

論文の内容の要旨

論文題目

出発反応混合物に着目した新規ゼオライト合成とその応用

**Novel zeolite syntheses
focused on starting reactant mixtures and their application**

氏名 武脇 隆彦

第1章 序論

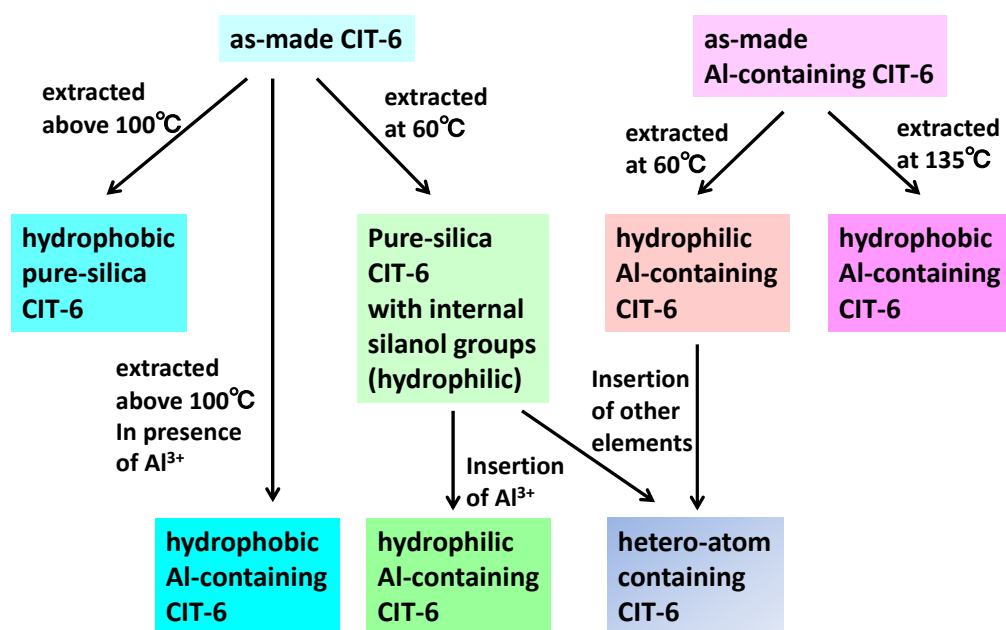
ゼオライト合成に関しては、その合成方法により、生成するゼオライトも様々となり、その構造、組成、性質などが異なる場合が多い。しかし、それらの関連については必ずしも詳細が明らかとなっていない。より新規な、あるいは有用な特性を持ったゼオライトを合成するためには、新しいゼオライト合成方法の開拓と、その生成するゼオライトとの関連について詳細を研究していく必要がある。これらの観点をふまえ、本研究は、新規ゼオライト合成方法により、新しい特性を持ったゼオライトを合成し、さらに新しい応用分野を開拓することを目的とする。

より具体的には、ゼオライト合成における出発反応混合物に注目して研究を行うことを目的とする。通常はアルミノシリケートゲルが主成分となるのが一般的なゼオライトにおける出発反応混合物であるが、それにヘテロ原子の導入や、ゲルではなく **Clear solution** とした場合などについて研究した。このような出発混合物においては、**secondary building unit (SBU)** や **composite building unit (CBU)** などの生成状態などが通常のアルミノシリケートゲルと異なってくることが期待され、これまで合成できなかったゼオライトや、特異な性質を持つゼオライトが合成できる可能性があると考えられる。また、ゼオライト合成における出発反応混合物として、有機構造規定剤(**Organic Structure Directing Agent, OSDA**)は最も重要であり、**OSDA** についてはその構造と生成ゼオライトについての関連が多く研究されている。しかしポリマーの **OSDA** についてはあまり研究されていない。そこで、ポリマーの元となるモノマーも含めて一連の誘導体について種々の条件下での合成研究を行うことにより、新規ゼオライトの合成の可能性との関連について調べた。さらに、出発反応混合物としては、通常はシリカゾルやアモルファスシリカなどがゼオライトのシリカ原料として用いられるが、より反応性が高いと考えられる原料を出発反応混合物として用いることにより、新規な現象が生じる可能性があると考えて、これらについての研究を行うことを目的とした。最後に、出発反応混合物をアルミノシリケートから、アルミノ

