

《 解 説 》

巨大ゼオライト結晶の合成

清水 愼一

財団法人化学技術戦略推進機構研究開発事業部 分子協調材料研究体 物質工学工業技術研究所
(出向元・株式会社クボタ 基盤技術研究所 機能材料研究グループ)

ゼオライトは結晶性多孔質で、高性能な触媒として、また多岐にわたる分離分野、さらに光、磁気、電子素子の分野での応用が考えられ、非常に注目度の高い材料である。ゼオライトの細孔を上手に利用するために大きなゼオライト結晶が必要な応用分野もあるために、これまでに、良好な品質の大きな単結晶を合成するために、多大な努力が成されてきた。数々の成果を解説すると共に、著者等が開発したゼオライトの巨大結晶を合成するための新しい手法、バルク体溶解法(BMD法)に関して解説する。

1. はじめに

ゼオライトは、その結晶構造に由来する特異な性質を利用して、脱湿剤、吸着剤、イオン交換剤、固体酸触媒などといった工業用途に幅広く利用されている。また、これらの用途においては固体の比表面積を大きくした方がよいので一般にはサブ μm ～数 μm サイズの微結晶ゼオライトが用いられることが多い。天然ゼオライトや通常の合成ゼオライトのほとんどはこのサイズであるため、成形処理工程を別として、一般に微結晶のまま利用される。

しかし、最近になって、ゼオライトの規則正しい細孔構造を利用すると今までの工業用途とは全く異なった分野でゼオライトが使えるかも知れないという期待が高まりつつある¹⁻⁹⁾。一つは無欠陥ゼオライト膜としての「分子ふるい」や「固体電解質」などへの応用、あるいはまた一方においては微細孔内に金属クラスターや有機分子を閉じ込めることにより光・半導体素子など「量子材料」への応用が期待されている。これらの新しい用途を考えた場合、ゼオ

ライトはできるだけ大きなサイズの結晶(少なくとも数100 μm 、できれば1 mm以上)であることが望ましい。そこで本稿では従来型技術では合成し得なかった巨大ゼオライト結晶の育成技術について、概説を交えながら、これまでの進展と展望を解説することにする。

2. 従来の典型的なゼオライト合成法

一口にゼオライトと言っても化学組成、結晶構造上から多種多様なものがこれまでに知られており、これらをゼオライト結晶の骨組構造の型から系統的に分類しようとする試みがゼオライトの国際的な取り決め機関IZA Structure Commissionによって進められており、現在約130種の構造型(LTAやMFIなど英文字3字で綴られる記号で分類されている)がインターネット上に登録されている¹⁰⁾。

ゼオライトは最初火山岩中で「火に炙ると沸騰した水を吹き出す鉱物」として発見されたため、R. M. Barrer^{11,12)}、を始めとする先駆的な鉱物・化学者達によって水熱条件(hydrothermal condition)を利用したゼオライトの合成が行われるようになった。その多くはケイバン比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比)2～10で天然ゼオライトと同構造・同組成のアルミノケイ酸塩ゼオライト、あるいはそれに類似のゼオライトの合成であった。

それらゼオライトの典型的な合成法は、シリカ源として水ガラスやシリカゾル、アルミナ源としてア

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1

財団法人化学技術戦略推進機構研究開発事業部
分子協調材料研究体 物質工学工業技術研究所
出向元：〒301-0852 茨城県竜ヶ崎市向陽台5-6
株式会社クボタ 基盤技術研究所 機能材料研究グループ

ルミン酸ナトリウムや金属アルミニウムを水酸化ナトリウム水溶液に混合して得られるゲル状水溶液をオートクレーブに仕込み、攪拌ないし無攪拌状態で100～200℃で数時間～数日間処理する方法である。生成するゼオライトの種類や結晶サイズは仕込み組成や水熱合成温度・時間によっていろいろ変化する。このような方法で得られるゼオライトは通常サブ μm ～数 μm の結晶サイズの微粉末であるが、仕込み $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比を高くし低温で結晶化時間を長くすることなどにより結晶サイズはこれより大きくすることはできる。それでも通常、数100 μm を超えるような大きなゼオライトを合成することはできない。

