

《 解 説 》

前駆体ゼオライトの加熱相変化による
アルミノケイ酸塩の合成と生成機構

松本泰治*, 加藤 栄*, 後藤義昭**

* 栃木県産業技術センター, ** 龍谷大学理工学部物質化学科

ゼオライトを前駆体とするアルミノケイ酸塩の合成における加熱相変化過程は、「再組織型転移」, 「変位型転移」, 「二次構造単位 (SBU) 継承型転移」3種類のパターンに分類された。その中で、「SBU 継承型転移」は、ゼオライトのSBUの一部が破壊することなく、加熱生成する非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩に継承される反応であり、ガラス結晶化法やゾルーゲル法など、他のアルミノケイ酸塩の前駆体には現れない相変化過程である。そのため、この「SBU 継承型転移」ではゼオライトと類似構造をもつアルミノケイ酸塩が低温で得られる特徴がある。著者らは、この「SBU 継承型転移」をBa交換ゼオライトA及びSr交換ゼオライトAからのセルシアン生成過程において見いだした。今後、「SBU 継承型転移」を利用したアルミノケイ酸塩の構造デザインが可能となることが期待される。

1. はじめに

アルミノケイ酸塩ゼオライトは、およそ300℃までの加熱によって、ゼオライトの主構造であるフレームワークを変えずに可逆的に脱吸水可能な、“沸石水”を有することが、その特徴の一つであり、この性質から、ゼオライトの“吸着機能”、“分子ふるい機能”が発現する。ゼオライトをさらに高温で加熱すると、フレームワークが分解し非晶質となり、組成によっては、ガラス転移点付近の加熱でこの非晶質物質から非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩へと相変化する。これまで、ゼオライトの熱的特性についての報告は数多くあるが、吸着、触媒への応用の観点から、そのほとんどはゼオライト構造の熱的安定性、すなわち何度までゼオライト構造が保ち得るかに興味注がれてきた。そのため高温で生成する非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩については、古典的な酸化物の状態図から容易に推測が付く

こともあり、ほとんど注目されてこなかった。

一方で、アルミノケイ酸塩はセラミックス材料として重要な化合物の一つであり、たとえば、低熱膨張性セラミックスであるコーディエライト、スポジューメンが耐熱材料等に利用されている。これらのアルミノケイ酸塩は、これまで主に「固相反応法」「ガラス結晶化法」「ゾルーゲル法」によって合成されてきたが、1980年代後半にSubramanianら¹が、初めてゼオライトの加熱相変化を利用したアルミノケイ酸塩セラミックスの作製を行い、前駆体としてのゼオライトの優位性を示した後、多くの研究者によって数多くのアルミノケイ酸塩がゼオライトを前駆体として合成されている。

ここでは、ゼオライトを前駆体とするアルミノケイ酸塩の生成について、その加熱相変化過程を「再組織型転移」, 「変位型転移」, 「二次構造単位 (SBU) 継承型転移」の3種類に分類し、なかでも著者らが見いだした「SBU 継承型転移」についてその詳細を紹介する。

