ゼオライト巨大単結晶合成のすすめ

新 重光* 山本琢久**
清水愼一*** 本田一匡****

1. はじめに

米国議会の蔵書をまるごと角砂糖たった1個分の記憶媒体に詰め込んでしまおうというクリントン前米大統領のかけ声で始まったNNI(National Nanotechnology Initiative)構想⁽¹⁾は、今年度5億ドルという膨大な予算規模もさることながら、米国がナノテクノロジーの分野でも世界をリードしたいという強い意志が窺える。この技術は先行しているIT(情報技術)やバイオテクノロジーに劣らず極めて重要な技術であり、今後米国はもとより世界中で競争のかつ加速度的に進展して行くと思われる。実際、われわれの身の回りを眺めてみても、携帯電話やパソコンなど電子機器のマルチメディア化が一気に加速しており、記憶容量の増大はもとより、コンピュータの心臓部であるMPUなど集積回路の一層の小型化と高速化が求められている。しかしながら、現在主流のSiをベースとした半導体製造プロセスではせいぜい0.1 μm レベルの微細加工が限界であり、来るべき次世代集積回路においては数10 nm～数nm以下の超微細加工技術が新たに必要になってくると言われている。

このような原子・分子サイズに近いナノ領域においては半導体を始めとする物質の挙動は、バルク物質で適用できた古典的なマックスウェル方程式ではもはや説明できないような量子サイズ効果⁽²⁾⁻⁽⁴⁾が現れ、シュレディンガー方程式でその解を求めるような量子素子(量子井戸、量子細線、量子ドット)の新たな開発へとつながって行くものと思われる。それではこのような量子素子を既存の半導体製造プロセスを使わずに開発する方法がないのかと言えば、いま熱い視線を浴びている走査型トンネル顕微鏡などのアトムマニピュレーション(atomic manipulation)⁽⁵⁾の技術があるにはある。しか

し、この方法は原子を1個1個ピンセットで摘むようにしてSi基板上に金属原子などを並べて行く方法であるので、実用レベルの集積回路を作製するには気の遠くなるような膨大な作業になり現段階では実現性に乏しいと思われる。これに代わる方法として近年にわかに注目を集めているのは、原子・分子サイズの微空間(ナノスペース)を持つ「ゼオライト」(zeolite)⁽⁶⁾を反応容器として、この中に金属/半導体クラスターや無機/有機分子集合体をゲストとして取り込む自己組織化(self-assembly)という手軽で安価な「化学的手法」で量子素子を創り出そうと言うものである⁽⁷⁾⁻⁽³⁵⁾。図1にLTAやAFIという構造型のゼオライトの骨格構造の微空間に量子ドットや量子細線が空間的に規則正しく配列している様子を模式的に示した。ゼオライトは水晶やガラスと同じように可視光に透明であることから光素子⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾としての可能性も秘めているが、市販合成ゼオライトはサブ μm ～数10 μm の微粉末多結晶であり、量子素子としての物性研究あるいは実用材料としての応用にはいろいろと不具合がある。しかしながら、最近数100 μm のサイズを越える巨大単結晶ゼオライトが次々と合成されるようになってきたので、本稿ではこれらゼオライト単結晶の合成例を紹介しながら、さらに大きなゼオライト巨大単結晶の合成に一人でも多くの研究者が挑戦し、新しい量子素子の応用へとつながって頂けるよう願うものである。

2. ゼオライトの分類と構造的特徴

ゼオライトは大別すると一般式

(M^{m+} は m 価の交換性陽イオン)

で表されるアルミノケイ酸塩組成の古典的ゼオライト(モル

* 株式会社クボタ基礎技術研究所技術顧問(〒301-0852 竜ヶ崎市内向陽台5-6)

** 株式会社クボタ基礎技術研究所主事

*** 株式会社クボタ基礎技術研究所課長

**** 産業技術総合研究所主任研究官

Synthesis of Giant Zeolite Single Crystals; Shigemitsu Shin*, Takuhisa Yamamoto**, Shinichi Shimizu***, Kazumasa Honda****
(*~****Kubota Corporation, Rugasaki. ****National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba)

Keywords: zeolite, single, crystal, large, big, giant, gigantic, micropore, porous, synthesis