晩年R. M. Barrerらは^{12,13)}それまでアルカリ源として使っていたNaOHやKOHの代わりに水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)を使うことによりケイバン比が10以上の高シリカ型ゼオライトができることを発見した。後にMobil Oil Corpの研究らによってZSM-5型ゼオライト¹⁴⁾(IZAの分類ではMFI型ゼオライト)を始めとする多数の高シリカ型ゼオライト(いわゆるZSM-nシリーズ)が、テトラエチルアンモニウム(TEA)、テトラプロピルアンモニウム(TPA)等の有機結晶化剤(主にアミン系が多い)を水熱合成条件下で添加することにより、合成されるようになった。これらの高シリカ型ゼオライトは、従来の低シリカ型が親水性であるのに比べて、疎水性・親油性という新たな特性を持っており、そのプロトン型は一般に酸強度も強い。特にシリカ単成分のゼオライト(たとえばMFI型に属するsilicalite-1)は水をほとんど吸着せずヘキサンなど非極性有機化合物を多く吸着する。ただしアルミニウムを全く含まないので酸性質は無くなる。ただ、通信に利用されているガラスファイバーや水晶(あるいは石英)と同じ成分ながら規則的な微細孔構造を有するという点でユニークな物質群である。

リン酸アルミニウム(AlPO_4)はシリカ(SiO_2)と等電子化合物であるため、silicalite-1などシリカ単成分のゼオライトの合成方法を見習って、有機結晶化剤を利用することにより多数のアルポ系ゼオライト(AlPO_n)がUCCの研究者らによって合成された^{15,16)}。シリカ単成分のゼオライトと似通った物性を示すこれら新規ゼオライトの応用分野については今も開発研究が続いている。

3. 巨大ゼオライト結晶育成の歴史

巨大ゼオライト結晶育成の歴史はそれほど古くなく、最初に報告されたと考えられるのはJ. F. Charnell¹⁷⁾によるA型ゼオライト(LTA)およびX型ゼオライト(FAU)の結晶合成に関するものであった。彼はトリエタノールアミン(TrEA)の存在下でメタケイ酸ナトリウムとアルミン酸ナトリウムを75～80℃で数週間(A型で2～3週間、X型で3～5週間)反応させることにより100～140 μm の大きな単結晶を得ることに成功した。A型ゼオライトやX型ゼオライトを合成する時に通常使用しないTrEAという有機物質を介在させることの他に、特に彼が注意を払ったのは原料水溶液をあらかじめ0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過することであった。次にモル比で示す原料混合物を用いた。

(A型ゼオライト合成時)



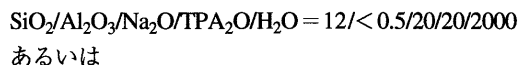
(X型ゼオライト合成時)



1988年にJ. Kornatowski¹⁸⁾は次のモル比のシリカゾル、水酸化アルミニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム(TPABr)および炭酸水素ナトリウムの原料混合水溶液を用い180℃で4日間水熱処理することにより420 μm の大きさのZSM-5型ゼオライト(MFI)単結晶を合成することに成功した。

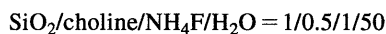


また、1989年にはJ. C. Jansenら¹⁹⁾は次のようなモル組成の原料水溶液を水熱処理することにより結晶形態の異なるMFI型ゼオライトの合成し、典型的なものの大きさは約300 μm であると報告している。



1990年になってD. Zhaoら²⁰⁾は従来の方法とは全く異なる合成法でSilicalite-1(MFI)およびZSM-39(MTN)の巨大単結晶を合成した。

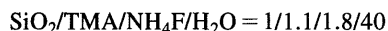
(silicalite-1合成時)



(silicalite-1 合成時)



(ZSM-39 合成時)



(ただし、DABCOは1,4-diazobicyclo[2, 2, 2]octaneである。)

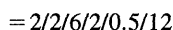
その大きな特徴はのようにゼオライト原料混合物水溶液中にフッ化物を介在させることであった。上記混合物を、それぞれ190℃-21日、150℃-52日、190℃-7日の間、水熱処理を行うことにより約100 μmのsilicalite-1と約370 μmのZSM-39単結晶を合成することができた。D. Zhaoらの原料混合物ゲルの組成比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40 \sim 50$) は従来の巨大ゼオライト結晶の水熱合成法におけるゲル組成比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \gg 100$) と比べると $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比がかなり小さいことがわかる。これは「大きな結晶成長にはできるだけ希薄溶液から育成させる」という常識からかけ離れたものであり非常に興味深い。

