

氏名	藤山 伸次郎		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	第 4 9 8 号		
認定課程名	防衛大学校理工学研究科後期課程		
学位授与年月日	平成 2 7 年 8 月 2 1 日		
論文題目	単結晶 X 線構造解析による鎖状化合物のシリカライト - 1 への吸着過程の研究		
審査担当専門委員	(主査)	東京大学 教授	堂 免 一 成
		東京工業大学 教授	中 村 聡
		早稲田大学 教授	菅 原 義 之

審 査 の 結 果 の 要 旨

ゼオライトは一般的に結晶性アルミノシリケートであり、分子サイズの細孔を有することから、吸着材や触媒材料として工業的にも広く用いられている。本研究においては、大きな単結晶粒子（数百 μm ）を合成可能なシリカのみからできているゼオライトであるシリカライト - 1 を用いて、細孔内への分子、特に芳香族環を有しない、鎖状（あるいは直線状）と見なされる各種分子の吸着構造を、単結晶 X 線構造解析を用いて検討している。従来、このような分子の吸着挙動に関しては、吸着等温線測定や吸着熱測定は行われ、ある程度の吸着状態に関する知見は得られていたが、本研究により鎖状化合物が吸着したシリカライト - 1 は、**monoclinic** の双晶となっており、空間群は **$P2_1/n.1.1$** であることを初めて明らかにし、その吸着構造・吸着位置を明確に決定することができた。シリカライト - 1 には、**sinusoidal channel** と **straight channel** が存在し、その交差するところに空間容量の大きい **intersection** が存在する。本研究で、吸着量の少ない段階では、**CO₂** や **2-ブチン** のような直線状分子は **straight channel** へ優先的に吸着し、**ジメチルエーテル(DME)** や ***n*-アルカン** のような折れ曲がった分子は **sinusoidal channel** へ優先的に吸着することを、実験的に証明するとともに、ポテンシャル障壁の観点からも考察している。また、吸着量が増加すると、立体障害を起こさない限り全ての吸着サイトに分子が吸着するようになることも証明している。更に、比較的大きな単結晶粒子を用いて、特定の面以外はシリコーン樹脂により細孔入口を塞ぐというユニークなアイデアにより実験を行い、**CO₂** が **straight channel** 経路で、**DME** が **sinusoidal channel** 経路で吸着しやすいということを世界で初

めて実験的に証明している。

以上述べたように、本研究ではシリカライト - 1 への鎖状分子の吸着状態、吸着過程を単結晶 X 線構造解析により、綿密に解析するとともに、世界で初めてゼオライト結晶内へ分子がどの細孔から入りやすいかを実験的に証明した。本研究は、ゼオライト研究において学術的に価値があるだけでなく、今後ゼオライトの応用分野へも大きく貢献することが期待できる。よって、本論文の学術的意義は高く、博士（工学）として合格と判断した。