

シリカライトの結晶成長に及ぼす溶液組成の影響

(1995年5月11日受理)

菅原生豊**・竹田清志・佐野庸治*・川上雄資・岩崎 晃***

水熱合成条件下でのゼオライト結晶の成長過程を直接観察するために新しいタイプのその場観察装置を開発し, これを用いてシリカライトの結晶成長速度及び結晶形態に及ぼす結晶化温度及び原料溶液組成の影響を詳細に検討した. 孤立した特定の結晶の大きさの経時変化の傾きから求めた長さ及び幅方向の成長速度は結晶化時間によらず一定であり, 結晶化温度が高いほど大きくなることがわかった. また, 結晶形態は結晶化温度に依存し, 高温ほど細長くなることがわかった. 次に, 出発原料溶液組成を以下のように変えて結晶成長速度に及ぼす溶液組成の影響を調べた.

- (1) $x\text{TPA}_2\text{O}-0.05\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-300\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.012\sim 0.1$)
- (2) $0.05\text{TPA}_2\text{O}-y\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-300\text{H}_2\text{O}$ ($y=0.025\sim 0.2$)
- (3) $0.05\text{TPA}_2\text{O}-0.05\text{Na}_2\text{O}-z\text{SiO}_2-300\text{H}_2\text{O}$ ($z=0.5\sim 2$)
- (4) $0.05\text{TPA}_2\text{O}-0.05\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-w\text{H}_2\text{O}$ ($w=100\sim 1000$)

得られた結晶の大きさの経時変化から求めた各組成における長さ方向の成長速度 R_l および幅方向の成長速度 R_w から, 次の相関式が得られた.

$$R_l \propto (\text{TPA}^+)^{0.389} (\text{OH}^-)^{0.518} (\text{SiO}_2)^{-0.196} (\text{H}_2\text{O})^{-0.745}$$

$$R_w \propto (\text{TPA}^+)^{0.675} (\text{OH}^-)^{1.05} (\text{SiO}_2)^{-0.226} (\text{H}_2\text{O})^{-1.12}$$

$$R_l/R_w \propto (\text{TPA}^+)^{-0.286} (\text{OH}^-)^{-0.528} (\text{SiO}_2)^{0.0296} (\text{H}_2\text{O})^{0.369}$$

1 緒 言

ゼオライトの持つ吸着分離能, イオン交換能, 固体酸性などの機能を十分に発揮し, 効果的に利用するためには結晶の粒径や形態を最適なものに制御する必要がある. そのため, ゼオライトの結晶化に関する基礎的な研究, なかでも速度論的な研究が多数行われている. この種の研究はゼオライト合成の基本となるものであり, 生成条件や生成過程を知る上で非常に重要である. しかし, ゼオライトの生成条件が高温・高圧・強アルカリであることから, これまでの研究においては主に合成途中で結晶を取り出して電子顕微鏡やX線回折装置などを用いて解析するといった間接的な手法に頼っていた^{1)~6)}. しかも, 生成した結晶全体の平均を捉えているに過ぎず, 結晶化温度, 出発原料溶液組成などのゼオライト合成因子の結晶成長過程に与える影響はまだ十分には明らかにされていない.

ところで, 最近, 水熱合成条件下でのゼオライト結晶の成長過程を直接的に観察するその場観察が注目されている. MoserらはIRを利用した観察用セルを開発し, 溶液の変化をその場観察している⁷⁾. また, Twomeyらは光散乱を利用して結晶の個数・

粒径・粒径分布を測定している⁸⁾. しかし, これらは結晶そのものを直接観察しているわけではない. Cundyらはガラス製の毛細管を用いてゼオライト合成を行い, その結晶成長過程を直接光学顕微鏡で観察しているが⁹⁾, 観察の度に恒温器から毛細管をわずかの時間ではあるが取り出している. 観察の度に同一の結晶を追跡する困難に加え, 観察中の温度低下およびガラス表面の溶解が問題になる.

このような観点から, 著者らは光学顕微鏡を用いて水熱合成条件下での特定の結晶の成長過程を連続してその場観察する可能性について検討している^{10)~12)}. ごく最近, 新しいタイプのその場観察装置を開発することで, 明瞭な画像で同一結晶の成長過程を追跡することに成功した. ここでは, この装置を用いてゼオライトの結晶成長速度および結晶形態に及ぼす結晶化温度および原料溶液組成の影響を詳細に検討したので報告する.