さらに特筆すべき巨大ゼオライト結晶合成に関する研究論文が1993年にA. Kupermanら²¹⁾によって報告された。

(all-silica ferrierite(FER) 合成時)



(silicalite-1(MFI) 合成時)



(dodecasil-3C(MTN) 合成時)



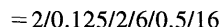
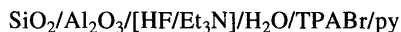
(ただし、pyはピリジン、PrNH₂はプロピルアミン、Et₃Nはトリエタノールアミンである。)

その合成法は必要最小限の僅かな量の水しか含まない非水溶媒系から合成する方法であった。彼らは上記原料混合物をそれぞれ180℃-7日、180℃-12日、200℃-7日の間水熱処理することにより、それぞれ約300 μmの長さの板状結晶であるall-silica ferrierite、約600 μmの長さの板状結晶であるsilicalite-1、一辺が約1.5 mmの八面体結晶であるdodecasil-3Cを得ている。

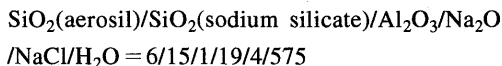
また1994年S. Nadimiら²²⁾は上述のall-silica ferrierite (FER) の合成条件をより詳しく検討した。



原料混合物中の水分量を表すxを4から12まで変化させて180℃で7日間の水熱処理を行った結果、x=4では平均結晶サイズは58 μm、x=6では201 μm、x=8では665 μm、x=10では160 μm、x=12では121 μmとなり、非水溶媒系ではx=8の時の水分量が最も大きなサイズのall-silica ferrieriteを与えることがわかった。そこで、x=8の原料組成混合物を使って、反応温度を170℃まで下げ8日間水熱処理を行ったところ、最大1322 μmの巨大単結晶all-silica ferrieriteが合成できることがわかった。これらの実験結果から非水溶媒系ではHF-pyあるいはHF-PrNH₂が反応系の水分量を精密に制御する重要なミネライザー (mineralizer) となり1 mmを超える巨大なゼオライト単結晶が合成できたと彼らは結論している。また彼らはアルミニウムを含む通常のferrierite (FER) でも、次のような非水溶媒系の原料混合物を180℃で7日間の水熱処理を行うことにより一辺が約700 μmの巨大菱形結晶ferrieriteが合成できることを併せて報告している。



一方、天然鉱物としても大きな単結晶が産出し難いmordenite (MOR) は、やはり水熱合成においても巨大単結晶を得難いとされているが、1995年にY. Sunら²³⁾は2種類のシリカ源の選択と適切な塩類の添加を行った強塩基性の出発物質を150℃で15日間水熱処理することにより、185×125 μmの柱状単結晶を得ることに成功した。



この他にもAlPO-5(AFI)²⁴⁻²⁸⁾やCoAPO-5(AFI)^{29,30)}などアルポ系ゼオライトの巨大単結晶の合成例が報告されているが最大長のもので920 μm程度である。ただし、特殊なアルポ系ゼオライト3(C₂H₅)₃NH(Al₃P₄O₁₆)は、非水溶媒系混合物を195℃で10日間オートクレーブ処理することにより、5 mmの変形六角板状の透明結晶として合成できることが報告されている²¹⁾。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5/\text{Et}_3\text{N}/\text{polyethylene glycol} = 1/1.6/5.9/14$

4. 巨大ゼオライト結晶育成の最近の進歩

ゼオライトの中でも最近その特異な構造（お互いに交差する有効細孔径0.55 nmの酸素10員環からなるストレートトンネル (straight tunnel) とジグザグトンネル (zigzag tunnel) がそれぞれ [010] 方向と [100] 方向に走っている微空間構造^{31,32)}）と熱安定性に優れていることから、MFI 構造をもつ高シリカゼオライト (ZSM-5 および silicalite-1) の巨大単結晶合成に関心が高まっている。

今まで見てきたように、従来の希薄水溶液法、フッ化物添加法、あるいは非水溶媒系を用いる方法、いずれにおいても得られる MFI 型ゼオライトの最大サイズは数100 μm 止まりであった。しかし、この2, 3年の急速な技術開発により mm サイズの巨大 MFI 型ゼオライト結晶が合成されるようになったのでここにその2, 3例を紹介しておく。

