

Elucidation and Control of Aluminosilicate Species Contributing to Zeolite Crystallization

(ゼオライト結晶化に寄与するアルミノシリケート種の解明及びその制御)

大久保研究室 脇原 徹

緒言

ゼオライトとは結晶性、多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、 TO_4 四面体構造 ($T=Si, Al$ 等) が 3 次元的に結合した骨格構造をもつ。その骨格構造はゼオライト類縁物質も含めると 145 種類ほど (2003 年 8 月現在) 存在する。現在、イオン交換材、触媒、分離膜、吸着材などに利用されている。ゼオライトは、一般に反応性の高いアルミノシリケート溶液を所定の温度 ($\sim 250^\circ C$) で水熱合成することにより合成される。しかしアルミノシリケート溶液中のアルミノシリケート種は複雑に重合しており、どのような構造のアルミノシリケート種が結晶化に寄与しているか解析困難である。また、希薄アルミノシリケート溶液中でも結晶成長するが、どのような構造の前駆体が結晶成長に寄与しているか、十分に解明されていない。よって、現在ゼオライトは、原料組成、温度、合成時間等の因子の生成物に対する影響が解明されないまま、経験的な知識のもと生産されている。故に、原子レベルの反応機構の理解に基づいた、ゼオライト結晶化に寄与するアルミノシリケート種の解明が望まれている。そこで博士論文では、基礎的な“ゼオライト結晶化に寄与するアルミノシリケート種の解明”という問題に焦点を当てた。また、この理解に基づき、結晶化を制御し、新規形態の作製を試みることも目的とした。

第一章では、ゼオライト合成の現状と問題点を明らかにし、諸問題の解決を図るべく研究方針を提案する。具体的には、濃厚アルミノシリケート相と希薄アルミノシリケート溶液を分け、前者を強力 X 線により、後者を AFM により考察することを示してある (図 1 参照)。第二章では、濃厚アルミノシリケート相の構造解析について述べてある。第三章では、第二章の結果を踏まえ、希薄アルミノシリケート溶液中に溶存する、ゼオライト結晶成長に寄与するアルミノシリケート種に関する考察を行っている。以上、第二章、第三章ではゼオライト結晶化に寄与するアルミノシリケート種の解明に関する研究を行っている。第四章では、第二章、第三章で得られた知見が、実際に新規材料 (構造、形態) 開発の突破口であることを

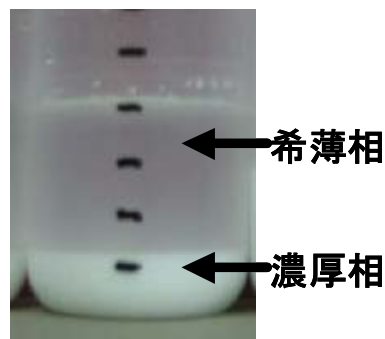


図 1 典型的なゼオライト合成溶液

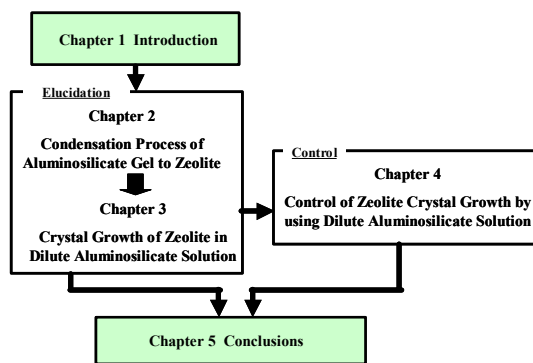


図 2 博士論文の概要

示している。具体的には、ゼオライト結晶化を制御し、新規形態の作製を試みている（清浄表面、配向膜の作製）。第五章では、研究の総括をし、今後の展望について述べてある（図2参照）。

以下、具体的な研究成果（2章～4章）について述べる。

Condensation Process of Aluminosilicate Gel to Zeolite（濃厚アルミノシリケート相のゼオライトへの構造変化過程の解明：2章に相当）

既往の研究では、NMR やラマン分光により濃厚アルミノシリケート相を解析したが、それら装置ではサブナノメートルオーダーの構造を解明するのは不可能であった。そこで本研究では高エネルギーX線回折に注目した。具体的には、高エネルギーの回折データをフーリエ変換することにより、今までの分析装置では解析不可能であった実空間のサブナノメートルオーダーの構造変化を明らかにすることを考えた。研究対象は代表的 Al 含有ゼオライトである LTA、FAU、MOR、MFI 型ゼオライトとした。なお、高エネルギーX線を用い、濃厚アルミノシリケート相がゼオライトへ変化する過程を解析したのは、本研究が初の試みである。

