

## 〔研究〕

# 重力が結晶成長に及ぼす効果について

## - ゼオライト結晶を用いた考察 -

### Effect of Gravitational Force on the Crystal Growth in Microgravity

#### - Using Zeolite Crystal -

岩崎 晃 佐野 庸治  
A. IWASAKI T. SANO

A particle motion under the Brownian motion, sedimentation and g-jitter was investigated for the solution growth of larger zeolite crystals in orbit. It was found that the effect of gravitational force becomes larger with the growth of crystals. As it is known that the increase in the viscosity is effective in suppressing the gravitational force, the growth experiment was performed in a gel system. Synthesis process in a homogeneously turbid gel was directly observed through the quartz window of a specially designed autoclave. With the heating time, the synthesis mixture separated into two parts; one was a turbid gel and the other was a transparent liquid. Silicalite crystals without twins /intergrowths were obtained. These results indicate that the suppression of sedimentation process using a gel system is promising for the growth of larger crystals.

### §1 はじめに

微小重力下においては、対流現象および沈降現象が抑制されるため、大型で良質の結晶が育成されることが期待されている。例えば、蛋白質結晶ではスペースシャトルを用いた実験において、地上に比べて非常に高品質の結晶の育成が報告されており、その構造解析に用いられている。しかしながら、実際の軌道上実験では、わずかに残る空気抵抗、宇宙飛行士の存在に伴う振動および宇宙船の運動に伴う加速度が発生するため、必ずしも完全に重力がなくなる。そのため、溶液中に漂う結晶はその場にとどまって成長するわけではない。本稿では最初に、静的な加速度および動的な加速度（g-jitter）が溶液中の粒子に対して与える効果を考察し、結晶の大きさ、溶液と結晶の密度差などとの関係を示す。

本考察は、宇宙で回収カプセル型実験機を用い

て、大型のゼオライト結晶を育成するためのプロジェクトに端を発する。ゼオライト結晶は3次元構造を有するシリカアルミノ結晶であり、内部に孔を有する特殊な構造に注目して、ホスト材料として用いられることが期待されている。そのためには、大型の結晶を育成する必要があるが、これまでの経験では希薄な水溶液が好ましいことが判明している。その場合、結晶の比重はおよそ2であるために、地上においては結晶は沈降し、重なり合ってしまう。分散した単結晶を得るため、微小重力実験が行われており、特に希薄な溶液に対して、効果が大きいことが報告されている<sup>1-3)</sup>。

次に、地上での沈降現象を調べた実験例を示す。沈降は結晶成長にとって好ましくないので、溶液の粘性を大きくして、沈みにくい状態での結晶成長を行うことが提案されている。Millerらはゼラチンを含む溶液の中でアルブミン結晶を育成し、大きな高品

質結晶が得られることを報告している<sup>4)</sup>。ゼオライト結晶に関しては、溶液が高アルカリ性であり、育成温度が高いこともあり、粘性を増加させることが難しい。溶液中のシリカアルミナ成分の濃度を高めた場合には溶液の濃度が大きくなるが、核発生頻度も増加するため、望ましい方向にはならない。ここでは、一般的に結晶化のために使われている水酸化ナトリウムの代わりにピペラジンをを用い、沈降過程を観察することにした。

これまでにゼオライトの結晶成長過程を測定するために、さまざまなその場観測が行われてきた。その一つは動的光散乱法であり<sup>5)</sup>、ZSM-5ゼオライト結晶の核生成直後の成長速度が求められている。われわれの研究グループでは、有限バンド幅光干渉法により、結晶の3面の成長速度を同時に測定している<sup>6)</sup>。これらのミクロな観察法以外に、ゲルのマクロな観察も重要である。成長とともに、ゲルの成分が結晶に取り込まれ、溶液の粘性は下がるとともにゲルの体積が減るために、比重の大きいゲル部分は沈降・収縮する。A型ゼオライトの成長は100以下の条件で進行するために、その観察が比較的容易であり、ピレックスガラス製の試験管の中での変化が調べられている<sup>7)</sup>。本研究では、ZMS-5ゼオライト結晶の成長過程を調べるためのセルを用いて、ゲルの状態変化をその場観察したので、あわせて報告する。