2 実 験

図1に本研究で用いたゼオライト結晶成長観察装置を示す. ステンレススチール製の観察用セルはテフロン製内筒(内容積約2 cm³)を有し, 内圧1 MPaに耐えられるように設計されている. 高温・強アルカリのゼオライト合成条件に耐えられるようにするため, 石英製観察窓は厚さ50 μmのPFA(polytetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinylether)膜で保護した. 所定の組成に調整した原料溶液約1 cm³をテフロン製内筒に入れ,

北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科, 923-12 石川県能美郡辰口町旭台 15

** 現在旭硝子株式会社, 100 東京都千代田区丸の内 2-1-2

*** 電子技術総合研究所, 305 つくば市梅園 1-1-4

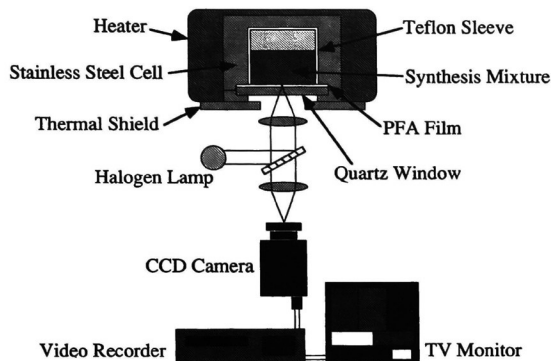


Fig. 1 Experimental apparatus for in-situ observation of crystal growth of zeolites from clear solutions

所定の結晶化温度(135–180 °C)まで1時間かけて昇温し、その後同温度で120時間保持した。なお、ヒーターのスイッチを入れた時の時間を結晶化時間0とした。

ゼオライト結晶の比重は約2であるため、生成した結晶は観察窓上に沈降する。観察窓上の結晶の成長過程を観察するため倒立型光学顕微鏡(ミットヨ製 VMU-3H)の焦点は窓の内壁に合わせた。対物レンズは20倍のものを用いた。また、顕微鏡像は間欠録画装置で記録した。

結晶成長過程の観察の容易さという点から、透明で均一な出発原料溶液が調製可能であること、及び出発原料溶液の組成ができるだけ単純にできるということを考慮して、合成するゼオライトはアルミニウム成分のないシリカライトとした。溶液の調製には、シリカ源としてコロイダルシリカ(触媒化成製 CataloidSI-30; 30.4 wt%SiO₂, 0.38 wt%Na₂O, 69.22 wt%H₂O)、アルカリ源として水酸化ナトリウム(Merck 製 99.0%以上)、結晶化調整剤としてテトラプロピルアンモニウムブロミド(以下 TPABr と略記する: 東京化成工業製 98%以上)および蒸留水を使用した。

得られたシリカライト結晶の同定および粒径分布の測定はX線回折装置及び走査型電子顕微鏡により行った。

3 結果及び考察

3.1 結晶化温度の影響

シリカライトの結晶成長速度及び結晶形態に及ぼす結晶化温度の影響を検討するため、以下の組成の原料溶液を用い結晶化温度を135–180 °Cと変えて水熱合成を行った。

- (a) 0.05TPA₂O–0.05Na₂O–SiO₂–300H₂O
- (b) 0.1TPA₂O–0.05Na₂O–SiO₂–300H₂O
- (c) 0.05TPA₂O–0.025Na₂O–SiO₂–300H₂O

結晶化時間5–20時間で本実験に用いた顕微鏡で観察できる大きさのシリカライトの微結晶が観察窓上に沈降し視野に捉えられるようになったが、セル内の対流およびブラウン運動のためこ

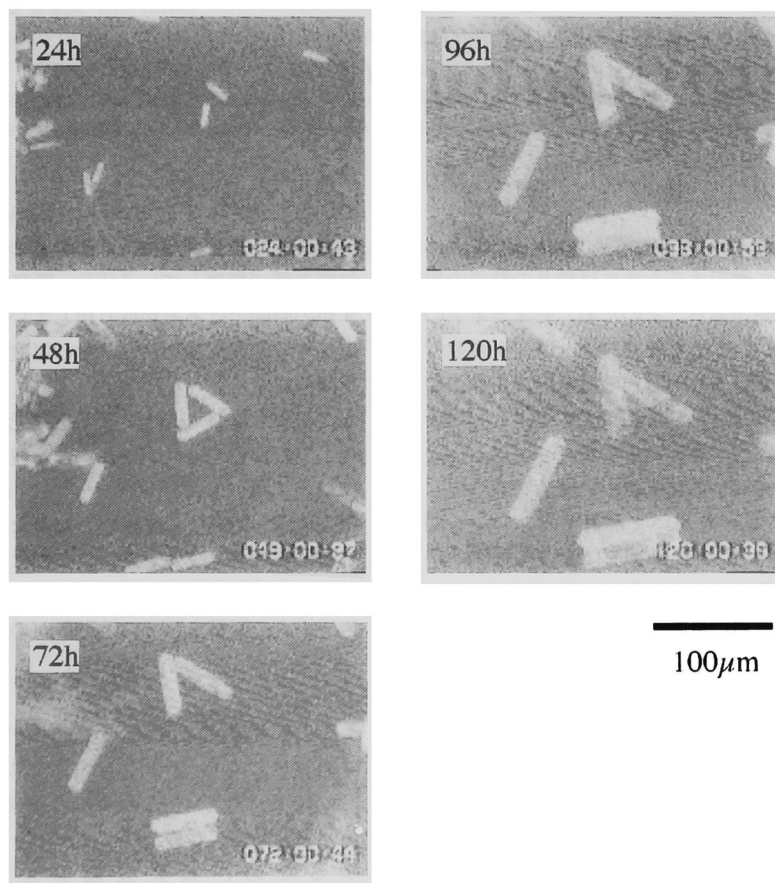


Fig. 2 Optical microscope images of growing silicalite crystals from a solution with a composition of 0.05TPA₂O–0.05Na₂O–SiO₂–300H₂O at 165 °C