実験の結果、Al を添加するにつれゲル構造内には偶数員環が増え、Ring Distribution が小さい方へシフトすることが分かった。また、濃厚アルミノシリケート相の Ring Distribution とゼオライト結晶の構造には相関がある、すなわち結晶化前である濃厚アルミノシリケート相がすでに最終生成物に類似した構造を持っていることが明らかになった。さらに、サブナノメートルオーダーの構造の変化から結晶化メカニズムの考察を行った。FAU 型ゼオライトは、結晶化初期にソーダライトケージと呼ばれる構造ができ、最終的にソーダライトケージ同士がつながり、結晶構造に変化することを示唆する結果が得られた（図3参照）。

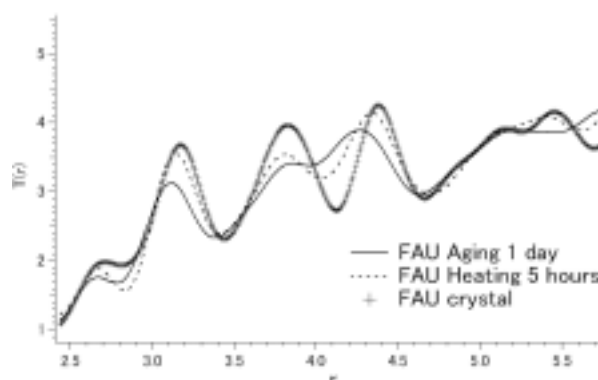


図3 FAU型ゼオライトの中距離構造の変化

Crystal Growth of Zeolite in Dilute Aluminosilicate Solution（希薄アルミノシリケート溶液中におけるゼオライト結晶成長の観察：3章に相当）

2章では、濃厚アルミノシリケート相の構造を解析した。3章では、図1にあるような希薄アルミノシリケート溶液中のどのような種が結晶成長に寄与しているのか、AFMを用い考察した。本研究では、代表的な低 Si/Al ゼオライトである FAU、LTA を研究対象とし（図4参照）、原子間力顕微鏡（AFM）とラマン分光を用い、固相と液相双方の情報から、結晶前駆体を考慮した結晶成長メカニズムを検討した。

あらかじめ合成したファセットの発達した FAU、LTA を種結晶 ($10\mu\text{m}$ 以上) とし、 80°C の希薄アルミノシリケート溶液 ($90\text{Na}_2\text{O} : x\text{Al}_2\text{O}_3 : 9\text{SiO}_2 : 5760\text{H}_2\text{O} ; x=1.0\sim 0.2$ 、溶液から均一核発生が起こらないほど希薄) に一定時間浸し、浸す前後の結晶表面の変化を AFM により同一視野観察した。なお、ゼオライト表面の構造変化を AFM により同一視野観察するという方法は本研究の独創的な点である。

その結果、FAU はアルミノシリケート 6 員環を多く含む溶液で成長し、LTA はアルミノシリケート 4 員環を多く含む溶液で成長することが分かった。希薄アルミノシリケート溶液中の FAU、LTA の結晶成長前駆体もそれぞれ 6 員環、4 員環であることを示唆するものである。また、AFM の同一視野観察によって 4 員環 (LTA)、6 員環 (FAU) に相当する高さのステップを直接観察することにはじめて成功した (図 5 参照)。このような微小なステップを観察した例はなく、ゼオライトの結晶成長前駆体を直接観察した初めての例であるといつてよい。これにより、LTA、FAU の結晶成長に寄与する前駆体のうち少なくとも

一つはそれぞれ 4 員環、6 員環、もしくはそれよりも小さい構造であることが分かった。なお、この結果は、2 章で明らかになった結果と対応するものである。

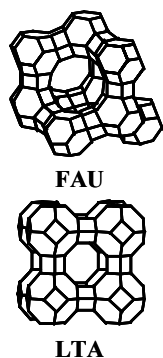


図 4 FAU、LTA 型ゼオライトの構造

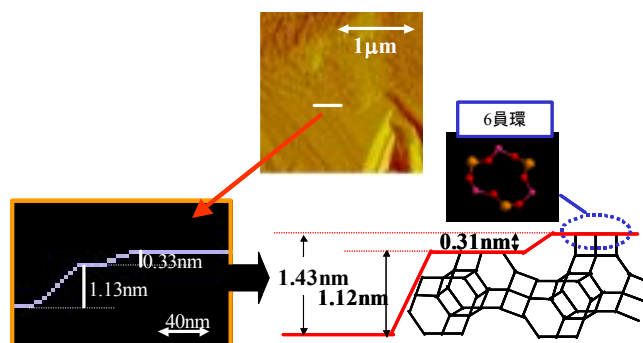


図 5 FAU 型ゼオライトのステップ

Control of Aluminosilicate Species Contributing to Zeolite Crystallization (ゼオライト結晶化に寄与するアルミノシリケート種の制御：4 章に相当)

