2+} をイオン交換したL型ゼオライト(Co-L)の成形体を磁場環境下で作製するとc軸配向することがわかっており、その他のイオンでは無配向という結果となった。この配向挙動の違いはイオン交換により導入されたサイト位置によるものではないかと考え、各イオンの導入サイト位置について明らかにするためにリートベルト解析を試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定サンプルとして、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} をそれぞれイオン交換によりL型ゼオライトへ導入することで、Co-L、 Cu^{2+} イオン交換L型ゼオライト(Cu-L)、 Ni^{2+} イオン交換L型ゼオライト(Ni-L)、 Mn^{2+} イオン交換L型ゼオライト(Mn-L)を作製した。Co-L、Cu-L、Ni-L、Mn-Lのそれぞれの遷移金属イオンの導入サイトについて検討を行うため、イメージングプレートを用いて測定を行った。測定結果はリートベルト解析により各遷移金属イオン導入による構造の変化について検討した。

4. 実験結果と考察

L型ゼオライトの構造は、カンクリナイトケージと二重六員環から構成され、カチオンは6種類の位置、サイトA~Fに存在することが報告されている。サイトAは二重六員環内、サイトBはカンクリナイトケージ内、サイトCは非平面八員環の中心、サイトDは接続部にある非平面八員環と十二員環の間の領域、サイトEは2つの隣接する非平面八員環の中間、サイトFは十二員環の中央にある。

Fig.1(a)に原料であるK-Lのリートベルト解析結果を示す。この結果から、K-Lの K^+ はサイトBに約2個、サイトDに約4個、サイトEに約3個存在していることがわかり、既報の論文^[2]と同様の結果が得られた。

Fig.1(b)にCo-Lのリートベルト解析結果を示す。 R_{wp} 値は一般的な値まで低下したが、遷移金属イオンの導入サイトを明確にすることはできなかった。この結果は試料に含有した水の影響によるものと考えられ、より精度の高いフィッティング結果が求められる。

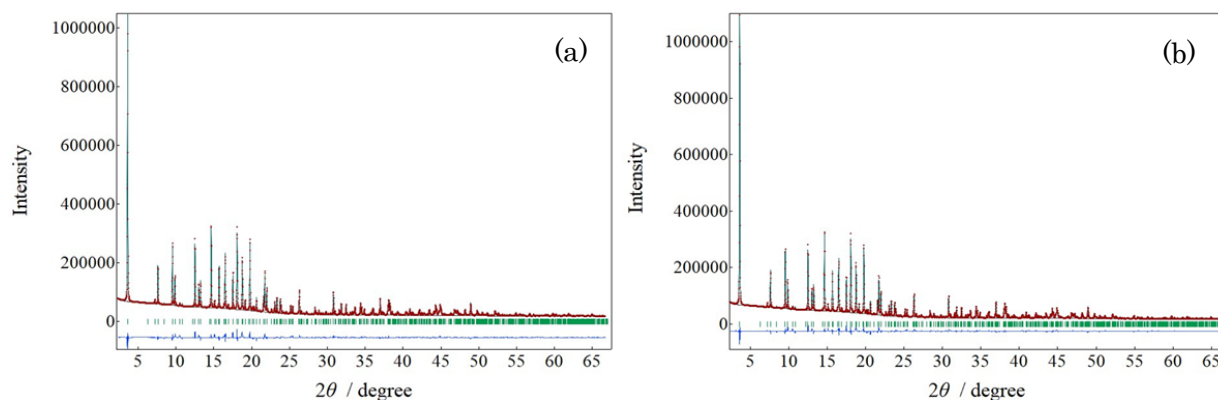


Fig.1 リートベルト解析の結果

(a)K-L: $R_{wp} = 4.23\%$, $R_e = 0.51\%$, $S = 8.25$ (b)Co-L: $R_{wp} = 3.54\%$, $R_e = 0.53\%$, $S = 7.30$

5. 今後の課題

本実験で遷移金属イオンの導入サイトを明確にすることができなかった理由として、試料に含水した水の影響が大きいと考えている。ゼオライトは吸水性に優れるため、測定サンプルの準備段階で脱水操作を行う必要がある。

6. 参考文献

- [1] T. Tabata *et al.*, *Dalton Trans*, **51**, 9601-9605 (2022)
- [2] T. Ohgushi *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**, 472-477 (2009)

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

(特許)

- ・特願 2021-131174

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

ゼオライト、リートベルト解析

9. 研究成果公開について

- ① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期: 2025年 3月)