これらの微結晶は動き回っていた。その後結晶は観察窓上に静止したため、孤立した1個の結晶の成長過程を追跡することができた。図2には原料溶液(a)を用いて結晶化温度165°Cで結晶成長させたシリカライトの顕微鏡像を示す。シリカライトの結晶は図3に示すような形態であり、得られた顕微鏡像より結晶の長さ($\{001\}$ 面方向)と幅($\{100\}$ 面方向)の経時変化を求めた。図4には原料溶液(a)を用いた場合の結果を示す。この図から明らかなように成長速度は時間によらず一定であった。ただし、165と180°Cでは70時間前後より、成長速度は低下した。幾つかの結晶が凝集しているところでの個々の結晶の成長速度は孤立した結晶の成長速度に比べ小さいことから、この結晶成長の低下は結晶成長による化学種の消費のために溶液濃度が低下したためであると考えられる。この図から求めた線成長速度を表1にまとめて示す。なお、線成長速度は次式で定義する。

$$R_l = \frac{1}{2} \cdot \frac{dl}{dt} \quad (1)$$

$$R_w = \frac{1}{2} \cdot \frac{dw}{dt} \quad (2)$$

ただし、 R_l, R_w はそれぞれ長さ方向、幅方向の成長速度、 l, w はそれぞれ結晶の長さ、幅、 t は時間を表す。

ところで、ゼオライトの結晶化に関するほとんどの速度論的研究では、結晶の成長速度はX線回折法で求めた結晶化度の経時変化(結晶化曲線)により評価されており、その結晶化曲線がS

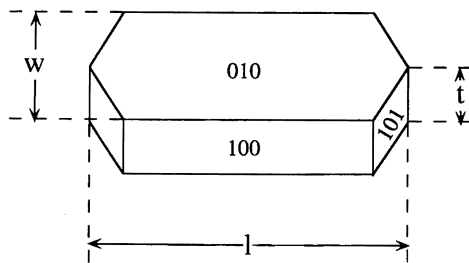


Fig. 3 Idealized silicalite crystal

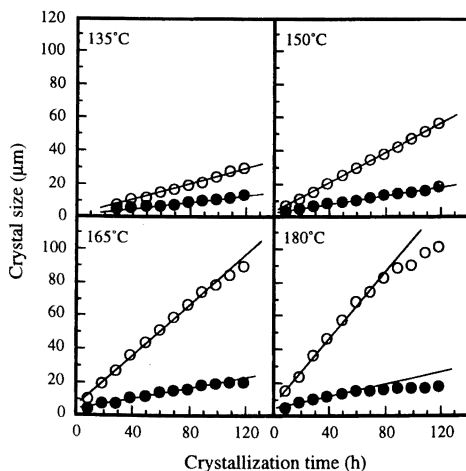


Fig. 4 Time dependence of length (○) and width (●) of specified silicalite crystals from a solution with a composition of 0.05TPA₂O-0.05Na₂O-SiO₂-300H₂O

Table 1 Silicalite crystal length growth rate (R_l) and width growth rate (R_w) as a function of crystallization temperature

Composition of synthesis mixture	Temperature (°C)	R_l ($\mu\text{m}/\text{h}$)	R_w ($\mu\text{m}/\text{h}$)	R_l/R_w
(a) 0.05TPA ₂ O-0.05Na ₂ O-SiO ₂ -300H ₂ O	135	0.120	0.044	2.73
	150	0.231	0.068	3.38
	165	0.409	0.090	4.52
	180	0.538	0.098	5.47
(b) 0.1TPA ₂ O-0.05Na ₂ O-SiO ₂ -300H ₂ O	150	0.197	0.071	2.77
	165	0.500	0.130	3.86
	180	0.585	0.090	6.50
(c) 0.05TPA ₂ O-0.025Na ₂ O-SiO ₂ -300H ₂ O	150	0.152	0.036	4.25
	165	0.244	0.039	6.28
	180	0.294	0.033	8.87