2001年2月5日受理

図1 LTA および AFI 構造型のゼオライト結晶の骨格構造がつくる規則的な微細孔中の量子ドットの量子細線の模式図。

比で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2\sim 10$) とハイシリカゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim \infty$), それにリン酸アルミニウム組成 $[\text{AlP}]\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を代表とするその他諸々の組成の新規ゼオライトがある⁽³⁸⁾⁻⁽⁴⁰⁾. いずれのゼオライトにおいても共通した構造的特徴は, 石英(あるいは水晶)や長石のように $[\text{TO}_4]$ ($\text{T}=\text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \dots$) 四面体(図2参照)が酸素原子を介する頂点共有で3次元的に無限に繋がった骨格構造(framework)をしているが, その四面体の繋がりが石英や長石のように密ではないため結晶構造中にナノレベルの微空間が存在することである. この微空間構造を視覚的に分かりやすくするために, 本稿では T 原子にだけ着目して T 原子を頂点とする多面体でゼオライト構造を図示することにする. なお, ゼオライトは天然鉱物名, 慣用名, 化合物名などいろいろあって煩わしいので骨格構造のトポロジーで分類する方法が最近 IUPAC によって提唱されている. この方法ではゼオライトは前出の LTA や AFI のように, 英大文字 3 文字のコードで表記される⁽⁴¹⁾. したがって本稿でも個々のゼオライトに言及するときは必要に応じてゴシック文字 3 文字で IUPAC 命名法による構造型コードを併記しておいた.

(1) 古典的ゼオライト

古典的ゼオライトとして代表的なゼオライトを数種紹介しておく. まず最初に挙げるのはソーダライト(sodalite, SOD)で化学組成は $\text{Na}_8\text{Cl}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{24}$ である⁽⁴²⁾⁻⁽⁴⁴⁾. この骨格構造は図3に見られるように, 6 個の酸素 4 員環[4]と 8 個の酸素 6 員環[6]からなる 14 面体[4⁶8]が体心立方格子

図2 ゼオライトの $[\text{TO}_4]$ ($\text{T}=\text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \dots$) 四面体のつながり方。

図3 代表的なゼオライトであるソーダライト(SOD), A 型ゼオライト(LTA)および Y 型ゼオライト(FAU)の骨格構造。

をつくるように空間的に密に詰まっている構造である. ちなみにこの酸素多員環を外界にアクセスできる出入り口という意味で窓(window)と呼んでいる. この 6 員環の窓は有効直径が 0.2 nm 程度であるため, 14 面体内部に包蔵されている塩 NaCl は外界へ自由に出入りすることはできない. その意味ではソーダライトはゼオライトというより包接化合物(clathrate)と呼んだ方がいいかも知れない⁽⁴⁵⁾. いずれにしても, ソーダライトはこの 14 面体のかご状空洞(cage)で特徴づけられるゼオライトなので, この 14 面体かご状空洞(有効径 0.67 nm)を特にソーダライトケージ(sodalite cage)と呼ぶ場合が多い. エジプト古代文明の象徴でもあるツタンカーメン王のマスクには美しい群青色のラピスラズリ(lapis lazuriあるいは lazurite)という天然鉱物がふんだんに使われているが, この鉱物も SOD の一種であり, ソーダライトの陰イオンが Cl^- であるのに対し, ラピスラズリでは S^{2-} になっているためそのような美しい発色が見られるとされている. なお, ラピスラズリの合成品をウルトラマリン(ultramarine)と呼び, 耐光性のよい無機青色顔料として使用されている⁽⁴⁶⁾.

洗剤ビルダーとして汎用されている A 型ゼオライト(LTA, 化学組成は $\text{Na}_{96}[(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96})\text{O}_{384}] \cdot 216\text{H}_2\text{O}$)やナフサ

接触分解用触媒として有名な Y 型ゼオライト (**FAU**, 天然鉱物のフォージャサイト (faujasite) の理想化学組成 $\text{Na}_{58}[(\text{Al}_{58}\text{Si}_{138})\text{O}_{384}]\cdot 240\text{H}_2\text{O}$ より僅かにシリカ成分が多いのが合成 Y 型ゼオライトである) は工業的に最もよく使われている典型的なゼオライトであるが, これらの構造はソーダライトから誘導される構造である。図 3 に見られるように, ソーダライトケージを 4 員環を介してお互いに近付けると A 型ゼオライトができ, 6 員環を介してお互いに近付けると Y 型ゼオライトができあがることになる。その結果, これらのゼオライトではソーダライトケージ (β -cage と呼ぶこともある) の他にもっと大きな空洞ができることになり, A 型ゼオライトでは α -cage と呼ばれる 26 面体かご状空洞 [$4^{12}6^88^6$] (有効径 1.14 nm) が, また Y 型ゼオライトではより大きな supercage と呼ばれる 26 面体かご状空洞 [$4^{18}6^{12}12^4$] (有効径 1.3 nm) が存在する。これらの大きなかご状空洞はソーダライトケージと異なり, 外界へアクセスできる大きな窓構造を持つ。すなわち, α -cage は酸素 8 員環 [8] の窓 (有効径 0.42 nm) を持ち, supercage は酸素 12 員環 [12] の窓 (有効径 0.74 nm) を持っているので, A 型ゼオライトや Y 型ゼオライトはいろいろな無機・有機ガスを吸脱着したり陽イオン交換することが可能な典型的なゼオライトである。

