

《 解 説 》

層状珪酸塩を前駆体に用いた
新規ゼオライト CDS-1 の合成と構造

池田拓史, 近江靖則*

産業技術総合研究所メンブレン化学研究ラボ, *北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科

最近我々は、新しい層状珪酸塩 PLS-1 を相転移的に構造変化をさせることで、その骨格構造と幾何学的相似な新規高シリカゼオライト CDS-1 (CDO 型) の合成に成功した。PLS-1 は SiO_2 -KOH-TMAOH-1,4-dioxane- H_2O を原料とし水熱合成で得られる。この PLS-1 の結晶構造について、粉末 X 線回折法を主力とする未知構造解析を試み、骨格構造がケイ素 5 員環から構成され ferrierite と部分的に同一なトポロジーであることを明らかにした。また隣接する骨格レイヤー間には細孔的な隙間が形成され、そこに TMAOH が内包されていたことから、脱水重縮合により架橋させることで新しい細孔が形成可能であると予想した。これを分子動力学シミュレーションにより、脱水縮合後の安定構造のモデル化を行ったところ、新たに層間に 8 員環からなる 2 次元細孔が形成される新規トポロジーのゼオライトになることが予測された。実際、PLS-1 を真空下で加熱させるのみのシンプルな方法で、容易に高シリカゼオライト CDS-1 を得ることに成功した。本稿ではこのゼオライト CDS-1 の設計・合成・解析について述べる。

1. はじめに

ゼオライトは工業的に広範囲な分野で用いられているが、使われている種類は意外と少ない。特に高シリカ型は脱アルミしたものを別にすれば数としては非常に限られている。しかし、固体酸点を持たないシリカライトを触媒とする気相ベックマン転位が最近実用化されるなど、従来とは異なる新しい利用法が盛んに検討されている。現在 161 種類の異なる骨格構造のゼオライトが知られており、ここ数年だけでも平均 9 種類/年程のハイペースで新しい構造が見いだされているが、その多くは高シリカ型であることから、今後ますます高シリカ型の新規ゼオライトの開発は重要となると思われる。

ゼオライトの合成法は様々であるが、最近の研究では有機分子を主体とする構造規定剤 (SDA: Structure Directing Agent) を用いた水熱合成法が盛んに行われている。SDA を用いることで大口径ゼオ

ライトが合成できることが多数報告されているが、合成過程での SDA の役割が不明瞭なため、分子工学的な設計手法に基づく明確な骨格構造の設計指針は未だ確立していないのが現状である。また、工業的には SDA のコストが高く合成自体が非常に複雑なことから実用化は困難とされている。

そこで我々は、合成が容易でコスト的にも安価な低次元の構造を有する珪酸塩化合物と、ゼオライトとの構造類似性に着目し、構造相転移的な発想に基づくゼオライト合成の可能性について検討してきた。その結果、これまでに固相反応法を使って層状珪酸塩カネマイトから MFI 型ゼオライト、層状珪酸塩 β -HLS から SOD 型ゼオライトの合成など、前駆体からの構造変換による合成に成功している²⁻⁵⁾。しかし、どちらの場合も脱水重縮合のみから得られるわけではなく、完全なブロック重縮合による構造変換を証明するには不十分であった。カネマイトから MFI 型ゼオライトへの変換では結晶学的な構造類似性が保たれておらず、 β -HLS から SOD 型ゼオライトでは完全に幾何学的相似は保たれているものの、その変換にはアルミ源を要する。

ところで、層状化合物を前駆体とするゼオライト

合成はこれまでに幾つか報告されている。おそらく最初の例である層状珪酸塩PREFER^{6,7)}を用いたゼオライト合成では、焼成することでFER型ゼオライトに変化する。PREFERの結晶構造は、焼成して得られたFERから類推され骨格モデルのみが提示されたが、また完全な構造データはない。またMWW型ゼオライト(MCM-22&ITQ-1)は層状硼素含有シリケートEBR-1と完全に構造が相似であることが指摘されている⁸⁾。つい最近、層状珪酸塩RUB-18に4級アンモニウム塩を層間修飾させたものを前駆体とするゼオライトRUB-24(RWR型)も報告された⁹⁾。層状珪酸塩MCM-47¹⁰⁾も不完全な脱水重縮合で構造変化することが報告されている。これらの例では、構造変化の前後で完全に幾何学的相似の関係が成り立っているのが特徴である。このようにシリケート化合物をナノパーツに用いる合成法は、研究者たちの関心を集めはじめており、今後も新しい展開が期待される。