字型になることは良く知られている。結晶化曲線が立ち上がるまでの時間を待ち時間(誘導期間(induction period))といい、多くの研究者がこの待ち時間の逆数で核発生速度を考察している¹³⁾¹⁴⁾。しかし、本実験では図4のように待ち時間はほとんど観測されず、従来の結果とは著しく異なっている。X線回折法により定量されるものは試料中のゼオライト結晶の相対的な体積(または質量)である。本実験で結晶化時間 t における結晶1個の体積 V は、長さ及び幅方向の線成長速度が一定で、その形状を直方体と仮定すれば、 $V=8R_l \cdot R_w \cdot R_t \cdot t^3$ となる。ただし、 R_t は測定はされていないが厚さ方向($\{010\}$ 面方向)の成長速度とする。成長後期の溶液の濃度低下による成長速度の低下を考慮すれば、この式より結晶体積の経時変化はS字型になることが予想される。そのため、結晶化時間が短く試料中のゼオライト結晶の割合が著しく小さい間は結晶化曲線には見掛け上待ち時間が存在するように見えるが、この間も結晶そのものは成長を続けているはずである。しかしながら、本実験で得られた顕微鏡像にはシリカライト結晶以外の無定形物質が観察されておらず、従来のゼオライト合成の場合と異なるため待ち時間を直接比較することはできないと思われる。

結晶成長速度の温度依存性について、Feokistova⁹⁾やCundy⁹⁾はArrhenius式に従って整理している。ゼオライト結晶は、コロイドシリカの溶解、ケイ酸の重合(構造単位の形成)・輸送、結晶表面での構造単位の取り込みなど非常に多くの過程を経て生成するが、結晶化温度を上げると成長速度が急激に増大することから、その過程で化学反応が大きく寄与していることは推論できる。Arrhenius式により算出した結晶成長の見掛けの活性化エネルギーを表2に示す。結晶成長において拡散が支配的な系では見掛けの活性化エネルギーは約16 kJ/molであるとい

Table 2 Apparent activation energies for silicalite crystal length and width growth (E_l) and (E_w)

Composition of synthesis mixture	E_l (kJ/mol)	E_w (kJ/mol)
(a) 0.05TPA ₂ O-0.05Na ₂ O-SiO ₂ -300H ₂ O	52.4	28.0
(b) 0.1TPA ₂ O-0.05Na ₂ O-SiO ₂ -300H ₂ O	58.2	12.9
(c) 0.05TPA ₂ O-0.025Na ₂ O-SiO ₂ -300H ₂ O	35.3	-3.8

う報告もあり¹⁵⁾, 結晶の長さ方向の見掛けの活性化エネルギーの値を見る限り何らかの化学的な過程が律速段階であることがわかる。しかし、ここで注目すべきは、表中で溶液組成 0.05TPA₂O-0.025Na₂O-SiO₂-300H₂O における幅方向の結晶成長の見掛けの活性化エネルギーの値が負の値となったことである。

本来, Arrhenius 式は反応速度の温度依存性を表す。ゼオライトの水熱合成では結晶成長と化学反応が同時に起こっており, その結晶成長過程は複雑である。一般に, 結晶成長の駆動力は過飽和度であるが, ゼオライトの結晶成長では成長の構造単位がわかっていないのでその定義は容易ではない。成長の構造単位の濃度はその生成量と結晶への取り込み量のかねあいで決まってくる。本実験条件下では, 結晶化温度が高い場合のシリカライト結晶の成長形と水の多い場合の成長形が似ていることから, 結晶化温度が高いほど過飽和度は低下していることが示唆される。したがって, 幅方向の結晶成長の見掛けの活性化エネルギーの値が負となった上述の結果は, ゼオライトの結晶成長速度の温度依存性を検討する際には, 化学反応と過飽和度の両方を考慮した整理をしないてはならないことを示している。ただし, 過飽和度が温度によってほとんど変化しない系では結晶の成長速度を Arrhenius 式により整理することは可能である。

しかし, 本実験系が温度によって過飽和度がほとんど変化しない系なのかどうかかわからないうえに, 実際に活性化エネルギーが負になってしまうという問題があるので, 結晶化温度と成長速度の関係を次式のように整理することにした。

$$R = kT^n \quad (3)$$

ここで, R は線成長速度, k および n は定数である。ただし, これらの定数は物理的・化学的な意味は全く含まれていない。得られた相関式を表 3 に示す。これらの式によると, すべての組成で幅方向の成長速度よりも長さ方向の成長の方が温度依存性が大きいことがいえる。なお, 表 1 および 3 中の R_l/R_w は結晶形態の温度依存性を定量化するため, 長さ方向の成長速度を幅方向の成長速度で割った値である。表 3 の相関式はシリカライトの結晶形態は高温ほど細長くなるということを示している。

本観察実験による結晶の成長速度の測定に加え, 核発生の過程に関する知見を得るため, 通常のオートクレーブ(内容積 50 cm³) にその場観察に用いた溶液と同じものを注入し, かきまぜないでシリカライトを合成しその粒径分布を測定した。図 5 には原料溶液組成(a)を用い, 結晶化温度 165 °C で合成したシリカライト

