

《 解 説 》

LTA 合成における有機構造指向剤の
役割とその Si/Al 依存性

小平哲也*・池田卓史**

* 産業技術総合研究所ナノシステム研究部門

** 産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター

LTA 型結晶構造を有する ZK-4 ゼオライトは Si/Al 比が 1-3 の範囲で合成できる。その合成には有機構造指向剤 (SDA) としてテトラメチルアンモニウムイオン (Me_4N^+) が用いられる。 Me_4N^+ の役割を明らかにするため、熱物性・局所構造・平均構造の観点から Me_4N^+ 内包 ZK-4 の Si/Al 比依存性を調べた。 Me_4N^+ は Si/Al 比に依存することなく、まずソーダライトケージ内に選択的に内包される。特に Si/Al \sim 3 ではその分子振動が強く制限されていた。一方、骨格の平均 T-O-T 角 (T=Si または Al) は、 Me_4N^+ を内包している場合には Si/Al 比に依存せず一定であり、かつ SDA が不要である通常のゼオライト A、すなわち Si/Al=1 の LTA と全く同じである。しかし、 Me_4N^+ を焼成除去すると Si/Al 比が高い場合には平均 T-O-T 角が有意な差で変化しているのが見いだされた。このことは、ソーダライトケージ内部に Me_4N^+ が存在することにより、LTA 骨格の形成に最適な T-O-T 角がもたらされていることを予見させる。本結果や Me_4N^+ を使って合成される SOD の研究例などから合成反応における SDA としての Me_4N^+ の役割を議論・推論する。

キーワード: ZK-4, LTA, Si/Al 比, 有機構造指向剤, 合成メカニズム

1. 序論

Barrer と Denny による有機構造指向剤 (SDA) を用いた初めてのゼオライト合成から半世紀が経った¹⁾。それ以降、多様な骨格構造の新規ゼオライトおよび類縁化合物の合成が、SDA を利用することにより可能となっていることはよく知られるところである。その後、Lok らによって SDA の種類と得られる結晶構造の種類が体系的に分類された²⁾。当時 SDA は多孔質結晶を得る上でのテンプレート (鋳型) 剤として認識されていたようで、一種類の SDA から複数種のゼオライト骨格構造が得られることは謎であった。

今でも SDA の役割に対する統一的解釈がなされ

ているわけではない。テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA^+) を用いたシリカライト (MFI) 合成では、SDA としての TPA^+ の役割が詳細に説明されている例もある^{3,4)}。しかし SDA が不要な MFI 骨格構造の合成条件⁵⁾ も知られており、やはり SDA の役割の理解は一種類の骨格構造をとってみても一筋縄にはいかない。

さて、本解説では LTA 構造を有する ZK-4 (1 < Si/Al \leq 3) 合成における SDA の役割を論じる。具体的には Barrer と Denny が N-A の合成に用いた SDA、テトラメチルアンモニウムイオン [$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (以下 Me_4N^+)] である¹⁾。 Me_4N^+ は図 1 に示す LTA に留まらず、同じくソーダライトケージをもつ FAU, SOD 骨格構造を得る場合にも使われる^{6,7)}。さらには、オフタイト (OFF)⁸⁾ やオメガ (MAZ)⁹⁾ のようなグメリナイトケージをもつ骨格構造を持つものにも使われており、これらすべてに共通なケージ構造は存在しない。ゆえに、 Me_4N^+ は選択的に特定の局所構造をもたらすテンプレートの役割を有するのか疑問を呈することになる。

受理日: 2011 年 5 月 23 日

* 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第五

E-mail: kodaira-t@aist.go.jp

** 〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1

E-mail: takuji-ikeda@aist.go.jp

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

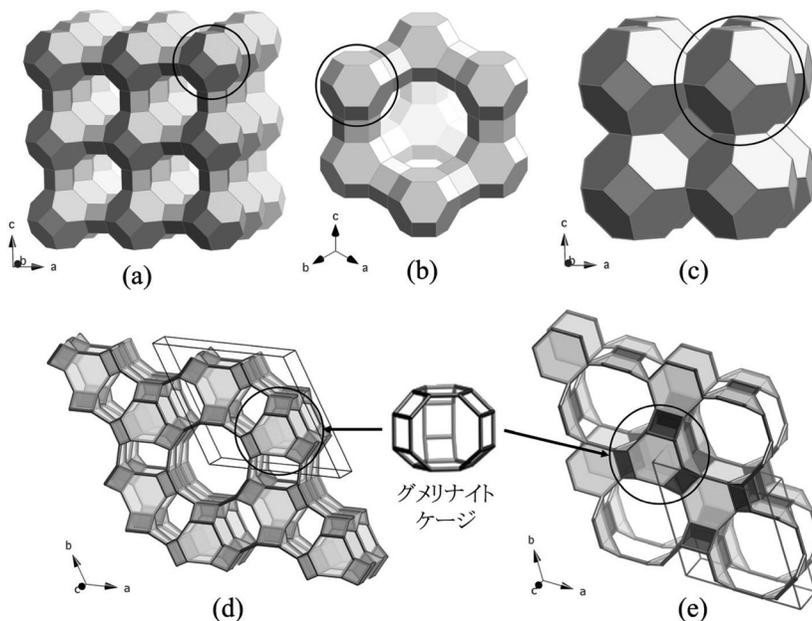


図1 (a): LTA, (b): FAU, (c): SOD, (d): OFF, (e): MAZ の各骨格構造模式図。(a)–(c)の円で囲んだ構造単位はソーダライトケージである。(d), (e)ではグメリナイトケージが共通に存在する。(d), (e)の直線で囲んだ領域は単位胞を表す。

