

《 解 説 》

私のゼオライト研究遍歴

高石哲男

豊橋技術科学大学 名誉教授

30余年にわたる私のゼオライト研究を回顧し、いま研究中の問題、将来の課題について述べる。

1. はじめに

私はゼオライトのガス吸着から出発し、 $C^{18}O_2$ と骨格間の ^{18}O アイソトープ交換反応を測り、ゼオライトの反応性を求める手法を完成した。次に、ゼオライト中のAlの規則分布決定法を確立し、Alの規則分布がゼオライトの特性を如何に支配するか、数例を示したが、進行中のものもある。例えば、『Alを2個含む5員環は不安定である』という経験則とか、『結晶成長時のプリカーサ分子中のAl分布が格子中に転写される』など、一部証明したが、完全ではない。現在進行中である。

これらは古典的にストレートに解ける問題だが、そうはいかない問題がある。ゼオライト骨格の柔軟性が主役を演じる現象で、これらをどう理論化するか？目下思案中。

以下、解けた問題、未解決の問題を含めて研究経過を解説する。紙数の制限もあり、かいつまんで話の筋道だけを説明しよう。

2. ガス吸着

2.1 A型ゼオライトのガス吸着

ガス吸着の研究を長く続けてきた関係で、1970年頃小松電子金属の八剣君が『 SiH_4 (分子径 5 Å) 中 1ppm の PH_3 (分子径 4.5 Å) を吸着で取り除けないか？』と相談にきた。『4A型ゼオライトでは両者とも吸着しないし、5A型ゼオライトは両者とも吸着してしまう。適当なイオン交換をしたら、何か良いものが出来るかもしれない。』と極めて無責任な返答をした。聞いた方もいい加減で、『手元にあった

3A型ゼオライトをPbやZnで交換したら、何か変なことが起きた。考えてみて呉れ。』という次第で、A型ゼオライトを本格的に調べることになった。

まず板橋慶治君 (現東ソー) が K_{12} -A の Zn イオン交換等温線を測るとステップが出現し、小松から派遣された遊佐厚君 (現オリンパス研究所所長) と私が吸着特性を測り図1を得た¹⁾。A型ゼオライトの α ケージへの窓は8員環で、 K^+ がこの8員環を塞いでいるから、有効隙間径は普通は3 Åである。図1は『 Zn^{2+} を単位胞当たり3.5個ほど入れると有効隙間径が4.5 Åになる』ことを示している。如何にして有効孔径が4.5 Åになったか？色々調べた結果『 Zn^{2+} イオンの影響で K^+ の住んでいるポテンシャルの底がフラットになり、有極性分子がアタックすると容易に道を空ける。』ことが分かった。

結果を1973年第三回IZCで発表したら、Imperial CollegeのDr.Parsonageが『パーコレーション理論で解析したか？』と質問した。田舎で独りポッチで研究している身には何のことも分からないから『No!』と返答。手の内を見すかしたか、パーティの時パーコレーション理論の何たるかを説明してくれた。そもそもパーコレーション理論は電話回線網の有効活用のため開発されたもので、その後果樹園団地における害虫の伝播防止、地震の機構の説明など広く利用されていた。ところで、A型ゼオライトはHammersleyがパーコレーション理論計算に用いたモデルにピッタリである。遊び心が湧いて、実験的に理論を精密実証をしたのが図2である²⁾。パーコレーション曲線としては、全分野を通じてこれが最高のものと自負している。

UCCのBreckがトランス-1-ブテン、トランス-2-ブテンとシス-ブテンを分離できる点に大変興味を

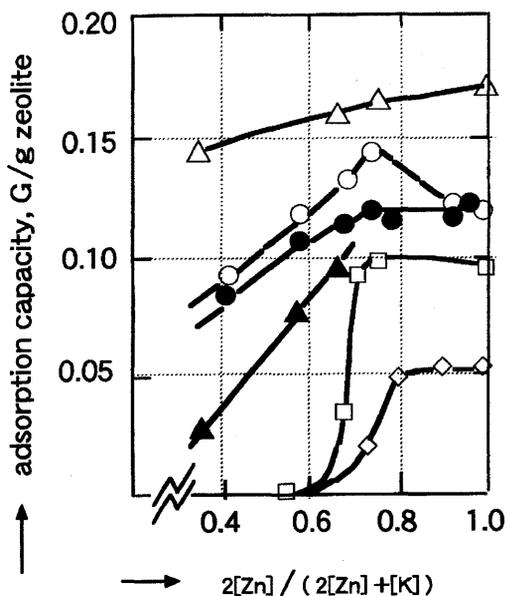


図1 $Zn_xK_{12-2x}A$ ゼオライトの分子ふるい作用¹⁾

- ◇, SiH_4 ; ▲, PH_3 ; ●, trans-but-2-ene;
○, trans-1-but-ene; □, cis-but-2-ene.
△, NH_3