本稿では、我々が新たに見いだした層状珪酸塩PLS-1(Pentagonal-cylinder Layered Silicate)と、それをナノパーツとして用い得られた新規な高シリカゼオライトCDS-1(Cylindrical Double Saw-edged structure zeolite)¹¹⁾について述べる。

2. 実験

2.1 合成

ナノパーツとなる層状珪酸塩PLS-1はCab-O-Sil M5(CABOT Co.) 10.0 g, KOH(和光純薬 0.5 N) 5.0 g, tetramethylammonium hydroxide(TMAOH, 東京化成, 15 wt%) 22.0 g, diethylene dioxide(1,4-dioxane, 和光純薬, 98%) 50.0 gを原料とする。これら原料を十分に均一に攪拌し、水性ゲル混合物を調製した。テフロン内筒を有するParr社製オートクレーブ(内容積300 ml)に得られた水性ゲル混合物を導入し、合成温度150℃, 反応時間10日間, 静置条件下で自己圧下において水熱合成を行った。生成物を吸引濾過にて回収した後、アセトンと水で洗浄し70℃で乾燥させることで最終生成物を得た。またCDS-1の調製は、PLS-1を高真空下, 所定の温度で加熱することにより行った。

2.2 測定

PLS-1の粉末X線回折(XRD)測定には、マックスサイエンスMXP3TA-HRを使用し、Cu K α_1 の波長で

0.02° 間隔のステップスキャン法によりデータを得た。一方CDS-1では、試料の密度が低く選択配向性が強いいため、透過デバイ・シェラー光学系に切り替え、内径0.7 mmのガラスキャピラリーに試料を封入し測定した。²⁹Si MAS-NMRにはブルカーバイオスピン社AMX-500を使用し、90°パルス、パルス長4 μ sec、緩和時間30~300 secの条件で測定を行った。N₂吸着測定には、島津製作所社ASAP2010を用いた。またCDS-1の細孔はsmall poreであることから精密な細孔径分布を得るために、カンタクローム社Autosorb-1MPを用いてAr吸着測定を行った。化学組成はICP分析(セイコーインスツルメント株式会社製SPS-1500R)および熱分析(マックスサイエンス社TG-DTA 2000)から求めた。

2.3 構造解析手法

PLS-1の構造解析は、粉末X線回折パターンからPowderX¹²⁾によるピークサーチを行い、指数付けプログラムTREOR90¹³⁾およびDICVOL91¹⁴⁾を使って格子定数と指数を求め、その消滅則から空間群を導いた。次にRIETAN-2000¹⁵⁾を用いてパターン分解法であるLe Bail解析¹⁶⁾を行い位相無し構造因子 $|F_{\text{obs}}|^2$ を抽出し、得られた指数と $|F_{\text{obs}}|^2$ のデータセットをから直接法プログラムEXPO¹⁷⁾により初期構造を得た。一般にゼオライトやその類縁化合物では、細孔内や層間に分布する低有機分子や水分子などは不規則な配置をしていることが多い。そこでリートベルト解析(RIETAN-2000)および最大エントロピー法(MEM)プログラムPRIMA¹⁸⁾を併用したMEM-based pattern fitting(MPF)解析¹⁹⁾によりそれら不規則構造を推測・精密化し最終的な解を得た。

CDS-1の構造解析において、XRDデータから格子定数と指数は求められたが、結晶性が低く情報量が少ないためPLS-1同様に直接法で構造を解くことはできなかった。幸いPLS-1の構造が解明できたことから、これをもとに脱水重縮合過程をシミュレーション(次節参照)し可能なゼオライト構造の予測を試みることにした。その結果得られたいくつかの候補モデルを初期値としてリートベルト解析により検証し、最も妥当な構造モデルを導くという新しい方法を採用した。

2.4 分子動力学計算による脱水重縮合過程のシミュレーション

ゼオライト化のシミュレーションは、分子動力学(MD)法により行った。MD計算は、河村らにより開発された斜方晶型単位格子対応のMXDTRICL²⁰⁾プログラムを用い、原子間ポテンシャルは、以下の式(1)を用いた。

$$U_{ij} = z_i z_j e^2 / r_{ij} + f_0 (b_i + b_j) \cdot \exp[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] \quad (1)$$