受理日：2007年4月6日

〒321-3224 栃木県宇都宮市刈沼町367-1

栃木県産業技術センター

e-mail: matsumotot04@pref.tochigi.jp

2. ゼオライトの加熱相変化

2.1 アルミノケイ酸塩前駆体としての優位性

ゼオライトのアルミノケイ酸塩の前駆体としての

優位性は、DeI'Agliらが、「原子レベルの均一性」, 「組成調整の容易性」, 「低コスト原料」の三つを上げている²⁾。「原子レベルの均一性」は、ゼオライトフレームワークの原子配列にLoewenstein則³⁾が成り立つことから、Al-O-Al結合が存在しないことによる。そのため、加熱相変化において、酸化物の1成分系あるいは2成分系の物質が生成せず、均一なアルミノケイ酸塩が生成するという特徴がある。「組成調整の容易性」は、ゼオライトの陽イオンが交換性であるため、1種類のゼオライトから多種類のアルミノケイ酸塩が得られる点にある。たとえば、ゼオライトAの陽イオン交換体から得られるアルミノケイ酸塩として、Na型からカーネギイト (carnegieite) とネフェリン (nepheline)⁴⁾, K型からカルシライト (kalsilite)⁵⁾, Ca型からアノーサイト (anorthite)⁶⁾, Sr型からSr-セルシアン (Sr-celsian)^{7,8)}, Ba型からセルシアン (celsian)⁹⁻¹²⁾, Ag型からAg-カーネギイト (Ag-carnegieite)¹³⁾, NH₄型からムライト (mullite)¹⁴⁾, Mg型からコーディエライト (cordierite)¹⁵⁾, Li型からユークリプタイト (eucryptite)¹⁶⁾, Zn型から石英固溶体 (quartz solid solution)¹⁷⁾が合成されている。また、ゼオライトのSi/Al組成比が1~∞と多様であることも組成調整が容易な点である。「低コスト原料」については、次の点でガラス結晶化法やゾルーゲル法より原料コストが低い。アルミノケイ酸塩組成のガラス作製には、一般的に1000℃以上の加熱が必要であるのに対し、ゼオライトは100℃付近で合成され、また、陽イオン交換反応も100℃以下で、かつ簡単な操作により可能であることから、極めて低エネルギーで調製可能な点で低コストである。また、ゾルーゲル法では、原料である金属アルコキシドが高価であるが、ゼオライト原料は水ガラス等の極めて安価な原料から合成できる。

2.2 ゼオライトの加熱相変化過程の分類

これまで報告されているゼオライトの加熱相変化の過程を、著者らは三つのパターンに分類した。一つは前述した、最も一般的な、脱水→非晶質→非ゼオライト構造に変化するパターンである。このパターンを、非晶質状態を通りゼオライト構造中の結合を切断し、他の構造へ変化することから、「再組織型転移」と呼ぶ。二つ目は、非晶質化を通ることな

く構造が転移するパターンであり、石英の α - β 相転移に類似していることから、「変位型転移」と呼ぶ。このパターンをとるゼオライトとしては、Li-ABWが知られている¹⁸⁾。Li-ABWは含水状態における8員環が最も開いた構造から、加熱脱水により8員環がつぶれてゆがんだ構造のAnhydrous-ABWへと不可逆的に転移する。さらに高温でも非晶質化することなく、TO₄ (T=Si, Al)四面体の回転のみによって、クリストバライト構造の γ -ユークリプタイトへ転移し、さらに石英型の β -ユークリプタイトへと構造変化し、その加熱相変化過程において非晶質状態が現れることがない。

最後のパターンとして、著者らはゼオライトがガラスやゾルーゲル誘導体と異なり結晶性物質であるという特徴に注目した。非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩も二次構造単位 (SBU) を基本構造としていることから、ゼオライトのSBUを非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩の前駆体としてとらえる概念を導入した。前述のようにゼオライトをアルミノケイ酸塩の出発物質として用いる、広義の意味での前駆体とする研究は数多くある。しかしながら、狭義の意味の前駆体、すなわち“生成物と構造上密接な関係をもち途中に多くの過程を経ずに直接生成物を生ずるようなもの”としてゼオライトを捉えた概念はこれまで報告されていない。つまり、ゼオライトのSBUの一部が破壊することなく、非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩へ継承されるパターンであり、かつ、その結晶化温度はガラス転移点より、はるかに低い場合がある。この転移を「二次構造単位 (SBU) 継承型転移」と呼ぶ。著者らは、この「SBU継承型転移」をBa交換ゼオライトA (Ba-A) とSr交換ゼオライトA (Sr-A) からのセルシアン (BaAl₂Si₂O₈) 及びSr-セルシアン (SrAl₂Si₂O₈) の生成過程において見いだしたので、以下に詳しく紹介する。

3. ゼオライトAからのセルシアンへのSBU継承型転移

3.1 前駆体ゼオライト構造の影響^{8,9)}

セルシアン組成 (BaAl₂Si₂O₈) を持ち、構造の異なるBa交換ゼオライトA (LTA型) (Ba-A) とBa交換リンデFゼオライト (EDI型) (Ba-F) の加熱相変化は、同じBaAl₂Si₂O₈組成でありながら全く異な

