

## 論文の内容の要旨

論文題目： Synthesis of Zinc-Containing Zeolites with a Focus on  
Mixing Methods of Raw Materials

(原料混合手法に着目した亜鉛含有ゼオライトの合成)

氏名： 小池 夏萌

本博士論文では、骨格内に亜鉛を含有するゼオライトに関して、原料混合手法の工夫により種々の条件で合成手法を開発し、特異な原料を添加することなく得られるゼオライト骨格構造や組成を拡張すること、また、その過程を通しルイス酸性やイオン交換特性など亜鉛含有ゼオライトの特徴的な性質を明らかにすることを目的とした。

Chapter 1 では研究背景について述べた。ゼオライトは四面体  $TO_4$  ( $T = Si, Al$  等) ユニットにより構成される結晶性マイクロ多孔体の総称で、分子篩特性、高比表面積や大細孔容量といった特徴から、触媒、吸着など様々な分野で重要な役割を担っている。骨格中に  $Ti, Sn$  等様々な金属を含有するゼオライトの開発により、金属の種類や状態、ゼオライト骨格構造に応じた新規または従来以上の触媒活性等が実現されてきた。

$Zn$  を骨格中に含有するゼオライトは、 $Zn$  原子当り 2 価の負電荷が誘起される。従って、2 価カチオンのイオン交換において、骨格内に  $Al$  を持つゼオライトは近傍に存在する 2 つの  $AlO_4$  四面体を要するのに対し、 $Zn$  を含有するゼオライトは、 $ZnO_4$  四面体と 1 対 1 でイオン交換サイトが形成される。交換イオン導入量と状態は触媒活性等に大きく影響するため、 $Zn$  含有ゼオライトを利用することで活性向上等が期待される。また、ゼオライト骨格内の  $Zn$  は特異なルイス酸点として働くこと、 $Al$  と比較し脱離しやすいため種々の金属のポスト導入やハイシリカゼオライトの調製を可能とすること、といった特徴も有している。この様に優れた特性を有しているものの、 $Zn$  含有ゼオライトの合成に関する報告は非常に限られている。有機構造規定剤 (organic

structure-directing agent; OSDA) 等の有機物を用いない合成では、7 員環を有する VET 型や 3 員環を有する VSV 型など、ジンコシリケートにのみ見られる特異的な構造が得られ、OSDA を用いる合成を含めても得られる骨格構造は約 10 種類と少ない。後者に関してはアルミノシリケートゼオライトとの類似系も報告されているが、得られる組成範囲が狭い、錯化剤の使用等複雑な過程が必要、といった場合もあり、特異な原料を添加することなく得られるゼオライト骨格構造や組成を拡張することは課題であった。

Chapter 2 では、共沈手法を用い  $\text{Na}^+$  を含有するジンコアルミノシリケートゲルを調製し、それを用いて有機物無添加でジンコアルミノシリケート MOR 型ゼオライト合成が可能であることを示した。従来のゼオライト合成において Zn のゼオライト骨格への導入が困難である一因は、水熱合成中の反応性の違いにより Zn 種がシリカ骨格に導入されにくく酸化亜鉛などを形成しやすいことと考えられたため、Si 源水溶液（塩基性）と Zn 塩水溶液（酸性）の中和反応により非晶質複合体を沈殿させる手法（本論文中で共沈手法と呼ぶ）により Zn と Si の複合ゲル（ジンコシリケートゲル）を調製し、ゼオライト合成に用いる手法を検討した。Zn 塩と Al 塩の混合水溶液を用い共沈手法を行ったところ、Zn 及び Al が予めシリカネットワークに分散されたジンコアルミノシリケートゲルが得られ、それを用いることで酸化亜鉛などの生成を防ぎ有機物無添加でジンコアルミノシリケート MOR 型ゼオライトの合成が可能であることが示された。Zn 導入によるルイス酸性やイオン交換能の増大、また配位環境の異なる Zn 状態の存在が示唆された。

Chapter 3 において、上記ゲルを原料とした有機物無添加合成が様々なゼオライト構造へ拡張可能であることを示した。一般にゼオライトの OSDA を用いない (OSDA-free) 合成は実験によるトライアンドエラーにより実現を目指すしかなかったが、近年当研究室の板橋らにより OSDA-free 合成の指針となる「CBU (Composite Building Unit) 仮説」が提唱された。即ち、合成に OSDA が必要とされてきた目的ゼオライトの種結晶を「目的ゼオライトと共通部分構造 (CBU) を持ち元来 OSDA-free 条件で生成するゼオライト」が得られる条件に添加すると、OSDA を用いず目的ゼオライトが成長する、という説である。CBU 仮説に基づき様々なアルミノシリケートゼオライトの OSDA-free 合成が達成された。この指針に基づき、MOR 型ゼオライトと共通 CBU を持つ\*BEA 及び MFI 型ゼオライトの種結晶を用いて Chapter 2 で示した MOR 型が得られた条件で合成を行ったところ、有機物無添加でジンコアルミノシリケート\*BEA 及び MFI 型ゼオライトの合成をそれぞれ行うことが出来た。これらの結果により、アルミノシリケートゼオライトの系において提唱された CBU 類似性に基づく OSDA-free 合成の指針が亜鉛含有ゼオライトの系においても可能となることが示され