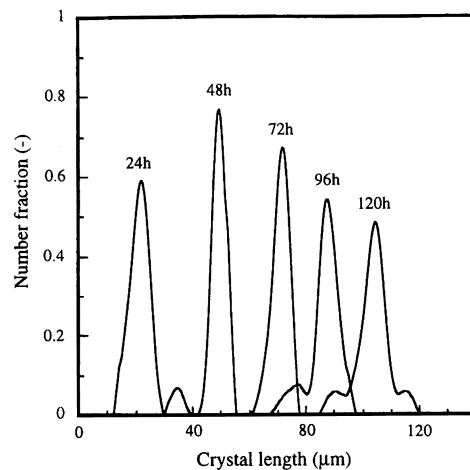


Fig. 5 Time dependence of silicalite crystal length distribution

結晶の長さに関する粒径分布の経時変化を示す。図から明らかのように, 反応がかきまぜない静置系であるため二次核発生はほとんどないことがわかる。かきまぜた場合は二次核の発生が予想され, 結晶化時間が長くなると, その粒径分布曲線の低粒径側に幾つかの極大点が存在することになる⁴⁾。また, 粒径分布は同じような形で推移し幅も狭いことから, 核発生は早い時期にかなり短い期間に起こっていることがわかる。核発生が比較的早く終息するのは, 発生した核の成長による化学種(構造単位)の消費のため, セル内の溶液濃度が低下し, 新たな核生成ができない領域に入るためであろう。

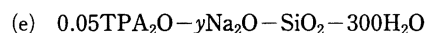
また, 図 4 の直線を外挿することにより核発生の起こった時刻を推定すると, 結晶化温度が 165 と 180 °C では時刻 0 以前となった。このことは, 発生直後の核(エンブリオ)の成長速度はその後の成長速度に比べて早いのか, もしくは反応開始以前に核が存在していたことを示唆している。しかし, これはあくまでも推定に過ぎず, 本観察装置では光学顕微鏡を使用しているため 1 μm 以下の結晶成長に関する知見を得ることは困難であり, 今後の課題である。

3.2 溶液組成の影響

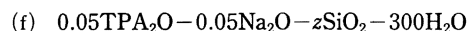
シリカライトの合成には, シリカ源, アルカリ源, 水および結晶化調整剤としての TPABr の 4 成分が必要である。これらの 4 成分が結晶成長にどのような影響を与えるのかを調べるため, 原料溶液の組成は以下のように設定した。



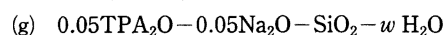
$$(x=0.012, 0.024, 0.05, 0.075, 0.1)$$



$$(y=0.025, 0.05, 0.1, 0.2)$$



$$(z=0.5, 0.7, 1, 1.5, 2)$$



$$(w=100, 300, 400, 1000)$$

なお, 結晶化温度は 165 °C とした。

3.2.1 結晶化調整剤 TPABr 量の影響: 組成(d)の原料溶液を用いて結晶化調整剤 TPABr 量の影響を調べた。測定した結晶の長さとの経時変化を図 6 に示す。いずれの場合も線成長速度

Table 3 Correlation equations between crystallization temperature (T) and silicalite crystal growth rates (R_l , R_w) for various synthesis mixtures.

Composition of synthesis mixture	Equation R_l ($\mu\text{m}/\text{h}$), R_w ($\mu\text{m}/\text{h}$), R_l/R_w
(a) 0.05TPA ₂ O-0.05Na ₂ O- SiO ₂ -300H ₂ O	$R_l=8.92 \times 10^{-40} T^{14.6}$ $R_w=2.19 \times 10^{-22} T^{7.79}$ $R_l/R_w=4.08 \times 10^{-18} T^{6.83}$
(b) 0.1TPA ₂ O-0.05Na ₂ O- SiO ₂ -300H ₂ O	$R_l=3.39 \times 10^{-43} T^{15.9}$ $R_w=6.12 \times 10^{-11} T^{3.48}$ $R_l/R_w=5.55 \times 10^{-33} T^{12.4}$
(c) 0.05TPA ₂ O-0.025Na ₂ O- SiO ₂ -300H ₂ O	$R_l=6.38 \times 10^{-27} T^{9.67}$ $R_w=2.23 \times 10 T^{-1.06}$ $R_l/R_w=2.86 \times 10^{-28} T^{10.7}$

は時間によらず一定であり, TPABr 量が多いほど線成長速度も大きくなった. このことは, TPABr が結晶成長に有効な化学種(構造単位)の形成に大きく寄与していることを示している. また, TPABr 量が多い場合には結晶成長の後期では成長速度の低下が認められ, 最終的な結晶粒径は小さくなった. これは,

