

## 《 解 説 》

高エネルギー放射光X線回折によるゼオライト前駆体の  
ネットワーク構造解析

脇原 徹\*,\*\*\*\*, 小原真司\*\*, Gopinathan Sankar\*\*\*,

斉藤誠二郎\*, 範 偉\*, 小倉 賢\*,\*\*\*\*, 大久保達也\*

\* 東京大学大学院工学系研究科, \*\* 高輝度光科学研究センター, CREST-JST,

\*\*\* The Royal Institution of Great Britain,

\*\*\*\* 横浜国立大学大学院環境情報研究院, \*\*\*\*\* 東京大学生産技術研究所

第三世代放射光源を用いて測定した高エネルギーX線回折データをフーリエ変換することにより、今までの分析装置では計測困難であった非晶質アルミノシリケート前駆体のゼオライトへの結晶化過程における実空間のサブナノメートルオーダーの構造を明らかにした。具体的には、代表的Al含有ゼオライトであるLTA, FAU, MOR, MFI型ゼオライトを研究対象とし、非晶質アルミノシリケート相のネットワーク構造と最終生成物であるゼオライト結晶の構造には相関がある、すなわち結晶化前の非晶質アルミノシリケート相がすでに最終生成物に類似したリング構造を持っていることを明らかにした。本手法は、これまで用いられてきた中性子回折や他の分析装置では解析困難であった水含有系での非晶質アルミノシリケート前駆体の構造解析に新しい知見をもたらすものであり、ゼオライトの生成メカニズムの解明に向けて大きく貢献するものと考えられる。

## 1. はじめに

ゼオライトは、反応性の高いアルミノシリケートゲルや溶液を所定の温度 (~250 °C) で水熱合成することにより得られる。アルミノシリケートゲルや溶液中には様々なアルミノシリケート前駆体が存在しており、どのような構造の前駆体が核生成・結晶成長に寄与しているか、現在に至っても十分に解明されていない。そのため、研究レベルのみならず、工業レベルでも原料組成、温度、合成時間等、様々な因子の生成物に対する影響が解明されないまま、経験的な知識をもとに合成されることがほとんどである。故に、原子レベルの反応機構の理解に基づいた、ゼオライト結晶化メカニズムの解明が望まれている<sup>1,2)</sup>。

ゼオライト結晶化にとって四級アルキルアンモニウムカチオンや有機アミンなどの構造指向剤 (Structure Directing Agent: SDA) や水和カチオンが重要な役割を担っていることはよく知られている。SDAや水和カチオンの役割とは、非晶質原料をSDAや水和カチオン無しの場合とは異なる非晶質ネットワーク構造に変化させ、結果としてゼオライトを生成させる、というものである<sup>1,2)</sup>。つまりゼオライト生成メカニズムの理解には非晶質ネットワークの構造、さらには非晶質ネットワーク構造の変化過程の理解が重要である。そこで我々は既往の研究でなされてきたEXAFS, NMR, ラマン分光法等に加え、新たに高エネルギーX線回折法により非晶質アルミノシリケートネットワーク構造を理解する手法を紹介する。これは近年発達した第三世代放射光源を用い、回折データ (構造因子  $S(Q)$ ) をフーリエ変換することにより、今までの分析装置では計測困難であった実空間のサブナノメートルオーダーの構造変化を明らかにするものである<sup>3-5)</sup>。研究対象はSDA無し

受理日: 2007年1月25日

〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7

横浜国立大学大学院環境情報研究院

e-mail: wakihara@ynu.ac.jp

表1 測定サンプルの相及び組成

ゼオライト 相		Si : Al : Na : O
LTA	非晶質	1.2 : 1.0 : 1.0 : 4.4
	結晶	1.0 : 1.0 : 1.0 : 4.0
FAU	非晶質	1.4 : 1.0 : 1.0 : 4.8
	結晶	1.2 : 1.0 : 1.0 : 4.4
MOR	非晶質	10 : 1.0 : 1.0 : 42
	結晶	10 : 1.0 : 1.0 : 42
MFI	非晶質	18 : 1.0 : 1.0 : 38
	結晶	22 : 1.0 : 1.0 : 46