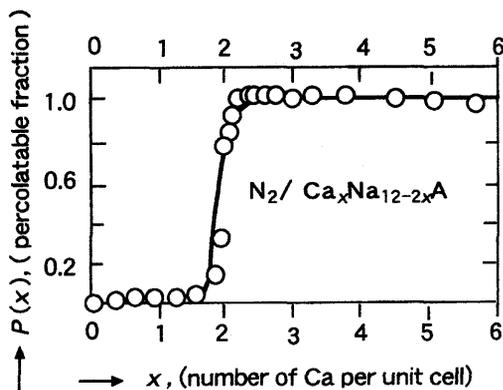


図2 $Ca_xNa_{12-2x}A$ ゼオライトの N_2 吸着におけるパーコレーション作用²⁾ ○, 実測値; 実線, 理論値

示した。誰も実用化しなかったが、ゼオライト特性の多彩性を実現した例として理論的意義は大きい。

PH_3 を多量に含む SiH_4 を(K, Zn)-Aゼオライトのカラムに通すと、 PH_3 濃度は $1/10^6$ に激減する。 PH_3 初期濃度を 10^{-6} とすれば、最終濃度は 10^{-12} になる筈であるが、ガスでは分析出来ないから、小松電子

金属で純化ガスから単結晶を作り抵抗を測ると、ジーマンスでzone refiningを60回かけて漸く達した抵抗値を一発で実現し、twelve-nineの純度であることが実証された。然しこの方法ではorderは出るが、絶対値には誤差を多い。そこで立教原子力研究所の物理の人に、この結晶から放射線固体検出器を作って貰うと素晴らしい性能のものが出来、 1×10^{-12} の精度でPの濃度が求められた。この方法で極高純度Siの標準試料を作り、不純物分析簡便法の検量線作成に利用した。(極高純度Siの話は、拙著解説「極高純度への挑戦」³⁾を参照されたい。)

当時はLSI開発の揺らん期であり、 SiH_4 にdonorやacceptor成分を加えてSi単結晶上にepitaxial膜を積む技術の完成が急がれていた。出発 SiH_4 をきちんと制御してから不純物を加えた方が安定した工程である。某社の担当ボスに其の主旨を説明したが、「先生、私たちはもっと程度の低い事をやっているのです。」とのことで、今の常識では考えられぬ状況だった。さらばと、日本生産技術研究所の五味さんに此の吸着剤を使った SiH_4 purifierを試作して貰い特性を測り、*Rev. Sci. Instrum.*⁴⁾に発表し、同社から売り出して一件落着。実用研究では、特許逃れを防ぐためつまらぬ実験もしなければならぬし、吸着剤の寿命や再生など、科学的には興味のない研究も必要である。これは私の肌にあわないので、以後実用研究はやるまいと思った。

2.2 1次元吸着ガス

吸着現象を基本から理解するには、吸着熱、吸着分子のエントロピー(配置のエントロピーと熱エントロピー)全てを知らねばならない。固体内と異なり、表面では欠陥が矢鱈に多く、表面不均一を無視した理論は絵空事である。吸着の教科書に表面不均一をチョコッと取り入れた理論も載っているが、あまり役に立たない。なるべく均一表面の試料を探しても、理想には遠い。実際Langmuir式で近似できる実験データは今までに3つしかない。こんな状況では、配置のエントロピーと熱エントロピーを別々に求めることなど出来ない。何か理想的な系がないのか?吸着分子が自由飛行していれば、表面が不均一でも分子は平均化されたポテンシャルを感じる。つまり不均一の影響を消すことができる。然し理想的と思われるグラファイト上でも、局在化吸着し易く、不均一性の影響が出てくる。

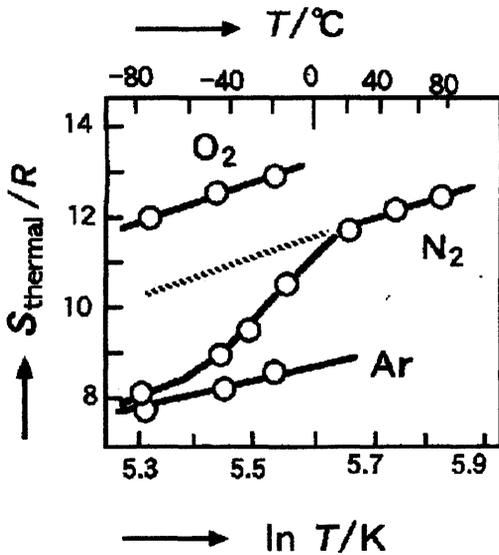


図3 モルデナイトに吸着した分子の熱エントロピー⁵⁾

モルデナイト中の1次元吸着ガス — 思案の末1次元吸着ガスがクローズアップして来た。ゼオライトの1次元ポア—中では分子は四方から引っぱられ、孔壁に縛られず宙に浮くから、自由飛行が実現しやすい。Ar, O₂, N₂のモルデナイトへの吸着等温線 (log 吸着量 vs. log P) は低圧域では0.999の相関で直線になり、Henry constant: k_H が正確に求まる。 k_H の温度係数から吸着分子の熱エントロピーを求めると、図3を得る⁵⁾。一方、理想気体分子の熱エントロピー S_{therm} は次式で与えられる:

$$S_{therm}/R = \text{const.} + n \ln T,$$

$$\text{傾斜 } n = (\text{飛行次元数})/2 + (\text{回転の自由度数})/2 + (\text{ポテンシャル底における振動の自由度数}).$$

図3で、Ar, O₂の傾斜 n はそれぞれ2.5, 3.5で、教科書に載るようなデータである。N₂は高温では $n=3.5$ に、低温では $n=2.5$ に収れんする。N₂は大きな四重極モメントを持ち、孔内の電場との相互作用が大きく、低温では回転が束縛される。一方 const. の項からは、ポテンシャル底における振動の周波数が求まる。

O₂は常磁性で、ガス状ではESRで感知できるが、トラップされるとスピン—格子緩和時間が短くなりESR信号が出ない。O₂が本当に1次元ガスになれば、ESRで捕えられる筈である。吸着O₂のESR信号は3次元ガスのものと同じ位置に出て、線幅の圧プロ

