

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 伊與木 健太

無機の結晶性多孔質材料であるゼオライトは工業的に広く利用されている。多様な骨格構造、組成を有するゼオライトが合成されているが、近年における新規構造を有するゼオライトの合成は有機構造規定剤 (organic structure-directing agent, OSDA) と呼ばれる複雑な有機物を利用する合成が主流となっている。しかしながら、コストや合成プロセスの煩雑さから、OSDA を用いないゼオライト合成法の開発が求められている。

本博士論文は「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)」と題し、OSDA を用いずに合成可能なゼオライト種の拡張およびその生成メカニズム解明について検討を行っている。そのための手法として、予め合成した種結晶を加える種結晶添加法が用いられている。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、ゼオライトをはじめとする多孔質材料についてその特徴と合成法について述べている。特にゼオライト合成における種結晶添加法の発展について詳しく述べ、既往の合成法の問題点を指摘することで本研究の位置づけを明確にしている。

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を有する PAU 型および MAZ 型ゼオライトについて検討を行っている。その際に、目的のゼオライトと、種結晶無添加時に自発的に生成するゼオライトとの構造の類似性に着目し、作業仮説を提案している。適切な反応条件を設定することにより、PAU 型および MAZ 型ゼオライトの OSDA を用いない合成に初めて成功している。さらに、合成時間が大幅に短縮可能であること、得られた生成物が種結晶と比較して良好な細孔特性を有することを示している。

Chapter 3 においては、MTW 型アルミノシリケートゼオライトを、異なる構造を有する MTW 型および*BEA 型ゼオライトのいずれの種結晶を用いても合成可能であることを示している。*BEA 型ゼオライトの種結晶を用いた MTW 型ゼオライトの合成を実現することで、種結晶添加法におけるヘテロエピタキシャル成長の可能性を明らかにしている。また、Chapter 2 において提案した作業仮説が本系においても成立していることを示し、種結晶添加時の反応条件による生成物の変化が、種結晶無添加時の生成物の変化と対応していることを明らかにしている。

Chapter 4 では、VET 型ジンコシリケートゼオライトについて検討を行い、

大細孔ジンコシリケートゼオライトの OSDA を用いない合成に初めて成功している。また、その成長メカニズムについて、高エネルギーX線回折やラマン分光、固体核磁気共鳴分光などを用いることで詳細に検討している。それにより、種結晶添加法において結晶化途中の非晶質と最終生成物である VET 型ゼオライトの間の構造類似性を見出し、最小限のシリケートの構造変化により結晶成長が起こっているというメカニズムを提案している。その際に、亜鉛とリチウムが固相に選択的に取り込まれていることを見出し、VET 型ゼオライトの結晶成長に寄与している可能性を示している。

Chapter 5 においては、種結晶に求められる条件を検討するために、組成の異なる *BEA 型ゼオライトを用いた *BEA 型アルミノシリケートゼオライトの合成を行っている。最も安定なアルミノシリケートゼオライトを種結晶とした場合には種結晶の焼成の有無にかかわらず *BEA 型ゼオライトが得られるが、より不安定なジンコシリケートの場合には、未焼成時のみ *BEA 型ゼオライトが得られることを示している。さらに、種結晶としてジンコシリケートを用いた際には中空構造を有するゼオライトが得られることを見出している。

Chapter 6 では本研究で得られた結果を総括し、合成法における必要条件、合成法の特徴をまとめている。また、得られた結果から考えられる今後の展望について述べている。

以上、本博士論文は、種結晶添加法によりこれまで OSDA が必須であると考えられてきた種々のゼオライトが OSDA を用いずに合成可能であることを示すとともに、反応条件設定の指針、そのメカニズムについても検討を行っている。得られた成果は、基礎、応用の両面でゼオライトの合成化学の更なる深化に貢献するとともに、工学的にも高い価値を有し、化学システム工学の発展に寄与するところが多い。

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。