ここで、 z_i は各原子の電荷、 r_{ij} は原子間距離、 f_0 は定数、 a および b は原子の固さとやわらかさを表すパラメーターである。この式において、1項目と2項目がそれぞれクーロンポテンシャルと斥力ポテンシャルを表す。二体間ポテンシャルの有効性は、同様な高シリカゼオライトであるMFI型シリカライトの実験的に求められた結晶構造に基づくシミュレーション計算から明らかにされている²¹⁾。計算条件は、温度300 K、ステップ間隔 $\Delta t = 2.0 \times 10^{-15}$ sec、計算ステップ数10000 steps、NVTアンサンブルとした。また、クーロン力の計算に関してはEwald法²²⁾を用い、Newtonの運動方程式を記述する差分法に関してはVerletの方法²³⁾を採用した。温度制御および圧力制御は、原子の速度と格子定数をそれぞれ適宜調節する強制スケリング法により行った。なお、新しいゼオライト構造の予測には、MD計算を簡略化するためTMAOHやKイオンの寄与を除外している。シミュレーションに用いたPLS-1の初期構造モデルは、実験的に得られた格子定数を参照し、 $a = 19.2 \text{ \AA}$ 、 $b = 14.0 \text{ \AA}$ 、 $c = 17.0 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90.0^\circ$ 、 $\beta = 97.997^\circ$ and $\gamma = 90.0^\circ$ として計算した。XRDパターンのシミュレーションおよびモデリングにはプログラムCerius²⁴⁾を用いた。また動的可視化には三浦の開発したプログラムコードRYUGA²⁵⁾を用いた。

3. 結果と考察

3.1 PLS-1のゼオライト化

MD計算による構造予測の結果を実証するために、高真空ラインを用いPLS-1粉末のみを加熱して脱水重縮合を試みた。加熱温度に対するXRDパターンは図1に示すように425℃付近を境として、大きな構造変化(相転移)が確認された。またその結晶性は、相転移直後はそれほど良くはないが、加熱温度の上昇と

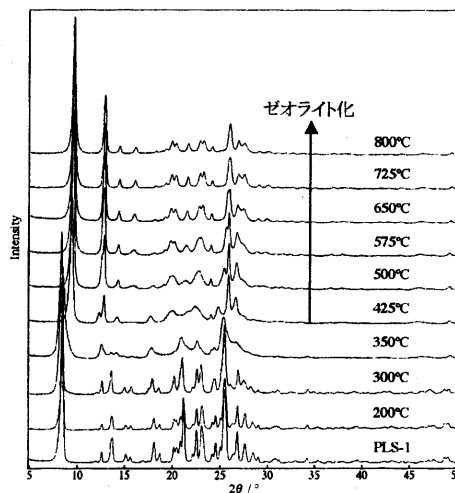


図1 層状珪酸塩 PLS-1 の真空加熱処理におけるXRDパターンの温度変化

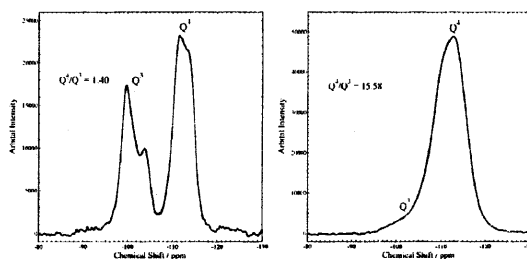


図2 層状珪酸塩 PLS-1 (左) とゼオライト CDS-1 (右) の²⁹Si-MAS NMR スペクトル

も向上した。なお、これ以降は、結晶性が最良である725℃加熱したCDS-1の結果について述べる。

3.2 ゼオライト化過程の検討

3.2.1 ²⁹Si-MAS NMR

PLS-1では-113 ppmにQ⁴シグナルと、-102 ppmにQ³シグナルが観測された(図2左)ことから、Open-Frameworkであることが局所構造からも判る。一方、ゼオライト化した後では若干のQ³成分と-112 ppmにQ⁴シグナルが見られ(図2右)、構造が閉じたことを示唆している。よって、PLS-1のシリケートレイヤーの表面に分布するシラノール基が真空加熱処理により互いに脱水重縮合することによりゼオライト化が進行したものと理解できる。僅かなQ³シグナルは、縮合が不完全な部分に由来するものと、結晶