ードニングは1次元ガスの衝突時間から計算した値に一致した。これも第三回IZCで発表した。

以上、低吸着量の領域はうまく解析出来たが、吸着量が増し理想気体からズレると解析不可能になる。それは (孔径) > (分子径) のため、密度が増すと1次元性を維持出来なくなり、配置のエントロピーは複雑になり、手がつけられない。(孔径) と (分子径) が接近すれば、密度が増しても1次元性を維持出来るであろう。そこで孔径の小さいフェリエライトが浮上する。

フェリエライト中の1次元吸着ガス — 高吸着量領域まで1次元性を維持していれば、吸着分子同士の相互作用を正確に求められる。吸着分子同士のポテンシャルは自由空間中の分子間ポテンシャルとは当然異なる。その差分を問題にするのである。

一般に多体系の相互作用ポテンシャルは対間ポテンシャルの和で近似する。しかし場合によっては、三体効果を考慮する必要も生ずる。まず3個の分子からなる系を考える。全系のエネルギー U_{tot} は次式で与えられる:

$$U_{tot} = U_{12} + U_{23} + U_{31} + U_{123}$$

ここに U_{ij} は対間ポテンシャル、 U_{ijk} は三体項 (量子三次摂動エネルギー) で、気体の第三ビリアル係数に効いてくる。吸着エネルギー U_{ads} は

$$U_{ads} = \sum_i U_{1,i} + \sum_{ij>i} \sum U_{1,ij} \tag{1}$$

で与えられる。ここに i, j は吸着媒を構成する原子を指定する。この場合の三体項を実験的に分離測定するのは難しい。2個吸着した系の全系のエネルギー U_{tot} は

$$U_{tot} = U_{ads,1} + U_{ads,2} + U_{12} + \sum_i U_{12,i} \tag{2}$$

で与えられる。三体項 $\sum U_{12,i}$ 中の1つ1つは小さいけれど、和をとると大きくなる。こうして、吸着分子間のポテンシャルは自由空間におけるポテンシャルと異なってくる。精密な測定をしてこの項を求めると吸着基礎研究者の間で長年の懸案であったが、Everettも Halseyも成功しなかった。当時の真空技術では無理であった。

さて1980年代前半物理吸着測定に必要な真空技術はほぼ出揃った。これらを採用して私が作った容量法吸着測定装置では、気体圧力1~1000 Torrを5桁

の精度、 $\pm 3 \times 10^{-3}$ K の温度制御、壁からの放出ガスは極めて小さく、 10^{-6} Torr の真空を長時間維持できる。Xe をプローブ・ガスにすれば、[10 cm² の BET 面積を 3% の精度で測れる]。この装置で大面積を持つゼオライトを測るのだから、記録的高精度のデータを得たわけである。吸着等温線は

$$\ln(P/c) + \ln k_H = 2Bc + (3C/2)c^2 + (4D/3)c^3 + \dots$$

$$c = N_{\text{ads}}/L \quad (3)$$

と表わされる。ここに L はポアー全長、 B , C , D は 1 次元ガスの第二、第三、第四ビリアル係数であり、 k_H , B , C , D とそれらの温度係数まで求まる。(3 次元ガスで C の温度係数まで求めた例は少なく、まして D を測った例は全くない。) B の解析から三体項が大きな反発力であることが分かり、シミュレーション計算の結果と実測値とは大略一致している。

等量吸着熱 q_{st} は Clausius-Clapeyron の関係式で与えられる：

$$q_{\text{st}} = -k[\partial \ln P / (1/T)]_{N_{\text{ads}}} \quad (4)$$

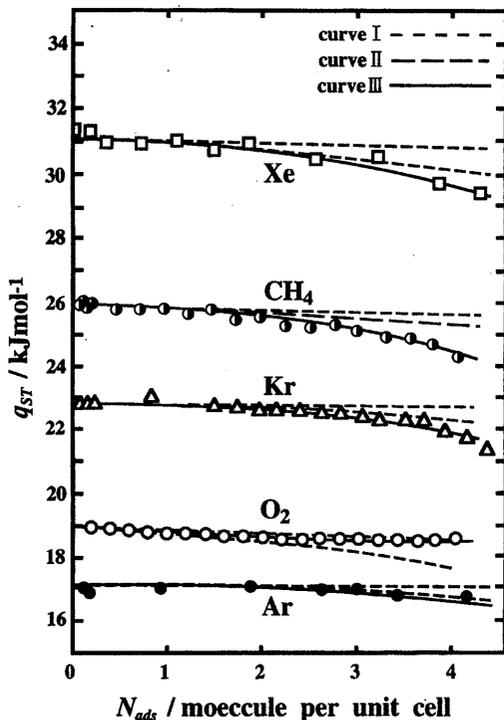


図4 フェリエライトに吸着した1次元ガスの等量吸着熱の吸着量依存⁶⁾

一方 (3) 式から

$$q_{\text{st}} = q_{\text{st}}^0 - k[2cdB/d(1/T) + (3/2)c^2dC/d(1/T) + (4/3)c^3dD/d(1/T) + \dots] \quad (5)$$

図4では、(4)からの値を点で、(5)からの値を線で表わした。(5)の2項目まで(Curve I), 3項目まで(Curve II), 4項目まで(Curve III)と近似を上げていくと、Curve IIIで実測点に収れんする⁶⁾。

