

## 《解 説》

## ゼオライト単結晶の育成

大久保 達 也

東京大学大学院工学系研究科

ゼオライトの構造に起因する特異的な物性を利用して、新しい物理的現象を見い出そう、更にこれをもとに新規デバイスを開発しようという研究が盛んになってきている。その際に、少なくともミリメートル、できればセンチメートルレベルの単結晶の育成が不可欠となるが、合成ゼオライトの多くは～数100 $\mu\text{m}$ のサイズに留まっている。

本解説では、ゼオライト結晶が大きくなる理由を、多くの場合に生成物が準安定相で合成されている点に着目して、考察を行う。また水熱育成法、フラックス法により安定相としてミリ～センチメートルサイズでカンクリナイト、ソーダライトを育成した例を紹介する。

## 1. はじめに

ゼオライトは触媒、吸着剤、イオン交換体あるいはビルダーなどとして、すでに広範に用いられているが、これらはいずれも「粉体」という形態で利用されている。一方、ゼオライトの構造に起因する特異的な物性を利用して、新しい物理的現象を見い出そう、更にこれをもとに新規デバイスを開発しようという研究が盛んになっている<sup>1～5)</sup>。

天然ゼオライトにおいては数センチメートルの単結晶も珍しくないが、従来ゼオライトは粉体として利用されてきたこともあり、その結晶サイズは、～数100 $\mu\text{m}$ 程度である。従来の単結晶育成は、おもに結晶構造解析を目的としていたため、～数100 $\mu\text{m}$ 程度まで育成できれば十分であったことが一つの理由であろう<sup>6)</sup>。LSIプロセスにおけるシリコンの例を見てもわかるように、単結晶そのもの、あるいはこれを基板とした薄膜系の基礎的な物性(電気物性、光物性、熱物性など)を測定し、これをもとに新規デバイスを開発するためには、少なくともミリメートル、できればセンチメートルレベルの単結晶が不可欠である。

単結晶育成の歴史を見てみると、何れの場合も材料としてのニーズが新しい育成法の開発の起爆剤となってきた。これまでとは異なったゼオライトの利用のためには、従来の粒子を合成するために蓄積されてきた手段、方法とは異なった、新しい合成法、結晶育成法の開発が不可欠であると考えられる。

1993年の単結晶育成に関する上田<sup>6)</sup>の総説では

水熱合成法で準安定相としてゼオライトを合成する際の化学的な制御に焦点がおかれ、まとめられている。本解説では、育成プロセスとしての見地から、ゼオライト単結晶育成の考え方とこれまでの到達についてまとめてみたい。以下では安定相と準安定相での合成に関する私見を述べた後、ミリメートル～センチメートルレベルでの育成例を2つのケースについて紹介する。

## 2. 安定相か？ 準安定相か？

Barrerら<sup>7～11)</sup>の1940～50年代の論文をはじめとする高温高压下での水熱合成の場合には、数100 $\mu\text{m}$ のゼオライトの合成はそれほど珍しいことではない。一方、最近主流となっている低圧型オートクレーブを用いた研究では、数100 $\mu\text{m}$ のゼオライトが合成できただけで、それがトピックスとなっている。この違いは何によるのだろうか？

ゼオライト合成の歴史の初期においては、ゼオライトが安定相として得られる高温高压の条件下で合成が行われてきた。一方、非平衡状態での合成実験(低温低圧)の検討から準安定相としてゼオライトを合成する試みがなされ、その成果として、現在広範に用いられているゼオライトA, X, Y, モルデナイト, ZSM-5が開発されてきた<sup>6)</sup>。そこで生成物が安定相であるか？ 準安定相であるか？ の観点から、結晶育成について考察したい。