このように A 型ゼオライト (**LTA**) と Y 型ゼオライト (**FAU**) はソーダライトケージ以外にも大きな空洞を持つが, これらの大きな空洞の繋がり方を模式化したものを図 4 に示した。なおこの図には工業用ゼオライトとしてよく用いられている モルデナイト (mordenite, **MOR**, 化学組成は $\text{Na}_8[(\text{Al}_8\text{Si}_{40})\text{O}_{96}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$) と L 型ゼオライト (**LTL**, 化学

図 4 A 型ゼオライト (**LTA**), Y 型ゼオライト (**FAU**), モルデナイト (**MOR**) および L 型ゼオライト (**LTL**) の細孔構造。

組成は $\text{K}_6\text{Na}_3[(\text{Al}_9\text{Si}_{27})\text{O}_{72}]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ の 1 次元トンネル構造も併記しておいた。

(2) ハイシリカゼオライト

ゼオライトの合成に有機結晶化剤 (たとえば臭化テトラプロピルアンモニウムなどのアミン類) が用いられるようになってから, 天然ゼオライト (ソーダライトやモルデナイトなど) やそれまでの合成ゼオライト (A, X, Y, L 型ゼオライトなど) に比してシリカ成分の多いゼオライト, いわゆるハイシリカゼオライトが合成可能になり, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は無限大まで自由に換えられるようになった。

ハイシリカゼオライトの中でも, ガソリン合成用固体酸触媒としてセンセーショナルなデビューをし今でも最も注目されているゼオライトは図 5 に示す ZSM-5 (**MFI**) である⁽⁴⁷⁾。特にシリカ端成分はシリカライト-1 (silicalite-1, **MFI**) と呼ぶ場合もあり, これは古典的ゼオライトが一般に親水性であるのに対し疎水性・親油性であることにおいて特異なゼオライトである。この構造は酸素 10 員環からなるトンネルが *b* 軸方向とそれに直角な方向に走っている。合成時に使った TPA (テトラプロピルアンモニウム) は as-made ではこのトンネルの交差点に位置してトンネルの貫通を妨げているが, 773 K で空气中焼成すれば簡単に除去することができる。この他にもたくさんの ZSM 系列のゼオライト (ZSM-n) が知られている。ちなみに ZSM-39 は後述の MTN 型構造のゼオライトに属し, **SOD** と同じように, かご状空洞に入っているゲスト分子は外界へアクセスできないという特徴を持つ。

(3) アルポ系ゼオライト

有機結晶化剤を利用するハイシリカゼオライトの合成例が契機となり, SiO_2 を同型置換したリン酸アルミニウム組成のアルポと呼ばれる新規ゼオライトが多数合成されるようになった。その典型的なものが図 6 で紹介する AIPO-5 (**AFI**) である⁽⁴⁸⁾。合成時に TPA を使うと as-made では *c* 軸に沿った 1 次元トンネルの中に TPA が捕捉されているが, **MFI** と同じように 773 K で空气中焼成すれば簡単にトンネル内から追い出すことができる。

この他にもたくさんのアルポ系ゼオライト (AIPO-n) やア

図 5 ハイシリカゼオライトの代表例である ZSM-5 (**MFI**) の *b* 軸投影図および典型的な結晶外形と関連する細孔構造模型。

図6 アルポ系ゼオライトの代表例である AlPO-5 (AFI) の *c* 軸投影図および典型的な結晶外形と関連する細孔構造模型。

表1 クラスラシルの化合物名と化学組成。

化合物名(英語名, IUPAC コード)	化学組成([多面体空洞])
ドデカシル-1H (dodecasil-1H, DOH)	$3[5^{12}] \cdot 2[4^3 5^6 6^3] \cdot 1[5^{12} 6^8] \cdot 34\text{SiO}_2$
ドデカシル-3C (dodecasil-3C, MTN)	$16[5^{12}] \cdot 8[5^{12} 6^4] \cdot 136\text{SiO}_2$
メラノフロージャイト (melanophlogite, MEP)	$2[5^{12}] \cdot [5^{12} 6^2] \cdot 46\text{SiO}_2$
ノナシル (nonasil, NON)	$8[5^4 6^4] \cdot 8[4^6 6^8] \cdot 4[5^4 6^{12}] \cdot 88\text{SiO}_2$
シリカソーダライト (silica-sodalite, SOD)	$2[4^6 6^8] \cdot 12\text{SiO}_2$

