

ゼオライト生成機構解明研究班活動報告

夏井坂 誠 (JAXA)、岩崎 晃 (東京大学)、大久保 達也 (東京大学)、佐野 庸治 (広島大学)、坂本 一民 (東京理科大学)、松本 邦裕 (JAXA)、藪 浩 (東北大)

Report on Activities of the Research WG on Zeolite Synthesis Mechanisms

Makoto Natsuisaka¹⁾, Akira Iwasaki²⁾, Tatsuya Okubo²⁾, Tsuneji Sano³⁾, Kazutami Sakamoto⁴⁾, Kunihiro Matsumoto¹⁾, Hiroshi Yabu⁵⁾

1) JAXA

2) The University of Tokyo

3) Hiroshima University

4) Tokyo University of Science

5) Tohoku University

Abstract: Zeolites having fine porous structures have been served as adsorbents, ion exchangers, catalysts, etc. While new zeolites have been enthusiastically synthesized to explore novel or better functions, researches on basic mechanisms of zeolite synthesis have seldom been attempted and the details have not been clearly comprehended. The research working group aims at comprehension of the basic mechanisms of zeolite synthesis by using microgravity environments that can prevent buoyancy which is harmful for such researches. This paper summarizes its annual activities.

1. ゼオライト生成機構解明研究の概要

1-1 目的

ゼオライトⁱ⁾は、均一の分子サイズ (サブnm~数十nm) の空孔が規則的に並んだ多孔質含水アルミノケイ酸塩で、その均一サイズの空孔ならびに固体酸性に由来して、優れた分子吸着能、分子選択能、カチオン交換能、触媒能などを示す。このため、古くより、硬水軟化剤、土壌改良剤、脱臭剤、イオン交換剤、クロマトグラフのカラム、微量不純物の除去、高純度ガスの製造、冷媒からの水分除去、酸素濃縮、炭化水素の異性体分離、接触分離触媒、石油化学原料の製造、ガス・特殊な液体の包蔵、SO_x/NO_x除去、放射性物質の除去、など様々な用途で用いられてきた。また最近では、その分子サイズの空孔に金属原子/金属クラスターや機能性分子を埋抱させることにより、これまでに無い、高効率の発光素子、強磁性材料、人工宝石、触媒などを創り出す試みが行われている。さらに、ゼオライトをカーボンナノチューブの合成基盤、機能性材料の鋳型などとして活用する試みも行われている。そのため、新規ゼオライトの合成研究は積極的に行われる一方、その生成機構の解明研究はあまり行われておらず、その全貌は

明らかとなっていない。そこで、対流や沈降の影響を大幅に排除できる微小重力環境を利用して、ゼオライトの生成過程をその場観察し、その機構を明らかとすることによって、ゼオライトの機能設計、特に形状制御 (例えば膜状ゼオライトの製造) などに資することを目的とする。

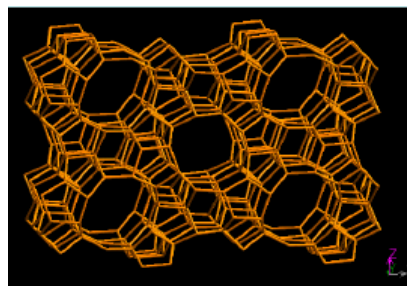


Fig. 1 Typical Zeolite Structure (MFI type)¹⁾

1-2 内容

通常ゼオライトは、アルミノシリケートを高温、高圧、高pH下で反応させることにより得られる。このような条件に置かれたアルミナシリケートは、正四面体構造をとるTO₄ (T=Al, Siなど) が無機塩や富高い有機塩基などをテンプレートとして脱水縮合し、ゼオライトへと成長していく。しかしながら、その生成機構については、諸説あり、詳細が明らかとなっていない。また、ゼオライトは一般的に高々数100μm程度の微細な結晶しか得られず、高効率の化学プラント、高機能性材料の基板などに求められる大型の膜状、平板状ゼオライトを得るためには、これら素過程を考慮した製

ⁱ⁾ 本研究では、狭義の“ゼオライト”だけでなく、ゼオライト類縁化合物、メタロシリケートなど micro-pore、meso-poreを有する結晶性多孔質材料も対象に含める。