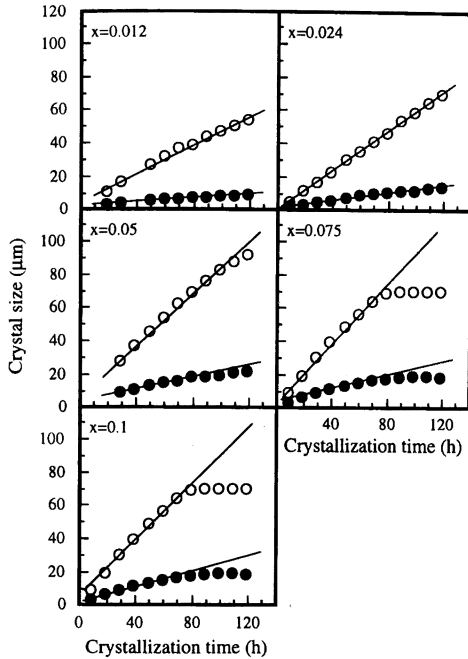


Fig. 6 Time dependence of length (○) and width (●) of specified silicalite crystals from a solution with a composition of $x\text{TPA}_2\text{O}-0.05\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-300\text{H}_2\text{O}$

TPABr が多いほど核発生が多く, その後の結晶成長で短時間に化学種(構造単位)が多く消費されるためではないと考えられる¹⁶⁾. このことは, 大きな結晶を得るためには, 何らかの方法で核発生を抑制するか, 原料を連続的に供給して濃度低下を抑える必要があることを示している.

図 7-(A)は TPABr 量と成長速度の相関を示したものであり, これより次の相関式が得られた.

$$R_l = 0.935(\text{TPABr})^{0.389} \quad (4)$$

$$R_w = 0.375(\text{TPABr})^{0.675} \quad (5)$$

これらの式より, TPABr 成分は結晶の長さ方向よりも幅方向の成長速度に強く影響を及ぼすことがわかる. (4)式と(5)式より TPABr 量と R_l/R_w の相関は次式のようにになった.

$$R_l/R_w = 2.49(\text{TPABr})^{-0.286} \quad (6)$$

これは, 結晶形態は TPABr 成分が少ないほど細長くなることを示している.

3.2.2 NaOH 量の影響: 原料溶液(e)の溶液を用いて成長速度に及ぼす NaOH 量の影響について調べた. NaOH 量と成長速度の関係を図 7-(B)に示す. NaOH 量の増大とともに成長速度は増大した. このことは, TPABr 同様 NaOH も結晶成長に有効な化学種(構造単位)の形成に大きく寄与していることを示している. なお, TPABr の場合と同様に, NaOH 量の増大とともに結晶成長後期では成長速度の低下が観察された. NaOH 量と線成長速度の相関式は次のようになった.

$$R_l = 1.25(\text{NaOH})^{0.518} \quad (7)$$

$$R_w = 0.937(\text{NaOH})^{1.05} \quad (8)$$

この式より, 相対的に結晶の長さ方向よりも幅方向の成長の方が NaOH 量の依存性が大きいことがわかる. この傾向も TPABr 量の影響と同様であった. NaOH 量と R_l/R_w の相関は次式のよう

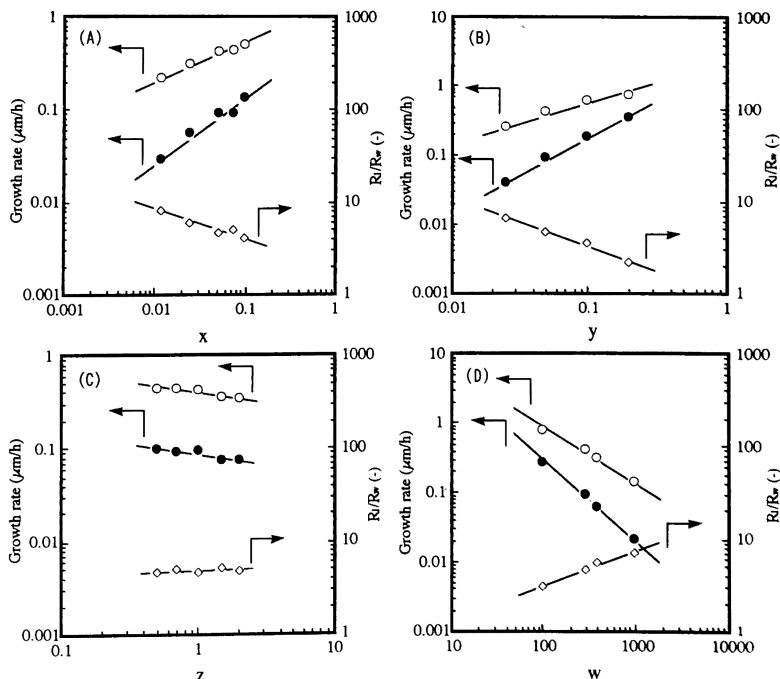


Fig. 7 Crystal length growth rate (○), width growth rate (●) and R_l/R_w ratio (◇) for silicalite from synthesis mixtures with compositions of (A) $x\text{TPA}_2\text{O}-0.05\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-300\text{H}_2\text{O}$, (B) $0.05\text{TPA}_2\text{O}-y\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-300\text{H}_2\text{O}$, (C) $0.05\text{TPA}_2\text{O}-0.05\text{Na}_2\text{O}-z\text{SiO}_2-300\text{H}_2\text{O}$ and (D) $0.05\text{TPA}_2\text{O}-0.05\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-w\text{H}_2\text{O}$

