

《解 説》

XRDによるゼオライト結晶構造の解析

加藤 正直

豊橋技術科学大学分析計測センター

ゼオライトの構造決定に関するいくつかのトピックスを概説する。
特に骨格外カチオンサイトの決定と、X線異常散乱のゼオライト科学への応用について述べる。

1. XRD法によるゼオライト類の構造解析

XRD法はLaueによる単結晶試料による回折パターンの発見以来物理、化学、鉱物学などの分野においてXRD法を応用したさまざまな解析手法が広く用いられている。それらのうち、結晶構造の解析は特に重要な分野である。構造解析では単結晶法による手法が代表的であるが、今日では解析の方法もほとんど確立したとあってよく、結晶解析の専門家できなくとも完全な単結晶さえ手に入れることができれば、よほど複雑な構造をとらない限り、ほとんど自動的に結晶構造を知ることができるようになった。しかも、この方法で得られる結晶構造が現在のところ、もっとも信頼性の高い構造に関する知見を与えている。したがって、最終的な結晶構造に関する知見を得るために、研究者は大きな努力を払って単結晶を得ようとしている。最近のゼオライト科学の分野ではクローバライトの構造解析¹⁾がその例にあたる。

ところがゼオライト化合物を扱う分野をはじめとして、いわゆる最先端の材料なり、素材を対象とする研究分野においては、構造解析の対象となる物質は、研究の初期段階で単結晶として得られることはほとんどないといってよいであろう。多くの場合、試料の形態として微少結晶の集合体としての、いわゆる粉末試料として得られる。この試料は結晶子のサイズとして大きくとも数 μm であり、しかも2次粒子であることがおおいから、単結晶と同じ方法で解析することはできない。また、特性的に優れた物質の構造をできる限り迅速に得る必要があることは改めて言うまでもない。したがって、粉末試料それ自身を対象として構造解析をおこなう以外に方法はない。

この困難を克服する手法として、粉末X線回折法

のみから結晶構造を発生させ構造決定をおこなう方法がある。この方法は、McCuskerら²⁾をはじめとするいくつかのグループにより精力的に展開されており、いくつかの系で成功例が報告されている。粉末X線回折法のみから結晶構造を明らかにする方法は非常に意義深く、興味をそそられる分野であり、ゼオライト科学の分野においても重要であると思われる。しかし、基本的な骨格構造はすでに知られている場合には、Rietveld法が大きな力を発揮するものと考えられる。

Rietveld法は、当初粉末試料を対象とした中性子回折による構造解析手法として1969年にRietveld³⁾により提案された方法で、現在粉末X線回折法に拡張され広く用いられている。先のMcCuskerらの方法にも応用されている。Rietveld法の原理は以下のものである。すなわち、実測の i 番目の回折強度 $Y_{o,i}$ と計算強度 $Y_{c,i}$ の残差自乗和 $S(\mathbf{x})$

$$S(\mathbf{x}) = \sum w_i [Y_{o,i} - Y_{c,i}]^2 \quad (1)$$

を最小にする一組の変パラメータ \mathbf{x} を非線形最小自乗法により精密化する。ここで、 w_i は重みであり、 $Y_{c,i}$ は(2)式に従って、計算される。

$$Y_{c,i} = \sum_k s_k |F_k|^2 m_k P_k L(\theta_k) G(\Delta\theta_{ik}) + Y_{b,i} \quad (2)$$

ここで、 s_k はスケールファクタ、 m_k は多重度、 P_k は試料の選択配向による回折強度の系統的な強度変化を補正する選択配向関数、 $L(\theta_k)$ はLorentz因子、 $G(\Delta\theta_{ik})$ は回折ピークのプロファイル関数、 $Y_{b,i}$ は i 番目のステップのバックグラウンド強度である。多重度が関数にはいるのは粉末回折においては原点から等距離にある回折線が重なるためである。結晶構造自身を反映する構造因子 F_k を与える式は単結晶法と変わることはないが、多重度により粉末回折法では得られる情報量が著しく減じてしまう。した

