

《解 説》

ゼオライトフレームワーク上での
Si, Al分布問題

佐藤 満 雄

群馬大学工学部応用化学科

ゼオライトフレームワーク上での Al 分布を決定する方法の問題点, Al 分布と観測されている物理化学的特性との関係, Al 分布に関する Loewenstein 則と Dempsey 則の意味について述べ, 置換同心クラスター, 置換ノードマトリクス法による Al 分配の数えあげを説明し, この方法で求めた分配候補と ^{29}Si MAS NMR データを組み合わせて Al 分布を推定する方法を述べ, ZK29 と W への適用例を示した。

1. はじめに

ゼオライト三次元フレームワーク上での Si, Al 分布はゼオライトの物理化学的特性を理解する上でその重要性が指摘されているにもかかわらず, その分布を一義的に決定する方法がない。 ^{29}Si MAS NMR による Si, Al の局所分配構造の解明は大きな進展であるが, この局所構造より結晶全体に広がる長範囲の分配構造を決定することはまた大変困難である。これらの問題点と最近の研究方向について述べる。

2. Si, Al 分布の決定法

2.1 実験的方法

2.1.1 回折法

X線回折法では Si と Al の散乱能が近似しているためそれらを直接識別することは困難であるが, T-O 原子間距離, T-O-T 角の差異を利用して識別することは可能である。しかし, そのためには単結晶法による精密構造解析が必要であり, 粉末 Rietveld 解析では殆ど期待出来ない。また実際問題として T-O 距離や, T-O-T 角で Al と Si の分配を識別できるのは Si/Al 比が 1 かそれに近い場合であり, Si/Al 組成比が増大するにつれてその識別は困難になる。

2.1.2 核磁気共鳴法

^{29}Si MAS NMR データより得られる情報は Si とその第一隣接関係にある Al 配位関係のみであり, より高次の隣接関係は得られない。最近の超高分解能 NMR はフレームワーク原子の結晶学的サイトについては驚くほど詳細な情報を示すが, Si と Al の

サイトを区別する情報は含まれていない¹⁾。

2.2 理論的方法

2.2.1 量子化学的方法

この方法は既知の結晶学的に確定された三次元フレームワークからモノマー, ダイマー, テトラマー状の $(\text{TOH})_n$ クラスターを切り出し, サイト毎に Si, Al の置換エネルギーを計算し, それらの値より優先選択サイトを推定する方法^{2, 3)}, プロトンアフィニティと T-O-T 角, T-O-T 角と Al 置換の相関関係などより Al サイトを推定する方法などがあ^{4, 5)}。コンピュータ性能の進展が著しいので, これらの計算がより精緻になり, より大きなクラスターも取り扱われると思われる。

2.2.2 コンピュータシミュレーション法

主としてモンテカルロ法により平衡条件下での Si, Al 分配をシミュレーションにより求めるものである。Melchior⁶⁾, Herrero^{7, 8)}らはフォージャサイト, ゼオライト A などについて Al の統計的分布を議論している。

3. Si, Al 分配と物理化学的特性

上に述べたように Si, Al 分配の実体を実験的, 理論的に決めることは大変困難であるが, Si/Al 比とゼオライトの特性に重要な関係が存在することについては既に多くの報告がある。以下にその例を示す。

3.1 格子定数変化

Breck and Flanigan⁹⁾は Ca-フォージャサイトについて, また, Dempsey^ら¹⁰⁾は Na-フォージャサイトについて Si/Al 比と単位格子定数の関係を調