フォスフェートに変えて研究を行った。アルミノフォスフェートのゼオライトはアルミノシリケートのゼオライトとは異なる特徴を持つことが期待できる。特に水蒸気吸着性に着目し、アルミのフォスフェートの構造、組成などとの相関を調べ、またその特性要因についても研究し、このような特性を用いた新しい応用についても検討した。

第2章 ベータ型ジンコシリケート CIT-6 の合成と種々のベータ型ゼオライトへの転換

ヘテロ原子を利用するゼオライト合成方法について、Zn を含有するジンコシリケートゼオライトを研究した。骨格に Zn を含有する新規なベータ型ゼオライトの合成に成功し CIT-6 (California Institute of Technology Number-6) と名付けた。CIT-6 は LiOH をアルカリ金属源として用い、Zn を含む透明溶液の出発混合物から合成でき、VPI-8 生成過程の途中段階で結晶化する特異なゼオライトである。Zn が骨格内に導入されていることを ^{29}Si MAS-NMR を用いることにより明らかにした。CIT-6 は酢酸水溶液等による酸性水溶液中で処理することにより、OSDA や Zn など容易に抽出することができ、これらの結果から、CIT-6 を前駆体とすることにより、下図に示すような吸着性能や触媒性能の異なる、種々のヘテロ原子を含有するベータ型ゼオライトが合成できることを示した。



第3章 メソポーラスシリカを原料としたベータ型ゼオライトの合成

表面水酸基が多く、反応性に富むと考えられるメソポーラスシリカを原料とした出発反応混合物を用いた新しい合成手法を研究した。TEAOH を含浸させた Si-MCM-41 等の Si-メソポーラスシリカを原料とすることにより、Si-ベータ型ゼオライトの合成に成功した。 ^{29}Si MAS-NMR の結果から、TEA+カチオンと Q³ サイトの特殊な関係を明らかとし、その結果、細孔中の TEA+カチオンは容易に酢酸水溶液により抽出され、高疎水性な Si-ベータ型ゼオライトが合成された。

タ型ゼオライトを形成することができた。Ti、Al、B、V、Zr、Zn 等のヘテロ原子含有ベータ型ゼオライトについても、それらのヘテロ原子含有するメソポーラスシリカから同様な方法で合成することができた。これらの結果から、メソポーラスシリカが特異な物性を有する種々のゼオライト合成の有望な原料となることを示した。

第4章 DABCO 誘導体を OSDA としたゼオライトの合成

ゼオライト合成における出発反応混合物として、有機構造規定剤(Organic Structure Directing Agent, OSDA)は最も重要であり、OSDA についてはその構造と生成ゼオライトについての関連が多く研究されている。しかしポリマーの OSDA についてはあまり研究されていない。そこで、ポリマーの元となるモノマーも含めて、1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO)の一連の誘導体について種々の条件下での合成研究を行うことにより、新規ゼオライトの合成の可能性との関連について調べた。

DABCO 誘導体をゼオライト合成の OSDA として用いることにより、種々の高シリカゼオライトが合成できた。DABCO 誘導体の構造、ヘテロ原子の影響について検討を行った結果、生成物の選択性は、DABCO 誘導体におけるメチル置換基の影響が大きいということがわかった。DABCO ポリマーを OSDA として用いた場合は、DABCO ユニットのメチル基置換よりも、DABCO ユニット間のメチレン鎖の長さの方が、最終生成物への影響が大きいことがわかった。¹³C-CP MAS NMR の結果から、DABCO ユニットの2つのカチオンサイトとゼオライト骨格とのイオンの相互作用が異なることを示した。

