

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：27101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656493

研究課題名(和文)ゼオライトの結晶化メカニズム解明のための結晶構造・電子密度分布解析

研究課題名(英文)Structural analysis of SDA-containing zeolites for the elucidation of zeolite crystallization mechanism

研究代表者

山本 勝俊 (Yamamoto, Katsutoshi)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号：60343042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：触媒や吸着剤として利用されている多孔性材料であるゼオライトの自在設計を目指し、細孔の鑄型として用いられる分子の必要条件を明らかにすることを試みた。類似構造を持つ様々な鑄型分子を用いてLEV型ゼオライトを合成し、X線構造解析を行ったところ、鑄型分子とゼオライト骨格はファンデルワールス半径でほぼ接していた。この距離を保つことができる大きさであることが鑄型分子の必要条件だと示唆された。これより大きい径を持つ鑄型分子からは、より大きな細孔空間を持つCHA型ゼオライトが得られた。これら2つのゼオライトは同じ構造ユニットから組み立てられることから、鑄型分子の大きさにより生成相が選択された可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The crystal structure of SDA-containing zeolites were analyzed in order to extract a requirement for an SDA molecule to crystallize a certain structure of zeolite. Several organic SDAs having a similar structural feature were employed to synthesize LEV-type zeolites having a small lev cage, and the obtained zeolites were analyzed using X-ray powder diffraction data. The analysis results demonstrated that an SDA molecule was occluded in a lev cage and was tangent to an oxygen atom in lev cage in their van der Waals radii, which would be a size requirement for an SDA. SDAs with larger molecular sizes gave CHA-type zeolite having a larger cha cage. Considering that these two zeolites can be constructed from the same building unit, the framework of these zeolites could be constructed from the same building unit, and the size of SDA could decide the resulting phase of zeolite.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：ゼオライト 多孔体 自己組織化 X線構造解析 SDA

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは分子サイズの細孔を持つ結晶性シリカ化合物であり、触媒や吸着剤として広く利用されている。その細孔構造は触媒活性、吸着性能に大きな影響を及ぼすため、より高活性な触媒、高性能な吸着剤を求めた新規構造ゼオライトの探索研究がさかんに行われている。しかし、ゼオライトの結晶化過程はほとんど未解明と言って良く、有機化合物のように事前の設計通りに目的生成物を得ることは不可能である。

ゼオライトの合成には構造指向剤 (Structure-directing agent) と呼ばれる有機化合物 (多くの場合はアミンやアンモニウムなどの含窒素化合物) が用いられることが多い。構造指向剤を用いたゼオライトの結晶化過程についての研究は様々な角度から行われており、研究開始時点までに以下のようなことがわかっていた。

(1) かさ高い構造指向剤を用いた場合、大きな細孔空間 (細孔径) が形成されることが多い。

(2) 用いる構造指向剤により、結晶化の初期段階に形成されやすい構造ユニットは異なる。例えばテトラメチルアンモニウムカチオンを用いた場合は、D4R ユニットが形成されやすいとされる。

(1)の知見は、構造指向剤の“鋳型”としての役割が大きいことを示唆しているが、細孔空間と構造指向剤の大きさには必ずしも相関が見られる訳ではない。また、定性的な傾向を示すにとどまっており、大きな指針としての役割は果たすものの、ゼオライトの精密設計のためには全く不十分である。(2)は、構造指向剤が結晶化初期の核形成にも影響を持つことを明らかにした知見であり、近年さかんに研究されているが、これは最終的にどのような大きさ・形状の細孔空間が形成されるかに決定する要因とはなり得ない。ゼオライトの結晶化と構造指向剤の大きさ、形状が関係することを考えれば、最終的に得られるゼオライトの細孔構造の設計のためには、構造指向剤を含んだゼオライトの構造解析に基づく構造安定性、相互作用の大きさを評価し、そのデータの蓄積から必要条件を抽出することこそが重要である。

研究代表者らは LEV 型ゼオライト RUB-50 に関する研究において、細孔空間内に含まれる構造指向剤の位置、配座を X 線構造解析により決定し、類似の大きさ、配座を取る構造指向剤分子が同じ LEV 骨格を与えることを明らかにした (K. Yamamoto et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* 128, 150 (2010))。そこでこの手法をさらに展開させ、類似構造を持つ様々な構造指向剤から合成したゼオライトの構造解析、電子密度分布解析を行うことにより、ゼオライト骨格と構造指向剤の相互作用を見積もり、細孔構造を形成させるために構造指向剤に求められる構造の必要条件を明らかにすることが可能ではないかと