造方法を検討する必要がある。そこで、素過程観察の障害となっている自然対流を抑制できる微小重力環境を利用して、光散乱を利用した初期過程の観察、光学顕微鏡や干渉顕微鏡などを用いた成長過程の観察を通じて、ゼオライト生成機構を明らかとする。

2. 研究班活動とその成果

2-1 昨年度までの成果

2007年度の活動を通じて、ゼオライト生成機構研究ならびに微小重力実験の現状が総括され、研究の方向性が設定された。

(1) ゼオライト生成機構研究の現状

ゼオライト結晶の生成メカニズムの現状について報告が行われた。ゼオライト生成時には、アモルファス相の構造化を経て結晶化が進行すること、アモルファス状態に置く時間によって異なる構造が得られることなど、通常の溶液成長に比べ複雑であり、その詳細が未だ判明していないことから、生成機構解明研究の意義が確認された。

(2) 微小重力実験の現状

これまでに、日本1回(1990年)、ヨーロッパ5回(1992年～)、アメリカ4回(1992年～1995年、2001年～)の微小重力実験を行っており、ヨーロッパはさらにISSを利用した実験を計画中である。

○ 日本における微小重力実験

佐野・岩崎らは、1990年ソユーズを用いたゼオライト合成実験(CASIMIRミッション²)を行っている。本ミッションは、電気炉を用いた合成実験であり、回収後試料の組織観察などを行ったところ、地上では得られない凝集構造が確認された。また、静置した試料では地上では得られない膜状のゼオライト片が確認され、その後、本知見にもとづき、ゼオライト膜の合成手法が開発された。

○ ヨーロッパにおける微小重力実験

1992年のStoeckerらによる研究の後、KULeven(Catholic University Leven)を中心とする”Zeolite Synthesis Topical Team”による精力的な研究が行われており、小型ロケットMAXUSやISSを用いたゼオライト合成実験を実施している³。さらに、ISSにヨーロッパが搭載を予定している結晶成長その場観察装置SCDF(Solution Crystallization Diagnostic Facility)を用いたその場観察実験も予定している。

○ アメリカにおける微小重力実験

1992年～1995年にかけて3回の微小重力実験を実施している。また2001年にISSに搭載された電気炉を用いて商業ミッションを実施している。

(3) 研究の方向性に関する協議

これまでに実施された微小重力実験はすべて、軌道上の電気炉で水熱合成を行い、回収後地上にて試料を解析したもので、軌道上でのその場観察は行われていない。一方、日本が2008年にISSに搭載を予定している結晶成長その場観察装置SCOF(Solution Crystallization Observation Facility)は、光散乱計、干渉計などによるその場観察が可能であり、ここに注力するのがよいと結論された。佐野・岩崎らが考案したゼオライト結晶観察セル⁴は、育成結晶のモルフォロジ、トポグラフィなどの観察に加えて、結晶成長速度の計測が可能である。そこで、本セルを改良し、上記結晶観察に加え、溶液温度・濃度などの環境相計測、光散乱計を利用した初期過程観察などを旨とするとした。

2-2 本年度の成果

昨年度の議論を踏まえて、改良型のその場観察セルを試作した。今後、本セルを用いた観察性の確認、保管性などISSへの搭載性の検討を行い、さらなる研究計画の詳細化を進める予定である。

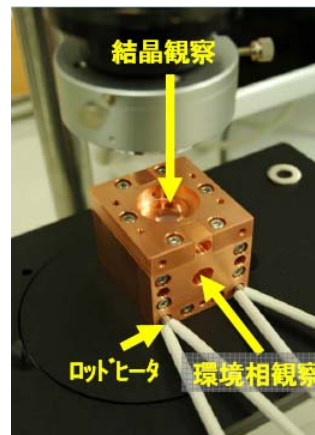


Fig. 2 A prototype of in-situ observation cell

【参考文献】

- 1) <http://www.iza-online.org/>
- 2) T. Sano, F. Mizukami, M. Kawamura, H. Takaya, T. Mouri, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanabe, and K. Toyoda, ZEOLITES, Vol 12, 801-805, (1992)
- 3) Sevastien P. B. Kremer et al., Adv. Funct. Mater. 2002, 12, No.4, 286 など
- 4) A. Iwasaki, M. Hirata, Kudo, and T. Sano Zeolites 16: 35-41 (1996)ほか