がって解析が困難になる場合がある。それでも、最近になって Rietveld 法が普及し始めたのは計算機の発達の恩恵にあずかるところが大きい。

さて、Rietveld 法は(2)式からもわかるように、それ自身で構造を発生することはできない。この点が単結晶法と決定的に異なる点である。仮定された構造から回折強度を計算し、実測回折強度と比較することによって、最適な構造へと導くことが本来の使用形態といってよい。したがって、全く構造に関する知見が無い場合は原理的には Rietveld 法を利用することはできない。

すでにご存じのように、ゼオライトの吸着特性や触媒活性などの物理化学的に興味ある特性は、ゼオライトの骨格構造におけるアルミニウム原子配置と、骨格外に存在するカチオンの種類と位置によって大きく左右されると考えられている。これらのうち、カチオンの位置は骨格におけるアルミニウム配置と密接に関連していると考えるのが自然であるから、結局骨格におけるアルミニウム配置がゼオライトの物理化学的特性に大きく影響すると考えられ、骨格におけるアルミニウム配置を決定することは非常に重要であるといえる。しかし、残念ながら、XRD における X 線の散乱強度は骨格中のケイ素原子とアルミニウム原子ではほとんど差がないため、XRD のみからアルミニウムの位置を決定することはできないのが現状である。これを解決する方法の一つとして、中性子回折法が考えられるが、この方法は一般性に乏しい。研究者としては現有手法でアルミニウム配置に関する知見を得ることとなるが、ここで有効なのが、骨格外カチオンの位置を精密に知ることである。骨格外カチオンの位置から、間接的にアルミニウム配置に関する知見を得ようと言うわけである。このような研究には Rietveld 法は最適であろう。

最近の骨格外カチオン位置に関する研究として、Huddersman らによる、ZSM-5 におけるタリウム位置を決定した例⁴⁾がある。骨格外カチオンとしては通常ナトリウム、カリウムなどが一般的であるが、ここではイオン交換により、骨格外カチオンを原子番号 81 のタリウムとしている。先の X 線回折強度式(2)において、構造因子は原子の有する電子数が多ければ、大きな値を取ることが知られている。これは、骨格外の原子位置を決定するにあたっては、軽元素よりも重原子のほうが正確に位置決定できることを示唆している。ただし、原子番号の増加とともにイオン半径も大きくなるので、必ずしもイオン

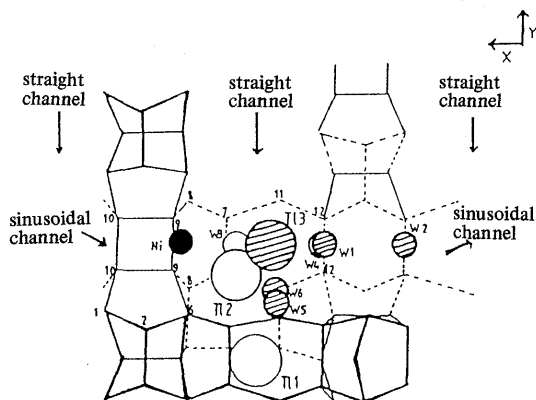


図1 ZSM-5におけるタリウムイオンサイト。(001)面への投影図(Huddersman, and Rees⁴⁾)

●は Liu ら⁵⁾によって決定されたニッケル原子位置、
⊗がタリウム位置である。

半径が小さい場合と同じ位置に存在するとは限らない。この点に関する注意は必要であろう。彼らはこの方法によって、タリウム原子は ZSM-5 の 10 員環チャンネルと 8 員環チャンネルの交点付近に存在することを示し(図1)、以前のニッケル原子を骨格外に含んだ ZSM-5 に関する研究⁵⁾とから、ZSM-5 においてはアルミニウム原子が straight channel と sinusoidal channel 交点の 4 員環に存在する可能性があることを示唆している。