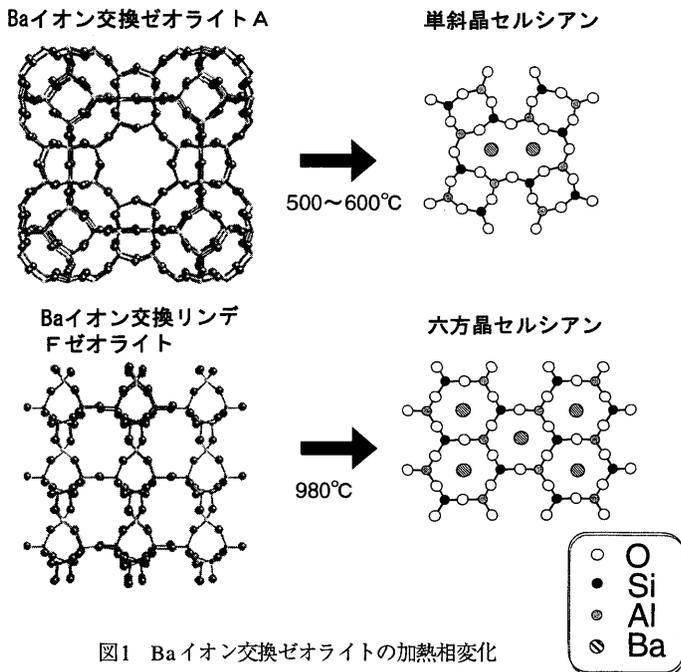


図1 Ba イオン交換ゼオライトの加熱相変化

る。Ba-Aは、300℃付近で非晶質化した後、500～600℃において単斜晶セルシアン(monocelsian)を生成する。一方、Ba-Fは300℃の加熱によってリンデFのゼオライト構造が破壊し非晶質化した後、980℃以上の加熱において六方晶セルシアン(hexacelsian)が生成するが、それまでの加熱温度間において単斜晶セルシアンは生成しない。このように同じ化学組成でありながら、前駆体のゼオライト構造が異なるとセルシアンの生成過程に違いがあり、特に、Ba-Aからは単斜晶セルシアンが極めて低温で生成した。Ba-Aから単斜晶セルシアンが生成する理由は、ゼオライトAの構造と単斜晶セルシアンの構造の類似性から生じると説明できる。図1に示すように、単斜晶セルシアンは TO_4 の4員環が結合し8員環を形成した3次元的構造であるが、ゼオライトAにも同様に4員環によって形成される8員環が存在し3次元的に結合している。これに対して、リンデFゼオライトには、8員環は存在するが複合4員環によって形成されている。ゼオライトAでは、単斜晶セルシアンが生成する500℃付近における非晶質状態に、これらのSBUが残存し単斜晶セルシアンの核生成を容易にしていると考えられる。

$SrAl_2Si_2O_8$ 組成のアルミノケイ酸塩は、セルシアンと同構造の単斜晶セルシアンと六方晶セルシアン

が存在することから、SrゼオライトA(Sr-A)の加熱相変化も、Ba-Aと同様に単斜晶セルシアンが生成すると予想された。しかしながら、その結果は500～600℃において六方晶セルシアンが生成した。Sr-Aから500～600℃という低温において六方晶セルシアンが生成する理由は、Ba-Aからのセルシアン生成と同様に、やはりゼオライトAの構造と六方晶セルシアンの構造類似性で説明される。すなわち、六方晶セルシアンは TO_4 の6員環が結合し形成されたシートからなる層状構造であるが、ゼオライトAにも6員環が連結した構造が存在している。Sr-Aの500℃付近における非晶質状態には、6員環のSBUが残存し、その核生成を容易にしていると考えられる。

固相反応法、ガラス結晶化法、ゾルゲル法などにおける、セルシアンあるいはSr-セルシアンの生成には1000℃以上の加熱が必要であり、生成相はいずれも六方晶セルシアンであった。Ba-A及びSr-Aでは500～600℃という非常に低い温度で単斜晶セルシアン及び六方晶セルシアンが結晶化する。このような低温においては、原子拡散による再組織化が起きることは考えにくく、ゼオライトのSBUを基本として、 TO_4 の四面体回転のような、わずかな原子移動によって結晶化していると推察される。したが