になり、結晶形態は NaOH 量が少ないほど細長くなる傾向があった。

$$R_l/R_w = 1.33(\text{NaOH})^{-0.528} \quad (9)$$

3.2.3 シリカ量の影響：シリカ量の影響を調べるため、原料溶液組成を(f)として結晶化を行った(図7-(C))。TPABr, NaOH の場合と異なり、シリカ量が少ないほうが成長速度の値は大きくなった。また、シリカ量が少ない場合に結晶成長が早く停止した。シリカ量が少なくなるということは相対的に TPABr 及び NaOH 量が多くなることに対応するので、シリカ量が少ないほうが成長速度が大きくなるというこの結果は、シリカ量が少ない場合には結晶成長に有効な化学種(構造単位)が多いことを示唆している。なお、シリカ量と線成長速度の相関式は次のようになった。

$$R_l = 0.381(\text{SiO}_2)^{-0.196} \quad (10)$$

$$R_w = 0.0827(\text{SiO}_2)^{-0.226} \quad (11)$$

この場合は、結晶の長さ方向よりも幅方向の成長速度のほうがシリカ量の依存性が若干大きい、指数の絶対値は長さ、幅方向ともに小さい。シリカ量と R_l/R_w の相関は次式のようになり、シリカ成分の量は結晶形態にほとんど影響を与えない。

$$R_l/R_w = 4.61(\text{SiO}_2)^{0.0296} \quad (12)$$

3.2.4 水の量の影響：溶媒である水の量の影響を調べるため、原料溶液組成(g)で結晶化を行った。その結果を図7-(D)に示す。シリカの場合と同様に成長速度は水の量が少ないほど大きくなった。水の量の減少は TPABr, NaOH 及びシリカ量の相対的な増加であり、上述のそれらの成長速度に及ぼす影響の度合を考慮すれば、得られた結果は容易に説明される。

水の量と成長速度の相関は次のようになった。

$$R_l = 26.3(\text{H}_2\text{O})^{-0.745} \quad (13)$$

$$R_w = 48.0(\text{H}_2\text{O})^{-1.12} \quad (14)$$

このときも水の量は長さ方向の成長よりも幅方向に対する影響の方が大きくなった。また、水の量の結晶形態に対する影響について次の相関式が得られ、水の量が多いほど細長い結晶が得られる結果となった。

$$R_l/R_w = 0.547(\text{H}_2\text{O})^{0.369} \quad (15)$$

3.2.5 各成分の影響の相互関係：いままでに求めた相関式をまとめると、次のようになる。

$$R_l \propto (\text{TPABr})^{0.389} \cdot (\text{NaOH})^{0.518} \cdot (\text{SiO}_2)^{-0.196} \cdot (\text{H}_2\text{O})^{-0.745} \quad (16)$$

$$R_w \propto (\text{TPABr})^{0.675} \cdot (\text{NaOH})^{1.05} \cdot (\text{SiO}_2)^{-0.226} \cdot (\text{H}_2\text{O})^{-1.12} \quad (17)$$

$$R_l/R_w \propto (\text{TPABr})^{-0.286} \cdot (\text{NaOH})^{-0.528} \cdot (\text{SiO}_2)^{0.0296} \cdot (\text{H}_2\text{O})^{0.369} \quad (18)$$

これらの式の指数の絶対値をみると、シリカライトの成長過程に対して水が最も強い影響を及ぼし、以下 NaOH, TPABr, シリカの順である。意外にもシリカライトの格子を形成するシリカ成

分の影響が最も小さい。また、すべての成分は長さ方向の成長に対してよりも幅方向の成長に対する影響の方が大きくなった。このことは、いかに成長機構が複雑であるかを示している。

4 結 論

水熱合成条件下で特定のシリカライト結晶の成長過程を明瞭な画像で追跡することで、以下の知見が得られた。

一般に結晶化温度が高いほど成長速度は速く、結晶形態は細長くなった。原料成分に関して、成長速度を大きくするには TPABr および NaOH 量は多くして、シリカおよび水量を少なくすればよい。また、結晶形態を細長くするには TPABr および NaOH 量を少なくし、シリカおよび水量を多くすればよい。ただし、シリカ成分については成長速度、結晶形態に与える影響は他の成分と比較して非常に小さかった。すべての成分は長さ方向よりも幅方向の成長に対して強い影響を与えた。