で合成可能である代表的Al含有ゼオライトLTA, FAU, MOR, MFIとした。

## 2. 測定サンプル及び解析方法

一般的なSi, Al源, NaOHを用い, SDA無しでアルミノシリケートゲルを作製した。また, それら水熱合成することによりLTA, FAU, MOR, MFI結晶を得た<sup>3)</sup>。これらサンプルの相, 組成は表1に示す通りである。得られたサンプルをペレット化し, 常温真空条件下透過法で測定を行った。また, 比較のために非晶質シリカの回折パターンも測定し, 比較・解析を行った。実験はSPring-8の高エネルギーX線回折ビームラインBL04B2にて行った。なお, 本実験では分光結晶Si(220)から得られる61.6 keV ( $\lambda=0.20 \text{ \AA}$ )のX線を用い, フーリエ変換により得られる実空間関数の分解能向上のため $Q=25 \text{ \AA}^{-1}$  ( $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $2\theta$ : 回折角,  $\lambda$ : X線の波長)まで回折パターンの測定を行い, 構造因子 $S(Q)$ に規格化を行った<sup>6)</sup>。実空間関数の一つである全相関関数 $T(r)$ を(1)式に示す。(ρ: 原子数密度)

$$T(r) = 4\pi\rho r + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q)-1]\sin(Qr)dQ + 1 \quad (1)$$

この式は実空間関数の分解能は測定する $Q_{\max}$ に依存していることを示している ( $Q_{\min}$ はほぼ0)。なお, 通常のX線回折で用いるCuK $\alpha$ X線 ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ )で $2\theta=120^\circ$ まで測定しても $Q_{\max}=7.1 \text{ \AA}^{-1}$ 程度である。以上より, 実空間分解能の向上のためには短波長, すなわち高エネルギーX線を用いることが必須であることを理解していただけたらと思う。

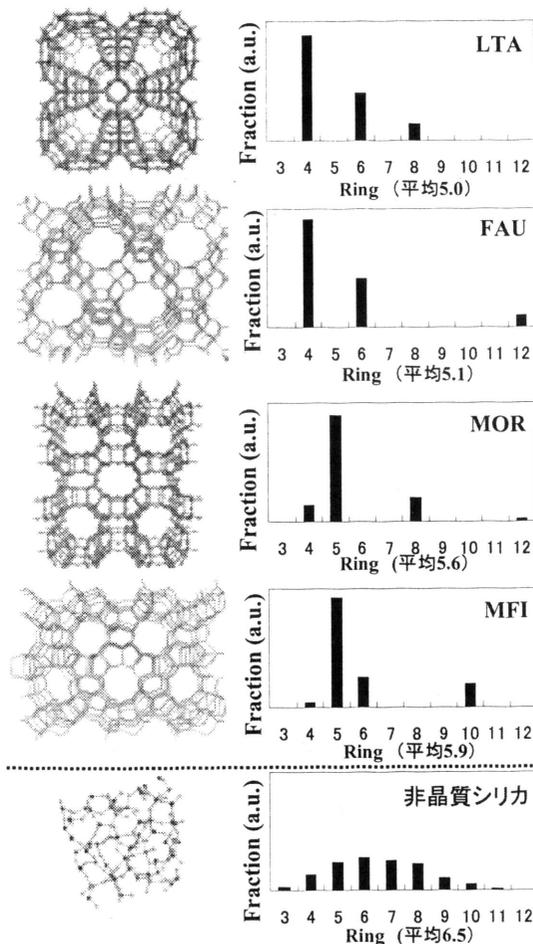


図1 ゼオライトと非晶質シリカの構造及びリング分布

また, 本研究では逆モンテカルロ法 (RMC法)<sup>7)</sup>を用い, 非晶質ネットワーク構造のリング分布を可視化することも試みた。RMC法とは, その物質の原子数密度を反映した箱の中の数千から数万の原子をモンテカルロステップにより動かし, 実験値 (本研究では構造因子 $S(Q)$ )とその時々粒子配置からの計算値との差が最小となるような粒子配置を構築する手法である (詳細は文献<sup>8-10)</sup>を参考にされたい)。RMC法はリング分布に関する情報を含んだ3次元ネットワーク構造モデルの構築法の一つとして注目されている。本研究ではLTAを対象とし, RMC法による結晶化前後のリング分布の変化を比較した。