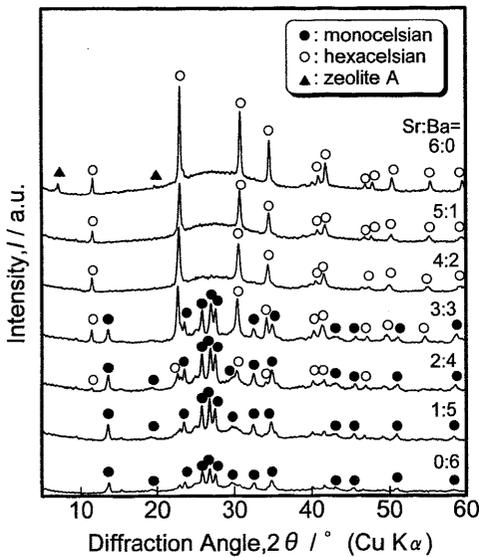


図2 (Sr, Ba) イオン交換ゼオライトの加熱試料のX線回折図。加熱温度：600℃，加熱時間：1 h

って、この加熱相変化は、ゼオライトのSBUが壊れることなくセルシアンに継承される「SBU継承型転移」であると、著者らは提唱している。

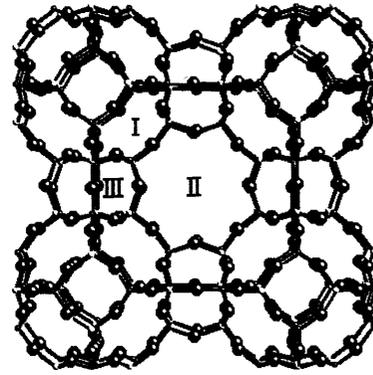
なお、Sr交換リンデFゼオライト (Sr-F) からは、1000℃以上で六方晶セルシアンが生成した。Ba-FとSr-Fの加熱相変化は、同じ組成のガラスやゾルゲル誘導体と同様であり、「再組織型転移」である。

「SBU継承型転移」は、「再組織型転移」と同様に、非晶質化後に非ゼオライト構造へと転移するが、「再組織型転移」がランダムネットワーク構造の非晶質からの結晶化であるのに対し、ゼオライト構造中の原子配列の一部、つまりSBUが保持されることから、「再組織型転移」と「変位型転移」の中間に位置する転移型と捉えることができる。

3.2 セルシアン結晶化における陽イオンの役割¹⁹⁾

前駆体ゼオライトAの加熱相変化によるセルシアンの生成過程において、Ba-Aからは単斜晶セルシアン、Sr-Aからは六方晶セルシアンと異なる多形が生成する理由はなぜであろうか？この点を明らかにすることを目的として、SrとBaの両方を含むゼオライトAからセルシアンの生成過程を検討した。

異なるSr:Ba比を有するゼオライトAの600℃加熱生成物のX線回折図を図2に示す。Sr:Ba = 6:0～



ゼオライト A : $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

図3 ゼオライトAの陽イオンサイト

表1 ゼオライトにおける格子と陽イオンの相互エネルギー

Cation	Site I	Site II
Sr^{2+}	23.86	22.81
Ba^{2+}	22.30	22.52

(eV)

4:2では、六方晶セルシアンのみが、Sr:Ba = 3:3～2:4では、六方晶セルシアンと単斜晶セルシアンの両方が、Sr:Ba = 1:5～0:6では、単斜晶セルシアンのみが生成した。この結果は、Sr:Ba = 3:3を境として、Srリッチな組成の場合は六方晶セルシアンが、Baリッチな組成の場合は単斜晶セルシアンが優先的に生成することを示している。

また、Sr:Ba比の変化によって連続的に単斜晶セルシアンと六方晶セルシアンの生成量が変化しないことは、SrとBaのイオン半径のみが生成相を決定するものではないことを示唆している。

そこで、著者らは Sr^{2+} と Ba^{2+} が占有するゼオライトA構造中のイオンサイトに注目した。Na⁺型ゼオライトAのイオン交換サイトは図3に示すように3種類あり、単位格子中の12個のNa⁺が6員環上のサイトIに8個、8員環上のサイトIIに3個、4員環上のサイトIIIに1個存在している。イオン交換法によって導入された2価の陽イオンである Sr^{2+} と Ba^{2+} は単位格子中に6個存在し、各々のイオンにサイト選択性がある。その選択性はサイトを形成する格子と陽イオンとの間の相互エネルギーが大きいほど高いと考えられ、 Sr^{2+} と Ba^{2+} の場合のそれらの相互エネルギーは表1に示すように計算されている²⁰⁾。表1

