

専攻		学籍番号		指導教官氏名	
申請者氏名	板橋慶治				

## 論文要旨

論文題目	ゼオライトの合成とその構造に関する研究
------	---------------------

(要旨 1,200字以内)

本研究は次の三つの問題を扱った。第一は、Si/Al比の高いゼオライトは従来テンプレート剤を用いて合成していたが、これを全く用いずに合成すること。第二に、このようにして合成したゼオライトの特性を明らかにすること。そして第三に、従来定説のなかったゼオライトの結晶化機構を明かにし、それに基づいて新構造ゼオライトの合成指針を立てられるようにすることである。

合成については、攪拌合成法によりテンプレート剤無添加で Si/Al=5~9.5 の範囲のモルデナイトを合成する条件を確立した。また、Na-アルミノシリケート系から安定的にフェリエライトを合成する組成領域と条件を初めて見出だし、さらに (Na, K) 混合イオン系では、より広い組成範囲で Si/Al=6~10 のフェリエライトを合成できることを発見した。

モルデナイトのAl含量が 8→5.2/u.c と減少するにつれてベンゼン吸着容量は増大し、それ以上Alが減少しても変化がないことから、Si/Al =5 のモルデナイト (Al含有量 8/u.c) のメインチャンネル側壁には  $2.8 \pm 0.2$ /u.c の陽イオンが存在し、これがベンゼンの吸着を阻害していることが分かった。このことから、メインチャンネル中の陽イオンは特定サイトのAlと結合しており、そのAlは骨格のAl含有量が減少すると優先的にSiと置換すると言える。そして、 $2.8 \pm 0.2 \sim 8/3$  はc軸方向に3倍の長周期構造があることを示唆している。

次に、Si/Al 比の異なる数種のモルデナイト粉末の XRDデータを Rietveld法により解析した結果、Al含有量が減少するとまず  $T_4$  サイト上の

AlがSiに置換され、続いて  $T_1$  サイト上のAlが置換されることが分かった。その結果、メインチャンネル中の陽イオンは  $T_4$  サイトのAlと結合していると結論される。

Alサイトを厳密に特定するためにLoewensteinのAl-Al avoidance則を考慮し、従来の対称群Cmcmより対称性の低いCcを割り当てる。<sup>29</sup>Si MAS NMR データの解析には空間群Ccおよび3c長周期構造を用い、Si(nAl)濃度のAl含有量依存性を求めた。さらに擬アルミノシリケート分子モデルの概念を用いてモルデナイト骨格中のAlの規則的分布を求めた。

つぎに、攪拌合成法によるY型ゼオライトの結晶化過程を追跡して、ゼオライトの結晶核は可溶性アルミノシリケート種から形成されるという結論を得た。第4章で得られたゼオライト骨格中のアルミノシリケート分子は、骨格中のAlとSiの配列を決定するために導入した仮想的分子であった。反応混合物中にもこのような可溶性アルミノシリケート種が存在すると考えると、すべての現象を矛盾なく説明できる。このことから、ゼオライト結晶は、アルミノシリケートイオンとシリケートイオンが縮合して形成されるという結晶化機構を提案した。

最後に、 $NH_4$  イオン交換-水熱処理法によるUSYの生成過程において、新たに生成するメソポアのキャラクタリゼーションを種々の測定手法を用いて行った。そしてメソポアの存在を確認すると共に、その生成機構について考察した。

以上のように、本研究においてハイシリカモルデナイトとハイシリカフェリエライトのテンプレート剤無添加合成法を確立し、さらにY型ゼオライトの結晶化過程を明らかにしてゼオライトの普遍的結晶化機構を提案した。また、モルデナイト中のAlとSiの規則的三次元配列を求めると共に、ゼオライトの水熱処理による細孔構造変化を明らかにすることによってゼオライト

の構造特性の解析手法を確立した。本研究で得られたこれらの知見と手法は、ゼオライトの合成や物性評価の基礎研究のみならず、ゼオライト工業、触媒工業における応用技術開発においても有効である。

The page contains a large grid of graph paper. The grid consists of horizontal lines spaced evenly down the page, and vertical lines spaced evenly across the page. The grid is intended for drawing or calculations.

5

10

15

20

26

5

10

15

20

25