## § 2 粒子の沈降

沈降とブラウン運動に支配される粒子運動は、以下のように記述される。ここで、粒子が周囲から受ける力  $F(t)$  は、時間的に完全にランダムとする ( $\langle F(t)F(t') \rangle$  はデルタ関数の定数倍)<sup>9)</sup>。

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -3\pi\eta a \frac{dx}{dt} + F(t) + \frac{1}{6} \pi a^3 \Delta\rho g \quad (1)$$

ここで、 $x, m, g, t, a, \eta$  および  $\Delta\rho$  は座標、粒子の質量、重力加速度、時間、粒径、溶液の粘性、および粒子と溶液の密度差である。重力加速度が一定ならば、この式の定常解は、沈降速度  $u$  で移動し、ブラウン運動で拡散するマックスウェル分布となる。すなわち、小さな粒子ほど拡散係数が大きく、沈降界面はぼやけたものとなる。ここで、沈降速度は、

$$u = \frac{(\Delta x)}{\Delta t} = \frac{a^2 \Delta\rho g}{18\eta} \quad (2)$$

一方、ブラウン運動による粒子の拡散量は、

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{kT}{3\pi\eta a} t \quad (3)$$

(1) 式の重力加速度が変動する場合、別の種類の粒子移動が発生する<sup>9)</sup>。分散粒子系が重力下で沈降しないようにするためには、振動などが有効であることを考えるとこの効果は理解しやすい。(3) 式の導入と同じ手法で、以下の式が得られる。

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \left\{ \frac{\pi a^3}{6} \right\}^2 \left\{ \frac{3\pi\eta a}{m} \right\}^{-2} \iint \langle g(t')g(t'') \rangle dt' dt'' \cdot t \quad (4)$$

加速度の変動が時間的に完全にランダムである場合には ( $\langle g(t)g(t') \rangle = \bar{g}^2 \delta(t-t')$ )、以下のような粒子の拡散の式が得られる。

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{1}{324} \left\{ \frac{\Delta\rho}{\eta} \right\}^2 a^4 \bar{g}^2 \cdot t \quad (5)$$

(3) 式と(5)式から、ブラウン運動と変動重力による粒子の移動量を比べると、粒径に対する依存性が逆であり、粒径が大きくなると、変動重力による粒子の移動が無視できなくなる。この状況を示したのが Fig.1 である。曲面より上の領域では変動重力の効果

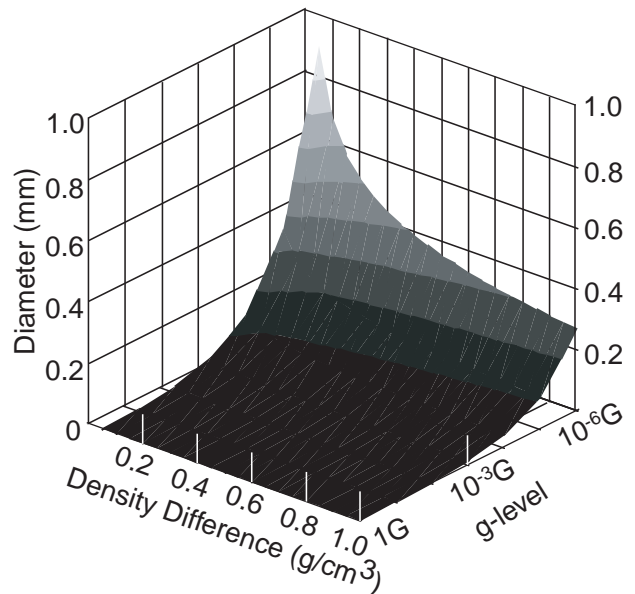


Fig.1 G-jitter curve.  $\eta = 1$  c.p.,  $T = 300$  K.