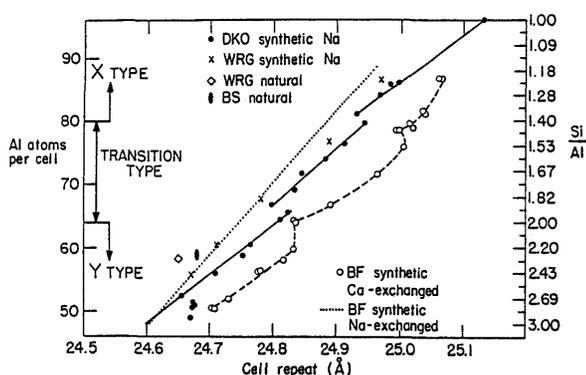


図1 フォージャサイトにおけるSi/Al比と格子定数の関係

文献10参照

べ、図1に示すように、組成比が1.4と2.0に格子定数の不連続点が存在することを報告した。この2点が現在でも広く利用されているゼオライトXとYの境界点である。この問題について Ramdas¹¹⁾, Klinowkii¹²⁾, Melchior¹⁸⁾らがそれぞれ見解を示したが十分解明されていない。

3.2 自由エネルギー変化

Herreroは前述のモンテカルロシミュレーションによりフォージャサイト (FAU), ゼオライトA (LTA)についてSi/Al比の変化に伴うSi, Alの分配と自由エネルギー変化を追跡し, Si/Al比が2.0と1.33において自由エネルギー変化が不連続であることを報告した。図2にそれらを示す。

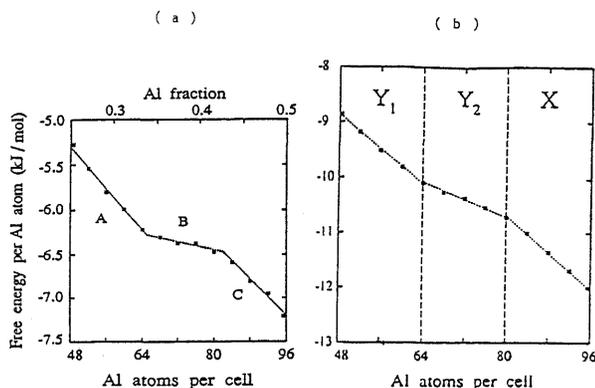


図2 コンピュータシミュレーションによるAl含有量と自由エネルギー変化

(a) LTA (b) FAU。不連続点は両者共にSi/Al = 2.0と1.3。文献7および8参照。

3.3 固体酸特性, 吸着特性

ゼオライト触媒の特徴である固体酸機能については多くの研究がなされている。Beamont and Barthomeuf¹⁴⁾はEDTAおよびアセチルアセトンによるX型, Y型ゼオライトのAl抽出を検討し, (1) X型のEDTAによるAl抽出の限界は単位格子あたり65個 (Si/Al = 2.0)であること, (2) Alは単位格子あたり35-40程度 (Si/Al = 4.0)までは比較的順調に脱離するがそれ以下の溶脱はきわめて困難であること, (3) 単位格子あたり35以下のAlを含むY型は強酸性になることを示した。Breck and Flanigan⁹⁾はCa-Fauについて, トリエチルアミンの吸着量がSi/Al = 1.4-1.5を境にして大きく異なること, また, 水蒸気に対する安定性はSi/Al比が1.3より徐々に増大し, 2.0で最大に達することを示した。

4. Loewenstein 則と Dempsey 則

ゼオライトと同じテクトけい酸塩の一種である長石についてLoewenstein¹⁵⁾は三次元フレームワーク上ではAl原子とAl原子は酸素原子を介して相互に結合することはないという経験則を提示した。Loewenstein則の成立は多くの天然, 合成ゼオライトについて²⁹Si MAS NMR法により確認されている。しかし, Klinowkiiら¹⁶⁾は乾式高温条件下で合成したソーダライトについてこのルールが成立しない例を報告した。Loewenstein則は第1近接関係におけるAl-Al対の問題であるが, これを第2近接関係に拡張して, 第2近接関係のAl-Al対がミニマムであるとしたのがDempsey則¹⁷⁾である。このルールはもともとフォージャサイト上におけるAl分布についてDempseyが述べたもので, これが他のゼオライト系フレームワークに一般的に成立するかどうかは彼自身何も言及していない。筆者¹⁸⁾はX線回折法により決定された既知の7種のテクトけい酸塩についてDempsey則を検討したところスカポライト (ゼオライトとしては登録されていないがソーダライトと同族である)を除いて全てこの則が成立することを確認報告した。²⁹Si MAS NMRデータよりLoewenstein則成立の妥当性は証明されているが, Dempsey則成立の妥当性検証は困難である。解決法がないわけでもない。後述する。