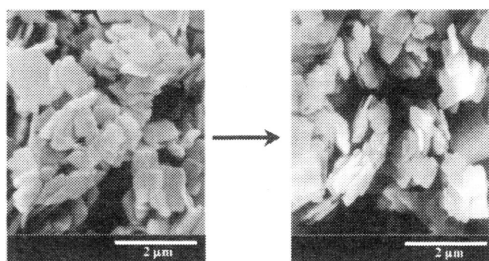


図3 層状珪酸塩 PLS-1 (左) とゼオライト CDS-1 (右) の SEM 写真

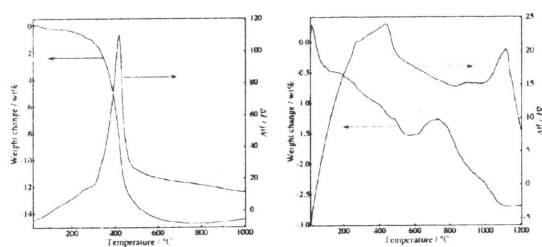


図4 層状珪酸塩 PLS-1 (左) とゼオライト CDS-1 (右) の TG-DTA 曲線

子サイズが非常に小さく外表面の割合が高いことから (図3), 末端シラノール基に由来するものの二つが考えられる。また両者ともスペクトルがブロードであることから, 局所的な対称性は結晶性の良いゼオライト系に比べ歪んでいると見なすことが出来る。

3.2.2 SEM 観察

PLS-1 のモルフォロジーは図3に示すような, 大きさ $1.0 \times 1.0 \times 0.5 \mu\text{m}$ 程度の鱗片状であった。これをゼオライト化した CDS-1 では, モルフォロジーの変化が全く見られなかった。従って, この構造相転移が原子レベルでのトポタクティックなものであることが示唆される。また各結晶子が重なりながら粒子間に空隙を作っていることから, CDS-1 固有のマイクロ孔以外に2次構造としての空隙が形成されることが予想される。実際にガス吸着データからもそれを示唆する結果が得られている。

3.2.3 熱分析

PLS-1 では 420°C に TMAOH に起因する発熱ピークがみられ, 重量変化は約 14 % であった (図4左)。これは図1で示したゼオライト化する転移点と一致しており, TMAOH の分解とともに脱水重縮合が進行していることがわかった。また 200°C までの重量減少は

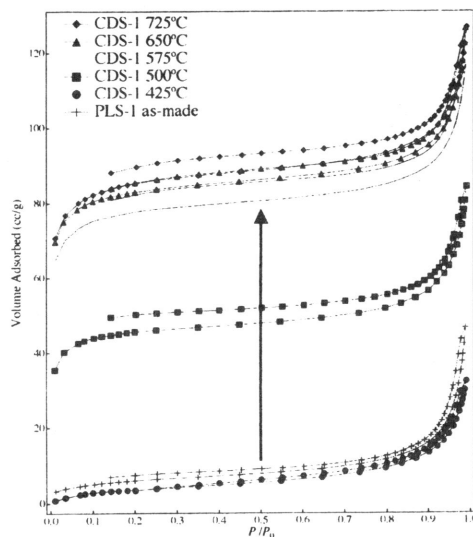


図5 層状珪酸塩 PLS-1 およびその脱水重縮合過程における N_2 吸着量の変化

非常に少なく, 吸着水は層間にほとんど存在しない。一方, CDS-1 では大きな重量減少は見られなかったことから (図4右), 高シリカゼオライトで観察される疎水的な性質を CDS-1 も有していることが明らかとなった。また, CDS-1 の耐熱性は脱水重縮合の条件つまり加熱温度や真空度によって変化するが, 現状では 1000°C 程度であり, 1200°C 以上では cristobalite に変化する。

3.2.4 吸着

N_2 吸着の結果を図5に示す。 425°C 付近ではまだ細孔が完全に形成されておらず, また TMAOH が残存しており細孔を塞いでいるため吸着能は低い。 500°C 以上になると細孔容積が大幅に増加し I 型の吸着等温曲線が得られ, 完全なゼオライトに変化する。先にも述べたが, 粒子間空隙の存在がみられ $P/P_0 = 1$ 付近で吸着量が増加している。しかも, ゼオライト化後もこの傾向が変わっていないことから, 粒子間空隙が相転移後もそのまま保持されていると考えられる。次に Ar 吸着等温曲線からマイクロ孔の解析を行った。多点 BET 法による比表面積は $310 \text{ m}^2/\text{g}$, 全細孔容積は SF 法²⁶⁾ から $P/P_0 = 0.996$ において 0.6 ml/g と見積もられた。またシリンダー構造を母関数とする NLDFT (Non-Local Density Functional Theory) 法²⁷⁾ による解析からマイクロ孔の平均細孔径は 4.83 \AA と見積もられた。既知のゼオライトの構造との比較から, ケイ素 8