準安定相としてセラミックス粉体を合成するアプローチは、特にゼオライトに限られたものではない。

筆者がゾルーゲル法を用いて金属氧化物超微粒子を合成した例を挙げて説明したい。室温近傍ではアルミナにおいてはコランダム( $\alpha$ -アルミナ)、チタニアにおいてはルチル、ジルコニアにおいては単斜晶系が安定相である。しかしながら、金属アルコキシドから数ナノメートル程度の超微粒子を合成しようとすると、チタニア<sup>12)</sup>の場合はアナターゼが室温で得られる。またアルミナ<sup>13)</sup>の場合には生成物であるペーサイト( $\text{AlOOH}$ )を加熱することによって準安定相である $\gamma$ 相が、ジルコニア<sup>14)</sup>の場合には非晶質相から準安定相である正方晶系がまず得られる。いずれの場合にも共通する知見であるが、加熱による安定相の生成に伴い、急激な結晶サイズの増大すなわち表面積の低下が認められる。チタニアにおけるナノ構造の変化を電界放射型走査電子顕微鏡で観察したものを図1に示す。

次にこれらの系で、何故安定相が得られずに、まず準安定相が得られるのかを考えてみたい。この原因は安定相の臨界核サイズが準安定相のものよりも大きいと考えると統一的に理解できる<sup>15,16)</sup>。サイズが小さくなると、粒界、界面の効果が結晶相の「安定性」に影響を及ぼすということである。すなわち、以上述べてきたような系について、ゾルーゲル法によりセラミックス超微粒子を合成する際には、いきなりサイズの大きな安定相の核が生成するよりも、それより小さい準安定相の核がまず生成し、安定相に転移する際には、その臨界核サイズ以上に成長すると考えている。

ゼオライトについて考えてみよう。通常のゼオライト合成においては、種結晶を事前に添加する場合を除いて、核発生と結晶成長は逐次一並列にオートクレーブ中で進行する(spontaneous nucleation)。

合成はゲルまたは溶液中で行われるため、まず第一歩として、核発生が起きない限りは、目的とする生成物を得ることはできない。そのため合成条件を確定するには、まず核発生がおきる条件が探索され、これをもとに目的に適合する生成物を与える条件が決定される。準安定相として合成する際には、安定相や他の準安定相の核よりも、目的とする核が生成しやすい条件を見出さねばならない。換言すれば、核発生に着目して合成条件が決められていると言えるのではないだろうか？ 上述のゾルーゲル法の考え方がゼオライトの場合にも適用できるとすれば、準安定相の核は小さい方が生成しやすく、大きくなると安定相に転移しやすくなってしまう。準安定相