また、ゼオライトの結晶成長速度の温度依存性を Arrhenius の式だけで整理することは問題であることが示唆された。

- 1) H. Kacirekand, H. J. Lechert, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1589(1975).
- 2) S. P. Zhadanov, N. N. Samulevich, "Proceedings of the 5th International Zeolite Conference", Ed. L. V. C. Rees, Heyden, London, (1980) p. 75.
- 3) N. N. Feoktistova, S. P. Zhadanov, W. Lutz, M. Bulow, *Zeolites*, **9**, 136(1989).
- 4) C. S. Cundy, B. M. Lowe, D. M. Sinclair, *J. Crystal Growth*, **100**, 189(1990).
- 5) R. W. Thompson, A. Dyer, *Zeolites*, **5**, 302(1985).
- 6) H. C. Hu, W. H. Chen, T. Y. Lee, *J. Crystal Growth*, **108**, 561(1991).
- 7) W. R. Moser, J. E. Cnossen, A. W. Wang, S. A. Krouse, *J. Catal.*, **95**, 21(1985).
- 8) T. A. M. Twomey, M. Mackay, H. P. C. E. Kuipers, R. W. Thompson, *Zeolites*, **14**, 162(1994).
- 9) C. S. Cundy, B. M. Lowe, D. M. Sinclair, *Faraday Discuss.*, **95**, 235(1993).
- 10) T. Sano, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, A. Iwasaki, M. Ito, M. Watanabe, *Microporous Mater.*, **1**, 353(1993).
- 11) A. Iwasaki, M. Hirara, I. Kudo, T. Sano, S. Sugawara, M. Ito, M. Watanabe, *Zeolites*, **15**, 308(1995).
- 12) T. Sano, S. Sugawara, Y. Kawakami, A. Iwasaki, M. Hirara, I. Kudo, M. Ito, M. Watanabe, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 187(1994).
- 13) S. Mintova, V. Valtchev, E. Vultcheva, S. Velea, *Zeolites*, **12**, 210(1992).
- 14) R. Mostowicz, F. Crea, J. B. Nagy, *Zeolites*, **13**, 678(1993).
- 15) R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, London, (1982) p. 152.
- 16) D. T. Hayhurst, J. C. Lee, "Proceedings of the 7th International Zeolite Conference", Ed. Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward, Tokyo, (1986) p. 113.

Effects of Composition of Synthesis Mixture on Silicalite Crystal Growth

Seiho SUGAWARA**, Kiyoshi TAKEDA, Tsuneji SANO*, Yusuke KAWAKAMI and Akira IWASAKI***

*Japan Advanced Institute of Science and Technology; Tatsunokuchi, Ishikawa 923-12 Japan****Present address: Asahi Glass Co., Ltd.; Chiyoda-ku, Tokyo 100 Japan*****Electrotechnical Laboratory; Tsukuba, Ibaraki 305 Japan*

To clarify the crystal growth process of zeolite under hydrothermal synthesis condition, a new type apparatus for the in-situ observation was developed. In the present work, the growth behavior of silicalite crystals from clear aqueous solutions was studied using the apparatus. Effects of the crystallization temperature and the composition of synthesis mixture on the growth rate and the morphology of specified crystal were investigated systematically. The crystal length growth rate (R_l) and width growth rate (R_w) increased significantly with an increase in the temperature. The morphology was also affected by the temperature.

Next, effects of the composition of synthesis mixture on the crystal growth rate and the morphology was investigated using the following synthesis mixtures.

- (1) $x\text{TPA}_2\text{O} - 0.05\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - 300\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.012 - 0.1$)
- (2) $0.05\text{TPA}_2\text{O} - y\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - 300\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.025 - 0.2$)
- (3) $0.05\text{TPA}_2\text{O} - 0.05\text{Na}_2\text{O} - z\text{SiO}_2 - 300\text{H}_2\text{O}$ ($z = 0.5 - 2$)
- (4) $0.05\text{TPA}_2\text{O} - 0.05\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - w\text{H}_2\text{O}$ ($w = 100 - 1000$)

The growth rate and the crystal morphology were affected markedly by changing the composition of synthesis mixture. The following relationships were obtained;

$$R_l \propto (\text{TPA}^+)^{0.389} (\text{OH}^-)^{0.518} (\text{SiO}_2)^{-0.196} (\text{H}_2\text{O})^{-0.745}$$

$$R_w \propto (\text{TPA}^+)^{0.675} (\text{OH}^-)^{1.05} (\text{SiO}_2)^{-0.226} (\text{H}_2\text{O})^{-1.12}$$

$$R_l/R_w \propto (\text{TPA}^+)^{-0.286} (\text{OH}^-)^{-0.528} (\text{SiO}_2)^{0.0296} (\text{H}_2\text{O})^{0.369}$$

