

称号及び氏名 博士（工学） 山本 真矢

学位授与の日付 2024年9月23日

論文名

「LTA型ゼオライトの粒子径制御技術および量産技術の開発」

論文審査委員 主査 中平 敦

副査 金野 泰幸

副査 瀧川 順庸

論文要旨

ゼオライトは、 TO_4 四面体（ $T=Si$ 、 Al など）を基本単位として、酸素を介して T 原子が三次元に結合し、結晶中に $0.4\sim 1$ nm程度の大きさの細孔が規則的に配列した無機機能性材料である。細孔構造に由来した水分やガス吸着能の他、骨格構造中の4価の元素である Si^{4+} の一部が Al^{3+} などの3価の元素に置換されることで、電荷補償のためのカウンターカチオンを有し、イオン交換材として利用されるなど、様々な機能を持っている。また、石油精製や自動車の排ガス処理などには、ゼオライトの有する固体酸触媒の機能が利用されていることや、温暖化対策に CO_2 分離膜の研究が進められるなど、現代社会において欠かすことのできない材料となっている。

ゼオライトの機能性向上を目指して新規構造に関する研究が進められる中、ゼオライトの形態や粒子径を制御することで、新たな応用分野への活用に期待されている。例えば、ゼオライトの粒子径を 100 nm以下まで微粒子化することで、透明な樹脂フィルムに添加した場合に、透明性を保持したままゼオライトの吸着機能を付与でき、乾燥剤を使えない薬包材や小さな電子部品の保護フィルムに使用できるなど、これまでゼオライトが適用できなかった市場への展開が可能となる。

様々な市場のニーズに対し、微粒子化技術の確立が求められているが、従来の微粒子化研究は、粒子径を小さくすることに重点を置き、粒度分布の幅やサブミクロンサイズの粒子径制御に関する報告事例は無かった。また、何れの研究報告もラボスケールにおける実施事例であり、現在市場においてゼオライト微粒子を製造し、工業的に利用されている事例は無い。

ゼオライトの微粒子化技術の確立は、ゼオライトが有する機能性を活用し、様々な用途においてより安全に、より高機能に材料設計を行うために必須であり、ゼオライト微粒子を工業的にさらに普及させるために重要な課題であると考え、本研究ではゼオライトの微粒子化における粒子径制御に必要なプロセス条件の最適化と、量産化技術の獲得を目指して研究を実施した。

本論文は全5章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章は緒言であり、ゼオライトの概論、ゼオライト微粒子化技術の概要と応用事例について述べた後、ゼオライトの微粒子化ニーズに対する既往の技術の課題、本研究の目的を記した。

第2章では、トップダウン法を用いてLTA型ゼオライトを100 nm以下の粒度分布で粒子径制御する方法と量産技術について検討を行った結果を記した。

まず、ビーズミルにより粉砕された粒子について、その結晶構造変化の挙動を解明するため、放射光を用いて詳細に評価した結果、 Si^{4+} や Al^{3+} の近傍構造は TO_4 四面体構造を維持しており、ゼオライト結合が残っていることを発見した。これにより、微粒子化する際の結晶性の低下は、結合そのものが破断したことによる非晶質化ではなく、規則配列の乱れに起因する物であり、細孔構造を失ってゼオライト特有の吸着能を失っている一方で、イオン交換能など、骨格構造由来の機能は維持されていることを証明した。微粒子化の際の結晶構造変化の挙動を解明したことで、再結晶化工程において残ったゼオライト結合が結晶性回復時の核となるため、核生成のエネルギーが不要となり、粒子径を成長させることなく結晶性を回復させれば良く、低エネルギーで再結晶化が可能となることを明らかにした。

次に、ゼオライトの粒子径制御には、ビーズミルの運転条件、特にビーズ径の影響が大きく、ビーズ条件を最適化することが有効であることを見出した。ビーズミルによる粉砕では、ビーズの衝突力と被砕物との接触頻度のバランスが重要であり、0.1 mmまでビーズ径を小さくすることで最もバランスよく粒子を粉砕でき、粒度分布が極小となることを見出した。再結晶化工程ではほとんど粒成長を生じさせずに結晶性のみを回復させられることから、ビーズ条件の詳細な検討を行ったことで、LTA型ゼオライトをナノサイズに粒子径制御する方法を確立した。

