

## 審査の結果の要旨

氏名 キョーサイホー

マイクロ多孔性物質であるゼオライトは触媒、吸着剤、イオン交換剤などに利用されており、現在の化学工業・石油化学工業に大きく貢献している材料である。ゼオライトの合成には、対象とするゼオライト種やその組成などによりさまざまな有機構造規定剤 (**Organic Structure-Directing Agent : OSDA**) を用いて合成される場合が多い。この中でジ四級アンモニウム OSDA に関して、特徴的な形態を有するゼオライトの合成、階層構造を有するゼオライトの合成、新規構造を有するゼオライトの合成などの報告がなされている。しかし、必ずしも多くのジ四級アンモニウム OSDA を用いた研究がなされているわけではなく、本博士論文ではこの点に着目した。具体的には、様々なジ四級アンモニウム OSDA を調製し、これを用いてゼオライトを合成し、その結果に基づいて、ゼオライトの形態制御、結晶化メカニズム解明に関する検討が行われた。本博士論文は「**Synthesis of Zeolites Using Diquaternary Ammonium Organic Structure-Directing Agents (ジ四級アンモニウム有機構造規定剤を用いたゼオライトの合成)**」と題し、**Chapters 1-6** から構成されている。

**Chapter 1** では本博士論文に関する一般的な背景が述べられている。特にゼオライトの生成メカニズムや形態制御に関する過去数十年にわたる取り組みについて述べられている。さらに、ジ四級アンモニウム OSDA を用いたゼオライト合成に関する過去の取り組みについても詳細が述べられている。その中では、これまでに使われたことがなく、ゼオライト合成に適していると思われるジ四級アンモニウム OSDA についても議論がなされている。

**Chapter 2** ではプロピル基置換ジ四級アンモニウム OSDA を用いた MFI 型ゼオライト合成における生成物の階層構造に与える影響について述べられている。本章では合成条件を最適化し、かつ *N,N,N',N',N''*-hexapropylpentanediammonium cations (**Pr<sub>6</sub>-diquat-5**) を用いた場合に、最も階層構造が発達することを明らかにした。また、メチレン基の長さが階層構造に与える影響についても明らかにしている。さらに、**Pr<sub>6</sub>-diquat-5** が MFI 型ゼオライト構造中のどの部分に存在しているか、各 OSDA の MFI 型ゼオライトに対する安定化エネルギーについてコンピュータシミュレーションに基づく議論を行っている。最後に階層構造が発達するメカニズムについても考察を行っている。細孔中の OSDA 由来のストレスが階層構造の起点となる双晶の生成を誘発することを示唆する結果を得ている。

**Chapter 3** では *N,N,N',N',N''*-hexabutylheptanediammonium cations を OSDA として用い、低温から高温へと 2 段階で温度変化させることにより MFI 型及び MEL 型ゼオライトを合成した結果について述べられている。この合成条件はメソ孔がゼオライト結晶中に生成することを特徴としている。本章では特に合成パラメータが結晶化挙動に与える影響についても詳細に調査し、考察している。

Chapter 4 ではピペリジン系ジ四級アンモニウム OSDA を用いた小細孔ゼオライトの合成について述べられている。特に上記 OSDA に加え、Na や K カチオンを添加することを特徴としている。結果として Na カチオン添加の場合は MOR、ANA、GIS、AFX 型ゼオライトの合成に、K カチオン添加の場合は LTL、ERI 型ゼオライトの合成に成功している。大きな OSDA を用いるとゼオライト中の大きなケージにフィットするように安定化することを明らかにしている。また Na カチオンは AFX 型ゼオライト中の *gme* と呼ばれる Composite Building Unit (CBU) 中に存在すること、K カチオンは ERI 型ゼオライト中の *can* と呼ばれる CBU 中に存在することを示唆する結果を得ている。最後にこれら新規 OSDA を用いて上記ゼオライトの合成が可能であると結論付けられている。

Chapter 5 では 1,4-dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane cations (dimethyl-DABCO) を用いた ERI 型ゼオライト合成について述べられている。FAU 型ゼオライトを原料とすることを特徴としており、通常の針状結晶ではなく円盤型の形態を有する ERI 型ゼオライトが得られることを説明している。さらに、dimethyl-DABCO は ERI を特徴づけるケージ中に平均で 1.5-2.0 個含有していることを明らかにし、dimethyl-DABCO のようにあまりサイズの大きくない OSDA でも協奏的に結晶化が進行すれば ERI 型ゼオライトのように比較的大きなケージを有する構造が得られると述べている。

Chapter 6 では本研究で得られた結果を総括するとともに、将来の展望が述べられている。

以上本論文はゼオライトの結晶化メカニズム、形態制御法に関する成果をまとめたものである。本成果は基礎、応用両面で有用なものであり、工学的に高い価値を有し、化学システム工学ならびにゼオライト科学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。