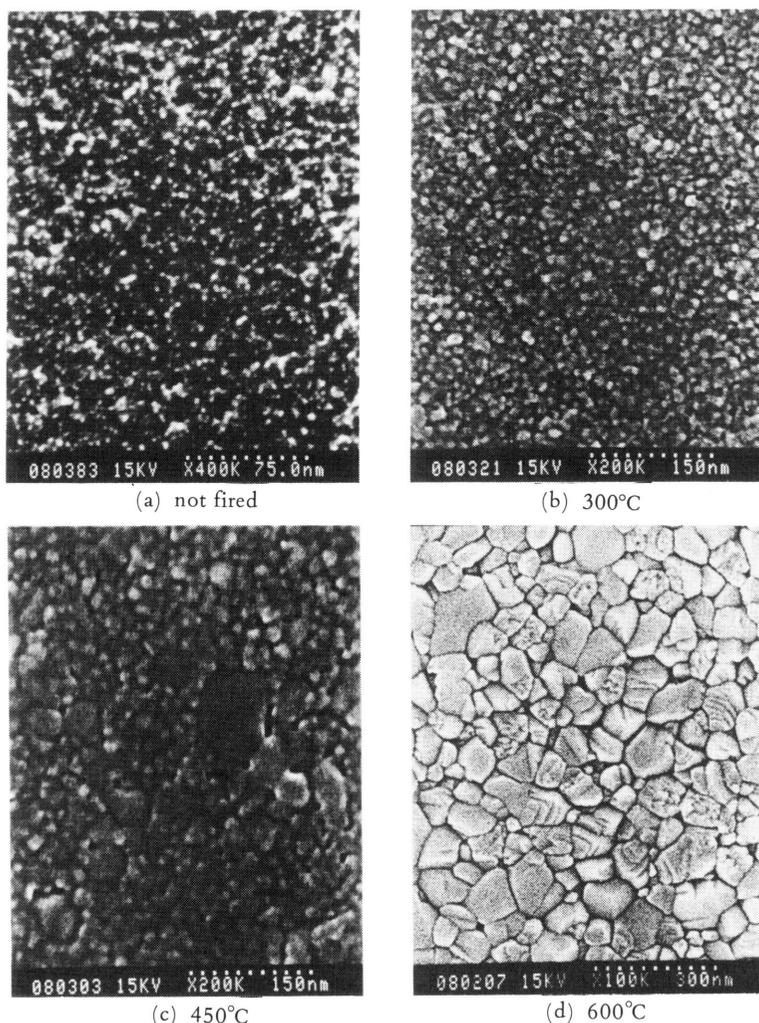


図1 ゾルーゲル法により合成したチタニアのナノ構造の熱処理による変化

として粒子を合成する条件（小さな核を生成する条件）と大きな単結晶を育成する条件とはむしろ相反するのではないかということが、筆者の作業仮説である。

Spontaneous nucleation 下で大きな単結晶を育成するためには、合成初期に核発生を終了させ、これらの一次核を育成していけばよい。しかし実際は、液相や液-固界面で二次核が発生してしまう、あるいは核が成長後、重力により容器底部に沈降してしまうなどの原因により、結晶サイズの増大には限界がある。準安定相で比較的大きな結晶を合成している場合には、希薄な合成条件を用いる<sup>17)</sup>、化学的に反応種の拡散を抑制する<sup>18)</sup>、特殊な酸化剤-溶媒（分散媒）を用いる<sup>19~21)</sup>、基板上に析出させる<sup>22, 23)</sup>、など二次核発生や沈降を抑制する対策が施されている。CVD 法で準安定相のダイヤモンド単結晶薄膜がシリコン基板上でヘテロエピタキシャル成長できた例<sup>24)</sup>に学び、核発生と結晶成長を分離して、別個にそれぞれを最適化し、これをもとに種結晶を通常の合成条件とは異なる手法、条件下で繰り返し育成する、といったようなアプローチが今後は必要になってくるものと思われる。

一方、安定相として単結晶を育成する場合には<sup>25)</sup>、準安定相として析出した相を安定相に転移させるあるいは再溶解させるといったような、「反応性の高い」育成条件を選ぶことによって、目的を達成することができよう。準安定相で合成する場合には、常に安定相への転移に注意を払わねばならないが、安定相で合成する場合にはこのような心配はないので、合成条件を幅広くとることが可能となる。

以下では安定相としてミリ~センチメートルサイズの結晶を育成した例として、

- 1) 水熱法によるセンチメートルレベルのカンクリナイト、ソーダライトの育成
- 2) フラックス法によるミリメートルレベルのアルミネートソーダライトの育成

について、紹介したい。

### 3. 水熱法によるセンチメートルレベルのカンクリナイト、ソーダライトの育成

引き上げ法によるシリコンとともに、水熱法による単結晶水晶 ( $\text{SiO}_2$ ) の育成は、工業的に最大規模で行われている結晶育成プロセスの一つである。二酸化珪素においては、熔融→凝固によっては非晶質相（石英ガラス）しか生成しないため、水晶の育成に

は融体を固化させるという最も単純な方法を適用することができず、水熱育成法が用いられている<sup>26)</sup>。水晶育成装置の概要を図2に示す。オートクレーブ下部には原料となる水晶の粒子（屑水晶）が充填され、上部には種水晶がつるされ、その空隙をアルカリ水溶液が満たしている。オートクレーブは下部が上部より高温となるように、温度制御される。温度によりアルカリ水溶液中への二酸化珪素の溶解度が異なるため、下部の水晶が液中に溶解し、これが対流により、上部に輸送される。上部では温度が低下し、溶解度が小さくなるため、種結晶上に析出が起こる。実際は屑水晶上に仕切り板（バッフル）が設置され、対流速度が制御されている。すなわち温度（差）と対流速度を制御することにより、数10 cm程度の高品質の水晶単結晶が工業的に製造されているのである。育成温度 300–400 °C、溶解温度 350–450 °C、圧力 ~2000 気圧、程度の条件で運転されているようである。