表1 PLS-1およびCDS-1の結晶学データ

Compound name	PLS-1	CDS-1
Chemical formula	$\text{Si}_{18}\text{O}_{34}(\text{OH})_4\text{K}_{1.3} \cdot 1.7\{(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$
F_w	662.7	1080
Space group	$P2_1/m$ (No.11)	$Pnma$ (No.62)
$a / \text{\AA}$	10.5710(5)	18.355(3)
$b / \text{\AA}$	14.0064(3)	13.779(2)
$c / \text{\AA}$	7.4220(2)	7.3674(6)
$\beta / \text{\AA}$	98.014(4)°	
Unit-cell volume / \AA^3	1088.21(7)	1863.3(4)
Wavelength $\lambda / \text{\AA}$	1.540598 (Cu $K\alpha_1$)	1.540598 (Cu $K\alpha_1$)
Specimen	flat-plate (rotation of 10 rpm)	capillary 0.7 ϕ (rotation of 20 rpm)
Rietveld analyses		
R_{wp}	0.0862	0.0354
R_B	0.0213	0.0284
R_F	0.0142	0.0417
R_c	0.0308	0.0476

員環からなる細孔が形成されていると示唆された。

3.3 PLS-1 およびCDS-1の結晶構造

高分解能XRDデータからPLS-1の指数付けを行ったところ、単斜晶系の格子定数が定まった(表1)。また直接法解析から骨格構造が図6で示される骨格トポロジーであることが判明した。ケイ素5員環のみからなる骨格密度の高い構造からなり、そのトポロジーはFER型ゼオライトと部分的に一致することが明らかになった。よく見るとシリケート層がブロック重縮合することで、層間に新しい細孔の形成が予想できる。リートベルト解析を行い構造の精密化を行うとともに、MEM解析によりTMAOHの分布などを推定しモデルを改良した結果、最終的な構造モデルを得ることができた。

一方、CDS-1は斜方晶系の結晶系で格子定数(表1)と消滅則が定まり、可能な空間群は $Pnma$ 、 $Pbcm$ 、 $Pnmm$ 、 $Cmcm$ の四つに絞られた。直接法解析が失敗したことから改めて格子定数がFER型のそれと似ていることに着目し、PLS-1のシリケートレイヤーをパーツとして操作して微細孔構造が作れないかをMD法によりシミュレーションしてみたところ新規な骨格トポロジーが導き出された。図7にPLS-1のゼオライト化の過程における構造変化を示す。0.2 ps後に

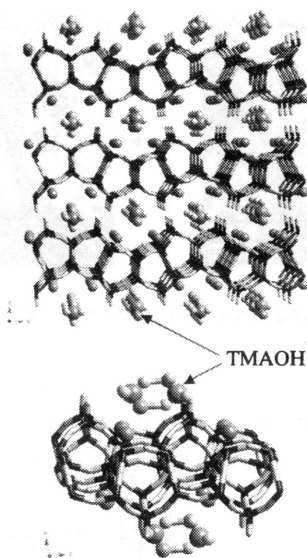


図6 PLS-1の結晶構造モデル；下：ユニットセルをb軸方向から表示したもの

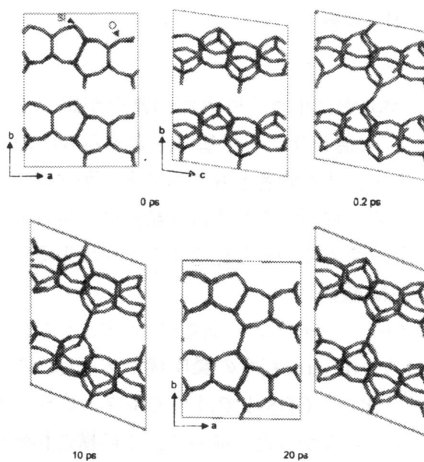


図7 MD計算によるPLS-1の脱水重縮合過程のシミュレーション図

は新しい結合が層間に作られ、また0.5 ps後には構造歪みが緩和され始めるという結果が得られた。MDシミュレーション後の平均格子定数は $a = 21.63 \text{ \AA}$ 、 $b = 15.09 \text{ \AA}$ 、 $c = 16.09 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 111.81^\circ$ 、 $\gamma = 90.24^\circ$ となり二つのシリケート層が含まれたモデルとなった。この計算により[100]方向に個々のシリケート層をスライドさせ、互いの層が重縮合することによってゼオライト化が可能であることが判明した。