5. 置換クラスターと分布

²⁹Si MAS NMR スペクトルは良く知られているように中心Si原子とその第一近接にあるSi, Alの配位関係を示すものであり、筆者の提示した一次の置換同心クラスター (Substituted Concentric Cluster; SCCL) に相当する。一定 Si/Al 比の下ではこれら置換クラスターのタイプと頻度は Loewenstein 則のみでは種々の値をとり得るが、Dempsey 則を付加すれば一定の値のみをとる¹⁸⁾。 Si/Al 値と SCCL の出現頻度の関係を図 3 に示す。これによると SCCL のタイプと頻度は Si/Al 組成変化と共に直線的に変化し、組成比が 4.0, 2.0, 1.33 に不連続点を生ずることがわかる。大変興味のあることはこれらのポイントが前述のフォージャサイトにみられる物性値の不連続点と見事に対応することである。これらの点は Si/Al の連続固溶系の斜長石系列にも存在する。モンテカルロ法による検討は前述の Herrero により行われているが、Si/Al 比が 1.3 と 2.0 に自由エネルギーの不連続点が存在する結果がだされている。筆者らは分子動力学法によりソーダライトについて Si/Al 比と格子定数の関係を調べたところ Si/Al 比が 1.4 と 2.0 において同様の不連続点が存在すること、この不連続性は Dempsey 則を満足するような Al 分配においてより強調されることも確認した。

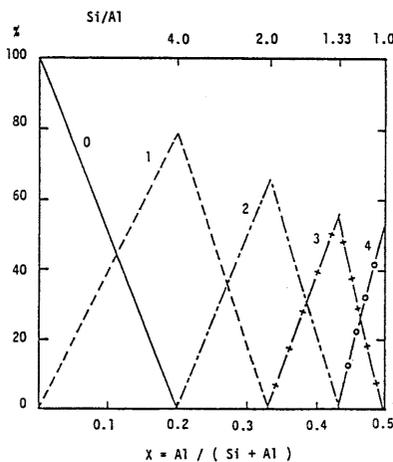


図 3 Dempsey 則成立条件での Si/Al 比と置換クラスターの頻度分布の関係

不連続点に注意。0, 1, 2, 3, 4 : 置換クラスタータイプ。NMR スペクトルの Si(0Al), Si(1Al) .. に対応する。文献 12 参照。

6. 置換ノードマトリクス法による Al 分布の決定

Loewenstein 則, または, Dempsey 則成立条件下におけるゼオライト 3 次元フレームワーク上での Al 分配は主にモンテカルロ法により求められてきた。この方法は一つの近似的方法であり全ての可能な分配を求めているわけではない。一般に Al の分配に関して結晶学的な意味での並進対称性が存在するかどうか保証はない。無限の広がり格子の上では無限の分配が可能である。しかしこれでは、議論が進まないで単位格子または拡張単位格子を仮定するのが通例である。仮定しても含まれるサイト数が増えるに従って、それらの分配は急速に増加するので手におえない。そのための近似法としてモンテカルロ法が用いられて来たのである。Al 分配の推定法としてはフレームワークの対称性を利用する方法もあるが、Al 分配がこの対称性に律せられている保証はない。もともと結晶学的対称性はフレームワークの点対称を示し、ノード相互の結合対称性を示しているわけではない。Loewenstein 則の問題を考える場合にはむしろトポロジカルな意味でのノード結合対称性が重要になる。どんなフレームワークに対しても適用できる一般理論を以下に示す¹⁹⁾。フレームワークの特徴はその結合関係に反映されている。これは図 4 (a) に示す結合マトリクスとして表現できる。この結合マトリクスは隣り合うサイト同士の結合関係を 1 と 0 で示したものである。このマトリクスの横行または縦列に沿って足し合わせると全て 4 である。これはフレームワークを構成する点(ノードとも言う)の結合手が 4 であることを意味