が卓越する。ブラウン運動は不可避の粒子移動であることを考えると、大型の結晶を育成するための重力変動の制限が出る。また、(2)式から、1秒間に移動する粒子の沈降量が求められるが、それを(3)式と比較しても、全く同じ結果が得られる。

(3)(5)式における粘性の効果を調べると、重力変動に対しては粘性のマイナス2乗で効くのに対して、ブラウン運動(もしくは拡散)に対してはマイナス1乗でしか効かず、粘性の増加は結晶成長にとって、成長速度よりも沈降などを減らすという意味で極めて有効である。また、粒子の移動量を減らすためには、粒子と溶液の密度差を小さくすることも効果がある。

一般の重力加速度変動は、減衰振動であると考えられることから、

$$\langle g(t)g(t') \rangle \propto \exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau}\right) \cos \omega(t-t') \quad (6)$$

となり、以下のような周波数特性を持つ。

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \propto \frac{\tau^2(1-\tau\omega^2)}{(1+\tau\omega^2)^2} \quad (7)$$

粒子が大きくなった場合には、粒子が溶液に与える運動量の拡散を考慮すべきで、実際の現象がさらに複雑になることに留意する必要がある<sup>8)</sup>。

### § 3 観察用オートクレーブを用いた沈降実験

ZSM-5ゼオライト結晶を合成するための溶液は以下のように調製した<sup>10)</sup>。フュームドシリカ (Aerosil 200; 粒径約12 nm) またはコロイダルシリカ (触媒化成SI-30) をテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) およびピペラジン (PIPZ) と混合し、0.1TPABr-SiO<sub>2</sub>-0.5PIPZ-50H<sub>2</sub>Oの溶液を作った。SI-30を用いた場合は、若干の水酸化ナトリウムが溶液に含まれた。また、シリコンに置換するアルミニウムを適宜、溶液に加えた。

テフロンライナー(内径36mm、深さ26mm)を備えたオートクレーブに、10gの溶液を入れた。次に、PFAフィルムを介して厚さ5ミリの石英窓を取り付けた(Fig.2)。合成中の内圧は10気圧にもなるために、また、溶液がアルカリ性であるために、セル内部の構造には留意した。オートクレーブはそのままオープン

の中に入れ、ゲルの状態は石英窓を通して観察した。

結晶成長の駆動力は、溶液のpHで決まるが、通常用いる水酸化ナトリウムの代わりにピペラジンを用いると成長過程全般にわたり、穏やかな成長が得られる。このことは、ピペラジンは水酸化ナトリウムと違って、シリカ粒子を完全に溶解しきれずにゲル化させるだけであるために、反応が緩やかであると共に、粘性の高い溶液がえられるからと考えられる。白濁したゲルの状況をFig.3に示す。結晶成長に伴いゲルは収縮・沈降し、上部に透明な溶液が出てくる。溶液にアルミニウムを含まない場合は、結晶成長は20日以内で終わる。

Fig.4にゲルの高さの変化を示す。アルミを含む場合をZSM-5、含まない場合をsilicaliteと表現した。最初はゲルの沈降は緩やかであるが、徐々に収縮が早くなる。その後、比較的沈降が少ない部分が現れてから、急激なゲルの収縮過程がある。それぞれのゲル収縮過程は、核生成過程と結晶成長過程に分かれると考えられている<sup>7)</sup>。オートクレーブから結晶を取り出し、12日間ではまだゲルが結晶の間に残存するが、20日後にはほぼ無くなっていることを確認した。一方、SI-30を用いた場合は、わずかの水酸化ナトリウム(0.37 wt.%)を含むため、反応が速くなったものと考えられる。それに対して、アルミニウム量を含む場合(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)は21日後でも結晶成長が完了しなかった。この場合、ゲルの沈降速度も遅かったが、一般的にアルミニウムを含む溶液では粘性がさらに高くなるとともに、反応が遅くなることが原因と考えられる。