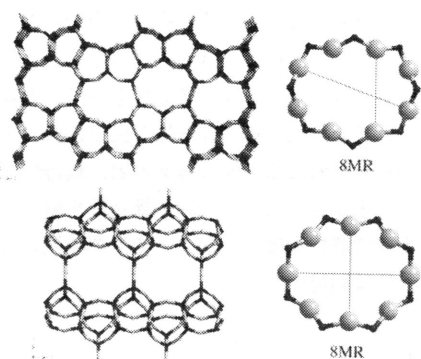


図8 CDS-1の結晶構造モデル；左上：*c*軸方向から，左下：*b*軸方向から，右：それぞれの方向から見たケイ素8員環の形状と細孔径

ここで格子定数をよく見ると α と γ がほぼ 90° に近いことから，単斜晶系の空間群に変換できることがすぐに示唆され，空間群を $P1$ から $P2_1/m$ と変換することで最初の構造モデルを得た。次に，対称操作を行って斜方晶系モデルを探索し，三つの空間群($Pnma$, $Pbcm$, $Pnmm$)に対応する候補モデルを作成した。さらに類似した構造を有する層状珪酸塩MCM-47¹⁰⁾と同じ空間群 $Cmcm$ を用いても，候補モデルの作成に成功した。

この四つの候補モデルをリートベルト解析で評価したところ， $Pnma$ を採用したものが R -因子は最も低い値を示し，Si-O原子間距離やO-Si-Oの結合角の歪みが最も少ない結果となった(図8)。期待(予測)通り，ケイ素8員環からなる2次元チャンネル型の細孔が新たに形成されていた。また細孔中にKイオンやTMAOHの残留物などの存在は確認できなかった。Kイオンについては恐らく，脱水重縮合で骨格電荷が中和されたため，結晶の表面に出てしまったものとも思われる。MEMにより求めた原子の電子密度分布図(図9)からも，骨格構造のみが鮮明に映し出され，細孔内には何ら電子密度が確認されない。このことから大気中においても疎水性になっている様子が十分理解できる。よく観察すると，Si-O-Si結合におけるO原子の電子密度が結合方向と垂直な方向に拡がっていることがわかる。これはこの結合が典型的な共有結合状態であることを示している。最終的にそれぞれのリートベルト解析からは，構造因子に基づく信頼度因子 R_F は十分に低い値が得られ(表1)，図10に

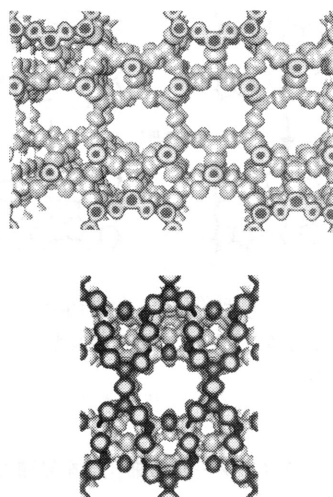


図9 CDS-1の電子密度分布；等高面 $0.7\text{ e}/\text{\AA}^3$ ；上：*c*軸方向から，下：*b*軸方向から

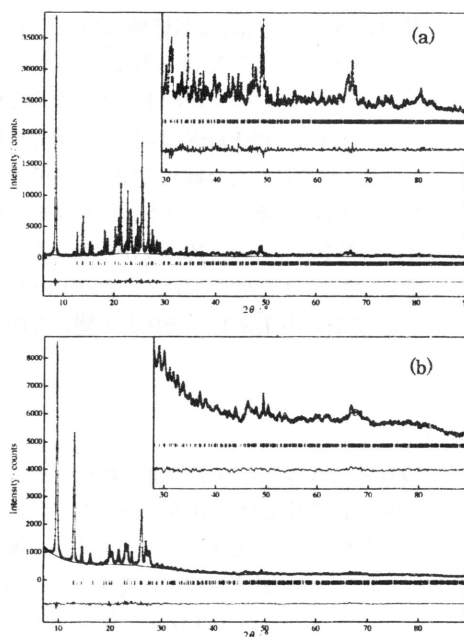


図10 リートベルト解析結果のパターン；(a)：PLS-1，(b)：CDS-1

示すようにモデルに基づく計算値と観測値が非常に良くあっている結果が得られた。平均の結合距離 l と結合角 ϕ について計算したところ， $l(\text{Si-O})=1.581\text{ \AA}$ ， $\phi(\text{O-Si-O})=109.47^\circ$ となり，平均的には骨格ジオメトリーは歪んでいない。酸素のイオン半径を 1.35 \AA と