ルポの一部をシリカに置き換えたサボ系ゼオライト (SAPO-n) などが知られている。ちなみに AlPO-20 は先に紹介したソーダライト (SOD) と同構造であり、合成時に使った TMA (テトラメチルアンモニウム) が14面体空洞中に包接される。

(4) クラスラシル

ソーダライトはゼオライトと呼ぶより包接化合物と呼んだ方がよいかも知れないと前述したが、シリカ組成の包接化合物として有名なものにシリカソーダライト (silica-sodalite, SOD) や天然鉱物としても産出するメラノフロージャイト (melanophlogite, MEP)⁽⁴⁹⁾ などたくさんのシリカ組成包接化合物があり、これを特にクラスラシル (clathrasil) と呼んでいる⁽⁵⁰⁾。また、このシリカ組成がリン酸アルミニウム組成になったものをクラスラルポ (clathralpo) と呼ぶ。これらはいずれも小さな酸素多員環からなる配位多面体空洞構造をしており、合成時に空洞に捕らえられた分子は結晶構造を壊さない限り外界へは取り出せない。表1にクラスラシルの代表例をいくつか挙げておく。

3. 巨大単結晶ゼオライト育成の歴史

巨大単結晶ゼオライト育成の歴史はそれほど古くなく、最初に報告されたと考えられるのは Charnell⁽⁵¹⁾ による A 型ゼ

オライト (LTA) および X 型ゼオライト (FAU) の結晶合成に関するものである。彼は TEA (トリエタノールアミン) の存在下でメタケイ酸ナトリウムとアルミン酸ナトリウムを 348 ~ 353 K で数週間 (A 型で 1209 ~ 1814 ks, X 型で 1814 ~ 3024 ks) 反応させることにより 100 ~ 140 μm の大きな単結晶を得ることに成功した。A 型ゼオライトや X 型ゼオライトを合成する時に通常使用しない TEA という有機物質を介在させることの他に、特に彼が注意を払ったのは原料水溶液をあらかじめ 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過することであった。ちなみに彼が用いた原料混合物の化学組成はモル比で

(A 型ゼオライト合成時)

(X 型ゼオライト合成時)

であった。また、Bogomolov ら⁽⁵²⁾ は、Charnell⁽⁵¹⁾ の原料混合物を使いながらも、そのゲルの結晶化過程をうまく工夫することにより 500 μm にも達するサイズの X 型ゼオライトの合成に成功している。

1988年に Kornatowski⁽⁵³⁾ はシリカゾル、水酸化アルミニウム、TPABr (臭化テトラプロピルアンモニウム) および炭酸水素ナトリウムの原料混合水溶液

を 453 K で 346 ks 水熱処理することにより 420 μm の大きさの ZSM-5 型ゼオライト (MFI) 単結晶を合成することに成功した。

1989年には Jansen ら⁽⁵⁴⁾ は

あるいは

のモル組成比の原料水溶液を 453 K で水熱処理することにより結晶形態の異なる MFI 型ゼオライトを合成し、典型的なものの大きさは約 300 μm であると報告している。

1990年になって Zhao ら⁽⁵⁵⁾ は従来の方法とは全く異なる合成法でペンタシル型ゼオライト (pentasil zeolite, 酸素5員環を基本構造とするゼオライトをペンタシル型ゼオライトと呼ぶが、その中のシリカライト-1 (MFI) および ZSM-39 (MTN)) の巨大単結晶合成法を開発した。その大きな特徴は

(シリカライト-1 合成時)

(シリカライト-1 合成時)

(ZSM-39 合成時)

(ただし、DABCO は 1,4-ジアゾビスクロ [2,2,2] オクタンである)

のようにゼオライト原料混合物水溶液中にフッ化物を介在させることであった。上記混合物を、それぞれ 463 K-1814 ks, 423 K-4493 ks, 463 K-605 ks の条件下で水熱処理を行うことにより約 100 μm のシリカライト-1 と約 370 μm の