本合成法で得られたZSM-5ゼオライト結晶はほとんど

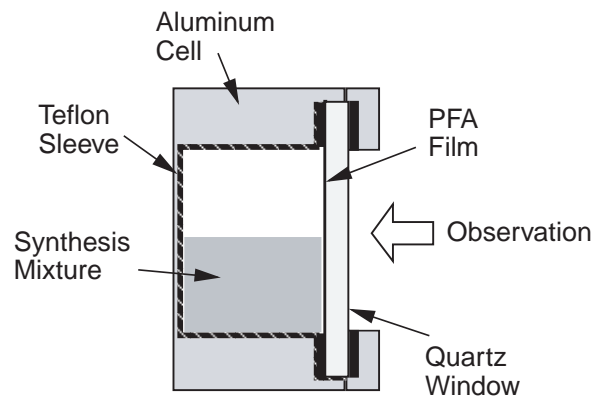


Fig.2 Autoclave for gel height measurement.

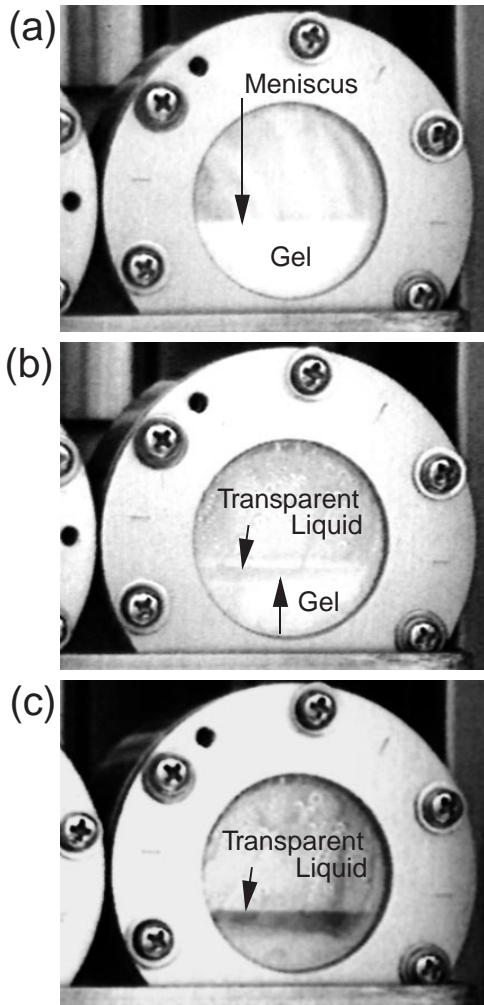


Fig.3 Gel behavior in an experimental cell. (a) 0 day, (b) 5 days and (c) 14 days of hydrothermal synthesis.

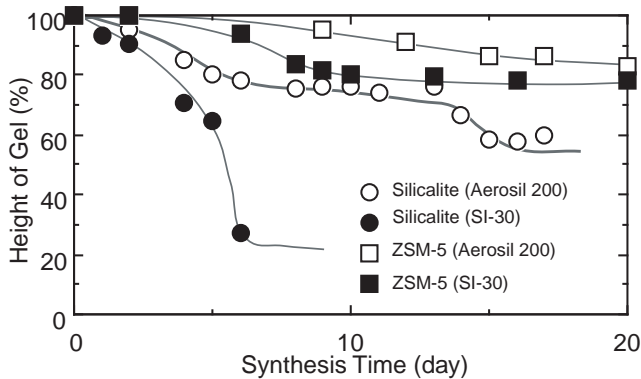


Fig.4 Gel height in an autoclave.

どが同じ大きさで、高品質であることがわかっている。結晶型は平らな面で囲まれた細長い形をしており、これまでに様々な成長条件で検証されたように<sup>11)</sup>,

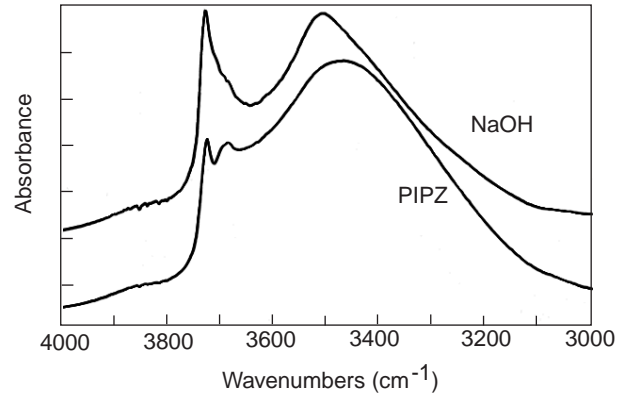


Fig.5 IR spectra of silicalite crystals prepared from NaOH and PIPZ systems.

