

## 《 解 説 》

## 合成モルデナイトの物性と Al 原子分布 5 員環則の発見

板橋慶治

東ソー（株）南陽研究所

合成モルデナイト中の規則的 Al 原子分布を決定した解析過程を概説する。Si/Al 比=5~10の合成モルデナイトの吸着特性および XRD データから 3c 長周期構造を見出し、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR データから Si に置換される Al サイトを推定した。新しい解析手法である connectivity-configuration matrices 法を適用し、物性、特性変化の組成依存性と一致する Al 原子分布を決定した。得られた規則的 Al 原子分布から、2 個の Al 原子を含む 5 員環は不安定であるという、【5-ring(2Al)回避則】を見出した。Loewenstein 則を補足するこの経験則の妥当性と重要性についても述べる。

## はじめに

ハイシリカゼオライトの一種である合成モルデナイト（典型組成： $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ）は、Sandらの研究成果<sup>1)</sup>を基にNorton社により初めて商品化された。そのSi/Al比は5~6程度であった。Si/Al比 $\geq 6$ のモルデナイトはWhittemore等<sup>2,4)</sup>によって合成されていたが、構造特性や吸着特性についてはほとんど報告されていなかった。

東ソーでは1980年にモルデナイト合成研究をスタートし、比較的短期間に有機アミン類を使用せずにSi/Al比=5~10の結晶の工業的生産処方を確立した。商品化に際して、これら一連のハイシリカモルデナイト結晶の物性、特性を自らの手で明らかにしたいという思いが、この研究のスタートであった。

キャラクターゼーションの過程を、順を追って分かりやすく説明したい。

## 1. 物性と特性

## 1.1 吸着特性

Si/Al比が増加し、 $\text{Na}^+$ の数が減ると水分吸着容量は減少し、逆にベンゼン吸着容量は増加する<sup>5)</sup>。この吸着特性の変化は、結晶の親・疎水性の変化と一次元細孔であるメインチャンネルの空孔容積の変化によるものである。細孔内のベンゼンを一次元液体と考えると、ベンゼン分子 ( $3.2 \times 6.5 \times 7.5 \text{ \AA}$ ) と

メインチャンネル径 ( $6.7 \times 7.0 \text{ \AA}$ ) の大きさから、ベンゼンは図1のように2列に並んでおり、陽イオンはベンゼン分子を排除する<sup>5)</sup>。すなわち、ベンゼン吸着容量は図2に示すように陽イオンの大きさと数に比例する。図2の直線は次式で与えられる。

$$N_b = A_M - B_M(N_c - 5.2) \quad \text{at } 5.2 \leq N_c \leq 8$$

であり、

$$N_b = A_M \quad \text{at } N_c < 5.2$$

ここで  $N_b$  は単位胞あたりの吸着ベンゼン分子数、 $A_M$  は飽和吸着分子数、 $B_M$  は陽イオン  $M^+$  が排除するベンゼン分子数、 $N_c$  は陽イオン数（単位胞あたりの Al 原子数 [Al] に等しい）である。また、陽イオ

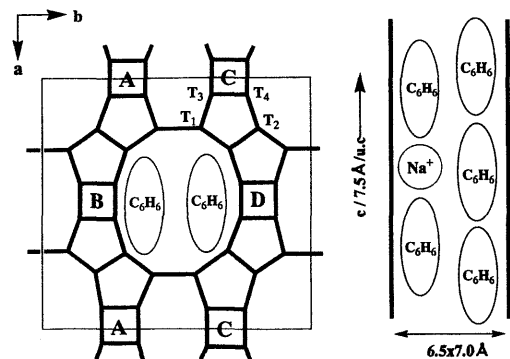


図1 モルデナイト骨格とメインチャンネル内のベンゼン分子吸着モデル

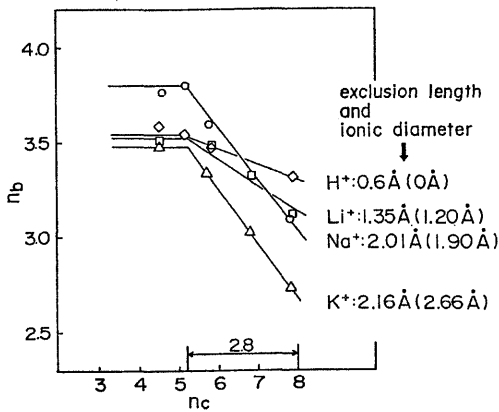


図2 単位胞中の陽イオン数(nc)と吸着ベンゼン分子数(nb)