最初の例は Y. Schumacher ら³³⁾の合成法である。彼らは基本的にはフッ化物添加法なのであるが、結晶化温度を従来 (170~180 $^{\circ}\text{C}$) よりかなり下げて合成実験を行った。すなわち、シリカ源を aerosil 200 とした原料混合物ゲル

$\text{SiO}_2/\text{TPABr}/\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O} = 1/0.125/0.25/66$

を24時間室温で熟成させた後、145 $^{\circ}\text{C}$ で水熱処理した結果、750~1000 μm に達する巨大サイズの silicalite-1 単結晶を合成することができた

同じく1997年に上田智と (株) クボタ基盤技術研究所のグループら³⁴⁾は Si_3N_4 (宇部興産製 SN-E10 タイプ) 微粉末をシリカ源とするユニークな方法で約1 mmの大きさの silicalite-1 を合成することに成功した。次のような組成の出発物質を180 $^{\circ}\text{C}$ で6日間水熱処理することにより silicalite-1 の巨大単結晶を得ることができた。

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Na}_2\text{O}/\text{TPABr}/\text{H}_2\text{O} = 74 \sim 76/11/5/560 \sim 564$

1999年に著者ら³⁵⁾はバルク体溶解法 (BMD法) という水熱合成方法で2 mm以上のサイズの巨大結晶 silicalite-1 が合成できることを報告した。この方法は、ケイ素化合物原料として石英ガラス管の切片を使い、さらにフッ化物を添加して200 $^{\circ}\text{C}$ という高温で出発物質を反応させたことに特徴がある。合成

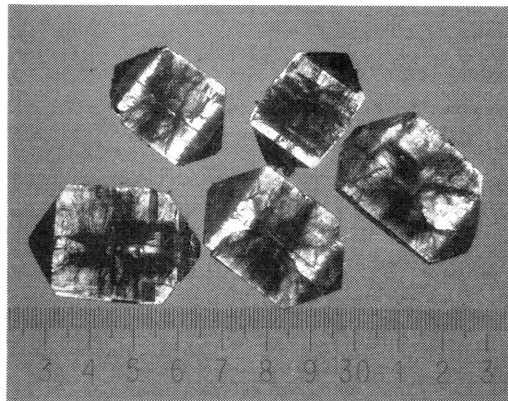


図1 BMD法によって得られた silicalite-1 の結晶

反応条件: 200 $^{\circ}\text{C}$ 46d

原料組成: $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (それぞれ18.4/8.9/14.6/885 mmol) 最小目盛りは0.1 mm

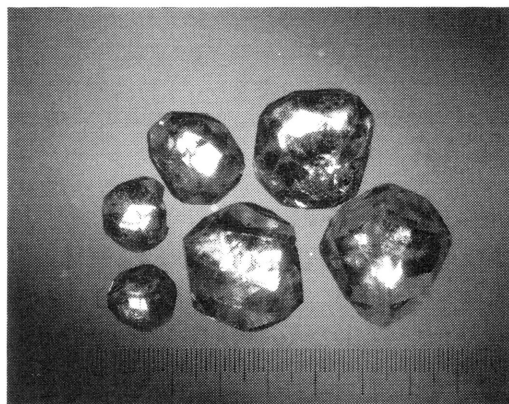


図2 BMD法によって得られたアナルサイム結晶

反応条件: 200 $^{\circ}\text{C}$ 31d

原料組成: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ (それぞれ12.1/3.0/20.3/847 mmol) 最小目盛りは0.1 mm

の一例を示すと、

$\text{SiO}_2/\text{HF}/\text{TPAOH}/\text{H}_2\text{O} = 25.2/9.7/8.9/870$

のような出発物質を使うと、200 $^{\circ}\text{C}$ で20日間の水熱処理により、 $2 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ のサイズの巨大 silicalite-1 結晶ができるとされている。また、最近 BMD法を改良し、次のような組成の出発物質を200 $^{\circ}\text{C}$ で34日間反応させ、 $3.9 \times 2.6 \times 2 \text{ mm}$ サイズの silicalite-1 結晶の合成にも成功している。図1にそ

