

論文の内容の要旨

論文題目 Organic Structure-Directing Agent-Free Synthesis of Zeolites
through a Seed-Directed Approach (種結晶添加法による有機構造規定剤を用いないゼオライト合成)

氏 名 伊 與 木 健 太

本博士論文では、種結晶添加法によるゼオライトのOSDA-free合成について検討を行い、本法により合成可能なゼオライトの種類を拡大すること、およびそのための必要条件、結晶成長メカニズム、プロセスとしての特徴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。ゼオライトは結晶性のマイクロ多孔質材料であり、触媒や吸着剤、イオン交換剤等として工業的に広く用いられている。人工的なゼオライト合成には、原料を水と鋳化剤（アルカリ金属水酸化物など）の存在下において密閉加熱する水熱合成法が主に用いられている。近年報告されている新規構造の合成は、主として、フッ化物イオンを鋳化剤として用いる、アルミニウム以外の金属イオンを骨格に導入する、有機構造規定剤（organic structure-directing agents, OSDA）と呼ばれる有機物を添加するといったことにより達成されてきた。特に、OSDAは合成時に細孔を形成する鋳型のような役割を担っており、近年見出されたゼオライトのほとんどの合成には嵩高いOSDAの使用が必須である。しかしながら複雑化したOSDAは高価であるばかりでなく、合成プロセスにおいて生じる有機物含有廃液や、合成後にOSDA除去のため焼成する際の排ガスの処理などが必要となる。そのため、OSDAの利用に伴う生産コストの増大、プロセスの煩雑化、高環境負荷などは不可避であり、工業的な観点からはOSDAを用いずに多様なゼオライトを合成する手法の開発が強く望まれている

最近、OSDAの使用が必須とされていたゼオライトを、目的とするゼオライトと同じ構造を有するゼオライトを種結晶として添加することにより、OSDAを使用することなく合成する（OSDA-free合成）試みが盛んに研究されている。種結晶はこれまでも、結晶化速度の増大、生成物の特性制御などを目的に利用されてきたが、特定のゼオライトを生

成する系に同じゼオライトの種結晶を添加する系が専ら用いられてきた。本来OSDA必須であったゼオライトが、種結晶存在下ではOSDAを含まない（多くの場合、他のゼオライトを生成する）系から得られるということは近年におけるゼオライト合成の革新のひとつである。しかしながら、合成可能なゼオライトの種類や反応条件などは依然として不明な点が多く、検討が必要である。

Chapter 2およびChapter 3では、アルミノシリケートゼオライトのOSDA-free合成について検討結果を述べた。その際、種結晶ゼオライトの構造と、反応混合物を種結晶無添加時に水熱処理することにより得られるゼオライトの構造との関係に着目した。

Chapter 2では、アルミノシリケートゼオライトのうち、ケージ状の構造単位からなる2種のゼオライト（PAU型とMAZ型）について検討を行った。国際ゼオライト学会により、ゼオライトの構造単位としてcomposite building unit (CBU) が47種類定められている。発表者はこのCBUに着目し、「種結晶ゼオライトの構造と、反応混合物から種結晶無添加時に得られるゼオライトの構造との間に共通のCBUが存在している時、種結晶添加法によるOSDA-free合成が可能となる」という作業仮説を共同研究者とともに提案した。このCBU仮説に従うとPAU型およびMAZ型ゼオライトのOSDA-free合成が可能であることをChapter 2において示した。これらのゼオライトのOSDA-free合成はこれまでに報告されていない。また、目的ゼオライトを得るために重要なこととして、アルカリ金属カチオンの選択が挙げられた他、種結晶は液相に接触していなければならず、そのためには高温での合成および種結晶の途中添加法が有効であることが示された。また、得られた生成物は種結晶と比較してより多くのアルミニウムを骨格中に含有し、親水的であることを示した。

Chapter 3ではMTW型ゼオライトを2種類の構造をもつ種結晶（MTW型と*BEA型）を用いて合成可能であることを述べている。MTW型ゼオライトは12員環の1次元細孔を有し、代表例はアルミノシリケートであるZSM-12である。ZSM-12は、石油化学触媒などとしての応用が期待されているゼオライトであるが、その合成にはOSDAが必須であると考えられてきた。MTW型ゼオライトのOSDA-free合成条件において、種結晶未添加時の生成物はZSM-5 (MFI型) であった。このゼオライトはMTW型と共通のCBUを有することから、この系においても、前述のCBU仮説が成立していることが示された。また、MTW型ゼオライトはゼオライトbeta (*BEA型) の種結晶を用いても合成可能であることを示した。MTW型と*BEA型は12員環に対して垂直な結晶面が同一であることが知られており、特定の結晶面が影響しているものと推定される。これにより、種結晶添加法は、種結晶ゼオライト以外のゼオライトもその結晶構造によっては合成可能であることが示された。また、得られたMTW型ゼオライトはOSDAを用いて合成したZSM-12とは異なった細孔特性を示した。