ンM<sup>+</sup>の“exclusion length” l<sub>M</sub> (Å) は、ベンゼン分子の長径7.5 Åから

$$l_M = B_M \times 7.5$$

と表され、その値は図2から求めると結晶イオン半径のほぼ2倍に等しい<sup>6)</sup>。[Al] = 8のときメインチャンネル壁側にある陽イオン数は2.8 ± 0.2, [Al] ≤ 5.2 ± 0.2ではメインチャンネルには陽イオンは存在しないことを示している。2.8という非整数値の理解にはしばらく時間を要した。

### 1.2 <sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルの[Al]依存性

<sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルの [Al] 依存性を図3に示す。Si(nAl) (n = 0 ~ 2) の値はいずれも直線的に増減する<sup>6)</sup>。その変化は

$$d[\text{Si}(0\text{Al})]/d[\text{Al}] = -4, \quad d[\text{Si}(1\text{Al})]/d[\text{Al}] = 2$$

$$d[\text{Si}(2\text{Al})]/d[\text{Al}] = 1$$

である。これは図4に示すように、骨格内アルミノシリケート鎖末端のT<sub>x</sub>サイト上のAlがSiに置換される場合のみ起こり得る変化である。環状や鎖状アルミノシリケートの内部のAlがSiに置換されてもこのような変化は起きない。XRD 構造解析<sup>7,8)</sup> や理論的計算<sup>9)</sup> および<sup>29</sup>Si MAS NMR による方法<sup>10)</sup> などによる多くの解析結果—4員環の対角線上にAlが存在する—は完全に否定された。また静置法で合成した結晶や他社品のSi(nAl) 分布もこれらの直線上に乗る。したがって、骨格中のSi-Al原子配列は合成法や結晶粒子形状に依存せず、[Al] のみによ

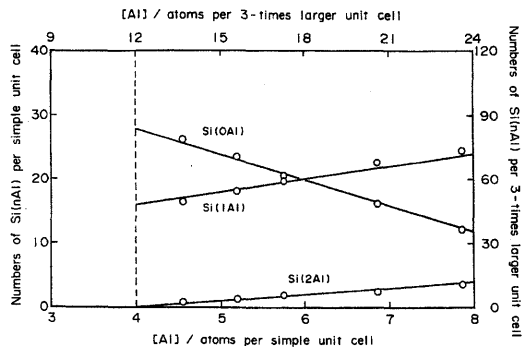


図3 単位胞中のAl原子数([Al])とSi(nAl)数との関係

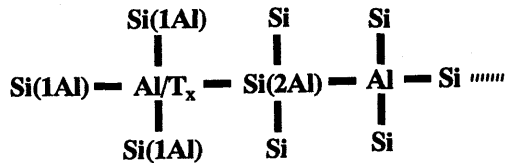


図4 優先的にSiに置換されるAl原子サイトモデル (O原子は省略)

て決まる。

### 1.3 Stacking faultsの問題

モルデナイトの粉末X線回折図において、(111), (130), (241) および (002) などの特定面指数の回折強度は [Al] に比例して変化し、その強度比は直線的に増大する<sup>5,6)</sup>。イオン交換すると比の値は変化するが、直線性は全く失われない。これは何を意味しているのだろうか？

モルデナイトの構造は一般的には空間群Cmcmとされているが、図1における4員環のc軸方向位置の組合せ(表1)により、類似構造群としてCmmm, Imcm および Immm の3つのタイプがある<sup>11)</sup>。これらの中で、CmcmとImcmではメインチャンネルは一次元細孔であるが、CmmmとImmmではサイドポケットが貫通して2次元細孔が形成される。二次元細孔が形成されれば吸着特性や触媒特性は大きく変化すると推定される。CmcmとCmmm構造が共存しているとすると、Si/Al比の違いによる特定面指数の回折強度の変化を説明できる。この点を明らかにするためにRietveld解析を行った。当初はこの仮定

表1 4員環のc軸方向の位置と構造種

空間群	4員環の相対位置			
	A	B	C	D
Cmmm	0	0	0	0
Cmcm	0	1/2	1/2	0
Immm	0	1/2	0	1/2
Imcm	0	0	1/2	1/2