得られた条件を基に、世界初となるゼオライト微粒子製造プラントを設計し、実生産機を用いてスケールアップ試験を実施したところ、ラボスケールと同等の品質を再現することに成功した。トップダウン法において粒子径制御の最も重要な要素となるビーズミルの条件を詳細に解明したことで、工業的生産技術に貢献する結果を得ることができた。

第3章ではボトムアップ法を用いてLTA型ゼオライトをサブミクロンサイズに粒子径制御する新たな技術と量産技術について研究を行った結果を記した。ゼオライトの微粒子化ニーズには、第2章のように100 nm以下のナノ粒子へのニーズだけでなく、ナノリスクを考慮したサブミクロン粒子へのニーズがある。第2章の研究を行う中で、粉砕初期の粒子を確認したところ、結晶粒界や欠陥を起点に破壊が進展するセラミックス粒子特有の欠けによるナノ粒子が発生してしまい、粉砕によるトップダウン法ではサブミクロン領域で粒子径制御することは極めて困難であった。そこで、アプローチをボトムアップ法に切り替え、サブミクロン領域での粒子径制御技術についての検討を行った。

従来のボトムアップ法では、核生成と粒成長が同時に進行するため、初期に生成した核は粒成長が始まり粒子径が大きくなるが、液相中では新たな核が生成され、粗大粒子と微粒子が混在しながら結晶化が進む。この場合、先行して成長した粒子と新たに発生した核では粒子径に大きな差があるため、オストワルド成長が生じてしまい、粒度分布が広がっていた。本研究においても、 $30^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の低温域で粒成長を抑制すべく検討を行ったところ、低温ほど結晶化に長時間が必要であることが確認できたが、いずれの試料においても100 nm程度の微小粒子と1 μm 程度の粗大粒子が混在している様子が確認され、粒度分布を制御することは難しかった。

そこで、液組成の詳細な検討と合成前のエージング条件の検討を行ったところ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ が粒子径制御に影響を及ぼすことを確認した。さらに、室温でエージングを行うことで、均一に核が発生する状態を優位にし、短時間加熱によって粒子径の差が小さいサブミクロン粒子の粒子径制御方法を見出した。エージング時には、合成液中の SiO_2 と Al_2O_3 が優先的に核生成のために消費されたことで、粒成長時には生成した核の周辺液中に成分が少なく、過剰な粒成長が生じにくくなっていることや、粒成長のタイミングが同時になることで粒子径差が生じにくく、オストワルド成長が抑制できたものと考えられる。さらに得られた合成条件は 第 2 章と同様に、量産設備を用いたスケールアップ検証においてラボスケールと同等の粒子径制御を再現し、量産技術を確認した。

第 4 章では、ゼオライトナノ粒子の応用展開の一つとして、リチウムイオン二次電池 (LIB) への添加効果についての研究を行った。LIB 用途でのゼオライト添加に関する研究が試みられており、LIB に添加することで水分を吸着して安全性向上に寄与することや、サイクル特性の改善について研究報告もされているが、現在市場において実用化されていない。この理由としては、ゼオライトのような無機粒子は比重が高く、電解液中で沈降するため、偏在によって効果がばらつく要因となることや、ゼオライトの粒子径がマイクロサイズであるため、電極に混練した場合には活物質どうしの接点に干渉し、導電性を阻害するなど、使用が難しいとされている。本研究ではこれらの課題を解決し、機能性向上に期待が持てるゼオライトを LIB に適用できるようにするために、ゼオライトをナノ粒子化して添加試験を実施し、LIB の性能に与える影響について検討を行った。

