

称号及び氏名 博士（工学） 辻口 雅人

学位授与の日付 2014年3月31日

論文名 「液晶パネルに使用されているアルミノホウケイ酸ガラスからのゼオライト合成と評価」

論文審査委員 主査 中平 敦

副査 岩瀬彰宏

副査 高橋雅英

論文要旨

液晶テレビの急速な普及により、使用済みの液晶テレビガラス基板に使用されているアルミノホウケイ酸ガラスの排出量が今後急激に増加することが見込まれる。アルミノホウケイ酸ガラスは、 SiO_2 、 Al_2O_3 を主成分とし、ゼオライトの原料として適していると考えられる。一方で、アルミノホウケイ酸ガラスは、 B_2O_3 やアルカリ土類金属酸化物（ CaO 、 MgO 、 SrO ）を含み、これら成分はゼオライト本来の成分ではないため、ゼオライトの生成過程に影響を及ぼし、生成物の物性が変化する可能性も考えられる。また、アルミノホウケイ酸ガラスは耐アルカリ性をもつため、従来のゼオライト原料と比較しアルカリ水熱処理における生成過程が異なる可能性がある。

ゼオライトは通常粉末で生成するため、製造工程や使用の際に粉塵となって飛散するおそれがあり、粉末のままでは取り扱いが困難である。また、ゼオライトの合成工程で脱水と乾燥を行う必要があるが、粉末の場合これら処理も困難である。そのため、実用化を見据えると、バルク体とすることで用途展開先が広がり、製造工程の簡略化が図れると考えられる。アルミノホウケイ酸ガラスは優れた機械的性質、熱的性質、光学的性質を持ったガラスであり、アルミノホウケイ酸ガラスを基材とし、ガラス粒子表層をゼオライトで覆った表層ゼオライトガラス構造を持った新規構造ゼオライトを合成することにより、粉末状の際に発生した課題を解決することができる可能性がある。

そこで、本研究ではアルミノホウケイ酸ガラスからのゼオライト合成を試み、ガラスからのゼオライト生成について考察を行うとともに、生成したゼオライトの詳細な物性を、高純度のゼオライト市販品と比較評価した。さらに実用化を見据え、バルク体であるガラス粒の表層がゼオライト化した表

層ゼオライトガラスを合成し、その物性について評価することを目的とした。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、アルミノホウケイ酸ガラス粉末そのままからゼオライトを合成する研究を行い、以下の結果を得た。

アルミノホウケイ酸ガラスは難溶性であるため、ガラス粉体のみを原料とした場合**368 K**といった他の原料を用いた既往の研究で報告されているゼオライト合成可能な水熱処理温度、時間でも合成反応は進まなかった。水熱処理温度を**423 K** とすることでガラスの溶出が進み、**GIS** 型ゼオライトと**ANA** 型ゼオライトが生成した。アルミノホウケイ酸ガラスに **Al** 源として **NaAlO₂** を添加し **Si/Al** 比を**0.75**とした場合、**423 K** の水熱処理で **GIS** 型ゼオライトが主生成相であった。また、**368 K** でもゼオライトの結晶化がすすんでおり、**NaOH** 高濃度の場合は **LTA** 型ゼオライトと **GIS** 型ゼオライトが生成した。アルミノホウケイ酸ガラスに **Si** 源として **Na₂SiO₃ · 9H₂O** を添加し **Si/Al** 比を**5.0**とした場合、いずれの水熱処理条件においても **GIS** 型ゼオライトが生成した。

以上のように、水熱処理によりアルミノホウケイ酸ガラスからゼオライトを得ることが可能であることを明らかにした。**LTA** 型ゼオライトは複数の結晶が混在した状態で生成した。高純度で **LTA** 型ゼオライトを得るためには、さらに合成プロセスの最適化が必要であることがわかった。

第3章では、アルミノホウケイ酸ガラス粉末を原料とし、水熱処理前に硝酸処理を施すことで **LTA** 型ゼオライトの単一結晶相を合成可能であることを明らかにした。さらに、水熱処理プロセス因子が **LTA** 型ゼオライトの合成に与える影響を調べ、以下の結果を得た。