の基に、結晶のSi/Al比が高いほどCmcm構造の存在割合が増加してstacking faultsが減少すると考えた。しかしながら、詳細解析を行った結果この回折強度の変化は、サイドポケット内のNa<sup>+</sup>、吸着水がSi/Al比の増加と共にメインチャンネル方向にシフトするためであることが分った。また計算上存在する等のCmmmに帰属される回折線は全く検出されないで、X線で検出し得るほどのstacking faultsは存在しないと結論した<sup>12)</sup>。

一方、Al含有量の変化に伴う格子定数および各原子サイトの変化も正確に求めることができた。

#### 1.4 長周期構造の発見

含水ゼオライトのRietveld解析による<T-O>ボンド長は誤差が大きく信頼性なし、が高石先生の持論であったが、Rietveld解析による図5のデータ<sup>12)</sup>を再検討して次の結論を得た。<T-O>ボンド長の誤差を覚悟で増減の傾向を信頼すれば、AlからSiへの置換により<T-O>が縮む。すなわち、まずT<sub>4</sub>上のAlがSiに置き換わる。

ところで、メインチャンネル内の陽イオン数 $2.8 \pm 0.2/\text{u.c}$ をどう解釈するか？ AlとNa<sup>+</sup>が規則的分布をするならば、整数となるべきである。[ $2.8 \pm 0.2 = 8/3$ と考えると、c軸方向に3倍の長周期構造がある]—高石先生の直感である。そして図5の折れ線の折点の座標は3c長周期構造では整数となる。したがって、T<sub>4</sub>サイト上のAlに配位した陽イオンがベンゼン分子を排除する。

従来の方法で3c長周期構造のAl分布を求めることは不可能であった。新しい解析法が必要になり、試行錯誤を経て、後に述べるconnectivity-configuration matrices法を高石先生が創出した。

## 2. Al原子分布の決定<sup>13)</sup>

以上の測定、解析結果から全Al原子分布の決定を

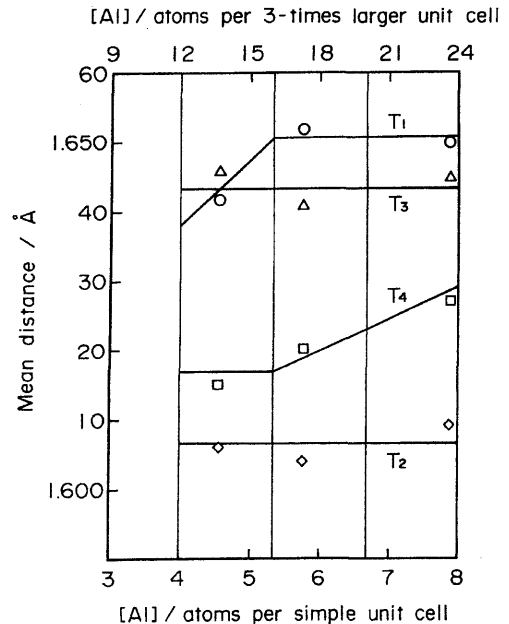


図5 各&lt;T-O&gt;結合距離のAl含量依存性

試みた。Al原子分布は結晶構造と調和して完全に規則的であると考えた。その解析プロセスは極めて複雑なので詳細は原論文に譲り、ここでは結果を単純化して説明する。

#### 2.1 モルデナイトの空間群とTサイト

従来モルデナイトの空間群はCmcmとされていたが、これはAlとSiを区別せずに解析した結果である。Alを規則的に配列し、Al-O-Al結合を回避する空間群はその下位グループであるCcである。対称性が低下するため4種のT原子の等価点数は1/4に減少する。したがって、Tサイトの数は $48 \times 3 \times 1/4 = 36/\text{u.c}$ となり、Alの数は3倍周期の新単位胞では最大6個(=  $8 \times 3/4$ )となる(非等価なTサイトはT<sub>1,3</sub>のように二重サフィックスで指定する必要がある)。

#### 2.2 Connectivity-configuration matrices法

単位胞中の全T原子の三次元的結合状態を表記する行列がconnectivity matrixである。モルデナイトの3倍周期の新単位胞では36列36行のmatrixとなる<sup>13)</sup>。表2にその一部を示す。表中“1”は酸素原子を挟んでお互いに隣同士であることを示し、“0”はさらにもう一つ先の隣同士、無印はそれから更に