たいていの場合 $dB/d(1/T)$, $dC/d(1/T)$, $dD/d(1/T) > 0$, つまり吸着分子同士は反発しあうが、O₂だけは $dD/d(1/T) < 0$ である。4量体 O₂-O₂-O₂-O₂ では、何らかの凝集力が働いてることを示す。O₂ のチェーンを作れば半導性を持つかも知れないなど、空想を巡らしたくなる。閑話休題。精度を向上すると、予測もしないことが分かるものである。

2.3 Ca₆A ゼオライト中の反磁性 O₄ 分子

O₂ 分子の2量体、すなわち反磁性 O₄ の存在は未解決の問題であった。1914年のPerrier & Kamerling-Onnesの実験、Lewisのオクテット説による説明、Paulingの計算と、連綿と論じられて来たが確証は得られず、否定論者が優勢であった。前項で4量体 O₂-O₂-O₂-O₂ が捕まったが、2量体 O₂-O₂ の気配は全くない。2量体が出来るとすれば、孤立したカチオンにトラップされた場合で、低温で Ca₆A ゼオライト中の Ca²⁺ 上が有望になる。

真空天秤と磁化率測定器を組み合わせると、吸着量と吸着酸素の磁化率を同時に測ると、吸着酸素の一部は反磁性になっている。反磁性酸素は O₄ であるとして、データを整理すると図5を得る⁷⁾。等温線はよい直線性を示し、万事OK!と思われるが、そうではない。液相や気相なら、 $[O_4]/[O_2]^2 = \text{const.}$ となるが、吸着相ではLangmuirの項 $\theta/(1-\theta)$ が掛かってくる筈である。この矛盾を解かねばならない。

A型ゼオライトの単位胞中には、六員環が8個(うち6個にCa²⁺が居る)、四員環が12個含まれている。[O₂は六員環と四員環上に吸着できるが、O₄はCa²⁺上にしか吸着しない]と仮定して計算すると、図5の●を得る。吸着熱、反応熱は次のようになる：kJ/molの単位で、

$$q_{\text{st}}(\text{O}_2/\text{Ca}) = 12; \quad 2(\text{O}_2/\text{Ca}) = (\text{O}_4/\text{Ca}) + 2;$$

$$2\text{O}_2(\text{gas}) = (\text{O}_4/\text{Ca}) + 26$$

O₄の形は次のようにして決まる。O₄が四角形なら

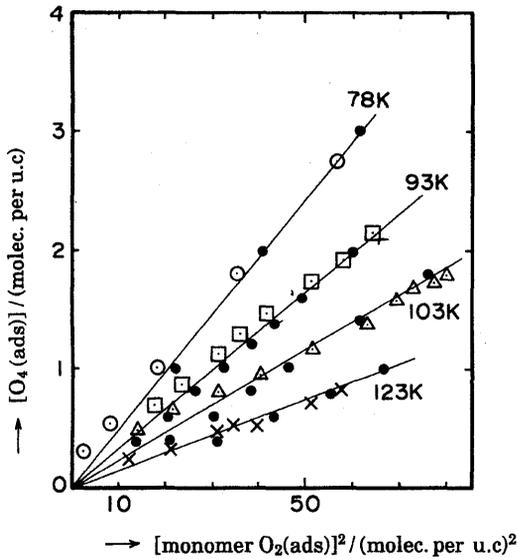
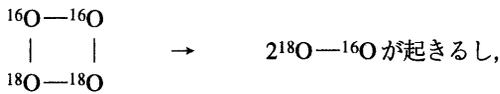


図5 Ca₆Aゼオライトに吸着した酸素分子の磁化率から求めた反磁性分子O₄の濃度⁷⁾



線形なら ${}^{16}\text{O}-{}^{16}\text{O}-{}^{18}\text{O}-{}^{18}\text{O} \rightarrow {}^{218}\text{O}-{}^{16}\text{O}$ は起きない。実測によればアイソトープ交換はおこらないから、O₄は線形である。これはLewisやPaulingの予想に反しているが、分子軌道法では納得できる結果である。

3. 格子の反応性

吸着や触媒に使う場合、欠陥が活性点として働いていないか？心配になる。活性点の格子酸素は、C¹⁸O₂と容易にアイソトープ交換するであろう。また、正常の格子酸素の交換反応性はゼオライトの耐熱性の目安になる。交換反応の研究から色々なことが分かる。

A型ゼオライト — A型ゼオライト中のカチオン分布は徹底的に調べあげてあるので、これとC¹⁸O₂間のアイソトープ交換を温度と組成の関数として測った。学生の遠藤章（現原子力研）が4年間、約6千時間かけて求めた結果を要約すると、以下のとおり。