水熱処理前にアルミノホウケイ酸ガラスに酸処理を施すことは、**LTA** 型ゼオライト単一結晶相の合成と生成率の向上に効果的であった。これは、硝酸処理することによりアルミノホウケイ酸ガラス中の **Si** 以外の成分が優先的に溶出し、ゼオライト以外の結晶相の生成を防ぐとともに、アルカリ水熱処理時に **Si** が溶出しやすくなり効率的に **Al** と反応するためと考えられる。水熱処理時の **NaOH** 濃度が低いと、**Si** がガラスから溶出しにくくゼオライトが生成しなかった。また、**Si/Al** 比が小さい場合、**NaAlO₂**の添加量増加による **Na** 濃度増加のため **SOD** 型ゼオライトが生成した。**LTA** 型ゼオライトは、単一結晶相が得られる水熱処理温度および時間より高温あるいは長時間の処理を施すと、より安定なゼオライト種へと変化した。

水熱処理の初期において、非晶質アルミノシリケートの析出が示唆され、アルミノホウケイ酸ガラスからの **LTA** 型ゼオライト生成は、既往の研究で報告されているゼオライトの生成過程、すなわちアルミノシリケートの溶出、液相中でのアルミノシリケートゲルの生成、ゼオライトの結晶化を経る可能性が高いことがわかった。

第4章では、硝酸処理を施したアルミノホウケイ酸ガラス粉末から触媒用途等の実用性の高い **FAU** 型ゼオライトを合成する試みを行った。その結果、ガラスがアルカリ水溶液に難溶であるため、原料調合比を適切に設定し、エージング条件を選択することにより、高純度の **FAU** 型ゼオライトを合成することが可能であることを明らかにした。

アルミノホウケイ酸ガラスの主成分として含まれている **SiO₂**および **Al₂O₃**成分の溶出と液相中にあらかじめ存在する原料成分の挙動を調べ、アルミノシリケートゲルの生成やゼオライト合成の進行についての考察を行った。原料調合組成について調べた結果、**NaOH** 濃度が低いとガラスの溶出が進まないため、液相中の **Si** 濃度が低くなり低シリカのゼオライトである **LTA** 型ゼオライトが生成した。

エージングの効果について調べた結果、水熱処理前のエージング時間を長くすると **FAU** 型ゼオライトの生成量は増加した。エージング中にガラスが徐々に溶出し、アルミノシリケートが生成しているためと考えられる。アルミノホウケイ酸ガラスを原料とする場合は、高純度なシリカ原料を用いる場合と比較して、**FAU** 型ゼオライトの生成に長時間のエージングが必要であった。高温長時間の水熱処理によりガラスの溶出は進むが、一方でより安定相である **GIS** 型ゼオライトの生成も促進された。**GIS** 型ゼオライトの生成を抑制するためには、結晶化が進む範囲でなるべく低温での水熱処理が適切であった。

第5章では、硝酸処理を施したアルミノホウケイ酸ガラス粉末から合成した **LTA** 型ゼオライトおよび **FAU** 型ゼオライトの物性評価を行った。その結果、以下のことを明らかにした。

LTA 型ゼオライトおよび **FAU** 型ゼオライトの生成率（結晶化度）は、約5割であり、ガラス相として残存しているものが約半分存在した。**LTA** 型ゼオライトは市販の **LTA** 型ゼオライト標準試料と同等の格子定数を持ち、細孔特性および陽イオン交換容量は、**LTA** 型ゼオライトの生成率に応じた値を示した。**FAU** 型ゼオライトは、**X** 型ゼオライトと **Y** 型ゼオライトの中間にあたる **Si/Al** 組成比を持ち、格子定数や陽イオン交換容量は不純相である **GIS** 型ゼオライト、**FAU** 型ゼオライトの生成率と **Si/Al** 比に応じた値を示した。**LTA** 型ゼオライトおよび **FAU** 型ゼオライトには、アルカリ土類金属酸化物はほとんど含まれておらず、残存するガラス相中に存在することが示唆された。

第6章では、アルミノホウケイ酸ガラスに硝酸処理を施したガラス粒を用い、内部がガラスからなり、表層は **LTA** 型ゼオライトで形成された構造を持つ、表層ゼオライトガラスを合成した。

アルミノホウケイ酸ガラスに硝酸処理を施すと、**Si** 以外のガラス成分が硝酸中に溶出し、ガラス粒表面に **Si-rich** 層が生成した。水熱処理により **Si-rich** 層はアルミノシリケートゲルを生成し、**LTA** 型ゼオライトへと変化することがわかった。これにより、ガラス粒の内部がガラス相のまま、ガラス粒表層がゼオライト化した表層ゼオライトガラスが生成した。硝酸処理していないガラスを用いた場合は、**LTA** 型ゼオライトのみではなく **LOS** 型ゼオライトが生成した。**Ca** や **Mg** を構成成分とする結晶相は生成しなかった。これにより、**Si** 以外の成分の存在によるアルミノホウケイ酸ガラスの溶出挙動が、水熱処理時に生成するゼオライト種と密接に関係していることが分かった。

