

氏 名	吉 川 正 人
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3476 号
学位授与の日付	平 成 11 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on Syntheses of Molecular Sieves Aimed at Extra-Large-Pore Molecular Sieves 超大孔径モレキュラーシーブの合成をめざしたモレキュラーシーブに関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 吉 田 郷 弘 教 授 横 尾 俊 信 教 授 平 尾 一 之

論 文 内 容 の 要 旨

ゼオライトは、分子サイズの均一な細孔を持つ結晶性アルミノシリケートである。高い分子吸着能とともに、イオン交換能があり、イオン交換点にプロトンが導入された場合は強い固体酸となり、触媒として利用されている。近年、その合成法の研究が進み、種々の構造のゼオライトが合成されている他、骨格を構成する成分として、アルミニウムを他の金属で置換したメタロシリケート、アルミニウムとリンで構成されたアルミノフォスフェートが合成できるようになった。このようなゼオライト類似物質をゼオライトも含めて、最大の特徴である分子篩分け能力に着目してモレキュラーシーブと総称する。

モレキュラーシーブについて最近の課題の一つは大孔径の細孔構造をもち、かつ熱的に安定なモレキュラーシーブの合成である。アルミノフォスフェート系材料でいくつかの超大孔径(細孔径が酸素 12 員環を超えるもの)モレキュラーシーブが合成されているが、これらは、熱安定性が低く、熱安定性の高いシリケート系超大孔径モレキュラーシーブを合成することが望まれている。

本論文はシリケート系超大孔径モレキュラーシーブの合成を目的として行った基礎的研究をまとめたもので、序論と結言に加えて3部6章からなる。

第一部(第1章)酸素3員環を有するモレキュラーシーブに関する研究

第1章では、酸素3員環を構造単位とする亜鉛シリケートの合成と構造解析の結果を述べている。酸素3員環を構造単位として含むゼオライトが超大孔径モレキュラーシーブとなる可能性が提案され、その実現を図って亜鉛を含むゼオライト VPI-9 が合成されていたが、不純物を多く含むため、結晶解析が不可能であった。本研究において、合成法を詳細に検討することにより、不純物を含まない VPI-9 を再現性よく合成することに成功し、その結晶解析の結果、これが酸素3員環をふくむことを明らかにしている。以前に結晶構造が解明された亜鉛シリケートモレキュラーシーブ VPI-7、RUB-17 も酸素3員環を有することがわかっており、亜鉛シリケートの合成研究が超大孔径モレキュラーシーブの合成のため重要であることを示している。

第二部(第2-5章)新規な風車状構造単位を有するモレキュラーシーブに関する研究

第2章では、小孔径モレキュラーシーブと推測されていた VPI-8 が、大孔径モレキュラーシーブであることを実験的に証明している。VPI-8 が、比較的高い構造決定剤で合成でき、この構造決定剤を細孔内に含んでいることを ^{13}C MAS NMR で証明し、更にガス吸着データ、格子定数の測定から VPI-8 が1次元の大細孔ジンコシリケートであると結論している。

第3章では、VPI-8 が新規な風車構造単位を有するハイシリカモレキュラーシーブであることを明らかにしている。比較的大きな(数 μm) VPI-8 の結晶を得ることに成功し、高分解能透過型電子顕微鏡写真観察と X 線回折図のリートベルト法解析により結晶構造を決定している。その結果、VPI-8 は、新規の風車状構造単位を持ち、1次元の酸素 12 員環の細孔シス

テムを有することを見出した。この新規構造単位を有する、超大孔径細孔の1次元細孔を有する仮説の構造を提案し、その構造が構造学的に可能であることを示している。

第4章では、VPI-8合成における原料成分について検討している。Znと有機カチオンが必須であること、Liが結晶核の生成に最も適したカチオンであることを見出している。Liの代わりにNaを用いた場合も、種結晶を使うと、VPI-8が結晶化するが、新たな結晶核は生成しにくいので、種結晶が結晶成長し大きい結晶ができることを示している。