検討の結果、ゼオライトナノ粒子の添加によって LIB 内に偏在することなく分布し、内部抵抗上昇を抑えることでサイクル特性の劣化抑制に寄与することを確認した。劣化抑制の要因解明のため、電池セルを分解して詳細に調査を行ったところ、ゼオライトナノ粒子は、負極表面に対して効果を示していることが分かった。ゼオライトナノ粒子添加セルでは、有機成分が皮膜に少ない、即ち SEI 成長期における電解液の分解を抑制したことで SEI の成長を抑制できたものと考えられる。電池内部の SEI 膜の組成や膜厚を詳細に解析したことで、ゼオライトの添加による電池性能改善メカニズムを解明した。粒子径をナノサイズまで小さくしたことで、電池内に偏在することなく分布し、電池内で生じる電解液や電解質の分解によって発生する H_2O を的確に吸着できるようになったことで、 H_2O が起因して生じるさらなる電解液や電解質の分解、これによって引き起こされる正極の劣化などの悪循環を断ち切ることができ、サイクル特性の劣化抑制やフロート試験時の電池の膨らみ防止ができたものと考えられる。電池の劣化抑制、ガスによる膨らみ抑制は、電池寿命の延長や事故のリスクを低下させるものであり、ゼオライトのナノ粒子化によって電池への添加を現実に行える可能性が示された。

第 5 章では本研究を総括した。本研究は、ゼオライトの微粒子合成における粒子径制御の方法と微粒子化した際の機能性について評価を行ったものである。トップダウン法におけるビーズ径の重要性や、ボトムアップ法におけるエージングの重要性を発見し、得られた結果を用いて工業生産規模におけるゼオライトの微粒子化における量産技術の獲得に成功した。既に社会において必要不可欠な材料となっているゼオライトにおいて、本研究で得られた「粒子径制御技術」と「量産技術」に関する知見は、今後さらなるゼオライトの応用範囲の拡大に大きく寄与する結果である。

審査結果の要旨

ゼオライトの更なる機能性向上を目指して、新規構造に関する研究が進められる中、ゼオライトの形態や粒子径を制御することで新たな応用分野の開拓が期待される。様々なニーズに対し、微粒子化技術の確立が求められているが、従来の微粒子化研究は粒子径を小さくすること

に重点を置き、粒度分布の幅やサブミクロンサイズの粒子径制御に関する報告事例は皆無であった。また、何れの研究報告もラボスケールにおける実施事例であり、現在ゼオライト微粒子を工業的に生産されている事例は無い。本論文では、代表的なゼオライトである LTA 型ゼオライトの粒子径制御技術および量産技術の開発を目標とした。特に本論文では以下の知見が得られた。

(1) トップダウン法を用いて LTA 型ゼオライトを 100 nm 以下の粒度分布で粒子径制御する方法と量産技術について検討を行った。ビーズミルにより微細に粉碎されてもゼオライト結合が残っていることを発見し、再結晶化プロセスにて粒子径を成長させることなく結晶性のみを回復させれば低エネルギーで再結晶化が可能となることを明らかにした。これをベースにゼオライト微粒子製造プラントを設計し、スケールアップに成功し、工業的生産技術プロセスの確立に成功した。

(2) ボトムアップ法を用いて LTA 型ゼオライトをサブミクロンサイズに粒子径制御する新たな技術と量産技術について研究を行ない、量産設備を用いたスケールアップ検証においてラボスケールと同等の粒子径制御を再現し、サブミクロンサイズの量産技術を確立した。

(3) ゼオライトナノ粒子の応用展開の一つとして、リチウムイオン二次電池への添加効果についての研究を行った。ゼオライトナノ粒子を均一分散添加した単層セル及び多層セルを作成し、サイクル評価を行った。その結果、電池内で生じる電解液や電解質の分解によって発生する H₂O を吸着させることで、H₂O に起因する電解液や電解質の分解、正極の劣化等を抑制できることを明らかにした。

以上、本研究ではゼオライトの微粒子化における粒子径制御に必要なプロセス条件の最適化と量産化技術の獲得に成功した。生産レベルでのゼオライトの微粒子化技術の確立は、ゼオライトが有する機能性を拡大し、様々な用途においてより安全により高機能に材料設計を行うために不可欠である。本研究はゼオライト微粒子を工業的にさらに普及させるために重要な成果であり、今後のゼオライト科学においても大きく貢献する成果である。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。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。