- 1) 約2%の活性格子酸素があり、欠陥に帰属される。
- 2) 結晶学的に異なる3種の格子酸素について、交換反応速度係数を別々に求めた。

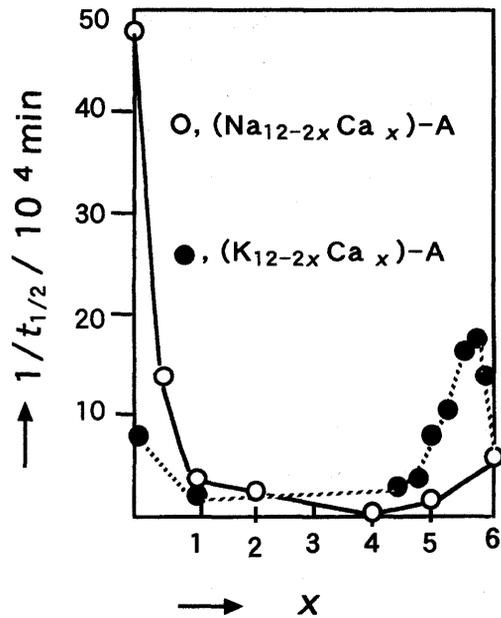


図6 C¹⁸O₂とゼオライト骨格酸素間の¹⁸O交換反応⁸⁾。
t_{1/2}、骨格酸素の半分を交換するに要する時間

- 3) K_{12-2x}Ca_x-A, Na_{12-2x}Ca_x-A (6 ≥ x ≥ 0) について、交換反応速度を求めた。
- 4) 格子酸素の半分が交換されるに要する時間を t_{1/2} とすると、図6を得る。(CO₂ O_{lattice}) · 2 cation なる活性錯体を想定し、既定のカチオン分布を参照すると、図6の複雑なカーブをスマートに説明できる⁸⁾。

ZSM-5 — ZSM-5をGaイオン交換すると、Gaが格子位置に入るといふ信じ難い話があった。これは**格子欠陥にGaが入るに違いない**と考えて、アイソトープ交換とH₂Oの吸着カロリメトリーを突き合わせて、予測を証明した。(吸着カロリメトリー関連は以下にも出てくるが、堤和男教授が別論文で詳説する。) 1987年ベルギーでのゼオライト・ワークショップのとき、遠藤君が八嶋研の山岸孝司君にアイソトープ交換の有用性を懇切に教えた。山岸君はすぐマス・スペクトロメターを買って貰い、アトム・インプランテーションをおこない、大成功した。

AIPO₄-5 — UCCでAIPO₄-5の合成に成功したとき、有機不純物の吸着剤（とくに半導体工業用水の処理剤）として期待した。ところがAIPO₄-5は親水性を示し、期待が外れた。【結晶学的には疎水性に

決まっているから、親水性は欠陥に寄せられよう。」と考へて、アイソトープ交換とH₂Oの吸着カロリメトリーを併用して、この予想を定量的に証明した。

750℃でさらに交換を進めると、格子酸素の1/4だけが交換する。AlPO₄-5には結晶学的に4種の酸素(OI, OII, OIII, OIV)があるが、OIIだけが交換反応すると断定できた。最近AlPO₄-5の結晶構造の精密解析が進み、OIIの住むポテンシャル谷はダブル・ミニマムらしいと言われている。それならOIIは反応し易いわけだ。

4. Al-Si規則分布とゼオライトの特性

4.1 Al-Si規則分布決定法

吸着や触媒特性を調べる場合、カチオンの正確な位置が分からぬまま通り過ぎている。カチオンの位置を知らずに、特性の根本的理解はありえない。カチオンの位置はAlの分布に支配されているが、XRDではAl-Si分布を決定できない。AlとSiのX線散乱能の差がごく小さいからである。Al-Siの短距離オーダーは²⁹Si MAS NMRで求まる。Al-O-Al回避則を満たすAl規則配置を理論的に求めて、²⁹Si MAS NMRスペクトラムに合致するものを選べば、問題解決である。この方針で、1987年ゼオライト・オメガ、1988年ゼオライトLを解いた。この場合、小手先細工の直観的方法を使用しているの、解の唯一性の保証はない。

次に、モルデナイトは直観では解けない。板橋君の実験データを仔細に検討すると、3c長周期構造がある。Al規則配置には数千の候補が出てきて、従来法では手も足も出ない。退官後3年かけて一般的解法(connectivity-configuration matrices法)を完成して、再挑戦した。この間の実験と理論とのタグマッチについては、板橋君が後続論文で詳説する。

4.2. 5員環の不安定性

モルデナイトの解析中に次の経験則を得た：「Alを2個含む5員環は不安定である」。この経験則から、フェリエライト等多くのペンタシル・ゼオライトでSi/Al=5になることが、自動的に出てくる(以下、Alを2個含む5員環を5-ring(2 Al)と略記する)。高耐熱性のクリノプチロライトは5-ring(2 Al)を含まず、同一骨格で耐熱性の極めて低いヒュウランダイトは5-ring(2 Al)を含む。ヒュウランダイトを脱Alして高耐熱性に転換し、「熱的不安定の原因は5-ring

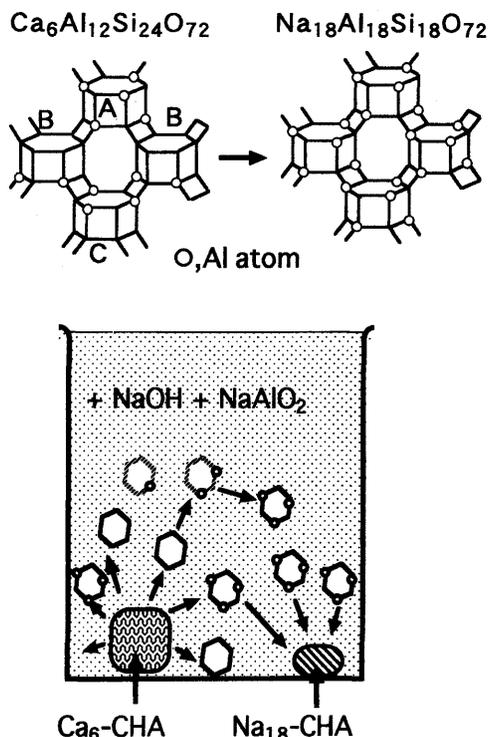


図7 種結晶Ca-チャバサイトからNa-チャバサイトの合成。プリカーサー分子の振る舞い

(2Al)にある」と実証する実験を計画中である。

1997年Ricchiardi & NewsamはAlフリーのZSM-5にAlを導入するシミュレーション計算をした。Al導入時5員環は揺らいでエネルギー極小点に落ち着くのに時間がかかる。Alを1個導入するだけでも極小点が数個生ずるらしい。彼等はこれを奇数員環不安定性と呼んでいる。Alを2個導入すれば、多分カタストロフになるのでは、と推測される。将来の重要テーマである。