また、最近われわれは Rietveld 法によりゼオライト L のカチオンサイトの状態を検討した⁶⁾。骨格外カチオンとしてプロトンとカリウムを含み、それらカチオンの組成の異なる試料をイオン交換によって調整した。それら一連の試料にたいし Rietveld 解析をおこなうことによって、ゼオライト L の 5 種類のカチオンサイトの席占有率から各サイトにおけるカリウム分布を見積もった。それによると、ゼオライト L には 5 種類のカチオンサイトが存在するとされているが、実際にカチオンが分布するのはそれらのうち 3 種類のサイトであることが確認された⁷⁾。さらに、3 種類のサイトのうち、メインチャンネル壁面に位置するサイト(Dサイト)のカリウム占有率はカリウム含有量の減少とともに減少することがわかった。残り 2 種はカンクリナイトケージ(Bサイト)と隣接するカンクリナイトの中心(Cサイト)に位置するが、これら 2 種類のサイトのうち、Cサイトのカリウム占有率はカリウム含有率の減少とともに緩やかに減少し、Bサイトはほとんど変化しないことが示

された。Dサイトはメインチャンネル壁に存在するのであるからもっともカリウム含有量の変化を敏感に反映することは当然であるが、残り2種のサイトにおける占有率の含有量依存性はこれまで明らかにされていないと思われる。また、これらの結果は、さまざまなカリウム含有量を有するゼオライトLにおける吸着特性の変化⁸⁾をよく説明している。

そのほかRietveld法を応用した例には、gonnardite⁹⁾とLinde Q¹⁰⁾の構造決定、ゼオライトYへのクロロフォルムとジクロロベンゼンの吸着位置を検討した例¹¹⁾、ゼオライトAの吸着特性と誘電特性の異常をカチオンサイトの熱処理による変化として観測した例¹²⁾などがある。

2. X線異常散乱¹³⁾による骨格外カチオン配位状態の解析

入射X線の波長が、試料を構成している元素の吸収端波長に近い場合、X線の散乱能(f)は、通常用いる入射X線波長に依存しない f^0 項のみでは記述できず、入射X線波長に強く依存する異常散乱項と呼ばれる項、すなわち、 f' 項と f'' 項を考慮する必要がある。一般に吸収端波長より高いエネルギー側では、吸収係数に微細構造が現れ、いわゆるEXAFSによる解析がおこなわれている。EXAFSが吸収短波長の短波長側を利用するのに対し、異常散乱(共鳴散乱とも呼ばれる)法は長波長側を利用する。解析の結果、X線異常散乱法はEXAFSと同じく目的元素の周囲の環境に関する情報が得られるが、X線異常散乱による構造解析においては、EXAFSにおいて必要となる位相シフトなどのパラメータが不要であるなど、勝れた面が多くある。とくに、X線異常散乱強度のエネルギー依存性の測定は2~300 eVの範囲でおこなえばよいので、従来のX線では困難であった、隣接する原子番号を有する元素を含む試料にも応用が可能である点にことに有用である。また、この方法がEXAFSとことなり、X線を試料に透過させる必要がないことも、今後ゼオライト科学の分野での応用が広がるものと考えられる。

A.P.Wilsonら¹⁴⁾は、異常散乱法が元素に特有なことを利用し、ナトリウムと亜鉛を骨格外カチオンとして含むゼオライトY中における、亜鉛原子の水和状態について解析している。骨格外カチオンと水分子の位置については、通常のXRD解析から知ることが可能である。しかし、2種類以上のカチオンが含まれる場合は解析は非常に困難である。席占有

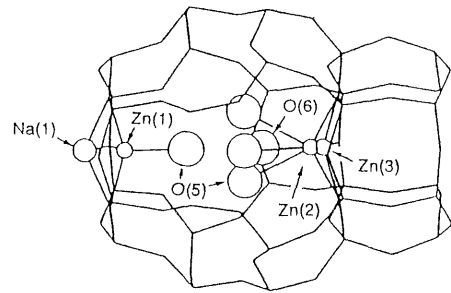


図2 ゼオライトY中の骨格外カチオン位置 (Wilsonら¹⁴⁾)