これとまったく同様のアプローチにより、センチメートルレベルのカンクリナイトやソーダライトが、60–80年代にかけてソ連（当時）の Litvin ら<sup>27~31)</sup>により育成された。カーボネートカンクリナイトで見出された大きな圧電性<sup>32)</sup>が結晶育成のドライピンブフォースとなったものと思われる。余談となるが、この圧電性はゼオライトの骨格構造ではなく、細孔中の  $\text{CO}_3$  イオンの特異的な構造に起因する現象であ

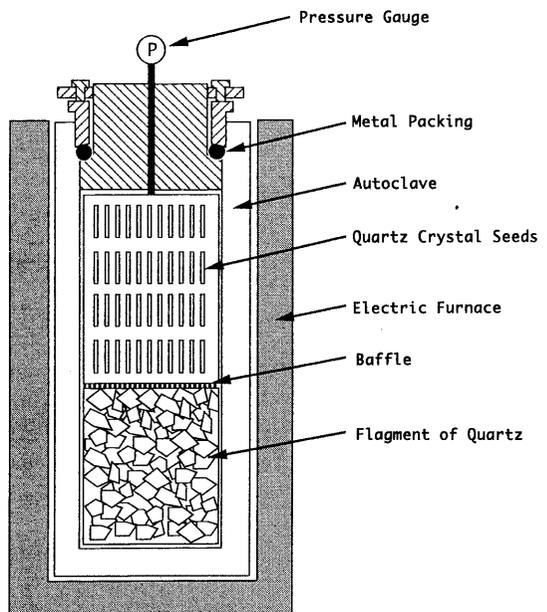


図2 水晶の水熱育成装置の模式図

った<sup>33)</sup>。

代表的なカンクリナイトの育成条件<sup>23)</sup>を紹介する。1Lのオートクレーブを用いて、250–450℃程度で育成された。圧力は1000気圧程度まで上がっているものと思われる。種結晶は上部に固定され、底部にはアルミナ、シリカが充填され、水酸化ナトリウム水溶液が媒体として用いられた。カンクリナイトの場合は水酸化ナトリウム濃度15–23%、温度差12–15度(350℃)あるいは3度以下(450℃)が成長に相当であった。成長速度は数100μm/day程度のものであり、センチメートルレベルの生成物の写真が示されている。Litvinらの一連の論文からは装置図や育成の細かい条件は必ずしも明確ではない。Bye and White<sup>34)</sup>はBarre and White<sup>10)</sup>やMel'nikov and Litvin<sup>28)</sup>の研究をもとに、ソーダライトの育成を行い、詳細な育成条件を報告している。最大1.2cmのdodecahedral habitを有する結晶が育成された。彼らが用いた装置図の詳細はButcher and White<sup>35)</sup>の論文を参照されたい。

#### 4. フラックス法によるミリメートルレベルのアルミネートソーダライトの育成

ソーダライトの一部はフォトクロミズムを示す<sup>36–39)</sup>。これら一連のフォトクロミズムに関する研究においては、水熱法ではなく固相反応法によりソーダライトが合成された。シリカ、アルミナ、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム等を当量に混ぜ、乳鉢で混合し、電気炉で焼成するだけでソーダライト

構造が得られるのである。

近藤<sup>40)</sup>は固相反応法により、シリカを含まないソーダライトの合成に成功した。この一連の材料 $M(II)_8Al_{12}O_{24}(XO_4)_2$  ( $M=Sr, Ca; X=S, Cr, Mo, W$ など)はAl同士が酸素を介して結合しており、Lowenstein Ruleに従わない点で興味深い。Depmeierら<sup>41–43)</sup>は結晶学的な見地から、またSetterら<sup>44–47)</sup>、Rossignolら<sup>48, 49)</sup>は物性的な見地(圧電効果、誘電率、光学特性)から、 $Sr_8[Al_{12}O_{24}](CrO_4)_2$ (以下SACr)を中心に詳細な検討を行っている。一連の研究の中でミリメートルサイズの単結晶がフラックス法により合成されたと報告されているが、結晶育成に関する詳細は明らかではなかった。そこで我々は<sup>50)</sup>種々の育成条件の影響を検討し、5mm程度の単結晶を育成できる条件を見出した。以下フラックス法による育成について紹介する。