第5章 AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着特性とその応用

これまでの章においては、出発反応混合物をアルミノシリケートであったが、それをアルミノフォスフェートに変えて研究を行った。アルミノフォスフェートのゼオライトはアルミノシリケートのゼオライトとは異なる特徴を持つことが期待できる。特に水蒸気吸着性に着目し、アルミのフォスフェートの構造、組成などとの相関を調べ、またその特性要因についても研究し、このような特性を用いた新しい応用である、未利用低温熱源を利用した吸着ヒートポンプ用吸着材についても検討した。

AIPO 型のゼオライトは、構造の効果、ヘテロ原子の効果等を組み合わせることにより、異なる吸着等温線が得られ、それらの相関について明らかにした。また AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着等温線が特異な S 字型であり、大きな温度依存性を持つ事を示した。このような特徴の要因としては、比較的疎水的な構造から親水的な構造の水和結晶への転移への平衡状態である、水-ゼオライト間の水素結合ネットワークの形成過程が存在するためであると考えられる。このため、AIPO 型ゼオライトの構造、組成等を制御することにより低相対湿度領域において所望の立ち上がり相対湿度を持つような AIPO 型ゼオライトを設計できる事を示した。これらの AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸着特性の応用として、低温未利用熱を利用した吸着ヒートポンプ (AHP) 用の吸着材の検討を行った。その結果、従来の

シリカゲルなどの吸着材に比べて、大きな有効吸着量を得ることが可能であることがわかった。また、水蒸気吸脱着における耐久性についても数 10 万回以上の繰り返し吸脱着試験においてもほとんど性能低下が見られず、実用性能も十分あることが確認した。特に、CHA 型 SAPO については、2 種類の OSDA を用いた出発反応混合物を原料とすることにより、均一な Si 配位状態が可能となり、優れた吸着特性、高い耐久性を示すことがわかった。このように、制御された構造を持つように設計されたゼオライトの合成技術が重要であることを示した。

第 6 章 結論と今後の展望

本論文では、出発反応混合物に着目して、種々のゼオライト合成手法を開拓し、それにより、新規な、あるいは特異な性能を持つゼオライトが合成できることを示した。ゼオライト合成方法は、様々な方法があり、特定の手法のみでは、特異な性能を示すゼオライトを合成することは難しい。それぞれの合成方法の特徴をどのように活用していくか、あるいは組み合わせしていくかが、新規ゼオライト合成には重要である。本論文で開発した出発反応混合物に着目した合成方法をさらに発展させることにより、新規なゼオライト設計、それによる新規な応用分野の開拓が期待できる。

地球温暖化問題や Circular Economy など省エネ、CO₂削減、リサイクルなどの環境エネルギーに関する問題が global に最も重要になってきている。そのためには、例えば選択的に CO₂を吸着し、しかも再生エネルギーの小さい物質、酵素反応のように低温でメタン等を活性化できる触媒など、これまで開発されたことのない機能性物質が必要となってくる。これらに貢献する材料の一つとしてゼオライトもあげられる。しかし、そのような機能性を発揮するためには、新規なゼオライトを design できるようにならないといけない。細孔径や cage などの構造制御、Al 位置の制御、触媒機能を示すヘテロ原子の導入制御などの技術が期待される。そのためには、計算技術も活用した種々のゼオライトの生成機構の解明からのゼオライト合成 design の技術の進展も必要であるが、それには単純な系からの多くのデータの積み上げが必要と思われる。一方で、これまでのゼオライト合成の知見を活かして、種々の仮説をたて合成検討を進めるという方法も重要であろう。本研究においては、これまで合成できなかった、簡単な OSDA からの pure シリカゼオライトが合成可能になり、ポスト処理により種々のヘテロ原子含有ゼオライトへ変換することが可能になることがわかった。あるいは AIPO 型ゼオライトの特異な水蒸気吸着特性についても系統的な研究ができた。これらの知見とこれまで、及びこれからのゼオライト合成検討の結果を結び付けて考えることにより、新たな仮説を作ることができると思われる。そのような仮説を実証していくことにより、例えば、高選択、高吸着性、低温脱着が可能な理想的な CO₂吸着材など design された新規なゼオライトの合成ができるようになると思う。