

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 胡 培棟

多孔質アルミノケイ酸塩の総称であるゼオライトは、 TO_4 ($T=Si, Al, \dots$) 四面体を基本単位としたネットワークにより構成され、様々な結晶構造が報告されている。多様化した細孔構造および組成によって、ゼオライトは触媒、吸着材、イオン交換材などとして利用されており、現在の社会に大きく貢献している材料である。ゼオライトの骨格内にある Al 原子は 1 原子当たり 1 価の負電荷を生じ、ブレンステッド酸点やゲストカチオンの安定化による新規の触媒活性サイトの生成など、ゼオライトにとって有用な物理化学特性に重要な役割を果たしている。ZSM-5 をはじめとするペンタシルゼオライトは工業的に有用な材料であるが、ハイシリカ組成であるため、物理化学特性は骨格内の Al の量に制限されている。既往の研究においては骨格内の Al の量を増大させるか、Al 原子の分布を制御することにより、ペンタシルゼオライトの物理化学特性を向上させているが、手法は煩雑であり効果も限られている。一方、ゼオライトの組成には多様性があり、Al 以外の金属種の導入により優れた特性をもたらすことが多数報告されている。そのため、直接的な Al 原子の制御だけでなく、他の金属種を導入することで、より容易にペンタシルゼオライトの性質を向上させることが期待される。以上の背景より、本論文ではペンタシルゼオライトの高性能化を目指し、金属種の新規導入法を開発すること、および得られたゼオライトの性質を解析することを目的としている。本博士論文は「Tailoring Physicochemical Properties of Pentasil Zeolites via Rational Metal Modification (合理的な金属修飾によるペンタシルゼオライトの物理化学特性の制御)」と題し、Chapters 1-5 から構成されている。

Chapter 1 では本博士論文に関する一般的な背景が述べられている。特にゼオライトの性質と応用および金属含有ゼオライトの特性について過去の研究結果が述べられている。また、研究目的・研究方針に関する論理的な理由づけがなされている。論文の冒頭では、ペンタシルゼオライトは工業的に有用な材料である一方、骨格内の Al 原子の量が少ないため、特性の向上が困難であることが述べられている。一方、金属種の導入によりゼオライトに優れた特性をもたらす例が挙げられている。その背景により、研究目的として「合理的な金属修飾によるペンタシルゼオライトの物理化学特性の制御」の必要性和研究方針を明らかにしている。

Chapter 2 では、メカノケミカル法を用い、亜鉛を MFI 型ゼオライトの骨格内に導入することにより、イオン交換容量を大幅に増加可能であることを示している。ヒュームドシリカと酸化亜鉛を混合し、ミリングすることにより、亜鉛及びケイ素原子が酸素原子を介して結合し、シリカマトリックス中に均一に分散した。この複合体を用いた水熱合成により得られた MFI 型ゼオライトは骨格内に亜鉛を多く有し、骨格外の亜鉛種がほとんど見られない。これに対し、単純にヒュームドシリカと酸化亜鉛を用いて合成したゼオライト、および従来法の溶解する亜鉛錯体を用いて合成したゼオライトにおいてはどちらも骨格外の亜鉛種が存在し、亜鉛を骨格内に導入するのが不十分であることを示唆している。これらの結果により、メカノケミカル法により水熱合成前に亜鉛をシリカマトリックス中に導入・分散させることが、亜鉛が固相にとどまり、ジンコシリケート骨格を構築することに対して重要であることを示した。骨格内の亜鉛原子は 1 原子当たり 2 価の負電荷を生じるため、MFI 型ジンコシリケートゼオライトはアルミノシリケートゼオライトよりも高い二価カチオン選択率と交換容量を示している。

Chapter 3 では、Co を担持した ZSM-5 と ZSM-11 を比較してメタンによるベンゼンのメチル化反応の活性点についての考察、触媒活性の向上を示している。既往の研究においては、メ

タンによるベンゼンのメチル化反応は Co-ZSM-5 上のみで確認されており、活性点は不明瞭であった。本研究は ZSM-5 と類似の構造を有する ZSM-11 を用いて、異なる Co サイト分布を構築している。結果として、同じ骨格 Si/Al 比において ZSM-11 は ZSM-5 より高いコバルトイオン交換容量を有することを示している。また、ZSM-5 とは異なり、ZSM-11 は α と γ タイプのイオン交換サイトのみがあり、 β タイプイオン交換サイトがないため、ZSM-5 より多い α タイプコバルト量を有することを示している。触媒反応実験の結果により、Si/Al 比にかかわらず、Co-ZSM-11 は Co-ZSM-5 より常に高いトルエン生成速度を示すことを見出している。さらに、メタン転化率は触媒の α タイプコバルト量と正の相関関係にあることを見出し、 α タイプコバルトがメタンを活性化させる上で重要な役割を担っていることを示している。これらの結果は骨格内の Al 原子分布を意図的に変えることなく、ZSM-11 ゼオライトに固有の特性を有効に利用し、従来の ZSM-5 よりも多くの α タイプコバルト量を容易に作り出すことにより、メタンの有効利用が可能な触媒の設計を行うことができることを示している。

Chapter 4 では、ZSM-5 へ均一に分布した硫酸化ジルコニアを導入することにより ZSM-5 の酸量を増加可能であることを示している。高い比表面積と細孔容積を有するメソポーラスシリカ MCM-41 に、含浸法を用いてジルコニアを均一に分散させたものを母材として使用することにより、直接水熱転換法でジルコニア-ZSM-5 複合体が得られることを示している。従来の含浸法により得られるジルコニア-ZSM-5 複合体と比較して、直接転換法により得られる複合体はジルコニアが比較的均一に ZSM-5 の表面に分散され、結晶化したジルコニアが観察されないことを明らかにしている。さらに、硫酸化処理により、硫酸イオンがジルコニアに結合し、硫酸化していない試料と比較して酸量が増大することを確認している。また、アンモニア吸脱着の結果により、試料は主に中～弱強度のブレンステッド酸点を有することを示している。さらに、酸量は複合体にあるジルコニア量と共に増加傾向にあることを見出している。従来の含浸法により得られたジルコニア-ZSM-5 複合体はジルコニアが凝集しているため、ジルコニア量にかかわらず、導入可能な硫酸イオン量が少なく、酸量が増加しないことも示している。骨格内の Al 量を増やさずに、適切な方法で硫酸化ジルコニアを導入し、より多い酸量を有する ZSM-5 の調製に成功している。

Chapter 5 では本研究で得られた結果を総括している。また、将来の展望についても述べられている。

以上、本論文はペンタシルゼオライトの物理化学特性の改善に向けて、合理的な金属種の導入を通じて、新材料の創出および新規合成法を開発する内容についてその成果をまとめたものである。本成果は基礎、応用両面で有用なものであり、工学的に高い価値を有し、化学システム工学ならびにゼオライト科学の発展に寄与するところが多い。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。