4.3. プリカーサー分子とAl-Si規則分布

チャバサイト — プリカーサー分子がゼオライト結晶表面と縮合(脱H₂Oあるいは脱NaOH)して結晶が成長する。Si(OH)₄やAl(OH)₃がバラバラに降ってきて成長するのではない。そうすると、プリカーサー分子とゼオライト表面のマッチングの良否が結晶の成長を左右する。そして、プリカーサー分子中のAl分布がゼオライト格子中に転写されることになる。Engelhardt社のThrush & Kunickiの実験はこれらを支持している。適切な組成の溶液中で天然

チャバザイト (図7の $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$) をシードとしてNa-チャバザイト (図7の $\text{Na}_{18}\text{Al}_{18}\text{Si}_{18}\text{O}_{72}$) を合成した⁹⁾。新結晶は天然チャバザイトの上に積もるのではなく、新しい場所に成長する。図示すれば図7のような過程で合成される。そして、結晶成長におけるインダクション期間は次の2段階、(プリカーサー分子が蓄積して臨界濃度に達する) → (プリカーサー分子からの結晶核の生成) に別けられ、シードの役割は「自分が溶けて第一段階を促進する」にある。板橋君の永年の経験によれば、シードが溶ける条件下でのみシードが有効である。この結果も定性的だが上記の見解を支持する。

フォージャサイト — チャバザイトのプリカーサー分子として、 Si_6O_6 環と $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_6$ 環があった。これから2種の二次構造単位D6R-3 (Alを3個含んだ2重6員環) とD6R-6 (Alを6個含んだ2重6員環) が出来る。一方、フォージャサイトの骨格も同様の二次構造単位から出来ている。しからば、フォージャサイトのプリカーサー分子も Si_6O_6 環と $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_6$ 環であろう。 Si_6O_6 環と $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_6$ 環が適当な濃度比で存在するとき、これらを規則的に配列して、色々な対称性の結晶を組み上げられる筈である。それを試みて次の結果を得た：

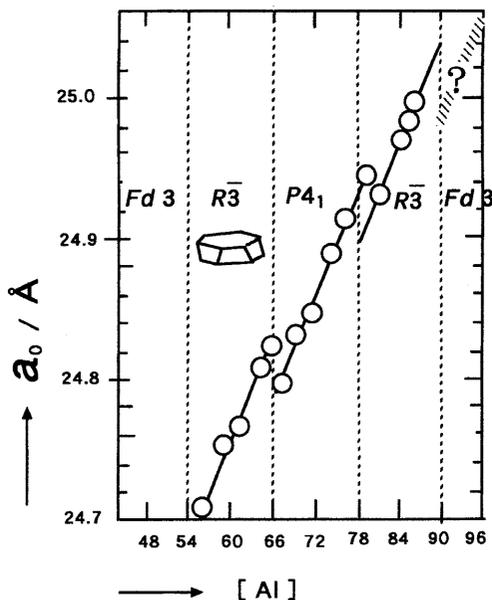


図8 フォージャサイトの構造のAl濃度依存性
 a_0 , 格子常数; [Al], 単位胞当りのAl原子数

$[\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_6]/[\text{Si}_6\text{O}_6] = 4/4, 5/3, 6/2, 7/1, 8/0,$
あるいは

$[\text{D6R-3}]/[\text{D6R-6}] = 4/0, 3/1, 2/2, 1/3, 0/4$

の組成で規則的配列を得、空間群は $Fd\bar{3}, R\bar{3}, P4_1, R\bar{3}, Fd\bar{3}$ (同順) となる。これら理想組成からズレると、 Si_6O_6 環と $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_6$ 環の過不足が生ずるが、 $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_6$ 等が混入するわけではなく、乱れを含んで不完全乍ら元の空間対称性を維持する。そして、各相間の境界は真ん中にある。図8に、格子常数 a_0 と[Al] (単位胞当たりのAl数) の関係をしめす。上に求めた各相の境界にステップが生ずる¹⁰⁾。なお[Al] = 60前後の、図示したように平板な $R\bar{3}$ 対称の結晶が合成され、Grace社の特許になっている。以上、理論は実験により広範に支持されている。1995年当時[Al] = 90~96のデータが無かったが、この組成のLiXゼオライトがPSA法酸素濃縮に有効なことが発見され、合成も進み、試料が入手し易くなった。さらにデーターの蓄積を計画中である。

5員環則 — モルデナイトやフェリエライトの二次構造単位は5-1である。 $\text{Si}_4\text{AlO}_5\text{-SiO}$ に対し $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{-SiO}$ は不安定であるから、プリカーサー分子は $\text{Si}_4\text{AlO}_5\text{-SiO}$ で、これが格子に転写されて、前項の5員環則が成立したのであろう。

