

審査の結果の要旨

氏名 范 ウエイ

ゼオライトは天然にも存在するアルミノケイ酸塩のマイクロ孔結晶であり、結晶構造中に分子サイズの均質なナノ空間を有する。ゼオライトの結晶構造は多岐にわたっており、その特異な物理化学的特性から、触媒、吸着剤、イオン交換剤などとして幅広く実用化されている。また、ホストとしてサブナノナノサイズの様々なゲストを取り込むことができるため、ナノテクノロジーの観点からも注目を集めている。様々な要求に応えるためには、ナノ構造の制御が不可欠であり、そのためには、結晶化のメカニズムの包括的解明が求められている。しかしながら、ゼオライトの結晶化に関しては依然として未解明な部分が多く残されており、現状の製品は試行錯誤の経験的知識に基づいて合成されている。

本博士論文では、放射光源を用いた様々な *in situ* ならびに *ex situ* 測定をゼオライト合成過程に対して適用することによって、その核生成から結晶成長に至る過程を原子レベルで解明することを目的としている。

第1章では、ゼオライトの種類や特徴等、本研究の背景について述べている。その中で、ゼオライトの結晶化メカニズムを解明するための問題点を示し、特にゼオライトの合成に及ぼす構造規定剤(Structure-Directing Agent, SDA)の影響を紹介し、本研究の意義について述べている。

第2章では、代表的なゼオライトである LTA 型と FAU 型ゼオライトの核生成、結晶成長メカニズムを理解するため、合成過程における結晶過程に影響を与える因子について検討している。合成条件を制御することにより、ナノサイズの LTA 型と FAU 型ゼオライトの相選択を実現し、更にその選択メカニズムを検討し、 Na^+ 濃度と熟成時間の影響を明らかにしている。

第3章では、放射光源を用いた小角 X 線散乱 (SAXS) / 広角 X 線散乱 (WAXS) の同時 *in situ* 観察によりナノサイズの LTA 型ゼオライトの結晶化過程を観察し、結晶化過程に及ぼすシリカ原料の影響を明らかにしている。また、 ^{29}Si NMR と ^{27}Al NMR を用いて結晶化過程における溶液中のアルミノシリケート種を調べ、TMA シリケートをシリカ原料としている時にはゼオライトの核生成と結晶成長の観察が可能であることを明らかにしている。

第4章では、第2章と第3章の結果を踏まえ、TMA シリケートをシリカ原料

として、LTA 型ゼオライトの核生成、結晶成長の過程を検討している。結晶化過程では、SAXS により 0.5 nm のクラスターと 4.5 nm の前駆体粒子が観察され、また WAXS により結晶核の生成が検出される前に、10 - 20 nm の粒子の生成が観察された。SAXS により求められる粒子径分布の経時変化と数密度の解析から、結晶核は 10 - 20 nm の粒子から生じていること、一方その後の成長にはクラスターが関与し、4.5 nm の前駆体粒子はクラスターを供給する役割を果たしていることが提案されている。さらに、前駆体粒子の生成と結晶化過程に及ぼす Na^+ と TMA^+ の影響も検討している。

第 5 章では、ゼオライトの結晶化に及ぼす Na^+ と TMA^+ の影響を解明するため、 TMA^+ を SDA に使わないで、ナノサイズの LTL 型ゼオライトを合成する系について検討している。*In situ* 観察により、合成過程の初期段階ではシリケート種とアルミネート種が縮合して非晶質アルミノシリケートゲル粒子が生成し、それらが三次元ネットワーク構造を形成することで固いゲル相が生成すること、次に液相から固相への物質移動を伴わずにゲル粒子が成長し、粒子はライプニングによって成長することを明らかにしている。その上で、最終的に非晶質ゲル粒子が結晶化して、ナノサイズのゼオライトが生成することが示されている。つまり、ナノサイズの LTL 型ゼオライトの合成には非晶質ゲル粒子を均一に生成させること、ゲル粒子の粒径がナノサイズであることが重要であることを明らかにしている。その上で、ナノサイズの LTL 型ゼオライトの生成メカニズムが提案されている。

第 6 章では、第 5 章で得られた知見をナノサイズの SOD 型ゼオライトの合成に適用している。その結果、有機物を加えない系で、最小で 21 nm の SOD 型ゼオライトの合成に成功している。更にナノサイズの SOD 型ゼオライトの生成メカニズムを検討し、LTL 型の生成メカニズムとの類似性を確認している。

第 7 章では、本研究で得られた結果を総括している。

以上、本論文ではゼオライトの結晶化メカニズムを検討し、その詳細を明らかにしている。得られた結果は化学システム工学ならびに材料化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。