

題 目 Synthesis and characterization of novel highly-functional zeolites for vehicle emission control

(自動車排ガス浄化用新規高機能ゼオライトの合成とキャラクタリゼーション)

氏 名 榎木 祐介

結晶性多孔質アルミノ珪酸塩であるゼオライトは、その吸着・イオン交換・触媒機能と構造多様性のため、古くから工業的に利用されてきた。特に近年ではその機能性と耐熱性によって、自動車排ガス浄化システムにおける採用も広く進んでいる。中でもガソリンエンジンで主流の三元触媒が使えず、排ガスの各成分 (NO_x, HC, CO, パティキュレート (PM)) それぞれについて高度浄化が必要となるディーゼルエンジンでは、ゼオライトの果たす役割が拡大している。本研究ではこの排ガス成分における窒素酸化物 (NO_x) 浄化技術である、アンモニア選択還元 (NH₃-SCR) にフォーカスし、触媒成分となる新規高機能ゼオライトの合成研究及びキャラクタリゼーションを行った。

第 1 章では、本研究の対象であるゼオライトについて概説した。ここでは本研究における重要な合成技術である、骨格金属置換 (同型置換/isomorphous substitution) 合成及び複合テンプレート方による連晶ゼオライト合成について特に説明を加えた。また研究背景となる世界の排出ガス規制、排ガス処理技術についても解説し、本研究の意義及び用途を明らかにした。

第 2 章及び第 3 章では、主要な NH₃-SCR 触媒の一つである Fe 系ゼオライトの高機能化について報告した。Fe 系ゼオライトは同じく主流の Cu 系ゼオライトと比較して、高温域の触媒活性、硫黄被毒耐性、コスト等に優れるものの、200°C以下の低温域の触媒活性に劣ることが課題となっている。本研究では、Fe 系ゼオライトの低温活性を向上させることを第一の目的とした。Fe の分散性向上=低温活性向上という仮

説に基づき、Fe を骨格置換したベータ型ゼオライトを合成した。当該 Fe 骨格置換ゼオライトは従来の触媒（イオン交換法）に対し優れた初期活性を示し、仮説は実証された。更には、Al フリーの Fe 骨格置換ゼオライトが、水熱処理に対し特異な高耐久性を示すことが見出された。Fe 状態の詳細なキャラクター化の結果、孤立 Fe³⁺種が低温活性に寄与すること、特に高対称な孤立 Fe³⁺種が水熱処理後の活性に重要であることが明らかとなった。そのような Fe³⁺種は、Fe/Al モル比>1 の組成で良好に維持されることから、近接 Al ブレンステッド酸サイトによる骨格 Fe の脱離モデルを提案した。第 4 章では、前章の高機能 Fe 骨格置換ゼオライトの合成法について検討した。工業的適用が困難なフッ化物に代わり、水酸化ナトリウムを一般的な合成よりも過剰に用いることで、Fe を大量に含有する従来にない骨格置換ゼオライトを合成した。当該ゼオライトは、NH₃-SCR 反応において前章の Fe 骨格置換ゼオライトを更に上回る高活性を示し、これが SCR 触媒として有用であることを明らかにした。

第 5 章では、Cu 系ゼオライト触媒に関連した研究を報告した。本章はゼオライト構造に対するアプローチ、すなわち連晶化により、新規高機能ゼオライトの合成を目指した。連晶化により、新規な細孔システムの構築が可能となり、新規機能の発現等が期待できる。研究では、NH₃-SCR の優れた触媒担体として知られる CHA 型及び類似構造の AFX 型を対象に、複合テンプレート法を用いて両者を連晶化することに成功した。TEM、XRD シミュレーション等によって、生成物 ZTS-1 が AFX/CHA 連晶構造であること、またその比率が 80:20（ユニットセル比率）であることを明らかにした。ZTS-1 は AFX 型同様に優れた NH₃-SCR 活性を示し、特に水熱処理後は AFX 型に対して優位性を示した。

以上のように、本研究では大きく 2 つのアプローチにより、2 種類の新規高機能ゼオライトを合成し、またそれらの構造、機能を明らかにすることができた。自動車排ガス用途のみならず、ゼオライトを用いた様々な用途開発において、本研究の材料及び知見の活用が期待される。