(a)												(b)													
node number												node number													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	-2	0	0	-1	-1	0	0	0	0	-1	-1		
2	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	1	
3	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	-2	-1	-1	0	0	0	0	-1	-1	0	
4	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	
5	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	-1	0	-1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	
6	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	-1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	
7	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1	1
8	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1
9	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1
10	0	1	1	0	0	0	0	1	9	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0
11	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	-1	0	-1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0
12	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	-1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4												-6 4 -6 2 0 2 4 4 4 4 2 0 2													
node index																									

図 4 ソーダライトフレームワークの結合マトリクス (a) と置換ノードマトリクス (b)

最下段はノードインデックスを示す。文献 19 参照。

している。ゼオライトはテクトけい酸塩の一種であるからこれは当然である。ここで、今、ノード番号1と3にAlを置換したと仮定しよう。この置換操作に関連してマトリクスの対応する1行1列、3行3列の要素の符号を全てマイナスにし、対角項に-2を加える。このマトリクスを置換ノードマトリクスと名付け、図4(b)に示す。このマトリクスについて改めて行または列に沿って足し算を試みる。このマトリクスは対称行列なので、行と列は同一の結果を与える。ここに出現する数値は-6, -4, -2, 0, 2, 4の何れかであり、これらをノードインデックスと名付ける。これらの数値は図5の置換クラスターと1:1対応し、さらに、NMRのスペクトル成分とも対応する。ところで、この図で明かなように、ナンバー4のクラスターを除いては、中心Si原子とAl原子とは第一隣接関係にあり、中心SiをAlにより置換することは出来ない。従って、置換ノードマトリクスの列和数列の中で4に対応するノードだけが置換の対象になり得るわけである。全てが4の数列から出発して、置換数が1の場合を全て数えあげ、続いてその上に置換数が2の場合を全て数え上げという操作を実行すれば数え落としなしに全てを網羅することが出来る。数え上げた結果の実例を表1に示す。この方法はマトリクス操作のためコンピュータ処理に向いている。図6にSodaliteについてこの方法により求めたAl分布の実例と対応する²⁹Si NMRスペクトルのタイプと強度を示す。図の下段における数列、たとえば00244はNMRスペクトルパターン、即ち、Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al), Si(0Al)に対応する強度を示す。また24/42はAl 2個の分配総数42の中でこのタイプの分布をとるものの総数が24であることを示す。

7. フレームワーク上でのAl分布

一般に粉末試料の化学組成は平均値であり、Si/Al比は平均値の周りに分布するはずである。単結晶といえどもSi/Al比の値は試料の中心部と外部では異なることがEPMA化学分析により示されている²⁰⁾。また、たとえ化学組成は均一であってもス

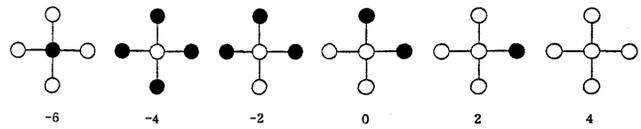


図5 一次の置換同心クラスターとノードインデックス
白丸はSi原子を、黒丸はAl原子を示す。
数値はノードインデックス。

表1 Loewenstein則条件下で可能なAl分配総数

Al no	Sod	alb	LTA	sca	LTL
1	12	16	24	24	36
2	42	88	228	228	558
3	52	200	1112	1104	4896
4	33	180	3036	2936	26925
5	12	48	4776	4336	97212
6	2	8	4316	3480	235054
7			2184	1440	381888
8			588	264	412595
9			64		288952
10					124944
11					30240
12					3148