表2 Connectivity matrixの一部

	$T_{1j}$												$T_{2j}$												$T_{3h}$										
	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	3	5	7	9	11					
$T_{1,1}$	*	*	*	1	*	*							0						0	*	1	*		1	*	0	0								
$T_{1,2}$	*	1	*	*	*								0						0	*	1	*		1	0	*	0								
$T_{1,3}$	*	1	*	*	*								0						*	0	*	1	*	0	1	*	0								
$T_{1,4}$	1	*	*	*	*								0						1	*	0	*	1	*	*	1	0								
$T_{1,5}$	1	*	1	*	*								0						0	*	1	*	0	*	0	0	1				0				
$T_{1,6}$	1	*	1	*	*								0						0	*	1	*	0	*	0	0	1				0				
$T_{1,7}$						*	*	1	*	1	0		0	*	1	*	0							0		1	*	0							

表3 Configuration matrixの一部 (∖はAl原子サイト)

	$T_{1j}$												$T_{2j}$												$T_{3h}$											$T_{4j}$										
	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	3	5	7	9	11	1	3	5	7	9	11										
$T_{1,8}$	1	*	1	*	*								0	*	1	*									0	*	1	0				*	*	*	*	*	*									
$T_{1,9}$						\	1	*	*				0	*	1	0									0	1	0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*									
$T_{2,7}$	0	*	1	*	*								*	1	*	\	*								1	*	*	*	*	*	*	0	*	1	0											
$T_{2,8}$	0	0	*	1	0	*							*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1	*	*	*	*	*	*	0	1	0												
$T_{4,1}$	*	*	*	*	*	*							1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1								
$T_{4,11}$	*	*	*	*	*	*							*	*	0	0	0	0	1	1					0	0	1					1	1	1	1	1	1	1								
Sum	1	*	1	*	*	\	2	1	*	1	1	*	1	1	*	1	*	1	*	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	*	1	2	1	1	1								

表4 トポロジカルに独立な8種のAl原子配列

I	$T_{1,6}$	$T_{1,8}$	$T_{2,7}$	$T_{3,9}$	$T_{4,1}$	$T_{4,11}$
II	$T_{1,1}$	$T_{1,7}$	$T_{2,12}$	$T_{3,9}$	$T_{4,1}$	$T_{4,5}$
III	$T_{1,1}$	$T_{1,3}$	$T_{2,5}$	$T_{3,11}$	$T_{4,1}$	$T_{4,9}$
IV	$T_{1,4}$	$T_{1,7}$	$T_{2,11}$	$T_{3,5}$	$T_{4,1}$	$T_{4,9}$
V	$T_{1,5}$	$T_{1,8}$	$T_{2,3}$	$T_{3,9}$	$T_{4,1}$	$T_{4,11}$
VI	$T_{1,7}$	$T_{1,9}$	$T_{2,11}$	$T_{3,5}$	$T_{4,1}$	$T_{4,3}$
VII	$T_{1,7}$	$T_{1,11}$	$T_{2,9}$	$T_{3,3}$	$T_{4,1}$	$T_{4,11}$
VIII	$T_{1,11}$	$T_{1,12}$	$T_{2,9}$	$T_{3,3}$	$T_{4,1}$	$T_{4,5}$

遠く離れていることを示す (\*については後に述べる)。

Connectivity matrixの中から、Al原子が存在するであろう  $n$  個のTサイトの  $n$  列分を組み合わせた行列と各行の和を示したのがconfiguration matrixである。その例を表3に示す。行の和が  $n$  であればそのサイトのSiは  $Si(nAl)$  の結合状態にあることを示している。この組み合わせの検討の結果、 $Si(nAl)$  の分布が実測値と一致しているもののみがその結晶のAl配置である。Loewenstein則のみの制限下ではその組合せの数は数百もあるが、NMRスペクトル実測による  $Si(nAl)$  分布と図4の配置を満足するものは表4に示す8通りの組合せしか存在しない。

### 2.3 候補の絞り込み

脱水ゼオライト中の骨格外陽イオンはAl原子近傍に位置しているため、陽イオンの実測位置からAlサイトを推定できる。モルデナイトには5種類のイオン交換サイトがあり、イオンの分布はMortier等に