第5章では、VPI-8の結晶化メカニズムについて検討している。水熱処理時間を変化させたサンプルの、各種物性測定データから、非晶質ジンコシリケート中のZnが水熱条件下で表面相に移動し、内部に $\text{Si/Zn} = 27$, $\text{Zn/Li} = 1$, Zn/TEA (テトラエチルアンモニウム) = 1の組成の部分ができたところで結晶化が始まることを解明した。この結果から、風車状構造単位を有する超大孔径モレキュラーシープを結晶化させるのに有効な処方案を提案している。

第三部 (第6章) 超大孔径モレキュラーシープに関する研究

第6章では、新規ハイシリカ超大孔径モレキュラーシープ CIT-5 の合成、キャラクタリゼーション、構造解析について述べている。モレキュラーシープを水熱合成法で合成するには嵩高い有機分子が構造決定剤(鋳型分子)として用いられる。本研究においては構造決定剤として N(16)-methylspartenium hydroxide を合成し、これを用いて Li イオンの存在下、水熱合成を行うことにより酸素 14 員環を含む新規超大孔径ハイシリカゼオライト CIT-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ 以上) の合成に成功している。この CIT-5 は熱安定性も高く、骨格を形成する Si 原子を Al や Ga 原子に置換することができ、その酸型は、クラッキングやアルキル化等の反応の触媒となりうる。他のゼオライトとキシレンの異性化など触媒作用を比較し、CIT-5 の細孔入り口径が $7.3 \text{ \AA}$ で、細孔内にはサイドポケットがあり、最大径 $10.7 \text{ \AA}$ になるという構造解析のデータを支持する結果を得ている。

論文審査の結果の要旨

本論文はモレキュラーシープの触媒材料としての応用を拡大するため、細孔構造が酸素 12 員環を超える超大孔径の細孔を有し、かつ熱安定性の高いシリケート系超大孔径モレキュラーシープの合成を目的として行った基礎的研究をまとめたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1) 酸素 3 員環を構造単位として含むゼオライトが超大孔径モレキュラーシープとなる可能性が提案され、その実現を図って亜鉛を含むゼオライト VPI-9 が合成されていたが、不純物を多く含むため、結晶解析が不可能であった。この合成法を詳細に検討して、不純物を含まない VPI-9 を再現性よく合成する方法の開発に成功し、その結晶解析の結果、これが酸素 3 員環を含むことを明らかにした。

2) 亜鉛を含むモレキュラーシープとして VPI-8 が合成されていたが、これは小孔径モレキュラーシープとされていた。この合成機構を詳細に検討した結果、結晶性のよい粒径が数 μm の結晶を得ることに成功し、これが酸素 12 員環からなる 1 次元大孔径モレキュラーシープであることを明らかにした。この 12 員環は 8 個の酸素 5 員環が縮合した風車状構造単位が 4 個正方形の角に配置されることによって形成されているが、この風車状構造は初めて見出されたものである。さらに、風車状構造単位を有する超大孔径モレキュラーシープの可能性を論じると共に、この風車状構造が得られるメカニズムも明らかにした。

3) ゼオライトを水熱合成法で合成するには嵩高い有機分子が構造決定剤(鋳型分子)として用いられる。この構造決定剤として N(16)-methylspartenium hydroxide を合成し、これを用いて Li イオンの存在下、水熱合成を行うことにより、酸素 14 員環を含む新規超大孔径ハイシリカゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ 以上) CIT-5 の合成に成功した。これは 14 員環ゼオライトとしては世界で 2 番目の例である。

以上、本論文は、シリケート系モレキュラーシープの合成法の検討、結晶化メカニズムの検討、構造の解析を行うことにより、超大孔径モレキュラーシープの合成のために有効な指針を与えるとともに、CIT-5 という新規な超大孔径ゼオライトの合成法を示しており、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 11 年 10 月 15 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。