Chapter 4では本合成法の対象をジンコシリケートへと拡張し、VET型ゼオライトのOSDA-free合成とその反応機構について述べた。ジンコシリケートゼオライトは亜鉛の導入により特徴的な骨格構造が合成可能である他、導入された亜鉛が2価であるため骨格の電荷密度が高いなどの特徴がある。中でもVET型ゼオライトは、特徴的な「風車型 (pinwheel)」の構造単位を持っており、その合成にはOSDAの他、ZnおよびLiが不可欠であることが知られている。このようなゼオライトのOSDA-free合成を検討することにより、種結晶添加法の汎用性を示すのみならず、その反応機構解明により結晶化過程の貴重な知見が得られると考えられる。

VET型ゼオライトのOSDA-free合成に成功し、種結晶添加法がジンコシリケートゼオライトの合成にも有効であることを示した。種結晶無添加時に得られたのはこれまでと異なり層状シリケートであるマガディアイトであったが、これとVET型ゼオライトの間にも共通の構造単位と、構造の類似性が見出された。反応中のシリケート種の構造変化過程を詳細に解析し、反応初期において種結晶の有無にかかわらず類似したシリケート種の形成が起こっていることを見出した。これに加え、亜鉛とリチウムがVET型ゼオライトの結晶化に従って固相へ選択的に取り込まれていることを示した。これらの結果を踏まえて、結晶成長メカニズムを推定した。

Chapter 5では、異なる組成の種結晶の影響をより詳細に検討するとともに、水熱安定性の低い組成の種結晶を用いることで、特徴的な中空構造を有するゼオライトが合成可能であることを示した。種結晶添加法において、反応条件下における種結晶の安定性は重要な要素のひとつである。一般に、アルカリ溶液中において、Al含有量の少ないゼオライトは溶解しやすく、Alを多く含むゼオライトは溶解しにくいとされている。一方、*BEA型ゼオライトには他の金属を含む同型ゼオライトが多く報告されており、それらはアルミノシリケートであるbetaとは安定性などの性質が異なっている。

*BEA型ジンコシリケートゼオライトであるCIT-6は既往の報告において用いられていたアルミノシリケートゼオライトbetaよりも不安定であった。また、焼成後の種結晶は未焼成のものよりもさらに不安定であった。未焼成種結晶中に含まれているOSDAが種結晶の安定化に寄与していると考えられる。より不安定な焼成済みの種結晶では反応中に完全に溶解してしまい、結晶性の生成物を与えないことが分かった。生成物の中空構造は、窒素吸脱着等温線における特徴的なヒステリシス、および断面のTEM観察を用いて確認した。ヒステリシスの大きさ、SEM像、組成分析の経時変化を追ったデータはいずれも、種結晶の溶解が起こり、粒子内空隙が形成されたことを示唆していた。

Chapter 6では本研究の総括を述べた。これまでOSDAが必須であると考えられていたゼオライトのOSDA-free合成が、種結晶を添加することにより達成された。これは、OSDAが、高い活性化エネルギーを要する、ゼオライトの核生成には必要であるが、結晶成長

においては必要ではない可能性を示している。OSDA-free合成が様々なゼオライト構造において可能であることが示されれば、これまで合成コストの高さが問題となっていたゼオライトにおいても工業的応用の道が拓けるはずである。本博士論文では新しく4つの構造のゼオライトがOSDA-free合成可能であることを示した。これらの構造と類似の構造を有するゼオライトのOSDA-free合成も今後期待される。

また、種結晶の有無により生成物が異なるという点はこれまで用いられてきた反応系と異なっており、種結晶添加時と無添加時の生成物の構造類似性という新しい視点での考察が可能となった。本研究において導入されたCBU仮説は、特定のゼオライトを結晶成長させる条件を設定する上で大きな指針となることがわかり、重要な反応条件を与えた。反応混合物中において形成されと考えられる前駆体構造と、種結晶の結晶面との接触が肝要であると推定される。一方、反応条件下において目的ゼオライトよりも安定な相が存在していることは、速度論的な考察に基づく反応条件の選択も求められることとなる。つまり、他の相の自発核生成が起こる前に目的ゼオライトの結晶化を完了させなければならない。これらの条件を考慮した上で初めて、種結晶添加法によるゼオライトのOSDA-free合成が可能となる。

本合成法により得られた生成物は、細孔特性や親疎水性と言った点において、OSDAを用いて合成された従来のゼオライトとは異なった性質を示す。これらはOSDAを用いないことによるものはもちろん、焼成を必要としない、結晶成長が支配的であるなどの本プロセスの特徴を反映したものであり、ゼオライトの新たな可能性を拓くものである。