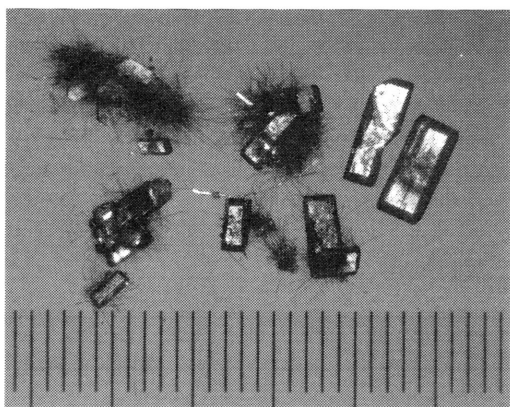


図3 BMD法によって得られたJBW結晶（周囲の針状結晶はCAN結晶）

反応条件：200℃ 7d

原料組成：SiO₂/Al₂O₃/NaOH/H₂O（それぞれ12.6/9.6/51.2/683 mmol）最小目盛りは0.1 mm

のクロスニコル下での偏光顕微鏡観察の写真を示す。

SiO₂/HF/TPAOH/H₂O = 188/38.1/24.4/1000

さらに、出発原料として、シリカ・アルミナ焼結体の利用を検討したところ、最大結晶が3.0×2.8×2.5 mmに達するアナルサイム（ANA）の結晶が得られた（図2）。出発原料の小型の燃焼ボートは蛍光X線分析によると、燃焼ボート1.036 gの中にSiO₂が12.1 mmol、Al₂O₃が3.0 mmol含まれていることがわかった（SiO₂/Al₂O₃ = 4.0）。結果として、次のような組成中200℃で31日間反応させた。

SiO₂/Al₂O₃/NaOH/H₂O = 14.3/3.5/24.0/1000

更に組成異なるセラミック管（SiO₂/Al₂O₃ = 1.3）を用いて、次の組成で200℃7日間反応させると、大きな直方体状の結晶と微細な針状結晶の混合物が得られた（図3）。粉末XRD分析を行うと、ネフェリンハイドレート（JBW）とカンクリナイト（CAN）の混合物であることがわかった。大きな方の結晶を単結晶X線回折により分析したところ、これがJBWであることが判明した。この実験で生成した最大の結晶は、JBWで約640×320×100 μm、CANで約300×5×5 μmであった。

SiO₂/Al₂O₃/NaOH/H₂O = 18.4/14.1/74.7/1000

著者等は、これらの例からガラス状および焼結体状の原料が利用できるバルク体溶解法は、シリカ単成分またはアルミノケイ酸塩からなるゼオライトの大きな結晶を得る方法として、汎用的な方法の一つであると考えている。

5. おわりに

以上、ゼオライト結晶の育成法についてあらまし紹介したのであるが、ここ2、3年の中にゼオライト単結晶合成の技術は飛躍的に向上し、数mmサイズのゼオライト結晶が何とか合成できるようになってきた。もちろん、ゼオライトの種類によってはまだに1 mm以下のサイズしかできないものもあるが、今後ここに紹介した方法を組み合わせることによりさらに大きなゼオライト結晶ができる日もそう遠くないと思われる。天然ゼオライトの中には数cmのサイズの巨大単結晶があることや水晶発振子用に合成されている水晶の結晶は数10 cmにも達するものがあることから、今後のさらなる技術革新で合成ゼオライト結晶もそのような大きさになればと願う次第である。そうすれば冒頭で触れたような新しいデバイスへと仕立てることがさらに容易になるものと確信して本稿を終わることにする。

6. 謝辞

本稿の後半に記載したBMD法の開発は、工業技術院の「産業科学技術研究開発事業」独創的高機能材料創製技術の研究開発プロジェクト・分子協調材料の研究開発の一部として新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から開発委託を受けて実施しました。ここに感謝の意を表します。また単結晶X線回折による構造解析を、快くお引き受けくださった理学電機株式会社X線研究所第一研究部の佐藤昭一博士にもあわせて感謝致します。

文 献

- 1) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィック (2000).
- 2) O. Terasaki, K. Yamazaki, J. M. Thomas, T. Ohsuna, D. Watanabe, J. V. Sanders, and J. C. Barry, *Nature*, **330**, 58 (1987).
- 3) G. A. Ozin, A. Kuperman, and A. Stein, *Adv. Mater.*, **101**, 373 (1989).
- 4) G. A. Ozin, A. Kuperman, and A. Stein, *Angew. Chem.*