## 3. 非晶質アルミノシリケート, ゼオライトの構造解析

図1に結晶ゼオライトと非晶質シリカ<sup>11,12)</sup>の構造

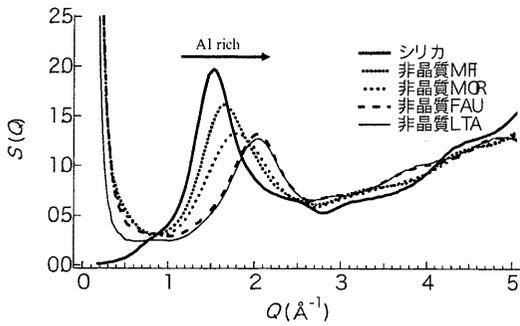


図2 非晶質アルミノシリケート及び非晶質シリカの構造因子 $S(Q)$

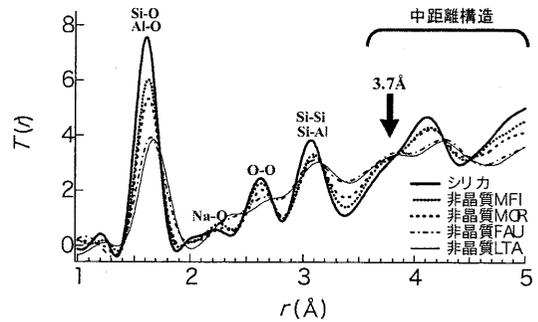


図3 非晶質アルミノシリケート及び非晶質シリカ的全相関関数 $T(r)$

及びリング分布を示す。なお、非晶質シリカの構造はRMC法により得られたものである。非晶質シリカは6員環を中心とした幅広いリング分布を持つネットワーク構造であるが、高Si/Al比ゼオライトであるMORやMFIは5員環を、低Si/Al比ゼオライトであるLTAやFAUは4員環を多く構造内に含んでいることが分かる。なお、通常の水熱合成法で得られるゼオライトのSi/Al比はLTA(Si/Al=1) < FAU < MOR < MFIであり、平均リング構造が小さいゼオライトほどSi/Al比が小さいという傾向があることが分かる。

図2に非晶質サンプルの構造因子 $S(Q)$ を示す。 $Q = 1.5 \sim 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ に見られる最初のピーク (FSDP: First Sharp Diffraction Peak) は通常Cu  $K\alpha$ 線を用いた回折パターンでの $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 付近にあるブロードなピーク (ハローパターン) に対応する。非晶質シリカと比べると、Alを多く含む非晶質サンプルほどFSDPが高 $Q$ 側にシフトしているのが分かる。構造内に小さいリング分布を持つネットワーク構造を有すると高 $Q$ 側にFSDPがシフトするという既往の研究<sup>13)</sup>から、Alを多く含むアルミノシリケートほどその構造内の平均リング構造は小さいと考えられる。つまり、非晶質アルミノシリケートの構造は、最終生成物であるゼオライトと同様の傾向を持っていることを示唆する結果が得られた。

図3に $S(Q)$ をフーリエ変換して得られた全相関関数 $T(r)$ を示す。1.6 ~ 1.7 ÅのピークはSi-O(1.6 Å)、Al-O(1.7 Å)が重なったものである。2.2, 2.6, 3.1 ÅはそれぞれNa-O, O-O, Si-Si(Al)に対応する。以上のピーク位置はすべての非晶質サンプルにおいて大きな違いは見られない。しかし、3.5 Å以上のピーク、すなわち第二近接Si(Al)-OやSi(Al)-Siが関与する

いわゆる中距離構造 (Medium range order もしくは Intermediate range order) には顕著な違いが見られる。ここで、3.7 Å付近のショルダーピークに注目してほしい。非晶質シリカの研究より、このピークは主に4員環の第二近接Si(Al)-O由来のものであると考えられている<sup>14)</sup>。非晶質シリカと比べると、いずれのサンプルにもショルダーピークが観察される。特に非晶質LTAと非晶質FAUにおいてそのピークは大きい。つまり低Si/Al比のゼオライトへ変化する非晶質アルミノシリケート相には、すでに4員環が多く含まれていることが示唆された。以上より、非晶質アルミノシリケート相のネットワーク構造と最終生成物であるゼオライト結晶の構造には相関がある、すなわち結晶化前の非晶質アルミノシリケート相がすでに最終生成物に類似したリング構造を持っていることが示された。