一方、ヒュウランダイト格子の二次構造単位は4-4=1であり、プリカーサー分子は4員環で、格子を組む際5-ring (2 Al) の生成を避けようとする。(4-4=1というプリカーサー分子は考えにくい。) 従って5-ring (2 Al) 回避則の束縛は、直接転写に比べて緩く、合成条件によっては5-ring (2 Al) を含むことがあり得る。

4.4 Al-Si 規則分布と双晶

フィリップサイトとハーモトム — フィリップサイト ($(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_x\text{Al}_x\text{Si}_{16-x}\text{O}_{32}$) とハーモトム (十字沸石, $\text{Ba}_2(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$) は同一形の骨格を持ち、天然物はすべて双晶をなす。何故か? 答えは「トポロジカルに同等なAl分布が数種あり、それらの相は同じ確立で現われ、互いの相の間で双晶を作る」。図9(a)は仮想的Alフリーのフィリップサイトのac-面の格子である。(201)面はa軸に垂直であるから、本当は斜方晶系であるが、比較のため単斜晶系のc軸を描いてある。さて、(201)面の左右に2種のAl分布を導入すると、格子は図9(b)のようにそれぞれ歪み、「境界面 (201) ⊥ a軸」の条件が破れる。垂

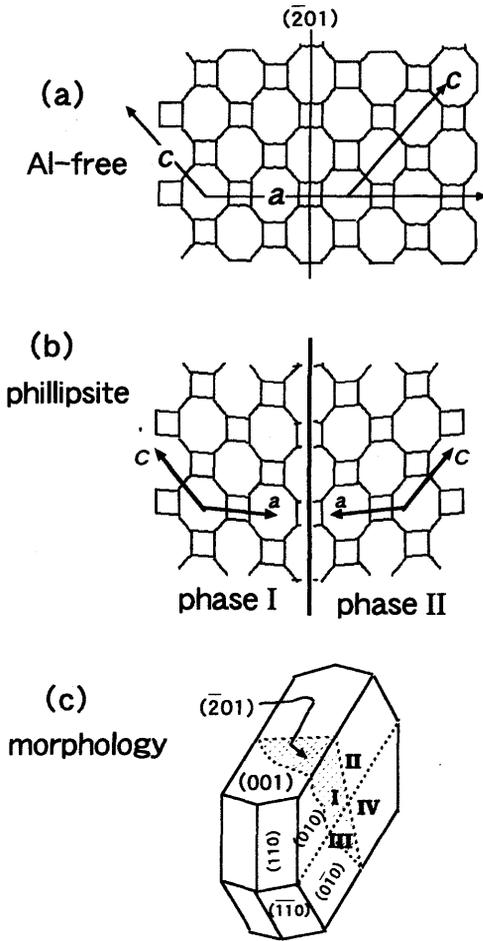


図9 フィリップサイトの骨格, 双晶, モルフォロジーの関係

直からのズレが大きいと、左右両相は結合できない。実測によれば、フィリップサイトとハーモトムでは垂直からのズレは極めて小さい。これはAl導入による格子の歪みが小さく、且つ境界面でAl配置のみだれ (Al-O-Al回避のための再配置) が少ない為である。換言すれば、この条件を満足するAl分布だけが双晶を作る。

ハーモトムには、トポロジカルに同等なAl分布が8種ある。詳しい説明は省くが、これらが上記の条件を満たしているの、十字形の美しい外形をしめす (表紙見返しのSEM写真参照)。何故こんな美しい外形をしめすのか? 今まで全く分からなかったが、Alの規則配列がその原因とは! 自然の妙としか言いようがない。

X線構造解析の破綻 — 一般にX線構造解析では、

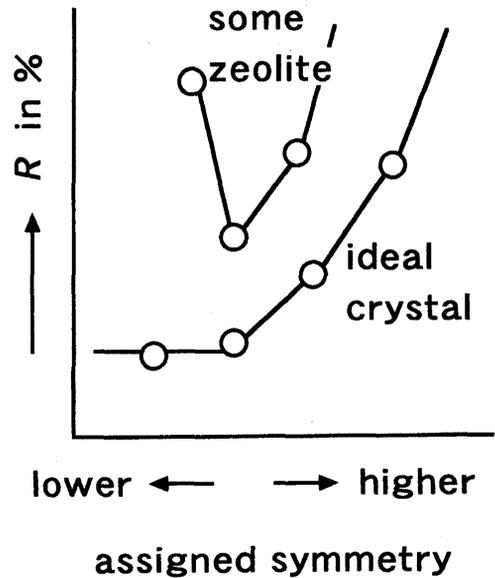


図10 XRD構造解析における相対誤差と採用空間群の関係。ゼオライトでは最小自乗法がしばしば破綻する

対称度を下げパラメーター数を増せば、相対誤差Rは低下し一定値に収れんする。大容量コンピュータで P_1 対称で解析すれば、自動的に解が得られる筈である。ところが、ゼオライトでは図10のようなことが起こる。対称を低下し過ぎるとRが増加する。従来この事実を不問に付してきたが、Al分布を考慮すれば原因は分かる。

フィリップサイトとハーモトムでは、境界面左右で結晶軸方向に測定可能な差が出てくるから、双晶境界面生成フリーエネルギーは余り小さくなく、発生頻度は少ない。他方、Si/Al比の大きいゼオライトでは、Al導入量が少なく、導入歪みも小さく、双晶境界面生成フリーエネルギーは極く小さくなり、発生頻度は著しく増す。その結果、各相のドメイン・サイズは小さくなり、XRDでは各相を弁別できず、全相の平均回折像を得る。この回折像は、見かけじょう成分各相より高い対称性を持ってしまう。一方、 ^{29}Si MAS NMRは局所情報だから、それぞれの相の対称性を反映して、XRDより低い対称性を与える。XRDは正しい対称性を与えず、正確な原子座標を与えられない。 ^{29}Si MAS NMRは正しい対称性を教えるが、原子座標を与えられない。クリノプチロライト、フェリエライト、モルデナイト等では、この