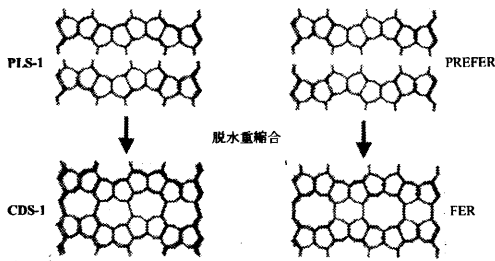


図11 ナノパーツとしてのPLS-1とPREFER，それを脱水重縮合して得られるCDO型とFER型ゼオライトの構造類似性

仮定し構造パラメーターから細孔径を見積もったところ，最大で4.7 ÅとなりAr吸着からの結果(4.83 Å)に良く一致した。

3.4 構造の類似性

層状珪酸塩PLS-1と既知の層状珪酸塩PREFERおよびそれらを脱水重縮合して得られるゼオライトCDS-1とFER型ゼオライトには図11に示すような相関関係がある。PLS-1とPREFERは同じ5員環骨格構造を有しており，層間に新たな細孔を作ることでゼオライトになる点は同一である。しかし，シリケート層の積層の仕方が異なっており，PLS-1からみて下のシリケート層を γ 軸に1/2周期ずらすことでPREFERになる。同じ対応関係がCDS-1とFERとの間にも成り立っている。

4. まとめ

新しい設計法に基づく合成法により新規ゼオライトCDS-1の開発に成功した。GUS-1(GON)に続く国内で合成された2例目のゼオライトであるが，構造予測に基づく新しい設計法と独自の構造決定では国内初となる。つい最近，CDS-1はIZAに新規ゼオライトとして認められ，“CDO”というFramework Type Code(FTC)がつけられた。

当然ながら，これまでに類似な化合物の報告があるものの，従来の一段水熱法ではCDS-1は合成されていない。結晶性，局所構造の歪み，結晶子の大きさなどの観点から，CDOのトポロジーはゾル・ゲル中では形成されにくいものと思われる。つまり化学的手法ではなく，真空下での加熱による物理的な方法で強制的に脱水重縮合させたためではないかと考えてい

る。本手法を使えば，これまで得られなかったトポロジーのゼオライトが構築できるのではないかと強く期待している。設計手法として確立できれば，新規構造の開発だけでなく天然層状珪酸塩を使った低コスト化にも繋がると思われる。そう考えると，複雑怪奇な構造であるゼオライトは，計算屋や構造解析屋にとって計算も大変で解析も難しいが，とても興味深いものであることには間違いない。

謝 辞

本研究を進めるに当たって，以下の方々のご協力を賜りましたことを感謝申し上げます。秋山義勝(アマシャムファルマシアバイオテック；現東京女子医科大)，横山敏郎(産総研)，川合章子(産総研)，水上富士夫(産総研)，小平哲也(産総研)，佐野庸治(北陸先端大)，小村賢一(岐阜大)，ユアサアイオニクス(株)(敬称略)。本研究はNEDO平成15年度産業技術研究助成事業の支援を受けて行われました。