さらに、リング分布の変化から結晶化メカニズムの考察を行った。図4にFAU型ゼオライト合成用の非晶質アルミノシリケート、非晶質アルミノシリケートを途中まで結晶化させたもの、及び最終生成物であるFAU結晶の $T(r)$ 及びSEM像を示す。SEM像より、非晶質相からFAU結晶が生成している様子が分かる。また、 $T(r)$ より、結晶化途中では4員環の増加は顕著ではなく、結晶化の最終段階で生成することが分かった。もし、非晶質アルミノシリケートの構造が結晶化を通じて変化しない (結晶化途中のサンプルが初期の非晶質アルミノシリケートとFAU結晶の混合物である) とすると $T(r)$ に示される変化はみられないはずである。つまりこの結果は、非晶質アルミノシリケートのネットワーク構造は結晶化とともに変化していることを示唆している。具体的には

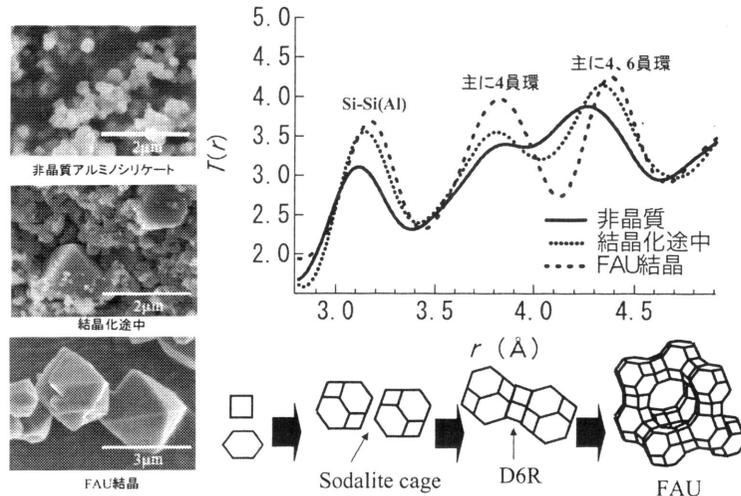


図4 FAUの全相関関数 $T(r)$  (右上)、結晶化過程のSEM像 (左) 及び模式図 (右下)

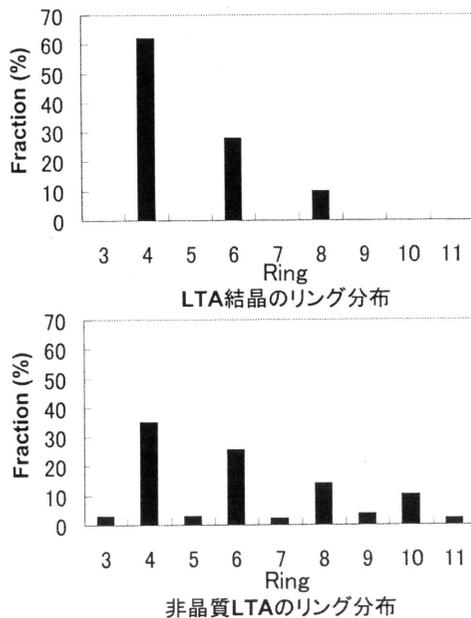


図5 LTA結晶及び非晶質LTAのリング分布

既往のラマン分光を用いた研究結果<sup>15)</sup>にもあるように、結晶化初期にソーダライトケージ構造が形成され、ソーダライトケージ同士がつながることにより4員環が生成するためと考えている。(図4右下参照)。

図5にRMC法により得られた非晶質LTAのリング分布と結晶構造より計算したLTA結晶のリング分布を示す。なお、Löwenstein則が非晶質構造にも適用されることを仮定して構造計算している<sup>16)</sup>。これ

より、非晶質LTAは4員環をはじめとする偶数員環を多く含んでいることが分かる。また最終生成物より4員環の割合が少ないことから、結晶化前には歪んだ構造である二重4員環<sup>17)</sup>(LTA結晶の構造単位)ではなくソーダライトケージが先に生成し、それが連結することにより(この過程で4個の4員環が生成する)二重4員環が生成し、結晶化が進むと考えるとうまく説明できる。以上のように、RMC法を用いることにより、非晶質ネットワーク構造を可視化することが可能である。本手法は、有機テンプレート含有系を含めた様々なゼオライトの生成過程の解明に適用できるものと期待している。

