

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 陳 靖天

結晶性多孔質アルミノシリケートであるゼオライトは現在 250 種類以上の骨格構造が知られており、均一な細孔構造、高い熱安定性などから、触媒、吸着材、イオン交換材などとして広く実用化されている。ゼオライトの合成には主に水熱合成法が用いられているが、そのプロセスは単純な古典核生成理論では説明することができず、核生成に先立って非晶質物質を形成することが知られている。つまり、ゼオライトの結晶化プロセスはアルミノシリケートの無秩序から秩序への構造変換である。しかしながら、ゼオライトの生成機構は未だ完全には解明されていない。ゼオライトを効率的に合成し多様な需要を満たすため、その結晶化プロセスを十分に理解し、結晶化挙動の制御方法を開発することが非常に重要である。この背景に基づいて、本博士論文は「Critical Factors for Regulating Nucleation and Crystal Growth of Zeolites (ゼオライトの核生成と結晶成長を制御する因子に関する研究)」と題し、Chapters 1-5 で構成されている。

Chapter 1 では、ゼオライト合成の発展、結晶化システムの多様性、そして各システムにおける結晶化挙動などの一般的な背景を紹介している。均一なナノ粒子しかない「clear-sol system」と比較して、「hydrogel system」の結晶化挙動は不均一な非晶質粒子が存在していることからアルミノシリケートの構造解明が困難である。特に「dense hydrogel system」というシステムにおいては大きな非晶質粒子を形成するため、その粒子内での核生成は透過型電子顕微鏡(TEM)を使っても観察が困難である。しかし、多くのゼオライトが「dense hydrogel system」で合成されるため、このシステムの結晶化挙動解明は工業的に大きな重要性がある。以上の問題点に基づいて、本博士論文は「dense hydrogel system」に注目した。いくつかの合成方法においてゼオライトの核生成と結晶成長を制御する一方で、合成過程中的アルミノシリケートの変化を詳細に分析している。また、得られた結晶の粒径と合成時間を基準としてゼオライトの核生成と結晶成長を評価している。

Chapter 2 では、モルデナイト(MOR 型ゼオライト)の結晶化プロセスを調べている。従来の静置条件下の水熱法によるモルデナイトの合成には長い時間を要し、一般的には反応中に非晶質粒子が沈殿して大きなバルク固体を形成している。本研究では「intermediate stirring」という途中攪拌法(合成途中で一度冷却し、バルク固体をスパチュラにより攪拌後、再加熱すること)によりモルデナイトの結晶化が誘起される現象を見出している。また、得られた結晶の粒径は途中攪拌までの事前加熱時間が長くなるほど小さくなる。本研究の結果は、モルデナイトの核生成が「autocatalytic nucleation」というモデルで説明できることを示している。水熱合成中にモルデナイトの核が非晶質粒子の中に徐々に形成され、攪拌によりバルク固体を分散させないと核が成長できないことを示唆している。「intermediate stirring」は TEM および他の高分解能機器による観察では確認することができない核生成過程に関する知見をもたらすものであり、ゼオライトの結晶成長を促進する有効な固液界面の重要性を示している。

Chapter 3 では、連続超音波処理による ZSM-5(MFI 型ゼオライト)の結晶化プロセスを調べている。超音波処理は通常、ゼオライトを合成する前に反応物を均質化するために使用されるが、ゼオライトの水熱合成中に使用される報告はほとんどない。本研究では自作の超音波装置を使い、超音波有りと超音波なし環境における ZSM-5 の結晶化挙動の比較を行っている。低出力の超音波処理(97W)は ZSM-5 の結晶成長のみ促進し、高出力の場合(194, 323W)は核生成

と結晶成長の両方が促進されることを示している。また、高出力の超音波処理により、非晶質の有機-無機複合体の形成が促進され、結晶表面のシラノール基が増加することを見出している。前者は ZSM-5 の核生成促進に、後者は結晶成長の促進に有効であることを示唆している。これらの影響は、超音波由来のキャビテーションから生成されたヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)によるものと考察されている。

Chapter 4 では、非晶質アルミノシリケートの構造による Zeolite X (FAU 型ゼオライト) の結晶化プロセスへの影響を調べている。反応性の高いシリケート溶液をアルミン酸ナトリウム溶液と混合すると、複雑なアルミノシリケート構造がすぐに生成されることを示している。その構造形成はゼオライトの核生成を妨げ、巨大な結晶が生成することを示している。しかしながら、合成する前に室温でエージングを行うと、アルミノシリケート構造の歪みが低減され、結晶化プロセスを促進できることを見出している。対照的に、シリケート溶液ではなく、シリカ粉末をシリカ源として使う場合は、シリカ粉末がアルミン酸ナトリウム溶液に徐々に溶解され、短距離秩序を有する非晶質アルミノシリケートが形成されている。例えば、高エネルギー X 線全散乱パターンから導出された二体分布関数 (PDF) は、Si リッチな 6 員環と Al リッチな 4 員環が合成の初期段階から確認される。これにより、Zeolite X の核生成が促進され、小さな結晶が生成することを示している。これらの結果は、反応物の性質と混合物の調製方法が非晶質物質の構造とその後のゼオライト核生成に大きな影響を与えることを示している。

Chapter 5 では、本研究で得られた結果を総括し、将来の展望について述べられている。本博士論文は、適切な合成方法と時間分解の解析を行うと、ゼオライトの「dense hydrogel system」における結晶化プロセスに対して、新しい知見を与えることができることを示している。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。