第 3 章では希薄アルミノシリケート溶液を利用することにより、ゼオライト結晶成長メカニズムに関して考察した。4 章では積極的に希薄アルミノシリケート溶液を利用することにより、今までにない新規形態・構造の作製を試みた。

希薄アルミノシリケート溶液 ($2\text{NaAlO}_2 : 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 : 5679\text{H}_2\text{O} : 161\text{NaOH}$) に種結晶 (FAU、LTA) を浸すと、表面に付着したアモルファスが溶解し、清浄な表面が得られることが分かった (図 6 参照)。しかも種結晶は成長も溶解もしないことが分かった。これはゼオライトの表面の周期的な凹凸を配列場として用いる基盤技術となるばかりでなく、ゼオライト表面のアモルファスを取り除き、吸着、触媒特性を向上させる知見となり得る。

ゼオライトは、1 次元の直線型や 3 次元の網目型など、それぞれの結晶構造に応じた特異な細孔構造をもっている。これら特異



図 6 FAU 表面の変化

な細孔を自在に繋ぐことができれば、ゼオライト細孔内に原子、分子、クラスターを集積、制御、反応させる場の構築が可能である。本研究では同じ面構造をもっているが積層順序が異なるゼオライト（ソーダライト： $abcabc$ カンクリナイト： $abab$ チャバサイト： $aabbcc$ ）に注目した。ミリメートルオーダーのソーダライト（0次元、閉じた細孔を持つ）表面上にカンクリナイト（1次元細孔を持つ）、チャバサイト（3次元細孔を持つ）をヘテロエピタキシャル成長させ、互いの細孔を接合し、配向膜を作製することを試みた。ソーダライト単結晶を、カンクリナイトやチャバサイト合成溶液に浸したところ単結晶上にカンクリナイトやチャバサイトの多結晶が沈殿してしまい、配向膜は作製できなかった。そこで、均一核発生が起こらない濃度域のカンクリナイト、チャバサイト合成溶液を作製し、それら溶液中にソーダライト単結晶を一定時間浸した。その結果、基板に対し細孔が完全に垂直方向を向いているカンクリナイト配向薄膜の作製に初めて成功した（図7参照）。また、同様に周期的な規則的織目模様をもつチャバサイト配向薄膜の作製にも成功した（図8参照）。これは、チャバサイトのヘテロエピタキシャル成長とチャバサイトのツイン形成で説明できることがわかった。

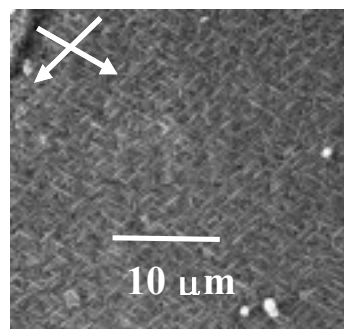
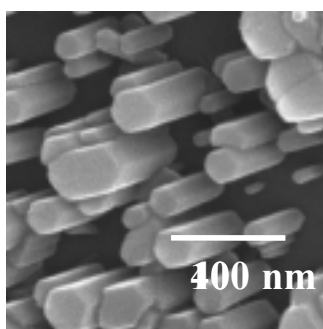


図7カンクリナイトのヘテロ エピタキシャル成長 図8チャバサイトのヘテロ エピタキシャル成長

結言

本研究では、まず基礎的な“ゼオライト結晶化に寄与するアルミノシリケート種の解明”という問題に焦点を当てた。具体的には濃厚アルミノシリケート相、希薄アルミノシリケート溶液中のアルミノシリケート種を強力X線・AFM等を用い、考察した。その結果、結晶化に寄与するアルミノシリケート種に関する知見を得ることに成功した。また、上記の知見を生かし、ゼオライト結晶化を制御し、新規形態・構造の作製（清浄表面・配向膜の作製）に成功した。これらの成果は、ナノデバイスなどへの応用が期待できるものである。