単結晶SACrは酸化ビスマス $Bi_2O_3$ (融点820℃)をフラックスとして用いて育成した。典型的な育成条件と概念図を図3に示す。ガラスピーカーに、化学量論比に相当する $SrCrO_4$ 、 $SrO$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ と $Bi_2O_3$ をはかりとり、よく攪拌し混ぜ合わせた。これらを白金のつばに移し、白金のふたをかぶせ、電気炉内に設置した。所定の温度プロファイルで運転した。原料をフラックス中に溶解した後、1K/h程度でゆっくり冷却することでSACrを析出・成長させた。最終的に950℃で溶融 $Bi_2O_3$ 中の生成物を白金メッシュを用いてろ過した。更に5–10Nの濃硝酸を用いて単結晶に付着する $Bi_2O_3$ を溶出し、単結晶

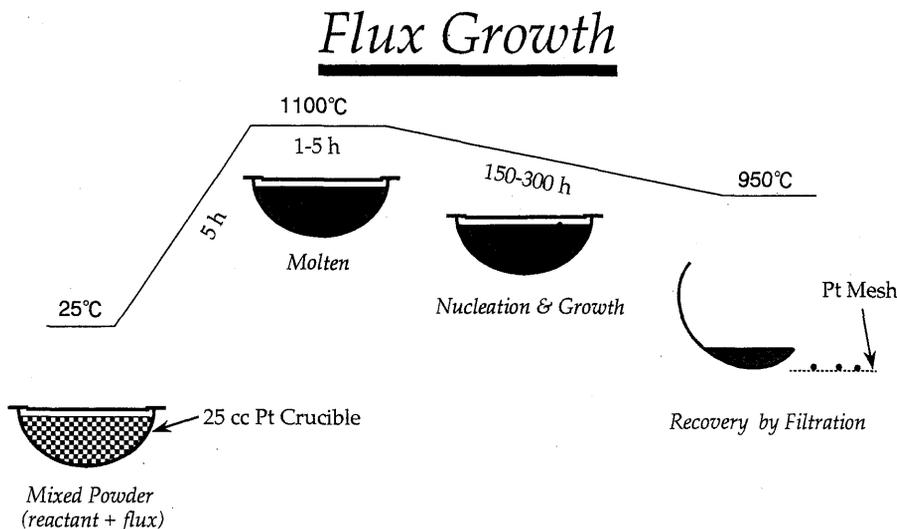


図3 フラックス法によるアルミネートソーダライト単結晶育成の概要

表1 フラックス法によるSACrの育成条件

reactants/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> flux, wt% <sup>a</sup>	time at 1100°C, hr.	cooling rate, degree/hr	result
15	1	5	SACr, < 0.5 mm, not well faceted
15	1	1	SACr, < 0.5 mm, not well faceted
15	3	5	SACr, < 2 mm, not well faceted
15	3	1	SACr, < 2 mm, not well faceted
15	5	1	SACr, < 2 mm, not well faceted
17.5	5	1	SACr, < 2 mm, not well faceted
12	5	1	SACr, < 2 mm, not well faceted
10	5	1	SACr, < 2 mm, not well faceted
7.5	5	1	SACr, < 2 mm, well faceted
5	5	1	SACr, < 2 mm, well faceted
4	5	1	Al <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>9</sub> formed, columnar
3	5	1	Al <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>9</sub> formed, columnar
1	5	1	Al <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>9</sub> formed, columnar
5	5	0.5	SACr, < 2 mm, well faceted
5 (AgO) <sup>b</sup>	5	1	no crystals
5 (Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5	1	Al <sub>4</sub> Er <sub>2</sub> O <sub>9</sub> formed
5 (CuO)	5	1	no crystals
5 (Ag <sub>2</sub> O)	5	1	5 mm SACr crystals, well faceted
5 (CaO)	5	1	no crystals

