

# 論文の要旨

題目 Efficient syntheses of functional inorganic materials by interzeolite conversion method  
(ゼオライト転換法による機能性無機物質の効率的な合成)

氏名 本田 昂太郎

ゼオライトは結晶性アルミノケイ酸塩の総称である。ゼオライトは、均一なマイクロ細孔を有するため、分子ふるい能を有する。また、骨格内にアルミニウムが存在する場合、骨格構造が負の電荷を帯び、カウンターカチオンとしてアルカリ金属カチオンやプロトンが近傍に存在する。これらのカチオンは、可逆的に交換可能であり、イオン交換能を発現する。そして、プロトンは、固体酸として働くため、触媒能も有する。そのため、ゼオライトはこれらの特性を活かし、工業用触媒、洗剤、分離膜、吸着剤など多岐にわたり工業的に使用されている。

ゼオライトの合成は、一般的に、アモルファスシリカとアルミナ源に、有機構造規定剤（有機 SDA）と呼ばれる有機アンモニウムを使用し、水熱処理することで得られる。しかし、有機 SDA の使用によりコストが高くなることが課題視され、効率的な合成が試みられている。

ゼオライトの効率的な合成として、ゼオライト転換法が存在する。原料であるアモルファスシリカの代わりに、ゼオライトを出発原料に用いることで、目的ゼオライトの純度や結晶化速度が向上する。また、ゼオライト転換法同様、ゼオライトの純度や結晶化速度を向上させる手法として、原料中に目的生成物の結晶を少量添加する種結晶法が存在する。ゼオライト転換法と種結晶法を組み合わせることで更なる効率的な合成が可能と考えられる。

そこで本論文では、ゼオライト転換法へ種結晶添加法を適用し、効率的な機能性無機材料の合成を検討した。また、その検討から得られた知見を活かし、種結晶添加有機 SDA フリー合成、種結晶および有機 SDA フリー合成に成功したので報告する。

第 1 章では、ゼオライトおよび層状ケイ酸塩の定義、種類、特性、応用および合成について概観し、本研究の目的を明らかにした。

第 2、3、4 章にて、ゼオライト転換法への種結晶法の適用の検討を行った。有機 SDA を用いた FAU-\*BEA ゼオライト転換に種結晶を添加したところ、大幅な結晶化時間の短縮に成功した。また、種結晶を添加することで、FAU ゼオライトの分解速度が上昇していることがわかり、FAU ゼオライトの分解により生成した局所的秩序構造を有するナノパーツが種結晶へ取り込まれていることが示唆された。このことは、種結晶へ取り込むことのできる、適したナノパーツが生成できれば、有機 SDA を使用しなくとも、ゼオライト転換が可能であることを示している。そこで、検討を行った結果、有機 SDA フリーでの FAU-\*BEA ゼオライト転換に成功した。また、種結晶のゼオライトの種類を変化させ、有機 SDA フリー FAU-LEV、FAU-MAZ ゼオライト転換に成功した。これらの有機 SDA フリーゼオライト転換では、アモルファス原料の使用では、合成が困難となることがわかり、ゼオライト転換法の優位性を明らかとした。

第 5 章では種結晶添加有機 SDA フリーゼオライト転換における出発原料と目的生成物の構造類似性について検討を行った。FAU-\*BEA, LEV, MAZ ゼオライト転換では、合成条件が類似しており、FAU ゼオライトから生成するナノパーツは、それぞれの転換で変わらないと考えられた。それぞれのゼオライトの構造を比較したところ、ハシゴ状の 4 員環が、共通して存在することがわかった。そこで、出発原料や種結晶の種類を変化させることで、出発ゼオライトと目的ゼオライトの構造類似性の役割を調査した。4 員環構造を一切有さず、5 員環から形成される FER ゼオライトを種結晶として用いたところ、FAU ゼオライトからは、FER ゼオライトの生成が観察されなかった。このときの生成物は、4 員環構造を有する GIS ゼオライトであり、FAU ゼオライトは 4 員環構造を有するナノパーツが生成したことが示唆された。また、FER ゼオライトへの転換を出発原料に 4 員環および 5 員環構造を含む\*BEA ゼオライトを用いて、検討を行ったところ、\*BEA ゼオライトからの FER ゼオライトへの転換に成功した。このため、\*BEA ゼオライトからは、5 員環構造を含むナノパーツが生成されていることが、示唆された。\*BEA ゼオライトから生成するナノパーツをより詳細に調査するために、種結晶存在下、LEV、MAZ ゼオライト転換を行った。\*BEA ゼ