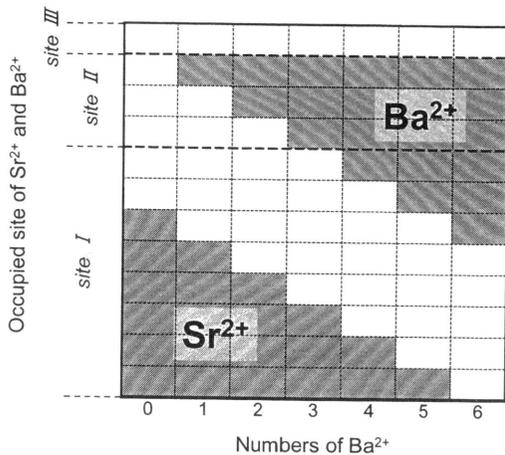


図4 ゼオライト単位格子中における Sr^{2+} と Ba^{2+} によるイオンサイト占有

から Sr^{2+} はサイトI, すなわち6員環上, Ba^{2+} はサイトII, すなわち8員環上をを選択的に占有することが分かる。なお, サイトIIIはもっとも不安定なサイトであるため2価のイオンは存在しない。このことから, Sr:Ba比の異なるゼオライトAにおける Sr^{2+} と Ba^{2+} の占有サイトは図4のようになると考えられる。このことは, 単斜晶セルシアンはサイトIIのすべてが Ba^{2+} に占有されている場合に生成し, 一方, 六方晶セルシアンはサイトIの半分以上, すなわち単位格子当たり3個以上が Sr^{2+} に占有されていると結晶化が容易であることを示している。図1から分かるように六方晶セルシアンは6員環内に Sr^{2+} あるいは Ba^{2+} が存在しており, 一方, 単斜晶セルシアンは8員環内にそれらが存在している。したがって, Sr-Aでは Sr^{2+} が6員環に存在することで, さらに六方晶セルシアンとの構造類似性が高くなり, 一方, Ba-Aでは Ba^{2+} の8員環内への存在が単斜晶セルシアンとの類似性を増大させている。さらに, Sr^{2+} と6員環, Ba^{2+} と8員環の酸素間に相互作用があるため, これらのイオンはそれぞれの員環の安定化に寄与し, 500℃付近における非晶質構造中で, これらの員環の存在する確率を高めていることも考えられる。このような交換された陽イオンの役割によって, Sr-Aからは六方晶セルシアンが, Ba-Aからは単斜晶セルシアンが結晶化したものと推察される。

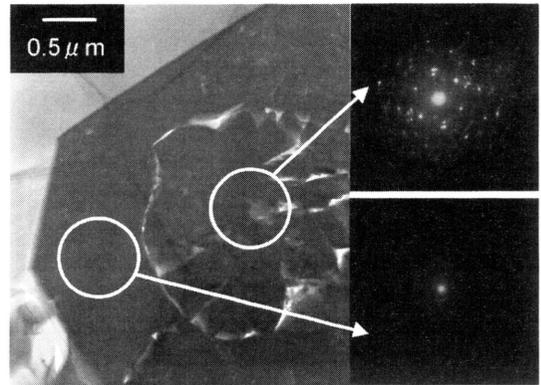


図5 加熱Baイオン交換ゼオライトAのTEM像と制限視野回折図。加熱温度: 600℃, 加熱時間: 1 h

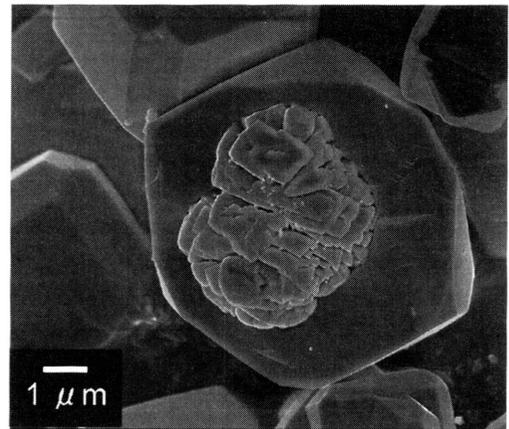


図6 加熱Baイオン交換ゼオライトAのSEM。加熱温度: 600℃, 加熱時間: 1 h

3.3 ゼオライトA 結晶粒子内でのセルシアンの結晶化機構^{21,22)}

Ba-Aの600℃加熱試料の粒子から, その中心部付近を, 集束イオンビーム(FIB)を用い加工した薄片試料のTEM像と制限視野回折図を図5に示す。単斜晶セルシアンは粒子内部のみに生成しており, 粒子の表面付近は非晶質であることが見いだされた。

