

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 伊藤 建

本論文は、新規な自己組織化の系である、12-タングストリン酸アンモニウム塩ナノ結晶子の自己組織化集合体について、その詳細な構造と生成機構を解明した結果をまとめたものであり、全6章より構成されている。

第1章は序論であり、これまでの様々な自己組織化現象の概要とポリオキシメタレート生成、構造、触媒作用を概観している。さらに、新規な分子形状選択的触媒の設計指針ともなる本研究の意義を述べている。

第2章では、高温水溶液中で合成した12-タングストリン酸アンモニウム塩自己組織化集合体の詳細な構造を解明している。マイクロ細孔を有する0.5–1 μmの菱形12面体型粒子が、5–10 nmの微細なナノ結晶子から構成されていることを原子間力顕微鏡および走査電子顕微鏡を用いて明らかにしている。そのマイクロ細孔分布は、結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトに匹敵する均一なものである。さらに、その電子線回折パターンがスポット状であること、粉末X線回折パターンのシグナルが単結晶と同様で強度が大きく線幅が小さいことから、集合体内部ではナノ結晶子が単結晶のような高い結晶学的秩序をもって組織化していることを明らかにしている。

第3章では、12-タングストリン酸アンモニウム塩自己組織化集合体が有する均一なマイクロ細孔の起源を明らかにするため、12-タングストリン酸アンモニウム塩の単結晶を合成し、その結晶構造を解明している。結晶構造は立方晶( $Pn\bar{3}m$ 、格子定数 11.684 Å)で、その結果結晶格子中には気体分子の吸着できるようなマイクロ細孔は存在しないことを明らかにしている。

第4章では、尿素の加水分解を利用して12-タングストリン酸アンモニウム塩自己組織化集合体を均一沈殿法を用いて合成し、その生成過程を検討し、球形の集合体の生成過程は比較的速やかで、それらが加熱時間とともに菱形12面体型になることを明らかにしている。集合体の粒径分布、吸着特性、結晶性などの時間変化の結果を用いて、沈殿反応によって生成し

た 5–10 nm のナノ結晶子が速やかに球形集合体を形成し、ナノ結晶子が集合体に付着していくことにより菱形 12 面体型集合体へと成長する 12-タングストリン酸アンモニウム塩自己組織化集合体の生成モデルを提案している。

第 5 章では、合成条件(温度、濃度、対カチオン等)を変化させることにより、12-タングストリン酸アンモニウム塩自己組織化集合体の生成には塩の溶解度が重要な因子であることを明らかにしている。また、局所的なナノ結晶子の量が多いと合成温度が低くても結晶学的に秩序の高い集合体が生成すること、集合体が生成する際は 5–10 nm のナノ結晶子がつねに観察されることも見出している。以上の結果から、12-タングストリン酸アンモニウム塩自己組織化集合体は、5–10 nm のナノ結晶子が生成したのち溶液中に溶解しているイオンをその間に取り込みながら集合して生成すること、ナノ結晶子間に取り込まれたイオンがエネルギー的に安定な位置に入るため結晶学的に連続な界面が形成されることを推定している。

第 6 章は、全体の総括である。

以上、本論文は、新規な自己組織化の系である 12-タングストリン酸アンモニウム塩自己組織化集合体の詳細な構造を明らかにしている。さらに、様々な実験により、マクロ・マイクロ両方のレベルから検討し、生成機構モデルを提案している。これらは、自己組織化の化学のみならず触媒設計にも重用な知見となる。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。