

審査の結果の要旨

氏名 茂木 堯彦

ゼオライトは工業的に広く応用されている結晶性多孔質材料であり、これまでに様々な骨格構造、組成を有するものが合成されている。近年、新規ゼオライトを得る有用な手法として、複雑な有機化合物や有機カチオン（有機構造規定剤）を利用する方法が主流となっている。一方、コストや合成の煩雑さから、そのような有機物を用いない新たなゼオライト合成手法の開発が求められているが、合成法開発を支えるゼオライトの生成メカニズムの理解は未だ不十分ではある。ゼオライト合成においては組成と合成条件だけでなく、原料の種類や合成操作がゼオライト前駆体に影響を与えることがこれまでの研究で明らかになっている。

本博士論文は「**New synthesis routes of zeolites based on control of precursors** (前駆体の制御に基づくゼオライトの新規合成ルートに関する研究)」と題し、**Chapters 1-5** より構成されている。本博士論文ではゼオライト前駆体調製プロセスに着目し、複雑な有機物を用いずに新たなゼオライトの前駆体を調製する三つの手法について検討を行っている。はじめに層状ケイ酸塩を結晶前駆体として用いる手法について、次に濃厚な前駆体ゲルを用いたこれまで構造規定剤として不適当と考えられていた有機物を用いた手法について、最後にエージングを行うことによって状態の異なる新規前駆体ゲルを調製する手法について、詳細な検討を行っている。

Chapter 1 ではこれまでに開発されてきた多孔質材料の種類、特徴など、本研究の背景を述べている。特に結晶性ミクロ多孔質材料であるゼオライトの合成法と生成メカニズムについて詳しく述べ、ゼオライト前駆体ゲルの調製操作が最終生成物に影響を与えることを示している。複雑な有機物を添加することなく、前駆体ゲルの制御のみによってゼオライトの合成制御ができる可能性を示し、新規合成ルートを検討する本研究の位置づけを明らかにしている。

Chapter 2 では、表面シラノール基の脱水縮合によって層状ケイ酸塩を前駆体として用いるゼオライト合成法について述べている。前処理として酸処理を行った層状ケイ酸塩 **RUB-15** を用い、純シリカソーダライトを合成することに成功している。生成物の詳細な分析によって、得られたソーダライトが通常の水熱合成法では達成されない特徴を有していることを明らかにしている。特に、生成物は層状ケイ酸塩の結晶形を反映した板状結晶であり、純シリカ型で初めて構造内部に有機物を含まない中空構造を達成している。また、層間縮合前の酸処理について検討し、層間内分子の除去とインターカレーションによって層

間距離が縮まり、積層構造が層間縮合に適した構造に変化することを明らかにしている。

Chapter 3 では分子内電荷分布に大きな偏りを有し、界面活性を示す両親媒性物質を有機構造規定剤としてゼオライト合成に用いる手法について検討している。特にセチルトリメチルアンモニウムイオンを用い、濃厚な前駆体ゲルを調製することで、通常得られるメソ構造体ではなく、熱力学的により安定な相である Silicalite-1 ゼオライトを合成することに成功している。得られた Silicalite-1 ゼオライトは特徴的な結晶形を示しており、これは結晶成長の方向と細孔内の有機物の配列方向が一致した結果生じたものと考察している。また、一連の界面活性を示す物質について検討し、アルキル鎖長の変化に伴って ZSM-48 ゼオライトと Silicalite-1 ゼオライトが生成することを明らかにしている。

Chapter 4 では前駆体ゲルをエージングすることで合成される UZM-4 ゼオライトについて、エージングの役割と生成メカニズムを詳細に検討している。また得られた知見から種結晶添加法による合成を報告している。電荷密度の異なる有機物を用いてエージングを行い、UZM-4 ゼオライトが得られる条件を明確にし、結晶が液相から生成していることを示している。また、前駆体であるゲルをエージング中に液相と固相に分離し分析することで、反応過程を詳細に検討している。固相に存在していたシリカ種がエージングの進行と共に液相に溶出し、アルミ種と反応することで小さなアルミノシリケート種を形成していることを明らかにしている。この小さなアルミノシリケート種は有機物によって安定化されているため、電荷密度の高い構造規定剤の添加に対しても凝集体を形成せず、液相での UZM-4 ゼオライト合成が可能であると考察している。得られた知見を元に、種結晶を用いることでエージング過程を必要としない UZM-4 ゼオライト合成手法を開発し、種結晶が成長した生成物が得られ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ている。

以上、本論文は前駆体調製プロセスの制御に基づいたゼオライト合成ルートに関する検討ならびにそれに基づく新規ルートの開発に関する成果をまとめたものである。得られた成果は基礎、応用両面で有用なものであり、工学的に高い価値を有し、化学システム工学へ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。