結晶成長が穏やかな条件で進行していることと整合性がとれる。合成された結晶のほとんどは双晶がなく、また重なり合っておらず、結晶間にゲルが入って効果的な役割をしたことをうかがわせる。さらに、結晶は800度にも耐えることが判った。

Fig.5に、従来の水酸化ナトリウムを用いた手法と今回で得られた結晶の赤外吸収スペクトルを示す。結晶は内部のTPAカチオンを取り除くために500度で20時間焼成し、結晶は塩酸溶液中で水素イオン交換した後、再び加熱して水を結晶内から追い出したものを用いた。3740 $\text{cm}^{-1}$ に見られるピークは孤立シラノール基(-Si-OH)によるもの、3500 $\text{cm}^{-1}$ の広いバンドは水素結合性シラノール基によるものである<sup>12)</sup>。これらの吸収は、ゼオライト骨格をなす-Si-O-Si-の切断によるものであり、水酸化ナトリウムを用いた場合もピペラジンを用いた場合もほぼ同等のシラノール基があることを示している。

## §5 まとめ

変動する重力場における結晶の運動を考慮し、その移動量をブラウン運動に起因する量と比較し、微小重力実験における重力要求のための指針を示した。また、重力下でゲルの沈降状況をその場で調べ、結晶成長の進行の目安とする方法を提案した。ゲル部分が収縮していく過程は、結晶成長に対応しており、本手法の有効性を示した。反応に無関係なゲル化剤が見いだされれば、よりよい状態での結晶成長が期待される。

## 謝 辞

本研究は、特別研究「微小重力利用技術の研究」において進められたものです。研究の立ち上げから有益な助言を頂きました工藤勲元室長（現北海道大学）、ピペラジンを用いた合成法を紹介して下さいましたオハイオ大学のヤング博士、および変動重力に関して議論していただいた大阪府立大学の東久雄氏に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Sand, L.B., Sacco, A.A., Thompson, R.W. and Dixon, A.G. : Zeolites, 7 (1987) 387.
- 2) Sano, T., Mizukami, F., Kawamura, M., Takaya, H., Mouri, T., Inaoka, W., Toida, T., Watanabe, M. and Toyoda, K. : Zeolites, 12 (1992) 801.
- 3) 岩崎, 佐野, 工藤, 平田 : 電子技術総合研究所彙報, 59 (1995) 325.
- 4) Miller, T.Y., He, X.M. and Carter : D.C., J. Crystal Growth, 122 (1992) 306.
- 5) Schoeman, B.J., Sterte, J. and Otterstedt, J.-E. : Zeolites, 14 (1994) 568.
- 6) Iwasaki, A., Kudo, I., Hirata, M. and Sano, T. : Zeolites, 16 (1996) 35.
- 7) Zhang, H., Kamotani, Y. and Ostrach, S. : J. Crystal Growth, 128 (1993) 1288.
- 8) 北原 : 非平衡系の科学II, 講談社サイエンティフィック, (1991) 12.
- 9) Ilyukhin, V. V., Iskhakova, L. D., Komarov, V. F., Melikhov, I. V. and Prokofjev, M. A. : Acta. Astronautica, 11 (1984) 651.
- 10) Fegan, S.G. and Lowe, B.M. : J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 82 (1986) 801 .
- 11) A. Iwasaki and T. Sano and Y. Kiyozumi : Microporous and Mesoporous Materials, 25 (1998) 119.
- 12) Sano, T., Kasuno, T., Takeda, K., Arazaki, S. and Kawakami, Y. : Studies in Surface Science and Catalysis, 105 (1997) 1771.

( 2000.2.22受付 )