<sup>a</sup> Ratio of reactants as specified in Experimental Section

<sup>b</sup> Component in parenthesis added

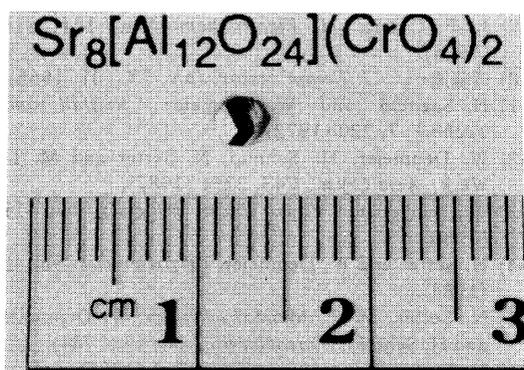


図4 フラックス法により育成したアルミネートソーダライト単結晶の光学顕微鏡写真

を回収した。

複屈折測定より、生成物は単結晶であることを確認した。種々の合成条件の影響を表1にまとめる。保持時間が長いほど、降温速度が小さいほど、大きな結晶が得られた。また Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する原料物質の割合が小さいほど大きな結晶が得られたが、4%以下では異なる単結晶(Al<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)が生成した。更に大きな結晶を得る目的で、種々の添加物の効果を検討したが、Ag<sub>2</sub>Oの場合に顕著な効果が確認され、3-5mmの単結晶が再現性よく得られた。結晶の光学顕微鏡写真を図4に示す。結晶の質を評価するためにDSCによる評価を行ったところ正方晶から立方晶への相転移に伴う発熱が、35°Cで認められ、そ

の値は1.4 J/gであった。この結果は文献値<sup>48)</sup>(30°C, 1.4 J/g)とよく一致した。このことから、本研究で得られたSACr結晶は物性評価が行われたものと同程度の品質の単結晶であるものと考えられる。

## 5. おわりに

単結晶育成に関する私見を述べた後、水熱育成法、フラックス法によるミリ〜センチメートルレベルの単結晶育成例を紹介した。ソーダライトやカンクロナイト自身の細孔容積は小さいが、これを基板とすることで種々の単結晶ゼオライト薄膜の育成が可能になるものと思われる。また準安定相での結晶育成を根本的に見直すことにより、単結晶の育成が可能になるものと考え、現在検討を進めている。

## 謝 辞

ゼオライトに関して全く素人であった筆者をポストドクとして受け入れ、刺激的な研究環境を提供していただきました Mark E. Davis 教授 (California Institute of Technology) に謝意を表します。またゾルーゲル法による準安定相での材料合成に関する考え方は、K.-N.P. Kumar 博士 (物質工学工業技術研究所, 当時は University of Twente) との一連の共同研究の中から得られたものです。