FE-SEM観察結果を図6に示す。加熱試料はゼオライトAの構造は分解しているが, その結晶形態である立方体の形態を保っている。また, 粒子が割れ, 内部が観察可能な粒子のSEM像から, 粒子内部のみが結晶化し, 表面付近はガラス状であることが分かった。この結果は, 粒子の外側部分が非晶質であるというTEM観察及び電子線回折の結果と一致している。

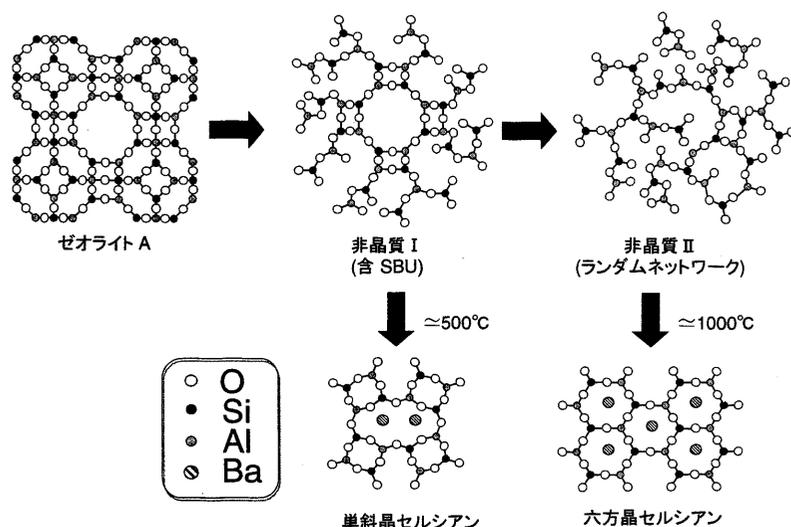


図7 Ba イオン交換ゼオライトからセルシアンへの加熱相変化過程

なぜ、粒子内部にのみ単斜晶セルシアンが生成するのであろうか？ゼオライトAの分解過程とセルシアンの生成過程のモデルを図7に示す。まず、ゼオライトAの結晶は長距離秩序が破壊し非晶質状態となる。しかしながら、この非晶質状態においてはゼオライト構造のSBUが残存している。ここではこの非晶質状態を、以下「非晶質I」と表す。さらに構造分解が進むと、この短距離秩序も分解し、完全にランダムな原子配列の非晶質物質となる。この非晶質状態を、以下、「非晶質II」と表す。500～600℃において単斜晶セルシアンが結晶化する条件としては、4員環の重合によって形成される8員環が残存している「非晶質I」が存在する必要がある。また、「非晶質II」からは1000℃付近において六方晶セルシアンが「再組織型転移」によって結晶化する。

ゼオライト結晶の格子エネルギーは、結晶表面ほど小さいため、結晶表面ほど構造が不安定である。したがって、ゼオライトAの結晶粒子1個の構造分解過程を考えると、結晶の表面に近いほど分解し易く、すなわち、「非晶質II」の状態に成り易いと言える。言い換えれば、内部ほど分解し難く「非晶質I」の状態を保ち易いと考えられる。したがって、ゼオライト粒子の表面付近では単斜晶セルシアンが生成せず、粒子内部のみで生成すると考えられる。

もし、ゼオライトAの結晶性が同じであれば、そ

の結晶の構造安定性は表面からの距離に依存し、結晶表面は著しく構造安定性が低く、結晶内部になるにしたがい安定性は急激に増加し、表面からの距離がある値以上では一定となると考えられる。このことは結晶の大きさによって、セルシアンの生成過程に及ぼす影響が顕著に現れると考えられる。つまり、単斜晶セルシアンの結晶化温度の500～600℃において、前駆体ゼオライトAの結晶粒径が大きいほど構造安定性が高い部分が多くなるため、「非晶質I」の存在量が多く単斜晶セルシアンがより多く生成するはずである。そこで、結晶粒径の異なるBa交換ゼオライトAを600℃で加熱したところ、図8に示すようにゼオライトAの結晶粒径が大きいほど単斜晶セルシアンの生成量が多くなり、図8に示す最も結晶粒径が小さなゼオライトAからは単斜晶セルシアンは生成しなかった。

