

平成 19 年 2 月 28 日

氏名 範 偉



21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成18年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏 名	ふあん うえい 範 偉	生 年 月 日
所 属 機 関 名	東京大学 工学系研究科 大学院 化学システム工学専攻	
所 在 地	東京都 文京区 本郷7-3-1	
申請時点での 学 年	博士後期課程 2年	
研 究 題 目	有機物を用いたアルミノケイ酸塩ゼオライトナノ粒子の結晶化メカニズム の解明	
指導教員の所属・氏名	東京大学 工学系研究科 大学院 化学システム工学専攻 大久保 達也	

I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

本研究は、アルミノシリケートゼオライトナノ粒子の合成過程を *in-situ* 測定することによって、その核生成から結晶成長に至る結晶化のすべての過程を、原子レベルで解明することを目的として行った。その成果について報告する。

シリカ原料 Tetramethylammonium silicate 溶液の小角散乱 (SAXS) と ^{29}Si NMR 測定の結果より、シリカ原料溶液には 0.5 nm のシリカ粒子が存在し、それはダブル四員環であることが分かった。また、放射光源を用いたゼオライト A(LTA)結晶化過程の *in-situ* SAXS の測定より、約 0.5 nm と 4.5 nm の前駆体粒子を観察した。0.5 nm と 4.5 nm 前駆体粒子の散乱強度の経時変化 (Figure 1) より、0.5 nm の粒子は結晶成長の単位である、また、4.5 nm 前駆体粒子から核生成が生じると考えられる。

SAXS の絶対強度から、結晶化過程で観察された 5 nm 前駆体粒子と結晶粒子の数密度を計算した。これより、結晶粒子よりも前駆体粒子の数が多いことが分かった (Figure 2)。結晶粒子の数が減っていることから、Ostwald ripening が生じていることが示唆された。

LTA 結晶化において、生成混合液中の Na 濃度の影響を検討した。Na の濃度が比較的高い系では、4.5 nm の前駆体が観察されるのに対し、濃度が低い系では、4.5 nm の粒子は観察されなかった。このことから、Na 量が増加すると、4.5 nm の前駆体粒子が生成しやすくなると考えられる。

また、High energy X-ray diffraction を用いて前駆体粒子の構造を検討した。非晶質前駆体粒子には 4 員環が多く含まれていることをわかった。非晶質前駆体粒子のネットワーク構造と最終生成物であるゼオライト結晶の構造には相関がある、すなわち結晶化前である非晶質アルミノシリケート相がすでに最終生成物に類似したリング構造を持っていることを示唆する結果が得られた。

以上の結果以上の結果を踏まえて、Self-assembly 結晶化メカニズムを提案した (Figure 3)。

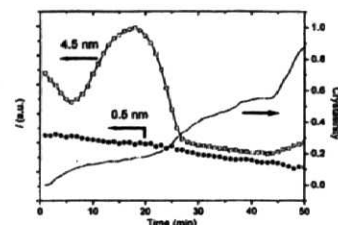


Figure 1. The time-dependant variation in the intensity of the 4.5 nm and 0.5 nm particles along with the crystallinity.

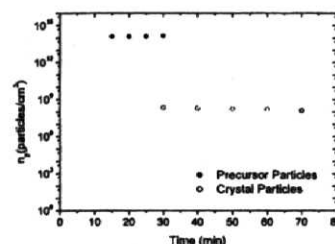


Figure 2. Number densities of precursor and crystal particles during the crystallization.

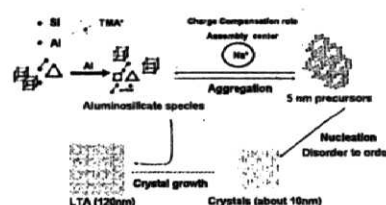


Figure 3. Proposed crystallization scheme of LTA in the presence of TMA^+ .

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること.

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

(1) Wei Fan, Masaru Ogura, Gopinathan Sankar and Tatsuya Okubo, 'In situ small angle and wide angle X-ray scattering investigation on nucleation and crystal growth of nanosized zeolite A', *Chemistry of Materials*, in press

(2) Wei Fan, Florian Meneau, Wim Bras, Masaru Ogura, Gopinathan Sankar and Tatsuya Okubo, 'Effects of silicon sources on the formation of nanosized LTA: an *in situ* small angle X-ray scattering and wide angle X-ray scattering study', *Microporous and Mesoporous Materials*, in press

(3) Toru Wakihara, Wei Fan, Yasuhiro Suzuki, Shinji Kohara, Gopinathan Sankar, Masaru Ogura and Tatsuya Okubo, 'Role of heteroatoms in precursor formation of zeolites', *Studies in Surface Science and Catalysis*, in press

役割 サンプルの合成と結果の分析等

(12) Sajo P.Naik, Wei Fan, Toshiyuki Yokoi and Tatsuya Okubo, 'Synthesis of a three-dimensional cubic mesoporous silica monolith employing an organic additive through an evaporation-induced self-assembly process', *Langmuir*, 2006, 22, 6391-6397

役割 材料評価等

(13) Sajo P.Naik, Toshiyuki Yokoi, Wei Fan, Yukichi Sasaki, Ta-chen Wei, Hugh W.Hillouse and Tatsuya Okubo, 'Versatile fabrication of distorted cubic mesoporous silica film using CTAB together with a hydrophobic organic additive', *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 9751-9754

役割 材料評価等

(14) Sajo P.Naik, Wei Fan, Masaru Ogura and Tatsuya Okubo, 'Phase transformation in mesoporous silica films induced by the degradation of organic moiety', *Journal of Porous Materials*, 2006, 13, 303-306

役割 材料評価等

Ⅱ (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

1. Wei Fan, Matthew O'Brien, Masaru Ogura, Gopinathan Sankar and Tatsuya Okubo

題名 「*In situ* observation of nucleation and crystal growth of nanosized LTA」

学会名 「International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals」

場所 米子

日時 2006 年 7 月

2. Wei Fan, Masaru Ogura, Gopinathan Sankar, Tatsuya Okubo

題名 「*In Situ* Observation of Nucleation and Crystal Growth of Zeolite A from a Clear Solution」

学会名 「8th International Conference on Small-angle Scattering」

場所 京都

日時 2006 年 7 月

3. Wei Fan, Masaru Ogura, Gopinathan Sankar, Tatsuya Okubo

題名 「*In Situ* Observation of Nucleation and Crystal Growth of Zeolite A from a Clear Solution」

学会名 「7th Korea -Japan Symposium on Materials & Interface」

場所

日時 2006 年 10 月

3. Wei Fan, Masaru Ogura, Gopinathan Sankar, Tatsuya Okubo

題名 「*In situ* SAXS/WAXS によるLTA 結晶化過程の観察とモデル化」

学会名 「第 22 回ゼオライト研究発表会」

場所 船堀

日時 2006 年 12 月