ナトリウム原子(Na(1))とZn(2)は6配位であるが、Zn(1)とZn(3)は4配位である。Zn(2)は3個の骨格酸素と3個の水分子(O(5))によって配位され、Zn(3)は3個の骨格酸素と1個の水分子(O(6))によって配位される。

率から一つまり、サイトの座標における電子密度から、推定する以外にXRDから知る方法はない。彼らは亜鉛の吸収端から離れた波長のX線による回折図形から、骨格原子と、骨格外のカチオンと水分子の座標を得た(図2)。ついで、異常散乱の解析から4配位と6配位の亜鉛原子が存在するが、5配位の亜鉛原子は存在しないことを突き止めた。その結果、亜鉛原子はゼオライトYを構成するソーダライトケージ中に4配位と6配位の状態で存在することを示した。

異常散乱法は、EXAFSと同じく問題とされる原子の吸収端波長に近い入射X線を必要とする。通常のX線回折法で使用されるX線源ではターゲット原子の特性X線は強いのであるが、波長の自由度は著しく小さい。そのため、これまで実験室規模で異常散乱法を利用することは少なかったが、現在では従来のX線管球よりもはるかに強力なX線を放射できるシンクロトロン放射光を利用できる状況となったので、今後この方法が広く普及するものと考えられる。

以上、最近3年間のゼオライトに関係するXRD法の文献から、筆者が興味を持ったものについてまとめてみた。ゼオライトの構造は直接吸着特性など様々な特性に影響を与えるので大変重要である。XRD法は構造決定の分野で大きな役割を果たすことは間違いないが、最終的な構造に至るためには、XRD法ばかりでなく、固体NMR、電子顕微鏡などの機器分析的手法のほかに、従来の緻密な吸着実験などが重要であるといえる。

参考文献

- 1) M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, and H. Kessler, *Nature*, **352**, 320 (1991).
- 2) L. B. McCusker, *Acta Cryst.*, **A47**, 297 (1991).
- 3) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
- 4) K. D. Huddersman, and L. V. C. Rees, *Zeolites*, **11**, 270 (1991).
- 5) Z.-Y. Liu, W.-J. Zhang, Q. Yu, L. Guanglie, W.-R. Li, S.-J. Wang, Y.-S. Zhang, and B.-X. Lin, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, (Ed. by Y. Murakami, A. Iijima, and J. W. Ward) Kodansha Elsevier, Tokyo (1986), p. 415.
- 6) 平野正義, 加藤正直, 浅田栄一, 堤和男, 白石敦則, X線分析の進歩, **23**, 101 (1992).
- 7) R. M. Barrer, and H. Villiger, *Z. Kristllogr.*, **128**, 352 (1969).
- 8) K. Tsutsumi, A. Shiraishi, K. Nishimiya, M. Kato, T. Takaishi, "Chemistry of Microporous Crystals", Ed. by T. Inui, S. Namba, T. Tatsumi, p. 141, Kodansha, Tokyo (1991).
- 9) G. Artioli, and M. R. Torres Salvador, *Mater. Sci. Forum.*, **79-82**, 845 (1991).
- 10) K. J. Andries, H. J. Bosmans, and P. J. Grobet, *Zeolites*, **11**, 124 (1991).
- 11) Z. A. Kaszkur, R. H. Jones, J. W. Couves, D. Waller, C. Richard, A. Catlow, and J. M. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 1219 (1991).
- 12) 加藤正直, 守屋英朗, 大串達夫, 投稿中.
- 13) Y. Waseda, "Novel application of anomalous (resonance) X-ray scattering for structural characterization of Disordered Materials", Springer-Verlag, (1984).
- 14) A. P. Wilson, A. K. Cheetham, S. C. Tang, and W. J. Reppart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1485.

Structure Determination of Zeolite by XRD Method

Masanao KATO

Toyohashi University of Technology

Some topics about structure determination of zeolite are outlined. Especially, they include the determination of non-framework cation sites, and the application of anomalous scattering of X-ray to zeolite science.

Key words: Zeolites, Powder XRD, Rietveld refinement, Anomalous scattering, Cation sites.