## 文 献

- 1) G. D. Stucky and J. E. MacDougall, *Science*, **247**, 669 (1990).
- 2) G. A. Ozin, A. Kuperman and A. Stein, *Angew. Chem.*, **101**, 373 (1989).
- 3) G. Ozin, *Adv. Mater.*, **4**, 612 (1992).
- 4) 寺崎 治, 固体物理, **27**, 601 (1992).
- 5) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwahi, T. Goto and O. Terasaki, *Phys. Rev.*, **B48**, 12253 (1993).
- 6) 上田 智, ニューセラミックス, No. 1, 35 (1993).
- 7) R. B. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 127 (1948).
- 8) R. B. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 2158 (1948).
- 9) R. M. Barrer and E. A. D. White, *J. Chem. Soc.*, 1267 (1951).
- 10) R. M. Barrer and E. A. D. White, *J. Chem. Soc.*, 1561 (1952).
- 11) R. M. Barrer, L. Hinds and E. A. D. White, *J. Chem. Soc.*, 1466 (1953).
- 12) K.-N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto and S. Morooka, *Nature* (London), 358, 48 (1992).
- 13) T. Okubo, M. Watanabe, K. Kusakabe and S. Morooka, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4822 (1990).
- 14) T. Okubo and H. Nagamoto, *J. Mater. Sci.*, **30**, 749 (1995).
- 15) K.-N. P. Kumar, J. Engel, J. Kumar, K. Keizer, T. Okubo and M. Sadakata, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1784 (1995).
- 16) K.-N. P. Kumar, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **32**, 873 (1995).
- 17) H. Lerner, M. Draeger, J. Steffen and K. K. Unger, *Zeolites*, **5**, 131 (1985).
- 18) J. Charnell, *J. Cryst. Growth*, **8**, 291 (1971).
- 19) H. K. Chae, W. G. Klemperer, D. A. Payne, C. T. A. Suchicital, D. R. Wake and S. R. Wilson, *ACS Symp. Ser.* 455, 528 (1991).
- 20) A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. Garcés and M. M. Olken, *Nature*, **365**, 239 (1993).
- 21) S. Nadimi, S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, J. M. Garcés, M. M. Olken and P. Rudolf, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 93 (1994).
- 22) 佐野庸治, ゼオライト, **10**, 61 (1993).
- 23) E. R. Geus, H. van Bekkum, W. J. W. Bakker and J. A. Moulijn, *Microporous Mater.*, **1**, 131 (1993).
- 24) 未定 剛, 中村直文, 川原田 洋, *NEW DIAMOND*, **11**, 13 (1995).
- 25) 中島和一, 地球科学, **31**, 156 (1977).
- 26) 滝 貞男, 日本結晶成長学会誌, **16**, 162 (1989).
- 27) B. N. Litvin and L. N. Dem'yanets, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **6**, 643 (1962).
- 28) O. K. Mel'nikov and B. N. Litvin, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **10**, 216 (1965).
- 29) B. N. Litvin and O. K. Mel'nikov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **14**, 79 (1969).
- 30) B. N. Litvin and N. S. Triodina, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **15**, 1116 (1971).
- 31) B. N. Litvin, I. B. Kobayakov and F. A. Belimenko, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **26**, 465 (1981).
- 32) V. A. Koptsik and I. B. Kobayakov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **4**, 201 (1960).
- 33) I. B. Kobayakov, A. A. Levin and Yu. I. Smolin, *Sov. Phys. JETP*, **56**, 1112 (1982).
- 34) K. L. Bye and E. A. D. White, *J. Cryst. Growth*, **6**, 355 (1970).
- 35) J. Butcher and A. D. White, *Min. Mag.*, **33**, 974 (1964).
- 36) E. F. Williams, W. G. Hodgson and J. S. Brinen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 139 (1969).
- 37) D. J. Schipper, C. Z. van Doorn and P. T. Balwijn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 256 (1972).
- 38) T. Takeda and A. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1414 (1973).
- 39) I. F. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 815 (1974).
- 40) 近藤連一, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **73**, 101 (1965).
- 41) H. Saalfeld and W. Depmeier, *Kristall und Technik*, **7**, 229 (1972).
- 42) W. Depmeier, H. Schmid, N. Setter and M. L. Werk, *Acta Cryst.*, **C43**, 2251 (1987).
- 43) W. Depmeier, *Phys. Chem. Minerals*, **15**, 419 (1988).
- 44) N. Setter and W. Depmeier, *Ferroelectrics*, **56**, 45 (1984).
- 45) N. Setter, M. E. Mendoza-Alvarez, W. Depmeier and H. Schmid, *Ferroelectrics*, **56**, 49 (1984).
- 46) N. Setter, *Ferroelectrics Lett.*, **7**, 1 (1987).
- 47) T. Stoto, N. Setter, P. A. Stadelmann and Z. G. Ye, *Ferroelectrics*, **120**, 261 (1991).
- 48) J.-F. Rossignol, J.-P. Rivera, P. Tissot and H. Schmid, *Ferroelectrics*, **79**, 197 (1988).
- 49) J.-F. Rossignol, J.-P. Rivera and H. Schmid, *Ferroelectrics*, **93**, 151 (1989).
- 50) T. Okubo, J. Sun, C. B. Dartt and M. E. Davis, *ACS Symp. Ser.*, in press.

## Growth of Zeolite Single Crystals

Tatsuya OKUBO

Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

Specific properties originated from zeolite structure are unique, which accerelates reserch activity toward finding of new physical phenomena and development of new devices. In order to carry out these experiments, millimeter to centimeter-sized zeolite single crystals are essential. The size of synthehtic zeolites is, however, ranged up to a few hundreds micrometers.

In this review, the reason of the limited size is discussed when zeolites are synthesized as meta-stable phase. Followed by this consideration, examples are introduced to grow millimeter to centimeter sized cancrinite and sodalite as stable phase by hydrothermal and flux growth methods.