ZSM-39 単結晶を合成することができた。Zhao らの原料混合物ゲルの組成比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40\sim 50$) は従来の巨大単結晶ゼオライトの水熱合成法におけるゲル組成比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \gg 100$) と比べると $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比がかなり小さいことがわかる。これは「大きな結晶成長にはできるだけ希薄溶液から育成させる」という常識からかけ離れたものであり非常に興味深い。

ちなみに上田⁽⁵⁶⁾は長年のゼオライト巨大単結晶の育成実験に関して総説を1993年に書き、その中で最大 500 μm の MFI 型ゼオライトが 453 K-432 ks の水熱合成で得られたとしているが、その時の原料混合物ゲルの化学組成は

であり、やはり $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=167$ という希薄原料水溶液からゼオライトの巨大結晶化を行っている。

さらに特筆すべき巨大単結晶ゼオライト合成に関する研究論文が1993年に Kuperman ら⁽⁵⁷⁾によって報告された。その合成法は

(シリカフェリエライト (silica-ferrierite, **FER**) 合成時)

(シリカライト-1 (**MFI**) 合成時)

(ドデカシル-3C (**MTN**) 合成時)

(ただし、py はピリジン、 PrNH_2 はプロピルアミン Et_3N はトリエタノールアミンである)

のように必要最小限の僅かな量の水しか含まない非水溶媒系から合成する方法であった。彼らは上記原料混合物をそれぞれ 453 K-605 ks, 453 K-1037 ks, 473 K-605 ks の水熱条件下で処理することにより、それぞれ約 300 μm の長さの板状結晶であるシリカフェリエライト、約 600 μm の長さの板状結晶であるシリカライト-1、一辺が約 1.5 mm の八面体結晶であるドデカシル-3C を得ている。

また1994年 Nadimi ら⁽⁵⁸⁾は上述のシリカフェリエライト (**FER**) の合成条件をより詳しく検討した。すなわち、

の原料混合物中の水分量を表す x を 4 から 12 まで変化させて 453 K-605 ks の水熱処理を行った結果、 $x=4$ では平均結晶サイズは 58 μm , $x=6$ では 201 μm , $x=8$ では 665 μm , $x=10$ では 160 μm , $x=12$ では 121 μm となり、非水溶媒系では $x=8$ の時の水分量が最も大きなサイズのシリカフェリエライトを与えることがわかった。そこで、 $x=8$ の原料組成混合物を使って、反応温度を 443 K まで下げ 691 ks の長期水熱処理を行ったところ、最大 1322 μm の巨大単結晶シリカフェリエライトが合成できることがわかった。これらの実験結果から非水溶媒系では HF-py あるいは HF- PrNH_2 が反応系の水分量を精密に制御する重要なミネライザー (mineralizer) となり 1 mm を超える巨大なゼオライト単結晶が合成できたと彼らは結論している。また彼らはアルミニウムを含むフェリエライト (ferrierite, **FER**, 天然鉱物の典

型的な化学組成は $\text{Na}_2\text{Mg}_2[(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ であるが、彼らの組成は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=34$ である)でも

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/[\text{HF}/\text{Et}_3\text{N}]/\text{H}_2\text{O}/\text{TPABr}/\text{py}=2/0.125/2/6/0.5/16$ のような非水溶媒系の原料混合物を 453 K で 605 ks の水熱処理することにより一辺が約 700 μm の巨大菱形結晶フェリエライトが合成できることを併せて報告している。

一方、天然鉱物としても大きな単結晶が産出し難いモルデナイト (**MOR**) は、やはり水熱合成においても巨大単結晶を得難いとされているが、1995年に Sun ら⁽⁵⁹⁾は 2 種類のシリカ源の選択と適切な塩類の添加を行った強塩基性の出発物質

を 423 K で 1296 ks の水熱処理することにより、185 μm $\times$ 125 μm の柱状単結晶を得ることに成功した。

この他にも $\text{AlPO}-5$ (**AFI**)⁽⁶⁰⁾⁻⁽⁶³⁾ や $\text{CoAPO}-5$ (**AFI**)⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾ などアルボ系ゼオライトの巨大単結晶の合成例が報告されているが最大長のものでも 920 μm 程度である。ただし、新規アルボ系ゼオライト $3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}(\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16})$ は、非水溶媒系混合物