着想した。この研究によってゼオライトの結晶化過程の全貌が明らかになる訳ではないが、想定している細孔 (ケージ、キャビティ) の大きさ・形状を形作るためにはどのような構造指向剤が必要かを見積もることが可能になると期待できる。

2. 研究の目的

本研究課題は、結晶性多孔質材料であるゼオライトと、その細孔中に存在する有機化合物 (構造指向剤) の電子密度分布解析を通じ、特定の細孔空間を形成させるために必要な構造指向剤の条件を明らかにすることを目的とする。これにより、求める細孔空間の自在な設計が可能となれば、ゼオライト結晶化過程解明に対する重要な情報を与えるだけでなく、触媒・吸着剤としての機能の高性能化、最適化が実現できる。

これまでは、ゼオライトが準安定相であることもあってか、形成されたゼオライト骨格から結晶化過程を議論することはほとんど無かった。しかし、本研究の手法でゼオライト骨格、及び構造指向剤の位置を決定し、電子密度分布を解析すれば、それらの間の相互作用を定量的に評価でき、ゼオライト骨格の自在設計に大きな進展が見込まれる。

3. 研究の方法

細孔空間内に構造指向剤を内包したままのゼオライトの高分解能 X 線回折を測定し、結晶構造解析を行うことにより、細孔空間内の構造指向剤分子の位置および立体配座を明らかにし、電子密度分布から構造指向剤とゼオライト骨格の相互作用の大きさを見積もった。様々な構造指向剤を用いて同一骨格構造を持つゼオライトを合成し、上記の構造解析を繰り返すことによりデータを蓄積し、特定の細孔空間を形成させるために必要な構造指向剤の構造的、立体的条件を明らかにすることを試みた。

より具体的な研究方法を以下に記す。

(1) LEV 型ゼオライトの合成

まずターゲットをこれまでの蓄積のある LEV 型ゼオライトに絞り、このゼオライト骨格を様々な構造指向剤を使って合成した。研究代表者らの既往の研究 (K. Yamamoto et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* 128, 150 (2010)) により、5~7 員環の環状構造を持つ 4 級アンモニウムカチオンがこのゼオライト骨格を与えることがすでに明らかになっている。そこでこれをさらに拡張し、より大きな環構造や、側鎖を持つ環構造を持つ 4 級アンモニウムカチオンを用いてゼオライト合成し、LEV 型ゼオライト骨格が形成される限界を見極めた。

(2) X 線回折測定と電子密度解析

細孔内部に構造指向剤を含有したままの LEV 型ゼオライトの X 線回折を測定した。測定には単色光化された X 線源を用い、精密な X 線回折データを得た。このデータを

パターンフィッティング・システム RIETAN-FP (F. Izumi, K. Momma, *Solid. State Phenom.* 130:15 (2007)) により Rietveld 解析し、構造指向剤の位置、配座を決定した。続いて最大エントロピー法 (MEM) プログラム PRIMA (F. Izumi, R. A. Dilanian, *Recent Research Developments in Physics*, Vol. 3 Part II, 699 (2002)) を使い、細孔内に存在する構造指向剤分子を、ゼオライト骨格以外の像として浮かび上がらせた。このようにして、得られた LEV 構造ゼオライトに対して電子密度分布解析を行い、ゼオライト骨格と構造指向剤の間の相互作用の大きさを調べた。ここまでの解析をできるだけ多くの種類の構造指向剤含有ゼオライトについて行い、LEV 型構造を結晶化できる構造指向剤が持つべき電子密度分布の必要条件を抽出した。

(3) CHA 型ゼオライトへの展開

構造解析のターゲットとするゼオライト骨格を、LEV 型と同じ ABC family に属する CHA 型に展開した。CHA 型ゼオライトは LEV 型ゼオライトと同様にケージ状の細孔空間を持ち、そのケージの内部に構造指向剤 1 分子が入るため、構造指向剤と骨格構造の相互作用を見積もる本研究の目的に合致している。この CHA 型ゼオライトを様々な構造指向剤を用いて合成し、LEV 型ゼオライトと同様に構造解析することにより、ゼオライト骨格と構造指向剤の間の相互作用の大きさを調べた。

