

1. 課題番号:2005B0876 / 戦略活用プログラム / 成果非専有
2. 課題名:大細孔径ゼオライトの合理的合成・製造手法の確立を目指した  
ゼオライト結晶化過程における前駆体のリング構造の解析
3. 実験責任者所属機関及び氏名:東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 大久保達也
4. 使用ビームライン: BL04B2

5. 実験結果:本研究は、水熱合成によるゼオライトの形成メカニズムに関して、その結晶化の全過程を原子レベルで解明し、合理的合成手法を確立することを目的としている。そこで我々は過去の SPring-8 での実験から、従来よく用いられてきた NMR などによる観察のみでは決して得られなかった数々の知見を、特にアルミノシリケートゼオライトに関して見出してきた[1][2]。また、その後の実験により、ゼオライトの結晶化過程において重要な役割を担っているであろう無機カチオンの役割についても新たな知見が得られつつある[3]。さらに今回の実験では、骨格原子となるヘテロ原子、特に大細孔径ゼオライト実現が有力視される Zn 原子の影響について調べた。

今回の実験に用いたジンコシリケートゼオライト VPI-7 に特徴的に存在する3員環は、今まで解析してきたゼオライトの主要構造である4員環や5員環[2]と比べると、他の結合に起因するピークとのオーバーラップや存在比の低さなどから解析が困難であった。しかし、VPI-7 の結晶化初期段階を含む Si/Zn 比の異なる一連の非晶質試料の動径分布関数を比べることにより(Fig.1)、Zn の添加量の増加に伴い、確かに3員環の生成量が増えていることがわかる。Si/Zn=7.7 の試料のその後の結晶化過程の動径分布関数を見ると(Fig.2)3員環に由来するピークにはほとんど変化がなく、4員環や5員環に由来するピークが結晶化につれて鮮明になっていくことがわかる。これらのことから VPI-7 の結晶化初期段階では3員環が既に生成していて、それを含む前駆体が結合し、結果として4員環や5員環がその後形成されていくものと考えられる。一連の試料を Raman 分光法や EXAFS によって解析することによってさらに裏付けられている。今後はこれらの知見を参考にして、3員環を含む前駆体に適切な無機カチオンを途中添加することなどにより結晶化過程を制御し新規ゼオライトの合成を実現する。

[1] Reports on the experiments of No. 2003B0157, SPring-8, JASRI (2003).

[2] T. Wakihara, S. Kohara, G. Sankar, S. Saito, M. Sanchez-Sanchez, A. R. Overweg, W. Fan, M. Ogura and T. Okubo, Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 224 (2006)

[3] Reports on the experiments of No. 2004A0117, SPring-8, JASRI (2004).

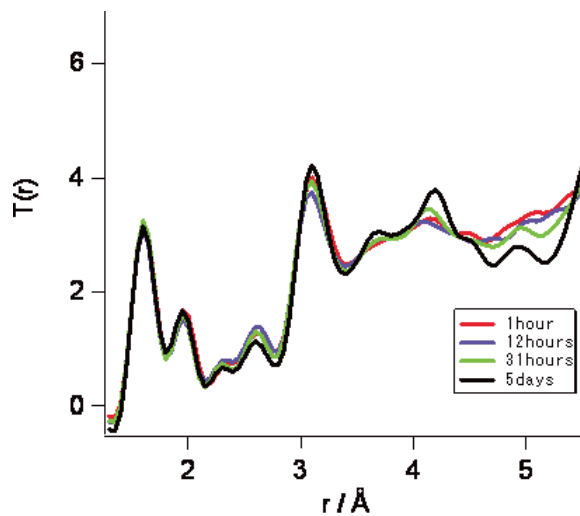


Fig.1 VPI-7 の結晶化過程の動径分布関数

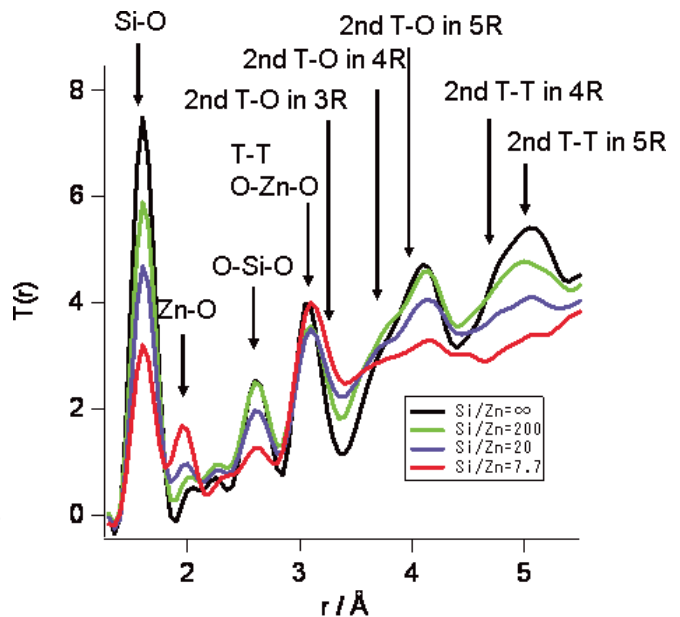


Fig.2 VPI-7 の結晶化初期段階を含む Si/Zn の異なるジンコシリケートゲルの動径分布関数