を 468 K で 864 ks の水熱処理することにより、5 mm の変形六角板状の透明結晶として合成できることが報告されている⁽⁵⁷⁾。

4. 巨大単結晶ゼオライト育成の最近の進歩

合成ゼオライトの中でも近年最も注目を集め研究例が多いゼオライトはユニークな **MFI** 構造をもつハイシリカゼオライト (ZSM-5 あるいはシリカライト-1)⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾ であり、その巨大単結晶合成に対する関心が高まっている。

今まで見てきたように、従来の希薄水溶液法、フッ化物添加法、あるいは非水溶媒系を用いる方法、いずれにおいても得られる **MFI** 型ゼオライトの最大サイズは高々 600 μm 止まりであった。しかし、この 2, 3 年の急速な技術開発により mm サイズの巨大 **MFI** 型ゼオライト結晶が合成されるようになったのでここにその 2, 3 例を紹介しておく。

最初の例は Schumacher ら⁽⁶⁸⁾の合成法である。彼らは基本的にはフッ化物添加法なのではあるが、結晶化温度を従来 (443~453 K) よりかなり下げて合成実験を行った。すなわち、シリカ源をデグッサ社製のエアロジル 200 とした原料混合物ゲル

を室温で 86.4 ks 熟成させた後、418 K で水熱処理した結果、750~1000 μm に達する巨大サイズのシリカライト-1 単結晶を合成することができた。

同じく1997年に上田と筆者ら⁽⁶⁹⁾は Si_3N_4 (宇部興産製 SN-E10 タイプ) 微粉末をシリカ源とするユニークな方法で最大 900 nm の大きさのシリカライト-1 を合成することに成功した。この方法では、

図7 Si_3N_4 原料粉末の塊状凝集体から晶出した silica-1 (MFI) の巨大単結晶。

組成の出発物質を 453 K で 518 ks の水熱処理することにより図 7 のようなシリカライト-1 の巨大単結晶を得ることができた。単結晶 X 線構造解析の結果、化学組成は $\text{Si}_{24}\text{O}_{49}\text{NC}_{12}\text{H}_{32}$ 、結晶系は斜方晶系、空間群は Pnma、格子定数は $a=2.024(5)$ 、 $b=1.9907(4)$ 、 $c=1.3392(4)\text{nm}$ 、 $V=5.338(2)\text{nm}^3$ ； $Z=4$ 、結晶密度は $D_c=2.05\text{gcm}^{-3}$ であり、原子座標も文献値⁽⁶⁹⁾とほぼ一致した。原料粉末の塊状凝集体からシリカライト-1 が晶出している様子から難溶解性の Si_3N_4 が少しずつ溶けてシリカライト-1 の核の発生を抑制しながら結晶成長を徐々に促したものと考えられる。

1999 年に Shimizu ら⁽⁷¹⁾ は BMD (Bulk-Material Dissolution) 法という革新的な水熱合成方法で 2 mm 以上のサイズの巨大結晶シリカライト-1 が合成できることを報告している。この方法は、上述のグループの合成方法や Hansen ら⁽⁷²⁾ のアルミノケイ酸ナトリウムガラスビーズを原料とする P 型ゼオライト (GIS) の合成方法と似ているが、難溶性ケイ素化合物原料として Si_3N_4 やアルミノケイ酸ナトリウムガラスビーズの代わりに熔融石英ガラス管、さらにフッ化物を添加して 473 K という高温で出発物質を反応させたことに特徴がある。合成の一例を示すと、

のような出発物質を使えば、473 K で 1728 ks の水熱処理により、2 mm × 1 mm × 1 mm のサイズの巨大シリカライト-1 結晶ができるとされている。また、本稿の筆者らの一人でもある清水は最近彼の BMD 法を改良し 3.9 mm × 2.6 mm × 2 mm サイズのシリカライト-1 の超巨大結晶の合成にも成功した。図 8 にそのクロスニコル下での偏光顕微鏡観察の写真を示す。その時の出発物質の組成は

であり、反応温度と時間は 473 K-2938 ks であった。清水らの開発した BMD 法によって合成されたシリカライト-1 の巨大結晶は、少なくとも光学的には結晶面のよく発達した

図8 BMD 法により得られた最大長が約 4 mm にも及ぶ silica-1 (MFI) の超巨大結晶(スケールの最小目盛りは 0.1 mm)。

自形結晶であり、双晶などによる明確な結晶境界面が見られないことなどから、単結晶であろうと考えられるが、結晶内部のあちこちにひび割れがあることから、その原因なども含めて今後さらに良質な単結晶を得るための実験的検討が必要である。