文 献

- 1) H. Ichihashi and M. Kitamura, *Catal. Today*, **73**, 23 (2002).
- 2) S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. Pál-Borbély, R. M. Mihályi, and H. Beyer, *Adv. Mater.*, **8-9**, 759 (1996).
- 3) M. Salou, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, P. Nair, K. Maeda, and S. Niwa, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2125 (1998).
- 4) T. Ikeda, Y. Akiyama, F. Izumi, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and T. Kodaira, *Chem. Mater.*, **13**, 1286 (2001).
- 5) Y. Kiyozumi, F. Mizukami, A. Akiyama, T. Ikeda, and T. Nishide, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135H**, 191 (2001).
- 6) L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougénel, J. L. Guth, and B. Marler, *Microporous Mater.*, **6**, 259 (1996).
- 7) L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougénel, J. L. Guth, and B. Marler, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1949 (1997).
- 8) R. Millini, G. Perego, W. O. Parker, Jr., G. Bellussi, and L. Carluccio, *Microporous Mater.*, **4**, 221 (1995).
- 9) B. Marler, N. Ströter, and H. Gies, Recent Research Reports of the 14th International Zeolite Conference., p.15 (2004).
- 10) A. Burton, R. J. Accardi, R. F. Lobo, M. Falcioni, and M. W. Deem, *Chem. Mater.*, **12**, 2936 (2000).
- 11) T. Ikeda, Y. Oumi, Y. Akiyama, A. Kawai, and F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4892 (2004).
- 12) C. Dong, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 838 (1999).

- 13) P.-E. Werner, *Z. Kristallogr.*, **120**, 375 (1964).
 14) A. Boulouf and D. Louer, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 987 (1991).
 15) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).
 16) A. Le Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447 (1988).
 17) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, and R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 339 (1999).
 18) F. Izumi and R. A. Dilanian, *Recent Research Developments in Physics, Vol. 3, Part II*, Transworld Research Network, Trivandrum, p.699 (2002).
 19) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, and T. Ida, *Powder Diffraction* (Ed.; S. P. Sen Gupta) Allied Publ., New Delhi, p.24 (1998).
 20) K. Kawamura, *Molecular Dynamics Simulations*, (Ed. K. Kawamura) Springer, Verlag (1990).
 21) Y. Oumi, H. Yamano, M. Kubo, R. Vetrivel, and A. Miyamoto, *Catal. Today*, **23**, 417 (1995).
 22) P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **64**, 253 (1921).
 23) L. Verlet, *Phys. Rev.*, **98**, 159 (1967).
 24) Cerius2 Tutorials, Materials Science, Molecular Simulations Inc., San Diego (1997).
 25) R. Miura, H. Yamano, R. Yamauchi, M. Katagiri, M. Kubo, R. Vetrivel, and A. Miyamoto, *Catal. Today*, **23**, 409 (1995).
 26) A. Saito and H. C. Filey, *AIChE Journal*, **37**, 429 (1991).
 27) R. Evans, *J. Phys. Cond. Matter.*, **2**, 8989 (1990).

Synthesis and Crystal Structure of Novel Zeolite CDS-1
using a Layered Silicate as a Topotactic Precursor

Takuji Ikeda and Yasunori Oumi

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,

*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology

Recently, we successfully synthesized novel high-silica zeolite CDS-1 by topotactic conversion from a new three-dimensional layered silicate PLS-1. PLS-1 is obtained by hydrothermal synthesis with SiO₂-KOH-tetramethylammonium hydroxide-1,4-dioxane-H₂O system. Crystal structure of PLS-1 was determined by ab-initio technique using conventional X-ray powder diffraction data. Crystal system, lattice parameters and chemical composition of PLS-1 are monoclinic phase with space group of *P2₁/m* and of $a = 10.5710(5) \text{ \AA}$, $b = 14.0064(3) \text{ \AA}$, $c = 7.4220(2) \text{ \AA}$, $\beta = 98.014(4)^\circ$ and Si₁₈O₃₄(OH)₄K_{1.3} · 1.7{(CH₃)₄NOH}, respectively. Framework of PLS-1 composed of all 5-MR is consistent with a part of ferrierite framework. We estimated that new zeolite CDS-1 could be formed by a topotactic dehydration-condensation between the layers of a new silicate with a layer structure consisting of face sharing of pentagonal cylinders, and so available microporous structures were simulated and designed by a molecular dynamics calculation. Experimentally, CDS-1 could be obtained by complete block dehydration-condensation of PLS-1 powder under evacuated conditions. Crystal structure of CDS-1 was determined by the Rietveld refinement based on simulated models. Space group and lattice constants were *Pnma* and $a = 18.355(3) \text{ \AA}$, $b = 13.779(2) \text{ \AA}$ and $c = 7.3674(6) \text{ \AA}$, respectively. CDS-1 has a novel topology with two 8-MR straight channels between pentagonal-cylinder layered blocks. Here, the novel high-silica zeolite CDS-1(type CDO) is reviewed.

Keywords: zeolite, layered silicate, powder diffraction, *ab-initio* analysis, MD simulation and topotactic dehydration-condensation