状況にある。

吸着や触媒作用を原子レベルで理解するには、活性点周囲の原子の座標を正確に知らねばならないが、XRDはこの要望に答えられない。マイクロ・ドメインの影響を考慮して図10の異常を説明し、XRDの与える原子の座標がどのくらい狂っているか? 定量化するため、コンピュータ実験を計画中であるが、これは問題の提示であり解決にはならない。今のところ解決は絶望的である。

5. ゼオライト骨格の柔軟性と多体問題

ZSM-5の空間群は低温で $P2_1/a$ 、高温で $Pnma$ 、多量のパラキシレン吸着下で $P2_12_12_1$ になる。このことはXRDその他で確認されていたが、全体像は分からなかった。堤研究室の学生 中鉢薫が3年がかりで、精密な吸着等温線と吸着熱曲線を測り、私が統計熱力学的解析をし、全貌が明らかになった。詳細は堤教授の後続解説に譲り、ここでは以下の議論に関連する事項にだけ言及する。

日本触媒学会標準試料、ZSM-5-1000Na (Si/Al = 639) のパラキシレン微分吸着熱曲線を352 Kで測ると、微量カチオンによる初期ピークのあと平坦部が続く。平坦部では、ZSM-5の空間群は $Pnma$ 、 $q_{diff} = 80$ (Na型)、78 (H型) kJ/molである。ピークの高さがNa型とH型で異なるのは当然だが、平坦部はカチオン種に関係ない筈である。7個のユニットセルに1個しかないカチオンが、遠く離れた無縁の27個のサイトの吸着熱を左右している。単純な近距離力では説明できない。骨格が柔軟であり微量の組成変化で変形し、それに応じて吸着、触媒特性も変化するとしか考えられない。

1998年ゼオライト研究発表会の特別講演で¹¹⁾、小野嘉夫教授が同根の現象を述べている。H-ZSM-5のOHとD₂間のH-D交換反応で、わずか1% Naイオン交換すると、交換反応速度は45%も低下する。つまり、酸点を孤立したものとして扱えない。

瀬川幸一教授によれば、Si/Al = 5のモルデナイトをEDTAで軽く脱アルミすると、エチレンジアミン合成触媒活性が急増する¹²⁾。新しく活性点が出来たと考えれば目新しいことではない。しかし、NH₃微分吸着熱曲線を見ると、残りの全酸点の強度も減

少している。これは素朴な孤立酸点モデルでは考えられぬ現象である。

ローカルな原子配置では理解できない現象は多々あろうが、研究が精密になり上記3例がやっと陽の目を見た。ゼオライトの特性は、**格子の振動をふくめて、全系のダイナミックな運動に支配されている。カオスやソリトンの概念を利用せねば理解できない**であろう。私も長い遍歴を経て、漸くゼオライトの核心に近づいたようである。核心を究めるには(才能) × (長時間) が不可欠だが、残念ながら、年若い才枯れ余命幾許もなく、ゴールには達せられない。才能溢れる若い人々に後事を託したい。

謝 辞

長年の研究協力者と、日ノ本合成樹脂製作所佐藤和久社長に感謝します。佐藤氏は私の提案を快諾して、ゼオライトのモデル・パーツを製作し全世界に広めて呉れました。このモデル・パーツは能率向上をもたらし、筆舌に尽くせぬ便益を生じました。

文 献

- 1) T. Takaishi, Y. Yatsurugi, A. Yusa, and T. Kuratomi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 97 (1975).
- 2) A. Yusa, T. Ohgusgi, and T. Takaishi, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1233 (1977).
- 3) 高石哲男, 現代化学, 9月号, p.32 (1978).
- 4) T. Takaishi and Y. Gomi, *Rev. Sci. Instrum.*, **47**, 303 (1976).
- 5) T. Takaishi, A. Yusa, S. Ozawa, and S. Ogino, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 671 (1974).
- 6) T. Takaishi and T. Okada, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 1507 (1998).
- 7) T. Takaishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1257 (1997).
- 8) T. Takaishi and A. Endoh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 411 (1987).
- 9) K. A. Thrush and S. M. Kuznicki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1031 (1991).
- 10) T. Takaishi, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10982 (1995).
- 11) 小野嘉夫, 第14回ゼオライト研究発表会, 予稿集, p.5 (1998).
- 12) K. Segawa, S. Mizuno, M. Sugiura, and S. Nakata, *Studies Surf. Sci. Catalysis*, **101**, 267 (1996).

Review of My Works in the Field of Zeolite Science

Tetuo Takaishi

Emeritus Professor of Toyohashi University of Technology

I have engaged in the research of zeolite over thirty years. My works cover the adsorption, reactivities of the framework (isotope exchanges between $C^{18}O_2$ and frameworks), determination of the ordered distribution of Al atoms in the framework and its relations to properties of zeolites. In this paper, these are reviewed, and some problems under investigation and important future issues are described.

Keywords: zeolite, entropy of adsorbates, ^{18}O -isotopic exchange, Al-Si ordering in zeolites, origin of twin, O_4