- Int. Ed.*, **28**, 359 (1989).
- 5) G. D. Stucky and J. E. MacDougall, *Science*, **247**, 669 (1990).
 - 6) 野末泰夫, 固体物理, **26**, 367 (1991).
 - 7) J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, and B. Zibrowius, *Adv. Mater.*, **4**, 273 (1992).
 - 8) G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **4**, 612 (1992).
 - 9) 小平哲也, ゼオライト, **14**, 12 (1997).
 - 10) <http://www.kristall.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/AtlasHome.html>.
 - 11) R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2153 (1948).
 - 12) R. M. Barrer, *Molecular Sieves, Society of the Chemical Industry*, p.39 (1968).
 - 13) Ch. Baerlocher and W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1853 (1969).
 - 14) R. J. Argauer and G. R. Landolt, US Patent, 3702886 (1972).
 - 15) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
 - 16) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *ACS Symp. Ser.*, **218**, 79 (1983).
 - 17) J. F. Charnell, *J. Crystal Growth*, **8**, 291 (1971).
 - 18) J. Kornatowski, *Zeolites*, **8**, 77 (1988).
 - 19) J. C. Jansen, C. W. R. Engelen, and H. van Bekkum, *ACS Symp. Ser.*, **398**, 257 (1989).
 - 20) D. Zhao, S. Qiu, and W. Pang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1313 (1990).
 - 21) A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces, and M. Olken, *Nature*, **365**, 239 (1993).
 - 22) S. Nadimi, S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. Olken, and P. Rudolf, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 93 (1994).
 - 23) Y. Sun, T. Song, S. Qiu, W. Pang, J. Shen, D. Jiang, and Y. Yue, *Zeolites*, **15**, 745 (1995).
 - 24) F. Liebau, H. Gies, R. P. Gunawardane, and B. Marler, *Zeolites*, **6**, 373 (1986).
 - 25) U. Muller and K. K. Unger, *Zeitschr. Krist.*, **182**, 190 (1988).
 - 26) J. Kornatowski and G. Finger, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 857 (1990).
 - 27) G. Finger, J. Richter-Mendau, M. Bulow, and J. Kornatowski, *Zeolites*, **11**, 443 (1991).
 - 28) I. Girmus, M.-M. Pohl, J. Richter-Mendau, M. Schneider, M. Noack, D. Venzke, and J. Caro, *Adv. Mater.*, **7**, 711 (1995).
 - 29) I. Girmus, K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, and G. Doring, *Microporous Materials*, **2**, 63 (1994).
 - 30) Y. Yokomori and Y. Kawachi, *Zeolites*, **15**, 637 (1995).
 - 31) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Growse, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, and J. V. Smith, *Nature*, **271**, 512 (1978).
 - 32) G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, and W. M. Meier, *Nature*, **272**, 437 (1978).
 - 33) Y. Schumacher, 吉田章, 工業技術, **38**, 34 (1997).
 - 34) 山本琢久, 新原皓一, 上田智, 特願平9-825087 (1997); 特開平11-157998 (1999).
 - 35) S. Shimizu and H. Hamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2725 (1999).

Synthesis of Giant Zeolite Crystals

Shinichi Shimizu

Joint Research Center for Harmonized Molecular Materials,

Japan Chemical Innovation Institute

Present Affiliation: Advanced Technology Laboratory, Materials Group,

Kubota Corporation

Zeolites are crystalline microporous materials that are attracting much attention owing to their applications as high-performance catalysts, in separation processes, and in optical, magnetic, and electronic devices. Major efforts have been undertaken to synthesize large single crystals with a well-defined habit, because some applications require large zeolite crystals to allow effective use of their micropores. In 1971 Charnell synthesized zeolite Na-A (LTA) crystals (ca. 65 μm) and zeolite Na-X (FAU) crystals (ca. 140 μm) under hydro-thermal conditions from gels of sodium metasilicate, sodium aluminate, and triethanolamine, which were purified to remove particles by a precision filtration technique. In 1993 a novel method to synthesize zeolites in nonaqueous media was developed to obtain giant zeolite crystals by controlling the release and solubility of reactive solution species in organothermal systems. Other attempts to obtain large zeolite crystals have also been made. Recently, we developed a novel technique for synthesizing giant zeolite crystals in aqueous media by controlling the solubility in hydrothermal systems. Both silicalite-1 (all-silica MFI) and analcime (ANA) crystals with sizes of about 3 mm, which were unknown until now, were successfully synthesized by using bulk materials as the silica and alumina sources (bulk-material dissolution (BMD) technique).

Keywords: crystal growth, synthetic methods, zeolites, large crystals, BMD technique