た。また、 $\text{Si}/(\text{Zn}+\text{Al})$ 比を 8 に固定した合成において、導入可能な  $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Al})$ の割合は、MOR 型において 0–0.6、\*BEA 型において 0–0.2、MFI 型において 0–0.8 と異なり、ゼオライト骨格構造によって導入可能な亜鉛の量に差異があることも示唆された。

Chapter 4 においては、OSDA を含有するジンコシリケートゲルを共沈手法により生成し、それを用いて従来以上に高い Zn 含有量を有するゼオライトが合成されることを示した。\*BEA 型ゼオライトは、Chapter 3 において有機物無添加条件で高い Zn 導入量を達成することが困難であることが示され、OSDA を用いた既報においても  $\text{Si}/\text{Zn} = 30$  の限られた範囲で合成されるとされていた。OSDA を含有したジンコシリケートゲルを原料として用いることで OSDA の構造規定効果と、Zn がシリケートに複合化されている特徴により、より広い組成条件においてゼオライトを結晶化できるのではないかと考えた。\*BEA 型ゼオライトの合成に用いられる一般的 OSDA である Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) 水溶液でシリカを溶解させ、共沈を行ったところ、TEA<sup>+</sup>カチオンを含有したジンコシリケートゲルを調製することが出来た。それを原料とすることで、TEA<sup>+</sup>カチオンを OSDA として合成される\*BEA 型ゼオライトの合成が  $\text{Si}/\text{Zn}$  が約 15 の従来以上に高い Zn 組成比で可能となることが示された。

Chapter 5 において、液相における Zn 種の状態に着目することで CHA 型構造を有する新たなジンコシリケートゼオライトの合成が可能となったことを示した。新規なゼオライト骨格構造や組成の実現には OSDA が重要な役割を果たすが、Chapter 4 で示した共沈手法はシリカを溶解させるため多量の OSDA を必要とし、複雑な OSDA に対してはコストや環境負荷の面から適用が難しい。Chapter 2-4 において示された水熱合成前に Zn とシリケートの均一状態を調製することが Zn のゼオライト骨格導入に重要であるという知見を踏まえ、液相中の亜鉛の状態に着目して同様の複合状態を実現することを目指した。目的ゼオライトは、特に 2 価金属カチオンイオン交換型が優れた触媒特性を示すとされている CHA 型ゼオライトとした。高塩基性溶液中で Zn 種を完全に溶解させた後、フュームドシリカの分散液と混合する手法で、Zn 種とシリカの高い均一性が実現され、それを原料とすることで単相のジンコシリケート CHA 型ゼオライトが得られた。得られたジンコシリケート CHA 型ゼオライトは、従来のアルミノシリケート CHA 型ゼオライトに比較して優れた 2 価カチオンのイオン交換特性を示した。

Chapter 6 で本博士論文総括と今後の展望を述べた。

共沈手法により、Zn 及び Al 種がともに高分散で存在したシリケートゲルを得ることが可能であり、それを用いて、これまで OSDA や錯化剤が必須と考えられていた亜鉛含有ゼオライトの合成が有機物無添加で達成された。安価な原料を使用すること、また共沈手法は工業プロセスでも多く用いられているという点から、工業的にも優位な手

法であり、亜鉛含有ゼオライトの応用の発展に寄与する結果であると考えられる。

さらに、アルミノシリケートゼオライトの系において確立されてきたゼオライト構造の類似性に基づく合成の指針が、亜鉛含有ゼオライトの系においても適用可能であると示すことが出来た。亜鉛含有ゼオライトは研究例が比較的少なく、求める構造の実現に多くのトライアンドエラーが必要となると考えられたが、そのような指針を持って合成条件を決めることは、より容易に新たな亜鉛含有ゼオライトの合成を可能とするものである。

さらに、OSDA 存在下で共沈手法を行うというアプローチにより、OSDA をシリケート構造内に含有したジンコシリケートゲルを得ることが出来た。それを原料とすることで、より高い Zn 含有量を持ったゼオライトを合成する事ができた。種々の OSDA に対して応用が考えられ、その構造規定能により、より広い組成範囲など、新たな亜鉛含有ゼオライト合成を実現する可能性がある。

また、共沈手法に限らず、Zn がシリケート中に高分散で存在した原料を調製するアプローチを、液相において原料の混合順序を検討することで実現した。この手法では、より複雑な OSDA 等も利用することが可能であり、今までジンコシリケートとして報告されていない他のゼオライトに対しても、ジンコシリケートの系を拡張できると考えられる。

上記を通し、UV-vis 測定、FT-IR 測定等詳細な分析を行い亜鉛含有ゼオライトの特異的なルイス酸性質やイオン交換特性を明らかにし、望ましい特性を実現することに寄与する知見を得た。

本研究の手法を応用し、今までゼオライト骨格への導入が困難と考えられてきた他の金属種に対しても、ゼオライトへの導入を可能にすると期待される。さらに、触媒としての応用を考えた場合、骨格内金属種とイオン交換サイト上の金属種の特徴を組み合わせ多段階反応を効率よく進める触媒を創出すること、また、Zn 及び Al サイトの制御により触媒活性点の制御を行い触媒の長寿命化や選択性の向上を図ることなど、応用分野においても新たなアプローチを可能とすると考えられる。