第7章では、アルミノホウケイ酸ガラス粒表層のゼオライト結晶化過程について調べるため、硝酸処理を施した約300 μm 径のアルミノホウケイ酸ガラス粒の表層に生成したアルミノシリケートゲルの評価とゲルが結晶化し生成した **LTA** 型ゼオライトの詳細な評価を市販の **LTA** 型ゼオライト標準試料との比較で行った。その結果、次のことが明らかとなった。

ガラス粒表層に生成したアルミノシリケートゲルは、試薬から生成したアルミノシリケートゲルと同様の組成および構造を持っていた。ガラスから作製したアルミノシリケートゲルが結晶化して生成した **LTA** 型ゼオライトは、市販の **LTA** 型ゼオライト標準試料と同様の構造および組成を持っていた。さらに陽イオン交換性能も同等であった。**LTA** 型の表層ゼオライトガラスの陽イオン交換性能は、水熱処理前の硝酸処理と密接に関係していた。これは、硝酸処理によりガラスの表層に **Si-rich** 層を形成することがガラス表層での **LTA** 型ゼオライトの結晶化には重要であるためである。

第8章では、本研究で得られた成果を総括した。本研究では、液晶パネルに使用されているアルミノホウケイ酸ガラスから実用性の高い表層ゼオライトガラスを合成し、評価を行ったものであり、持続可能な資源循環型社会の形成に大きく寄与するものである。

審査結果の要旨

現在、使用済み液晶テレビが大量発生し、廃棄されるアルミノホウケイ酸ガラスのリサイクル技術の開発が求められている。本論文はアルミノホウケイ酸ガラスからのゼオライト合成を試み、ゼオライト生成について考察を行うとともに、合成ゼオライトの詳細な物性・構造を評価した。さらに実用化を見据え、バルク体であるガラス粒の表層がゼオライト化した新規表層ゼオライトガラスを合成し、その物性・構造について評価を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) アルミノホウケイ酸ガラスに、**Si** 源として **Na₂SiO₃** を添加し、**Si/Al** 比を調整し、通常の水熱処理によって **GIS** 型ゼオライトが生成することが分った。
- (2) アルミノホウケイ酸ガラス粉末を原料とし、水熱処理前に硝酸処理を施すことで **LTA** 型ゼオライトの単一結晶相を合成可能であることを明らかにした。さらに、水熱処理プロセス因子が **LTA** 型ゼオライトの合成に与える影響を明らかにした。
- (3) 硝酸処理を施したアルミノホウケイ酸ガラス粉末から触媒用途等の実用性の高い **FAU** 型ゼオライトの合成を行った。その結果、ガラスがアルカリ水溶液に難溶であるため、原料調合比などの合成因子やエージング条件を解明することにより、高純度 **FAU** 型ゼオライトを合成することが可能であることを明らかにした。
- (4) 合成した **LTA** 型ゼオライトおよび **FAU** 型ゼオライトの物性・構造評価を行った。**LTA** 型ゼオライトおよび **FAU** 型ゼオライトは市販ゼオライト標準試料と同等の細孔特性および陽イオン交換容量を持ち、優れた諸特性を示した。合成したゼオライトには液晶テレビ由来のアルカリ土類金属酸化物は含まれておらず、残存するガラス相中に存在した。
- (5) アルミノホウケイ酸ガラス粒表層のみにゼオライトを析出させた新規表層ゼオライトガラスの合成に成功した。ガラス粒表層では、硝酸処理により **Si-rich** 層が形成し、それらが水熱処理にてアルミノシリケートゲルを生成後、ゼオライトに結晶化することを明らかにした。この新規表層ゼオライトガラスは高いカチオン交換能や窒素やリン吸着能を示し、実際の海水などの環境浄化に応用できることを明らかにした。このように今後大量に廃棄発生するアルミノホウケイ酸ガラスにおいて、有価物へリサイクル可能なプロセス開発に成功した。

以上の研究成果は、環境浄化を目指して液晶テレビ用アルミノホウケイ酸ガラスからゼオライトを合成するための新規プロセスを開発し、その合成メカニズムを明らかにした。その重要な知見は、マテリアル工学の立場から有益な結果を提供するものであり、これからの環境低負荷な持続的社会的構築に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。