

## 審査の結果の要旨

氏名 小池 夏萌

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た結晶性ミクロ多孔体の総称で、触媒、吸着など様々な分野で重要な役割を担っている。 $Zn$  を骨格中原子として含有するゼオライトは、優れた多価カチオンイオン交換能や特異的な強いルイス酸性質等優れた特性が期待される。しかし、有機構造規定剤 (OSDA) 等の有機物を用いない合成手法で得られるのはジンコシリケートゼオライトにのみ見られる特異的な数種のみであり、OSDA を用いる場合を含めても得られる骨格構造は約 10 種類と非常に限られていた。また、合成組成範囲が狭い、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  $Zn$  含有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。

本博士論文は「**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)」と題し、骨格内に  $Zn$  を含有するゼオライトに関し、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している。また、その過程を通してルイス酸性やイオン交換特性など  $Zn$  含有ゼオライトの特徴的性質を明らかにしている。本博士論文は以下の Chapters 1-6 から構成されている。

Chapter 1 では研究背景について述べ、 $Zn$  含有ゼオライトの特性や、合成についての既往の研究を示し本研究の位置づけを明確に示している。

Chapter 2 では、共沈手法を用い  $Na^+$  カチオン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 型ゼオライトの合成が可能であることを示している。 $Zn$  塩と  $Al$  塩の混合水溶液を用い共沈手法を行うことで、 $Zn$  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を得、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を達成している。また、 $Zn$  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ている。

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ている。本研究室における検討の結果、ゼオライトの部分構造(CBU)類似性に基づいて様々なアルミノシリケートゼオライトの OSDA-free 合成が達成されている。この指針に基づき、MOR 型と共通 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水熱処理を行い、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にそれぞれ成功している。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 Zn 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ている。

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調製し、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が示されている。\*BEA 型ゼオライトの合成に用いられる一般的 OSDA であるテトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH) 水溶液でシリカを溶解させ、共沈手法を行うことで TEA+カチオンを含有したジンコシリケートゲルを調製出来ることを示している。さらに、それを原料とすることで、OSDA を用いた既報において  $Si/Zn = 30$  の限られた範囲で合成されるとされていたジンコシリケート\*BEA 型ゼオライトの合成を  $Si/Zn =$  約 15 の従来以上に高い Zn 組成比で行うことに成功している。

Chapter 5 において、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 Zn の状態に着目して同様の複合状態を実現することで 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ている。高塩基性溶液中で Zn 種を完全に溶解させた後、フェ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 型ゼオライトを得ることに成功している。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ている。

Chapter 6 では本研究で得られた結果を総括し、Zn 含有ゼオライトの合成において重要な指針、また明らかになったゼオライト中 Zn に由来する特性等をまとめている。さらに、得られた成果から考えられる今後の展望についても述べている。

以上、本博士論文では原料混合手法の工夫により様々な Zn 含有ゼオライトの合成法を示し、特異な原料を添加することなく合成される骨格構造や組成が拡張されている。得られた成果はゼオライト合成化学の発展に重要な指針を与え、

工学的に高い価値を有し、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。  
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。