同様に、Sr-Aからの六方晶セルシアンの生成においても、ゼオライトAの粒子内部のみが結晶化し、表面付近は非晶質であり、また、ゼオライトAの結晶粒径が大きいほど六方晶セルシアンの生成量が多くなった。

4. おわりに

本稿で紹介したゼオライトの「二次構造単位(SBU)継承型転移」は、ゼオライトが結晶性前駆

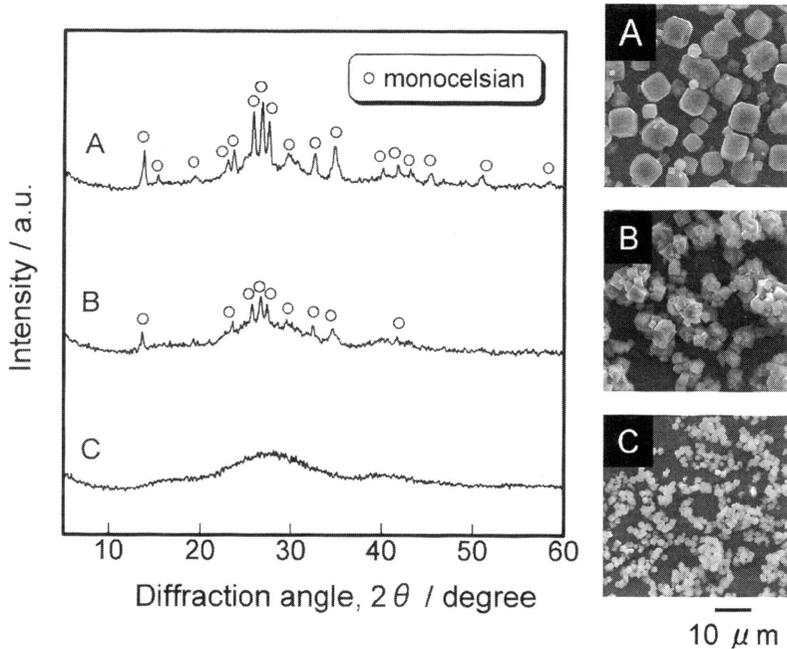


図8 粒径の異なる加熱Baイオン交換ゼオライトのSEM像とX線回折図。加熱温度：600℃，加熱時間：1h

体ゆえに生じる加熱相変化である。現段階では、現象を見いだしたばかりであり、その結晶化機構には、「長距離秩序が破壊した非晶質には、どのようなSBUがどの程度残存しているか?」「SBUからのアルミノケイ酸塩結晶の構築メカニズムは?」「加熱相変化過程における陽イオンの挙動は?」など不明な点が多く、今後、解明が必要である。

セラミックス材料としてのアルミノケイ酸塩の合成分野においては、その構造デザインは困難であり、組成、温度、時間、雰囲気、圧力等の合成条件を組み合わせることで、望みの構造が得られる条件を探求しているのが現状である。特に、本稿で紹介した単斜晶セルシアンは熱膨張特性において六方晶セルシアンより優れているが、合成においては六方晶セルシアンが容易に生成し、鉍化剤や種結晶なしには得られない。著者らは、Ba-Aを前駆体とすることで、500～600℃で結晶化した単斜晶セルシアンの種結晶効果により、1500℃の加熱によって単斜晶セルシアンの単相合成に成功している⁹⁾。このように「SBU継承型転移」は望みの構造のアルミノケイ酸塩と類似の構造を有するゼオライトを選択することで、その合成が可能となることから、アルミノケイ酸塩の構造をデザインすることができる可能性を秘

めている。特に、ゼオライトは現在でも新たなフレームワーク構造が次々と発見、報告されているように、様々なSBUの組み合わせからなる構造を得られる可能性がある。今後、ゼオライトの構造デザインが可能となることは十分期待でき、その結果、「SBU継承型転移」を利用した非ゼオライト構造のアルミノケイ酸塩の構造デザインも可能となることを期待している。