5. お わ り に

以上、ゼオライトの巨大単結晶の育成法についてあらまし紹介したのであるが、ここ 2, 3 年の中にゼオライト単結晶合成の技術は飛躍的に向上し、数 mm サイズのゼオライト結晶が何とか合成できるようになってきた。もちろん、ゼオライトの種類によってはいまだに 1 mm 以下のサイズしかできないものもあるが、今後ここに紹介した方法を組み合わせることによりさらに大きなゼオライト単結晶ができる日もそう遠くないと思われる。天然ゼオライトの中には数 cm のサイズの巨大単結晶があることや水晶発振子用に合成されている水晶の単結晶のサイズは数 10 cm にも達するものがあることから、今後のさらなる技術革新で合成ゼオライトの単結晶もそのような大きさになればと願う次第である。そうすれば冒頭で触れたような新しい量子素子などへの応用がさらに容易になるものと期待して本稿を終わることにする。なお、この原稿を書くにあたって東北大学理学部 寺崎 治助教授ならびに産業技術総合研究所の小平哲也博士にはゼオライトの構造モデルの原図を数多く提供して頂いた。また、図 5 と図 6 の一部については、文献(24)の著者である Caro 博士ならびに発行元 Elsevier Science 社の複製許可を頂いた。さらに、東北大学理学部 野末泰夫助教授ならびに産業技術総合研究所 吉田 章博士、鈴木邦夫博士、清住嘉道博士にはいろいろ有益な資料を提供して頂いた。ここに記して深謝する。