4. 研究成果

様々な 4 級アンモニウム水酸化物 (SDAOH) を構造指向剤に使い、コロイダルシリカ、アルミン酸ナトリウムを原料とし、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{SDAOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.04 : 0.04 : 0.5 : 10$ の組成を持つ母ゲルから、 150°C で 14 日間、攪拌下で水熱合成して得られた生成物の XRD パターンを Fig. 1 に示す。環状イミンをジメチル化して得られた SDA (I_n ; $n = 5 \sim 9$) を用いた場合、 $I_5 \sim I_7$ からは lev ケージを持つ LEV 型ゼオライトが得られた。得られた LEV 型ゼオライトの元素分析を行い、lev ケージ中に含まれる分子・イオンを定量したところ (Table 1)、すべての物質で lev ケージ 1 つにつき SDA⁺ が 1 つ含まれ、Na⁺ はほとんど含まれていないことがわかった。 I_7 から得られた生成物では、lev ケージはほぼ完全に SDA によって占められており、lev ケージに内包できる SDA は I_7 が最大だと考えられる。実際、これより大きな I_8 、 I_9 を SDA に用いた場合には LEV 型ゼオライトは得られず、*BEA 型ゼオライトや結晶性の低いシリケート物質が得られた。一方、 I_7 より小さな I_5 、 I_6 から得られた LEV 型ゼオライトでは H₂O の存在が確認され、小さな SDA とゼオライト骨格の隙間を H₂O が埋めているのだと考えられる。

得られた LEV 型ゼオライトを、SDA を含んだまま結晶構造解析したところ、SDA は長

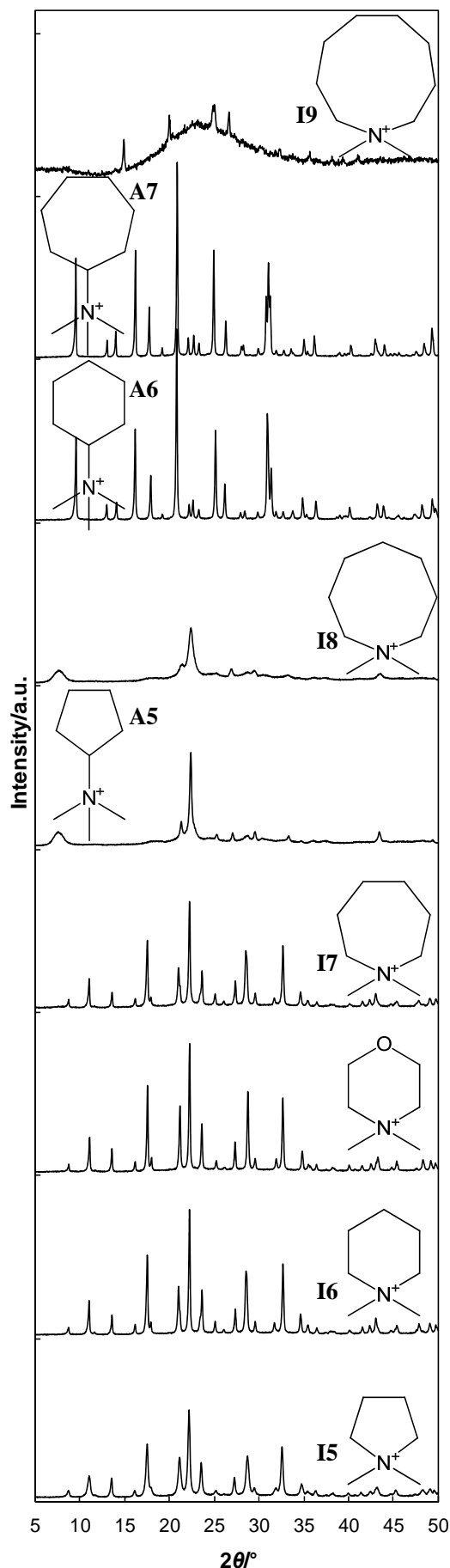





Fig. 1 類似した構造を持つ SDA を用いて得られたゼオライトの XRD パターン。
 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{SDAOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.04 : 0.04 : 0.5 : 10$, 150°C , 14days, stirring conditions.