最左列はAlの置換数。
Sod: ソーダライト, alb: 長石, LTA: ゼオライトA, sca: スカポライト, LTL: ゼオライトL

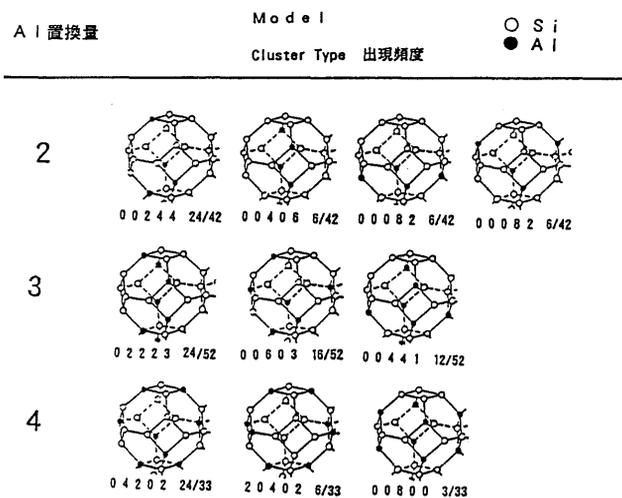


図6 Loewenstein則を満足するソーダライトフレームワーク上でのAl分布(置換数が2, 3, 4の場合)

白丸はSi原子を、黒丸はAl原子を示す。
左端の数値2, 3, 4は置換Al数。
下段の数値00244はNMRスペクトルパターン、24/42は42の分配総数中24通りがこれと同一分配パターンであることを示す。

ベクトルは単一ではなく幾つかのスペクトルの重ねあわせであるかも知れない。従って、一般に実測²⁹Si NMR スペクトルはこれら異なるスペクトルの平均値とみたほうがよい。数式上実測スペクトル P_0 は幾つかの基本スペクトル P_i の線形結合として表現できる。

$$P_0 = w_0 + w_1 \cdot P_1 + w_2 \cdot P_2 + w_3 \cdot P_3 + w_4 \cdot P_4$$

ここで基本スペクトル P_i は前述の置換ノードマトリクス法により、スペクトルの重み w_0, w_1, w_2, w_3, w_4 はシンプレックス法により推定できる。この方法を図7に示す合成ゼオライト ZK19 (構造タイプ PHI) と W (MER) に適用し、前者は Si/Al 比が 2.2 の 3 種のスペクトル、後者は Si/Al 比が 2.2 と 1.9 からの 3 種のスペクトルの重ね合わせとして説明できること、またこれらのスペクトルはいずれも Dempsey 則を満足することなどがわかった²¹⁾。しかし、この方法でもスペクトルのパターンと頻度が推定できただけであって、フレームワーク上での実際の分布が明らかにされた訳ではない。同一のスペクトルパターンに対して異なる分布が多数存在する。この方法では可能な分布を絞りこめたが個々の分布の実体を決定したわけではない。分布の実体決定の困難さは既に述べた通りである。しかし、これらの分布がゼオライトの諸物性を規定していることから、個々の分布に対する計算物性と実測値との比較がこの問題に対する一つの有力なアプローチになり得ると思われる。abinitio 計算や分子動力学法による物性計算が急速に進んで来ているので今後の発展が大いに期待できる。

8. おわりに

以上フレームワーク上における Si, Al 分布の決定法、Al 分布と諸性質の関係などについての報告をまとめた。ゼオライトフレームワークは結晶体であり、フレームワーク自身は並進対称性により規定されている。しかし、フレームワーク上での Al 自身が並進対称性により規定されているかどうかはわからない。ここに Al 分布決定の困難さがある。Al 分布と特性発現の関係を明かにすることは新機能の開発のみならず、ゼオライト化学の根本的問題を理解する上できわめて重要であるが、特性発現の場としての格子空間形成にも重要な寄与をしていることを見逃すわけには行かない。ゼオライト合成に関連した今後の問題の一つでもある。