文 献

- 1) M. A. Subramanian, D. R. Corbin, and R. D. Farlee, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 1525 (1986); M. A. Subramanian, D. R. Corbin, and U. Chowdhry, *Adv. Ceram.*, **26**, 239 (1989); D. R. Corbin, J. B. Parise, U. Chowdhry, and M. A. Subramanian, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **233**, 213 (1991).
- 2) G. Dell'Agli, C. Ferone, M. C. Mascolo, and M. Pansini, *Solid State Ionics*, **127**, 309 (2000).
- 3) W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **39**, 92 (1954).
- 4) T. Ohgushi, K. Ishimaru, and S. Komarneni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 321 (2001); V. Dondur, S. Markovic, D. Arandjelovic, R. Dimitrijevic, and S. Macura, *J. Therm. Anal. Calorimetry*, **72**, 373 (2003); C. Kosanovic, B. Subotic, and A. Ristic, *Mater. Chem. Phys.*, **86**, 293 (2004).

- 5) C. Kosanovic, B. Subotic, I. Smit, A. Cizmek, M. Stubicar, and A. Tonejc, *J. Mater. Sci.*, **32**, 73 (1997).
- 6) R. Dimitrijevic, V. Dondur, and A. Kremenovic, *ZEOLITES*, **16**, 294 (1996).
- 7) J. B. Parise, D. R. Corbin, and M. A. Subramanian, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 303 (1988); R. Dimitrijevic, A. Kremenovic, V. Dondur, M. Tomasevic-Canovic, and M. Mitrovic, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3931 (1997).
- 8) T. Matsumoto and Y. Goto, submitted for publication in *J. Solid State Chem.*
- 9) T. Matsumoto and Y. Goto, *J. Ceram. Soc. Japan*, **110**, 163 (2002).
- 10) A. Kremenovic, P. Norby, R. Dimitrijevic, and V. Dondur, *J. Solid State Ionics*, **101-103**, 611 (1997).
- 11) C. Ferone, G. Dell'Agli, M. C. Mascolo, and M. Pansini, *Chem. Mater.*, **14**, 797 (2002).
- 12) G. Dell'Agli, C. Ferone, M. C. Mascolo, and M. Pnsini, *J. Solid State Ionics*, **127**, 309 (2000).
- 13) V. Dondur, N. Petranovic, and R. Dimitrijevic, *Mater. Sci. Forum*, **214**, 91-98 (1996).
- 14) T. Matsumoto, Y. Goto, and K. Urabe, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 93 (1995).
- 15) B. Rudinger and R. X.Fischer, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **98**, 283 (1995).
- 16) V. Dondur, N. Petranovic, A. Gutze, and R. Dimitrijevic, *Thermo. Acta*, **135**, 365-370 (1988).
- 17) T. Matsumoto, Y. Hiraki, and Y. Goto, *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 637 (2001).
- 18) P. Norby, *ZEOLITES*, **10**, 193 (1990).
- 19) 松本泰治, 細井 栄, 後藤義昭, 第22回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p.32 (2006).
- 20) K. Ogawa, M. Nitta, and K. Aomura, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1655 (1978).
- 21) T. Matsumoto and Y. Goto, submitted for publication in *Chemistry of Materials*.
- 22) 松本泰治, 加藤 栄, 後藤義昭, 日本セラミックス協会 第18回秋季シンポジウム講演予稿集, p.318 (2005).

Synthesis and Formation Process of Aluminosilicate Compounds by using the Thermal Transformation of Zeolites as a Precursor

Taiji Matsumoto*, Sakae Kato*, and Yoshiaki Goto**

*Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture, **Department of Materials Chemistry, Faculty of Science and Technology, Ryukoku University

The thermal transformation process of zeolites has been classified into three groups which are "reconstructive transformation", "displacive transformation", and "secondaly building unit (SBU) inheritive transformation". In "SBU inheritive transformation", aluminosilicate compounds inherited the SBUs from zeolites as a precursor. No "SBU inheritive transformation" takes place in the synthesis of aluminosilicate compounds by the use of glass crystallization method and sol-gel method. Consequently, it is possible to obtain the desired structure of aluminosilicate compounds from zeolites with the same SBU as these compounds at lower temperature through "SBU inheriteive transformation" process. We found out the "SBU inheritive transformation" in the formation processes of celsian from Ba-ion exchanged zeolite A and Sr-ion exchanged zeolite A. In future, the structural design of aluminosilicate compounds may be anticipated by using "SBU inheritive transformation" of zeolites.

Keywords: thermal transformation, zeolite A, celsian, precursor