軸が *lev* ケージの長軸方向と等しくなるように内包されていることがわかった。SDA の C 原子とゼオライト骨格の O 原子の実際の距離 d を評価したところ (Table 2 および Fig. 2)、ファンデルワールス半径でほぼ接していることがわかったことから、ゼオライト骨格とファンデルワールス半径程度の距離を保つことができる大きさであることが、SDA の必要条件であることが示唆された。




一方、シクロアルキルアミンをトリメチル化して得られる SDA (A_n ; $n=5\sim7$) を用いた場合、 I_8 と同程度の長径を持つ A_5 からは *BEA が得られたが、それより長径が大きい A_6 , A_7 からは、*lev* ケージより長径が大きい *cha* ケージを持つ CHA 型ゼオライトが得られた。LEV 型ゼオライトと CHA 型ゼオライトは構造の類似性があるだけでなく、共通の構造ユニットから組み立てることができるという共通点がある。例えば、Fig. 3 に示す D4R ユニットの開裂により得られる 4-2-[1,1] ユニットから、LEV 型、CHA 型の両方のゼオライトを組み立てることができる。D4R はテトラメチルアンモニウムのようなメチル基を持つ SDA 存在下の合成の初期段階で形成されやすいことが報告されており、D4R のような構造ユニットが、SDA の長径の長さの違いにより生成相を選択し、ゼオライトへと組み立てられた可能性が示唆された。

Table 1 *lev* ケージ内の含有物

SDA ⁺	SDA ⁺ /T	Na ⁺ /T	H ₂ O/T
I5 	0.12	0.00	0.04
	0.12	0.00	0.04
I6 	0.12	0.01	0.07
	0.13	0.00	0.05
I7 	0.12	0.00	0.04
	0.13	0.00	0.00
	0.11	0.00	0.01

SiO₂ : Al₂O₃ : Na₂O : SDAOH : H₂O = 1 : 0.04 : 0.04 : 0.5 : 10, 150°C, 14days, stirring conditions.

Table 2 LEV 型ゼオライトの

SDA ⁺	$d_1/\text{Å}$	$d_2/\text{Å}$	$d_3/\text{Å}$
I5 	4.02	3.82	3.76-4.52
I6 	3.55	3.70	3.71-4.05
I7 	3.47	3.66	3.59-3.95

ファンデルワールス半径 O: 1.7Å, H: 1.2 Å.
C-H 結合距離: 1.1Å.

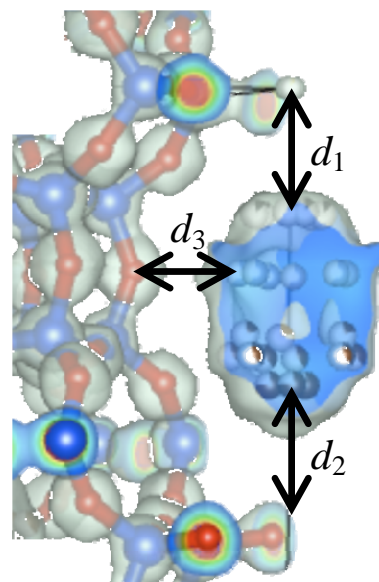


Fig.2 LEV 型ゼオライト骨格の O 原子と SDA の C 原子との距離 $d_1\sim d_3$.

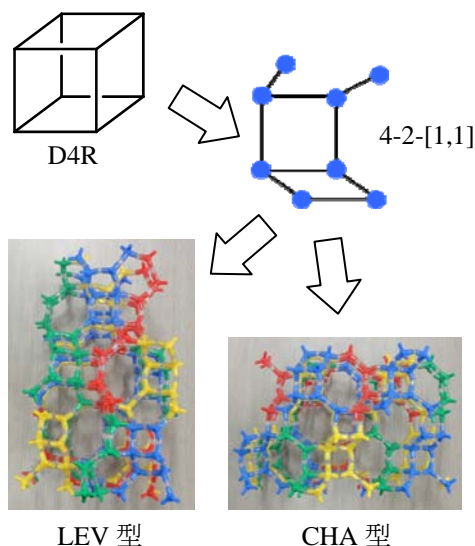


Fig.3 仮想的な LEV 型、CHA 型ゼオライトの結晶化スキーム.

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕 (計 2 件)

①末次香菜子、山本勝俊、池田卓史、類似 SDA から合成したゼオライトのキャラクタリゼーション、第 43 回石油・石油化学研究発表会、平成 25 年 11 月 14 日、北九州市

②山本勝俊、池田卓史、有機 SDA 含有 RUB-50 の構造解析にもとづく、ゼオライト骨格と有機 SDA サイズについての考察、第 28 回ゼオライト研究発表会、平成 24 年 11 月 29 日、東京都江戸川区

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 勝俊 (YAMAMOTO, Katsutoshi)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号: 60343042