オライトからは、LEV ゼオライト転換には、成功せず、MAZ ゼオライト転換のみ成功した。このことから、4員環構造であるLEV, MAZ ゼオライトの生成には、4員環構造であるFAU ゼオライトの方が有利であることがわかったが、\*BEA ゼオライトからもMAZ ゼオライトが生成したことを考慮すると、\*BEA ゼオライトからは、4員環、5員環両方が含まれるナノパーツが生成していることが示唆された。また、これらの結果から、出発ゼオライトと目的ゼオライトの構造類似性を利用することで、効率的に種結晶存在下での、有機SDAフリーゼオライト転換を行えることを明らかとした。

以上の結果から、FAU ゼオライトからは4員環構造を含むナノパーツが、\*BEA ゼオライトからは4員環および5員環構造を含むナノパーツが得られるナノパーツが得られることがわかったため、これらのナノパーツの再構築を利用することで、種結晶も有機構造規定剤も用いない、種結晶および有機SDAフリーゼオライト転換が可能であると考え検討を行った。4員環構造のFAU ゼオライトからは4員環で形成されているGISおよびLTL ゼオライトが得られたのに対し、5員環を有する\*BEA ゼオライトを出発原料とし、転換を行ったところ、5員環で構造が形成されているMFI ゼオライトを得ることができた。以上の結果から、生成したナノパーツが再構築されていることが示唆され、ゼオライト転換法を用いることで、種結晶および有機SDAフリーゼオライト合成が可能であることを明らかとした。

第6章では、構造類似性を利用した有機SDAフリーゼオライト転換の応用、LEV-CHA ゼオライト転換の検討を行った。一般的に、ゼオライト転換法では、高密度相へと転換が進行する。LEV ゼオライトとCHA ゼオライトを比較すると、骨格密度は15.9 T/1000Å に対し15.1 T/1000Å とCHA ゼオライトの方が小さくなる。すなわち、熱力学的に不利となる速度支配的なゼオライト転換となる。しかし、LEV ゼオライトとCHA ゼオライトの構造は非常に類似しており、より温和な条件とすることで、転換が進行すると考え、検討を行った。その結果、アルカリ濃度の低い条件でLEV-CHA ゼオライト転換に成功した。また、CHA ゼオライトは準安定相として生成し、合成日数を延ばすことで、骨格密度の高いANA ゼオライトの生成が観察され、このことから、LEV-CHA ゼオライト転換は、速度支配的に進行したことが示唆された。以上の結果から、構造類似性を利用することで、低密度相へのゼオライト転換が可能であることを明らかとした。

7章では、ゼオライト転換法では、出発ゼオライトにより、得られるナノパーツの構造が変わると考えられたため、2種類のゼオライトから得られるナノパーツを混合するゼオライト転換を検討した。その結果、ゼオライトと類似構造を有する新規層ケイ酸塩 HUS (Hiroshima University Silicate) -1 が得られたので、構造解析およびキャラクタリゼーションを行った。HUS-1 は、FAU ゼオライトおよび\*BEA ゼオライトの2種類ゼオライトを出発原料として用いることで得られた。また、構造解析を行った結果、FAU ゼオライトに存在する *sod* ケージを半分に割ったようなカップ構造を有することがわかった。

8章では、新規層状ケイ酸塩 HUS-1 の簡便合成を検討した。HUS-1 は、2種類のゼオライトを用いることで得られていたが、詳細な合成条件の検討を行った結果、アモルファスシリカを用いても合成が可能であることがわかった。また、有機アンモニウムの中で、最も構造が簡単かつ安価なテトラメチルアンモニウム水酸化物とNaOHを用いることで、再現良く合成が可能であることがわかった。以上の結果より、HUS-1 の簡便合成を可能とした。

以上より、ゼオライト転換法を用い、種結晶添加法や有機SDAフリーの合成条件を検討することで、様々なゼオライトおよび新規層状ケイ酸塩の効率的な合成に成功した。

本研究の知見は、様々なゼオライトの効率的な合成を可能とする有用な情報となると考えられる。このことは、現在、工業的に使用されているゼオライトの低コスト化および、工業的に使用されるゼオライトの種類の増加と用途の拡大に繋がると考えられる。