より詳細に調べられている<sup>14)</sup>。前記8通りのAl分布候補についてMortier等によるイオン分布との整合性を調べると、配列Iのみが実在結晶と同じイオン交換サイトを有し得るとの結論を得た。

図1から分るように、 $T_2$ と $T_4$ はメインチャンネルに面したサイドポケット入口の8員環上に、そして $T_1$ と $T_3$ はサイドポケットの奥の8員環上に存在する。したがって、Si/Al比の増大と共にメインチャンネルサイトのAlが優先的にSiに置換される。

### 3. 5-ring(2Al) 回避則の発見<sup>13)</sup> とその妥当性

モルデナイトの<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトル中には  $Si(0Al)$  がたくさんある。このSiをAlで置換してもAl-O-Al回避則が破られることはない。したがってAl含有量は  $[Al] > 8$  となってもよいのではないかと

実験的に  $[Al] \leq 8$  となるのは何故か? これは他のハイシリカゼオライトにも共通の疑問であり、Al-O-Al回避則の他に何らかの回避則が働いているに違いない、と推定した<sup>15)</sup>。

これを求めるためにAl規則分布を再検討すると、配列II～VIIIにはAlを2個含む5員環(以後、5-ring(2Al)と略記)が存在するが、配列Iのみには無いことが分った。また、5員環中のAlが1個以下の配列を計算で求めると、配列I以外に3種の組合せが存在するが、それらの配列では  $Si(nAl)$  スペクトルが実在結晶と全く異なる<sup>13)</sup>。可能な配列の中の一つのみが実現する理由は現段階では明らかではない。結晶化過程における陽イオンを含むアルミノシリケート種および骨格構造全体の安定性に関与していると推定される。

前記のconnectivity matrixにおいて、\*は“同一5員環に属する”ことを意味している。5-ring(2Al)回避則を満たすためには、configuration matrixの各行は“\”と“\*”を同時に含んではならない。

5-ring(2Al)回避則の妥当性を調べるため、5員環を含む数種のゼオライトについて、“\*”を含むconnectivity matrixを作成して検討を行った。単位胞あたり入り得るAlの最大数 ( $[Al]_{max}$ )、すなわちSi/Al比の最低値を計算して実験値と比較すると表5に示すように両者は良く一致していた。

そこで、新法則を適用してフェリエライト骨格中のAl原子分布の検討を行った。36列×36行のconnectivity matrix (フェリエライト単位胞あたり

表5 5員環を含むゼオライト骨格中の最大Al原子数

code	zeolite	typical formula	[Al] <sub>max</sub> /u.c	
			calculated	experimental
MOR	mordenite	Na <sub>8</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	8	8
FER	ferrierite	Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> ]·18H <sub>2</sub> O	6	6
HEU	clinoptilolite	(Na,K) <sub>6</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	8	6.9
HEU	heulandite	Ca <sub>4</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	8	8.5(natural)
MFI	ZSM-5	Na <sub>n</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>96-n</sub> ]~16H <sub>2</sub> O	16	<8

の骨格原子数=36)を作成し、入り得る最大Al数6の場合の配列組合せを求めた。Al原子分布の結晶学的対称性の高いものほど結晶は安定であり、それが実現しているとすると、該当する組合せは2種しかない。この配列から計算されるSi(nAl) (n=0~2)は実測値とほぼ一致している。この2種のAl原子分布の特徴は6員環にAl原子が3個ずつ入っていることであり、その違いはPnmmかI2mmかの対称性の違いだけである<sup>13)</sup>。

また、HEU型ゼオライトではクリノプチロライトとヒューランダイトについての解析を行った。合成および天然クリノプチロライトでは5員環則が守られているが、天然ヒューランダイトでは5員環則が破られているために耐熱性が劣ることが明らかとなった<sup>16)</sup>。5員環則にはこのような例外が存在する。5員環に2個のAl原子が入ると非常に不安定になることの好例である。

### おわりに

フォージャサイト骨格中のAl, Si原子配列の検討結果から、Si(2Al)は静電的に不安定なためにSi/Al比が同じならばSi(2Al)が最も少ない配列が安定となる、というDempsey則が提唱されている<sup>17)</sup>。その後、Si/Al比の低い数種のゼオライトについてDempsey則が成立するとの報告がある<sup>18,19)</sup>。しかしながら上記のように、5員環を多く含むかつSi/Al比が比較的高いゼオライトではこの法則は全く成立していない<sup>15)</sup>。