#### 4. おわりに

本研究では、高エネルギーX線回折によりアルミノシリケートゼオライト前駆体の構造を理解する手法を提案した。具体的には、第三世代放射光源を用いて測定した高エネルギーX線回折データをフーリエ変換することにより、今までの分析装置では計測困難であった非晶質アルミノシリケートのゼオライトへの結晶化過程における実空間のサブナノメートルオーダーのネットワーク構造を明らかにした。本手法は、これまで用いられてきた中性子回折や、他の分析装置では解析困難であった水含有系での非晶質アルミノシリケートの構造解析に新しい知見をもたらすものであり、ゼオライトの生成メカニズムの解明に向けて大きく貢献するものと考えられる。

## 5. 謝辞

本研究のX線回折実験は財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) にて行われた (実験番号 2003B01 57-ND1 c-np)。また、本研究の一部は科学研究費補助金の援助を受けた。

## 文 献

- 1) C. S. Cundy and P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103**, 663 (2003).
- 2) C. S. Cundy and P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **82**, 1 (2005).
- 3) T. Wakihara, S. Kohara, G. Sankar, S. Saito, M. Sanchez-Sanchez, A. R. Overweg, W. Fan, M. Ogura, and T. Okubo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 224 (2006).
- 4) S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C. K. Loong, M. Grimsditch, J. K. R. Weber, J. A. Tangeman, and T. S. Key, *Science*, **303**, 1649 (2004).
- 5) V. Petkov, S. J. L. Billinge, S. D. Shastri, and B. Himmel, *J. Non-Cryst. Solids*, **293**, 726 (2001).
- 6) T. E. Faber and J. M. Ziman, *Philos. Mag.*, **11**, 153 (1965).
- 7) R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Sim.*, **1**, 359 (1988).
- 8) R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, R877 (2001).
- 9) 小原真司, 大石泰生, 高田昌樹, 米田安宏, 鈴谷賢太郎, *日本結晶学会誌*, **47**, 123 (2005).
- 10) 小原真司, 鈴谷賢太郎: 過冷却液体からの新規酸化物ガラスの創製とその機能および構造, *機能性ガラス・ナノガラスの最新技術* (ブッカーズ (編)), エヌ・ティエー・エス, 第4.1編, pp.159-174 (2006).
- 11) S. Kohara and K. Suzuya, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17**, S77 (2005).
- 12) S. Kohara and K. Suzuya, *Nucl. Instrum. Methods B*, **199**, 23 (2003).
- 13) S. Susman, K. J. Volin, R. C. Liebermann, G. D. Gwanmesia, and Y. B. Wang, *Phys. Chem. Glasses*, **31**, 144 (1990).
- 14) T. Uchino, A. Aboshi, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Sakashita, and K. Aoki, *Phys. Rev. B*, **69**, 155409 (2004).
- 15) G. Xiong, Y. Yu, Z. C. Feng, Q. Xin, F. S. Xiao, and C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **42**, 317 (2001).
- 16) W. Löwenstein, *Am. Mineral.*, **9**, 92 (1952).
- 17) R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press (1982).

## Network Structure of Zeolite Precursors Characterized by High-energy X-ray Diffraction Technique

Toru Wakihara\*, Shinji Kohara\*\*, Gopinathan Sankar\*\*\*,

Seijiro Saito\*, Wei Fan\*, Masaru Ogura\*, and Tatsuya Okubo\*

\* Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo,

\*\* Japan Synchrotron Radiation Research Institute,

\*\*\*Davy Faraday Research Laboratory, The Royal Institution of GB

Amorphous network structures formed under hydrothermal conditions, prior to the onset of crystallization of microporous aluminosilicate zeolites (LTA, FAU, MOR and MFI), are determined by employing high-energy X-ray diffraction (HEXRD) technique. It has been shown that the precursors containing Al, in particular with lower Si/Al ratio, have a large fraction of smaller rings compared to the amorphous silica. This ring statistics is similar to that of the final products where LTA and FAU have a large fraction of 4R (R: ring), whereas MOR and MFI have large fractions of 5R. Furthermore, the use of reverse Monte Carlo modeling on HEXRD data suggests that even numbered rings, especially 4R and 6R, which are the dominant aluminosilicate rings in LTA, have already been produced in the precursor. The obtained RMC model provides a better understanding of the nature of amorphous network structure formed during the initial stages of the crystallization process, and is applicable to any type of solid formed via an amorphous intermediate. We believe that this method is likely to show the structural pathway for the formation of microporous materials.

Keywords: amorphous, high-energy, x-ray diffraction, crystallization