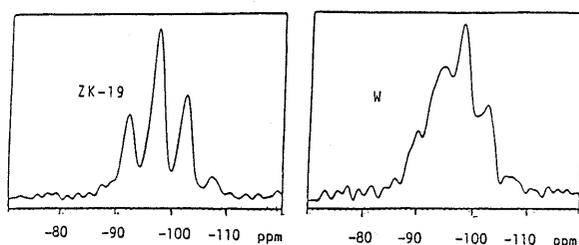


図7 ZK19 (PHI) と Z (MER) の²⁹Si NMR スペクトル

文献21参照

文 献

- 1) C. A. Fyfe, Y. Feng, H. Grondey, G. T. Kokotailo and H. Gies, *Chem. Rev.*, **91**, 1525 (1991)
- 2) E. G. Derauane and J. G. Fripiat, *Zeolites*, **5**, 165 (1985)
- 3) P. J. O'Malley and J. Dwyer, *Zeolites*, **8**, 317 (1988)
- 4) A. Redondo and P. J. Hay, *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993)
- 5) A. Chatterjee and R. Vetrivel, *Zeolites*, **14**, 225 (1994)
- 6) M. T. Melchior, *A.C.S. Sump. Ser.*, **218**, 241 (1983)
- 7) C. P. Herrero, L. Utrera and R. Ramirez, *Phys. Rev. B*, **46**, 787 (1992)
- 8) C. P. Herrero, Proc. Int. Symp. Zeolites and microporous crystals, Nagoya, 85 (1994)
- 9) D. W. Breck and E. M. Flanigen, "Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind., London, 47 (1968)
- 10) E. Dempsey, G. H. Kuhl and D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, **73**, 387 (1969)
- 11) S. Ramdas, J. M. Thomas, J. Klinowski, C. A. Fyfe and J. S. Hartman, *Nature*, **292**, 228 (1981)
- 12) J. Klinowski, S. Ramdas, J. Thomas, C. A. Fyfe and J. S. Hartman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78**, 1025 (1982)
- 13) M. T. Melchior, D. E. W. Vaughan and A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4859 (1982)
- 14) R. B. Beaumont and D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **27**, 45 (1972)
- 15) W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **39**, 92 (1954)
- 16) J. Klinowski, S. W. Carr, S. E. Tarling and P. Barnes, *Nature*, **56**, 330 (1987)
- 17) E. Dempsey, "Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind. London, 293 (1968)
- 18) M. Sato, *Chem. Lett.*, 1195 (1985)
- 19) M. Sato, *J. Math. Chemistry*, **7**, 341 (1991)
- 20) R. Ballmoos, G. Gubser and W. M. Meier, Proc. 6th Int. Zeolite Conf. Reno, 803 (1984)
- 21) M. Sato, K. Maeda and K. Hirasawa, Proc. 10th Int. Zeolite Conf. Garmisch-Partenkirchen, 589 (1994)

On Some Problems of Si, Al Distributions in Zeolite Frameworks

MITSUO SATO

Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University

Current approaches on determining Si, Al distributions in zeolite frameworks, the relationships between Si, Al distributions and physical as well as chemical property, and the meaning of Loewenstein and Dempsey rules have been reviewed. An exhaustive enumeration method of Si, Al distribution on the basis of substituted concentric cluster and substituted node matrix concepts is introduced. By combining this method with ^{29}Si NMR data, it is shown that the possible distributions can be selected effectively. Application examples for ZK29(PHI) and W(MER) are presented.

Key words: Zeolite lattice, Al distribution, Loewenstein rule, Dempsey rule, Substituted node matrix.