

論文審査の結果の要旨

氏名 高島淳矢

本論文は、5章からなる。Al・P・O系物質は、地球の主成分である珪酸塩鉱物のシミュラントとして有効である理由から、これまで数多くの合成実験の対象とされてきた。このAl・P・O系物質において、天然ゼオライト類似の網目構造を合成することは、イオン交換能および吸着などの有用な機能を持つゼオライト材料の開発に新たな可能性をもたらす研究として注目を集めている。しかし、これまでの合成研究は、出発化学組成および溶媒などについて系統的な合成実験が行われておらず、これらの要素が構造を制御するメカニズムは未解明である。

本論文の最も重要な成果は、出発物質の組成比、鑄型物質また溶媒などの要素がAl・P・O系物質の構造制御メカニズムを明らかにした点にある。さらに、このメカニズムを応用してFを含まないチャバサイト型 $\text{AlPO}_4\cdot 34$ およびCoを含む $\text{AlPO}_4\cdot 34$ の生成原理を明らかにした点も重要な研究成果である。本研究によって、工業的に重要な機能を持つゼオライト系物質の開発をAl・P・O系物質で実現するという材料開発の可能性に新たな道を開いたと評価できる。

第1章では、本研究で研究対象とするAl・P・O系物質に関するこれまでの研究報告を、一次元鎖状構造、二次元層状構造および三次元網目構造と酸素配位多面体の連結方式によって分類整理し、これらAl・P・O系物質の結晶構造の制御が、鉱物学および材料学の研究を進めるにあたって重要であり、かつ本系が将来有望な物質系の一つであることを指摘している。

第2章では、本研究で用いた合成実験および結晶構造の解析手段に関して解説している。試料合成には、 $[\text{Al}(\text{iPro})_3]$ および正リン酸(85%)を主成分に、有機鑄型物質を添加した水熱合成およびソルボサーマル合成を選択している。得られた物質は、走査型電子顕微鏡による形態観察および粉末X線回折実験による相同定を行い、構造未知の物質の場合は、単結晶構造解析を行っている。本研究で着目するゼオライト類似の複雑構造の結晶構造解析には、短時間に解析データの高精度測定が可能なイメージングプレート(IP)回折装置の選択が不可欠であること、直接法、最小自乗法および差Fourier法の組み合わせが、結晶化学的に合理的な結晶構造モデルの決定に有効であることも議論している。

第3章では、鑄型物質、溶媒および合成条件を系統的に変化させた合成実験を行い、Al・P・O系物質の構造制御を行っている。鑄型物質としてimidazole、2-methylimidazole、4-methylimidazoleおよび1,2-dimethylimidazoleを選択し、溶媒に水およびtriethyleneglycolを用いる系統的な合成実験の結果、7種類の新

奇な Al·P·O 系ゼオライト関連物質の合成に成功した。骨格構造の詳細および鑄型物質と骨格構造の結合様式を精査することによって、ゼオライト類縁物質の合成には、二重結合を有する PO₄ が少なくかつ PO₄ と AlO_x 多面体との連結を促進する水溶媒が適している実験事実を明瞭に示している。さらに、IM 系鑄型物質は、PO₄ および AlO₄ が交互連結した二重六員環局所構造を選択的に誘導することも明らかとしている。

第4章では、第3章で成功した F を含まない AlPO₄·3H₂O の研究成果を踏まえて、AlPO₄·3H₂O 骨格構造における F 原子の役割、また Co 添加による骨格構造の変化と鑄型物質との関連性を詳細に検討している。鑄型物質に piperidine、morpholine、4-methylimidazole および 1-(2-aminoethyl)piperazine を選択し、添加物 F および Co を用いる系統的な水熱合成の結果に基づき、骨格構造に OH 基を有する AlPO₄·3H₂O の空隙は、OH 基の空間的な制約が厳しく 4IM のサイズおよびその N 部位とのみ良好に相互作用していること、骨格構造に F を有する AlPO₄·3H₂O の空隙は比較的自由度が高く、IM 類似の立体構造を有する数多くの鑄型物質と順応できることを明瞭に示している。Co を骨格構造に導入した場合は、F および OH 基が骨格構造から消失し、空隙構造の自由度がさらにあがるため、含有鑄型物質が無秩序型配置をしていることも明らかにした。また、鑄型物質のイオン価数と骨格構造との相互作用を明瞭に示し、鑄型物質のイオン価数が結晶構造の空間群や Co 量を制御している事実も議論している。

第5章では全体を総括し、一次元、二次元および三次元構造 Al·P·O 系ゼオライト関連物質を得るために最適な合成条件および IM 系鑄型物質が誘導する二重六員環局所構造などを纏め、Al·P·O 系ゼオライト関連物質の骨格構造の形成原理を議論している。また、OH 型 AlPO₄·3H₂O、F 型 AlPO₄·3H₂O および Co 含有 AlPO₄·3H₂O の系統的合成実験を通じて得られた AlPO₄·3H₂O の骨格構造と鑄型物質との相互作用原理が、新しい知見であることを示している。

本論文は、出発物質の組成比、鑄型物質また溶媒などの要素が Al·P·O 系物質の構造制御メカニズムを明らかにし、AlPO₄·3H₂O 型骨格構造と空隙に存在する鑄型物質との相互作用を明らかにした。本研究によって、工業的にも将来有望なゼオライト関連物質の開発を Al·P·O 系物質で実現するという、新たな物質開発の可能性に大きな一歩を踏み出すことができた。これらの研究成果は、鉱物学および結晶学の発展に寄与するところが少なくない。したがって、博士（理学）の学位を授与するにふさわしいと認める。