

審査の結果の要旨

氏名 彭策

多孔質アルミノケイ酸塩の総称であるゼオライトは、基本単位である TO_4 ($T=Si, Al, \dots$) 四面体ネットワークから構成されており、現在までに 248 種類の構造が報告されている。多様な細孔構造および組成によって、ゼオライトは触媒、吸着剤、イオン交換剤などに利用されており、現在の化学工業に大きく貢献している材料である。さらに近年は既存の用途とは全く異なる応用へ向けた開発が盛んになされており、それぞれの用途に応じたゼオライトの組成・構造・形態の制御は重要である。一般に、ゼオライトの組成・構造・形態の制御は合成中もしくは合成後の後処理により行うがこれらの処理には長時間を要することが知られている。長い合成時間は、コストやスペース生産性の観点から不利となる。さらに、オートクレーブのようなバッチ式反応器は頻繁な起動および停止操作が必要なため、生産効率は流通式反応器より低くなるという問題がある。以上の背景より、本博士論文ではゼオライトを効率的に調製する手法を開発することを目的としている。本博士論文は「Developing ultrafast methods of synthesis and post-synthesis modification toward highly functionalized zeolite materials (ゼオライトの高機能化に向けた高速合成及び後処理手法の開発)」と題し、Chapter 1-5 から構成されている。

Chapter 1 では本博士論文に関する一般的な背景が述べられている。特にゼオライトの性質、応用と調製法の関係について既往の研究の詳細が説明されている。また、研究目的・研究方針に関する論理的な理由づけがなされている。論文の冒頭では、ゼオライトに所望の特性を付与するための直接合成及び後処理法について述べている。その中で、近年研究が進んでいる超高速合成法について、合成時間を短縮させるための要因（シードの添加、エージング効果、高い合成温度、高速昇温等）に関して説明がなされている。また、ゼオライトの流通合成法についても述べられている。以上の背景より、研究目的として「ゼオライトの高機能化に向けた高速処理法の開発」の必要性和研究方針が示されている。

Chapter 2 では、2 段階昇温法による、水熱安定性が向上したナノサイズの SSZ-13 ゼオライトの合成について述べられている。最初の低温合成段階 (95°C 、0-24 時間) は、核発生及び緩やかな結晶成長が進行する段階であり、その後の高温合成段階 (210°C 、5-60 分) では、結晶成長はわずか数分程度で終了することを明らかにした。結果として、ナノサイズ (50-300 nm) の SSZ-13 ゼオライトが得られている。さらに、高温合成段階は結晶成長を加速するだけでなく、低温合成段階で形成された欠陥を修復する効果があることも示した。この二段階合成で得られたナノサイズの SSZ-13 ゼオライトは従来法 (150°C 、48 時間) で得られたマイクロサイズの SSZ-13 ゼオライトまたは低温 (95°C 、72 時間) で得られたナノサイズの SSZ-13 ゼオライトと比較して、より優れた水熱安定性及び触媒性能を示すことを明らかにしている。

Chapter 3 では、コア-シェル構造を有する ZSM-5@Silicalite-1 複合材料が超高速後処理により 5 分以内に得られることを示している。ゼオライト触媒において、外部表面上の酸点はしばしば副反応の起点となるため、あらかじめ失活させることが望ましい場合がある。ゼオライトコア (ZSM-5) の活性表面上に不活性シェル (Silicalite-1) を成長させることは表面活性部位を減少させるのに有効であることが知られているが、本研究ではこの Silicalite-1

シェル層をわずか数分で調製できることを示している。さらに、シェル部分の厚さは、処理期間、反応組成および温度を変化させることによって容易に制御可能であることも示している。

Chapter 4 では、ゼオライト中に均一なメソ孔を高速で導入する研究を行っている。従来報告されている条件よりも急速に昇温し、また高い温度で処理することにより、数時間必要であった本処理を数分レベルに短縮させることに成功している。注目すべき点として、界面活性剤の CTAB が高温処理中で構造を保護する役割を担っていることを明らかにした点が挙げられる。具体的には ZSM-5 ゼオライトを母材として使用すると、超高速の脱シリカが3分程度で進行し、十分な量のメソ孔を導入できることを明らかにしている。また、USY ゼオライトを母材として使用した場合、Surfactant-templating 効果で均一な 4 nm のメソ孔をわずか3分で導入することに成功し、活性化エネルギーの観点から従来の水熱合成との比較も行っている。さらに、短時間処理の利点を活かし、流通装置で連続的にメソ孔を導入することにも成功している。流通装置では極めて短時間に昇温することが可能であり、結果として1分間の処理で十分な量のメソ孔を導入することに成功している。

Chapter 5 では本研究で得られた結果を総括している。また、将来の展望についても述べている。以上本論文はゼオライトの高機能化に向けて、高速合成及び後処理法を開発する内容であり、その成果をまとめたものである。本成果は基礎、応用両面で有用なものであり、工学的に高い価値を有し、化学システム工学ならびにゼオライト科学の発展に寄与するところが大きい。

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。