

論文審査の結果の要旨

氏名 神谷 奈津美

本論文は7章からなる。第1章は序論であり、炭酸カルシウムの溶解、結晶成長の研究の地球化学的な背景を述べた後、不純物効果に関するこれまでの研究をまとめて述べ、さらにゼオライト研究の地球環境研究における意義と過去の合成研究をまとめている。

第2章から第4章では、炭酸カルシウムの溶解、結晶成長に対するランタンイオンの不純物効果の研究が述べられている。まず第2章では炭酸カルシウムの溶解過程を高時間分解能で観測するため、蛍光試薬 SNARF-1 を添加して蛍光スペクトルから pH 測定を行ったことが述べられている。この方法によって、pH 電極を用いると応答時間が 10 s 程度かかっていた pH 測定が、3 ms の時間分解能でできるようになり、溶解過程の追跡が可能になった。その結果、5 μ M の La³⁺ 添加条件下では炭酸カルシウムの多形の中でカルサイトには溶解阻害効果が見られたが、ファーライトには確認できず、不純物効果が結晶形によって異なることを見つけた。

第3章では、カルサイト単結晶の溶解と結晶成長過程の観察を、AFM（原子間力顕微鏡）を用いて行った結果が述べられている。その結果、5 μ M の La³⁺ 添加条件下の溶解実験ではステップエッジに微小な析出物ができステップの進行が阻害されることを見つけた。この難溶性析出物は、溶液中に含まれるイオン種とその量をもとにイオン活量積を計算して求めると、La₂(CO₃)₃ の可能性が高いことを示した。同様に結晶成長においても、La³⁺ 存在下では難溶性塩の析出がステップの進行を阻害することを観察し、不純物効果を原子レベルで物質化学的に明らかにしたことは評価できる。

第4章ではさらに炭酸カルシウムの核発生から結晶成長の時間的な変化を DLS（動的光散乱法）で追跡することに成功したことが述べられている。論文提出者は本実験ために、炭酸カルシウム結晶成長の臨界核の大きさに相当する約 2nm 以上の粒径分布が測定できる DLS 装置を自作し、試料導入系や、散乱光の取り出しなどに独自の工夫を凝らした。CaCl₂(+LaCl₃) 溶液と NaHCO₃ 溶液を混合し

て作る CaCO_3 過飽和溶液から結晶を析出させるが、一定時間ごとに抜き取った溶液中の粒径分布を DLS で測定した。その結果、 $5\ \mu\text{M}$ の La^{3+} 添加条件下では、核発生段階ですでに阻害効果を受けていること、粒径が数 nm から 200nm への成長速度が無添加に比べ一桁遅くなることを発見し、 La^{3+} による阻害効果のダイナミクスを始めて明らかにできた。

第 5 章、第 6 章では、ZSM-5 ゼオライト合成法の改善に関わる研究が述べられており、まず第 5 章では従来の合成法の問題点であった副生成物アナルサイトの生成を抑制するための方法を確立するために、アナルサイトと同じ骨格構造（アナルサイトファミリー）のゼオライトであるポルサイトの結晶構造を明らかにしたことが述べられている。ポルサイト単結晶の XRD（X 線回折法）解析結果から、ポルサイトはアナルサイトに比べ Na^+ 含有量が少なく、 Na^+ が入るはずの S サイトがほとんど空になっていることが示された。このことはアナルサイトの安定化には Na^+ が寄与していることを示唆しており、その結果にヒントを得て ZSM-5 ゼオライト合成法の改良を述べているのが第 6 章である。従来の ZSM-5 ゼオライト合成法では鉍化剤として NaOH を使ったが、そのかわりに KOH を使って合成をおこなうと、アナルサイトは一切生成せず、合成開始から 120 時間で約 $100\ \mu\text{m}$ の良質な単結晶が得られ、収率は従来法の 3 倍以上であった。この結果にもとづき、 NaOH を使った場合と KOH を使った場合の合成プロセスのモデルも提案している。新しく提案された合成法は、すぐれた着想にもとづいており、実用性の点からも高く評価できる。

第 7 章はこれらの成果をまとめている。本研究では、炭酸カルシウムの溶解や結晶成長において共存イオンが阻害を起こすこと、ZSM-5 ゼオライト合成において溶存イオンが収率に影響することのメカニズムを、どちらも精密かつ先端的な分析装置を用いた実験と考察から明らかにしている。その結果は、結晶化学の分野に大きな貢献をすることが出来、さらに応用面での貢献ができる点でも評価できる。

なお、本論文の第 2 章は鍵裕之、野津憲治、津野宏、赤木右との、第 3 章は鍵裕之、角森史昭、津野宏、野津憲治との、第 4 章は鍵裕之、角森史昭、野津憲治との、第 5 章は鳥居悠希、佐々木正博、西宏二、横森慶信との、第 6 章は西宏二、横森慶信との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。