実験結果から求められた5-ring(2Al)回避則はLoewenstein則を補完する経験則であり、その意義と信頼性は大きい。5員環を含むゼオライトがハイシリカになり得るのは、この回避則が成立しているからこそである。結晶学的考察を加えればゼオライ

ト中のAl原子サイトを決定することが可能であり、Al原子分布がゼオライトの物性と特性に大きく関与していることは上記のとおりである。固体酸特性の解析やゼオライトの結晶化機構を考える上でも大きな足がかりとなるだろう。

ハイシリカモルデナイトのキャラクタリゼーションを自らの手での思い立ってから20年近い月日が流れた。非常に長い時間はかかったが、企業の一研究者の力ではとてもここまでの解析は不可能であった。恩師である豊橋技術科学大学名誉教授 高石哲男先生の御指導のおかげである。手取り足取りして懇切丁寧に教えて頂き、解析研究の本質を体験させていただいた。connectivity-configuration matrices法は高石先生の独創であり、5員環則も先生の発見である。この新法則を“高石則”と名づけることを学会に提案して、長年の御指導に対して御礼を申し上げたい。

### 文 献

- 1) L. B. Sand, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 71 (1968).
- 2) O. J. Whittemore, *Amer. Mineral.*, **57**, 1146 (1972).
- 3) S. Ueda, H. Murata, and M. Koizumi, *Amer. Mineral.*, **65**, 1012 (1980).
- 4) S. Ueda, T. Fukushima, and M. Koizumi, *J. Clay Science Jpn.*, **22**, 18 (1982).
- 5) K. Itabashi, T. Fukushima, and K. Igawa, *ZEOLITES*, **6**, 30 (1986).
- 6) K. Itabashi, T. Okada, and K. Igawa, *Proc. 7th Intern. Zeolite Conf.*, 369 (1986).
- 7) W. J. Mortier, J. J. Pluth, and J. V. Smith, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 1319 (1975).
- 8) M. Ito and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3035 (1985).
- 9) E. G. Derouane and J. G. Fripiat, *Proc. 6th Intern.*

- Zeolite Conf., 717 (1983).
- 10) P. Bodart, J. B. Nagy, G. Debras, Z. Gabelica, and P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5183 (1986).
- 11) J. D. Sherman and J. M. Bennet, *Molecular Sieves*, *ACS* **121**, 52 (1973).
- 12) K. Shiokawa, M. Ito, and K. Itabashi, *ZEOLITES*, **9**, 170 (1989).
- 13) T. Takaishi, M. Kato, and K. Itabashi, *ZEOLITES*, **15**, 21 (1995).
- 14) W. J. Mortier, *Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites*, Butterworth Scientific. Ltd., Guilford, 54 (1982).
- 15) T. Takaishi, M. Kato, and K. Itabashi, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5742 (1994).
- 16) M. Kato, S. Satokawa, and K. Itabashi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 229 (1996).
- 17) E. Dempsey, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 293 (1968).
- 18) M. Sato, *Chem. Lett.*, 1195 (1985).
- 19) M. Sato, K. Maeda, and K. Hirasawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 589 (1994).

---

### Characteristic Properties of Synthetic Mordenite and Discovery of 5-ring(2Al) Avoidance Rule

Keiji Itabashi

Nanyo Research Laboratory, Tosoh Corporation

Our analytical studies of the determination of ordered distribution of Al atoms in the framework of synthetic mordenite are reviewed. The existence of a super-structure with 3c cell constant was found by adsorption properties and XRD data of the mordenite (Si/Al=5-10). Al sites preferentially substituted by Si were estimated from  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR data. The ordered distribution of Al atoms in the framework was determined by connectivity-configuration matrices method. The obtained result consistently explained the observed composition-dependence of the characteristic properties of the mordenite. A new rule named as "5-ring(2Al) avoidance rule" in which a 5-ring holding 2Al atoms was unstable was discovered by this study. One can explain various phenomena unsolved in zeolites containing 5-rings by assuming the new rule.

Key Words : mordenite, Al distribution, connectivity-configuration matrices method, 5-ring(2Al) avoidance rule