文 献

- (1) <http://www.nano.gov/>
- (2) E. Corcoran: Sci. Am., **1990**(1990), 76.
- (3) Y. Wang and N. Horron: J. Phys. Chem., **1991**(1991), 525.
- (4) 那須弘行: セラミックス, **27**(1992), 491.
- (5) J. A. Strosio and D. M. Eigler: Science, **29**(1991), 1319.
- (6) 小野嘉夫, 八嶋建明編: ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィック, (2000), 1.
- (7) V. N. Bogomolov: Sov. Phys. Usp., **21**(1978), 77.
- (8) O. Terasaki, K. Yamazaki, J. M. Thomas, T. Ohsuna, D. Watanabe, J. V. Sanders and J. C. Barry: Nature, **330**(1987), 58.
- (9) 遠藤裕久, 八尾 誠: 表面, **25**(1987), 394.
- (10) 寺崎 治, 渡辺伝次郎: 日本結晶学会誌, **31**(1989), 16.
- (11) K. Moller, M. M. Eddy, G. D. Stucky, N. Herron and T. Bein: J. Am. Chem. Soc., **111**(1989), 2564.
- (12) G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein: Angew. Chem., **101**(1989), 373.
- (13) G. A. Ozin, A. Kuperman and A. Stein: Angew. Chem. Int. Ed., **28**(1989), 359.
- (14) G. D. Stucky and J. E. MacDougall: Science, **247**(1990), 669.
- (15) Y. Nozue, Z. K. Tang and T. Goto: Solid State Comm., **73**(1990), 531.
- (16) 野末泰夫: 固体物理, **26**(1991), 367.
- (17) 寺崎 治: 日本金属学会会報誌, **30**(1991), 251.
- (18) J. V. Caspar, V. Ramamurthy and D. R. Corbin: J. Am. Chem. Soc., **1991**(1991), 600.
- (19) Y. Nozue, T. Kodaira and T. Goto: Phys. Rev. Letters, **68**(1992), 3789.
- (20) Z. K. Tang, Y. Nozue and T. Goto: J. Phys. Soc. Japan, **61**(1992), 2943.
- (21) T. Kodaira, Y. Nozue and T. Goto: Mol. Liq. Cryst., **218**(1992), 55.
- (22) 寺崎 治: 固体物理, **27**(1992), 601.
- (23) V. N. Bogomolov, A. N. Efimov, M. S. Ivanova, V. V. Poborchii, S. G. Romanov, Y. I. Smolin and Y. F. Shepelov: Sov. Phys. Solid State, **34**(1992), 916.
- (24) L. Werner, J. Caro, G. Finger and J. Kornatowski: Zeolites, **12**(1992), 658.
- (25) J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner and B. Zibrowius: Adv. Mater., **4**(1992), 273.
- (26) G. A. Ozin: Adv. Mater., **4**(1992), 612.
- (27) 野末泰夫: 固体物理, **28**(1993), 239.
- (28) T. Kodaira, Y. Nozue, S. Ohwashi, T. Goto and O. Terasaki: Phys. Rev. B, **48**(1993), 12245.
- (29) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, T. Goto and O. Terasaki: Phys. Rev. B, **48**(1993), 12253.
- (30) 野末泰夫: 日本物理学会誌, **48**(1993), 624.
- (31) V. V. Poborchii: J. Phys. Chem. Solids, **55**(1994), 737.
- (32) 野末泰夫, 小平哲也: 応用物理, **64**(1995), 761.
- (33) T. Kodaira, M. S. Ivanova, Y. Kiyozumi, H. Takeo, T. Yamamoto and V. V. Povorchii: Trans. Mat. Res. Soc. Japan, **20**(1996), 470.
- (34) 寺崎 治, 野末泰夫, 平賀賢二: まてりあ, **35**(1996), 876.
- (35) 小平哲也: ゼオライト, **14**(1997), 12.
- (36) 萱沼洋輔: 固体物理, **24**(1989), 551.
- (37) 田中俊夫: 化学工業, **1992**(1992), 24.
- (38) 新 重光: ゼオライト, **6**(1989), 14.
- (39) 山中昭司, 新 重光: 表面, **29**(1991), 387.
- (40) 佐野庸治, 清住嘉道, 新 重光: Petrotech, **16**(1993), 36.
- (41) <http://www.iza-structure.org/>
- (42) R. M. Barrer: Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, (1982), 314.
- (43) I. Hassan and H. D. Grundy: Acta Cryst., **B40**(1984), 6.
- (44) W. Depmeier: Acta Cryst., **B40**(1984), 185.
- (45) J. Godber and G. A. Ozin: J. Phys. Chem., **92**(1988), 4980.
- (46) J. Klinowski, S. W. Carr, S. E. Tarling and P. Barnes: Nature, **330**(1987), 56.
- (47) R. J. Argauer and G. R. Landolt: US Patent 3702886, (1972).
- (48) スティーヴン・トマス・ウィルソン: 特開昭57-77015, (1982).
- (49) H. Gies: Z. Kristallogr., **164**(1983), 247.
- (50) F. Liebau, H. Gies, R. P. Gunawardane and B. Marler: Zeolites, **6**(1986), 373.
- (51) J. F. Charnell: J. Crystal Growth, **8**(1971), 291.
- (52) V. N. Bogomolov and V. P. Petranovskiy: Zeolites, **6**(1986), 418.
- (53) J. Kornatowski: Zeolites, **8**(1988), 77.
- (54) J. C. Jansen, C. W. R. Engelen and H. van Bekkum: ACS Symp. Ser., **398**(1989), 257.
- (55) D. Zhao, S. Qiu and W. Pang: J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1990**(1990), 1313.
- (56) 上田 智: ニューセラミックス, **6**(1993), 35.
- (57) A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces and M. Olken: Nature, **365**(1993), 239.
- (58) S. Nadimi, S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. Olken and P. Rudolf: Stud. Surf. Sci. Catal., **84**(1994), 93.
- (59) Y. Sun, T. Song, S. Qiu, W. Pang, J. Shen, D. Jiang and Y. Yue: Zeolites, **15**(1995), 745.
- (60) U. Muller and K. K. Unger: Z. Krist., **182**(1988), 190.
- (61) J. Kornatowski and G. Finger: Bull. Soc. Chim. Belg., **99**(1990), 857.
- (62) G. Finger, J. Richter-Mendau, M. Bulow and J. Kornatowski: Zeolites, **11**(1991), 443.
- (63) I. Girnus, Marga-Martina Pohl, J. Richter-Mendau, M. Schneider, M. Noack, D. Venzke and J. Caro: Adv. Mater., **7**(1995), 711.
- (64) I. Girnus, K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro and G. Doring: Microporous Materials, **2**(1994), 63.
- (65) Y. Yokomori and Y. Kawachi: Zeolites, **15**(1995), 637.
- (66) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Growse, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V. Smith: Nature, **271**(1978), 512.
- (67) G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson and W. M. Meier: Nature, **272**(1978), 437.
- (68) Y. Schumacher, 吉田 章: 工業技術, **38**(1997), 34.
- (69) 山本琢久, 新原皓一, 上田 智: 特願平9-825087(1997), 特開平11-157998, (1999).
- (70) H. van Koningsveld, H. van Bekkam and J. C. Jansen: Acta Cryst., **B43**(1987), 127.
- (71) S. Shimizu and H. Hamada: Angew. Chem. Int. Ed., **38**(1999), 2725.
- (72) S. Hansen, U. Hakansson, A. R. Landa-Canovas and L. Fálth: Zeolites, **13**(1993), 276.