LTA 骨格構造では A 型 ($\text{Si}/\text{Al}=1$) が代表的であり、広く工業的に生産されているものは SDA が不要な合成条件で得られる¹⁰⁾。しかし大きな単結晶や、逆にナノサイズの結晶を得る場合には、SDA としてトリエタノールアミンおよび Me_4N^+ がそれぞれ用いられる^{11, 6)}。また、上述のように ZK-4 の合成にも Me_4N^+ が必要である^{12, 13)}。一方で、シリカ型である ITQ-29 では 4-methyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolinium hydroxide と呼ばれる分子を用い、分子間の π - π 相互作用により形成される分子二量体を実質的 SDA として作用している¹⁴⁾。このように LTA 骨格構造に限定しても、多様な SDA がその合成に用いられている。

Me_4N^+ は最も単純な SDA の一つであるが、その機能は未だ良く分かっていない。そこで、ZK-4 の合成における Me_4N^+ の役割を理解する上で、我々は、SDA と骨格構造との間の相関が骨格の Si/Al 比に依存すると期待し、多様な分析手法による種々の物性値の Si/Al 比依存性を詳細に調べた¹⁵⁾。それらを以下に紹介し、本解説の最後に合成反応過程における Me_4N^+ の役割を多少推測も含めて紹介する。

2. ZK-4 の合成と Si/Al 依存性

Si/Al 比が 1-3 の ZK-4 の合成法は Jarman らにより報告されており、その手法に従って合成した¹³⁾。その合成法は Si/Al 比に応じて、用いるシリカ源が異なる。 $\text{Si}/\text{Al}=1-1.3$ ではシリカゲルが、1.3-3 ではシリカゾルが用いられる。これは比較的低いアルカリオン/水の本モル比での合成環境によるものと推察される。実際、高アルカリ条件下では、出発原料としてテトラメチルアンモニウムシリケートやテトラエチルオルソシリケート (TEOS) も、シリカ源として $\text{Si}/\text{Al}=1.23-1.6$ の結晶を得る場合でも有効であることが報告されている¹⁶⁾。

合成された ZK-4 は Si/Al 比に依存して、その外形・サイズが異なっていた。図 2 に示すように、シリカゲルを用いた低 Si/Al 比領域では $0.4 \mu\text{m}$ 程度の小さな立方体状の結晶が得られた。一方、シリカゾルを用いた高 Si/Al 比領域では $1-2 \mu\text{m}$ の立方体状の結晶であるが、 Si/Al 比が高まるにつれ $\{111\}$ 面が顕著に現れた¹⁵⁾。この特性を利用すれば、Jarman らの方法で合成した ZK-4 では、その結晶形態からおおよその Si/Al 比を推定できる。もちろん、簡便かつ比較的精度良く Si/Al 比を求める方法

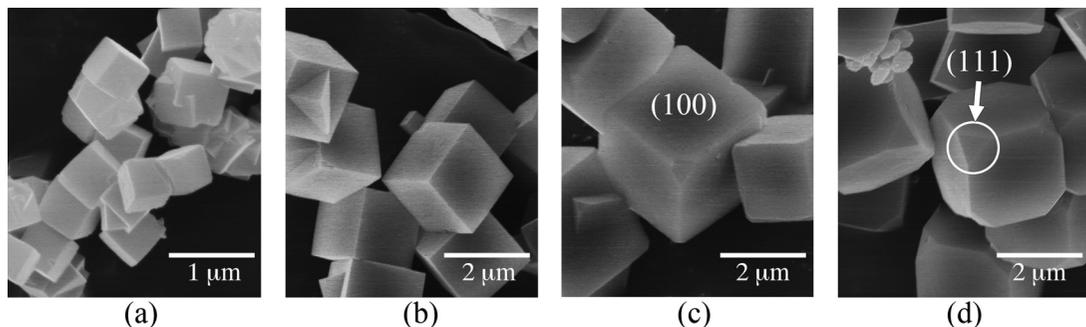


図2 ZK-4のSEM像。(a)-(d)のSi/Al比はそれぞれ1.25, 1.36, 1.85, 2.95である。

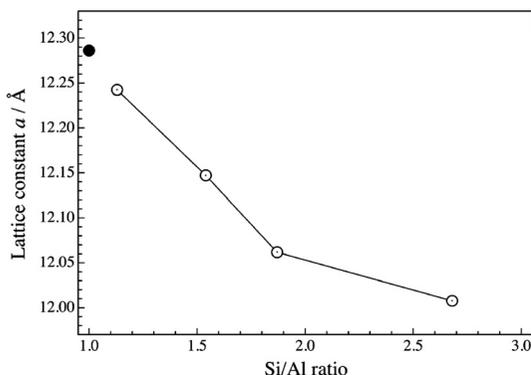


図3 脱水したK⁺イオン置換型ZK-4の格子定数のSi/Al比依存性。格子定数はSiとAlを区別しない場合(擬単位胞)である。●は脱水K型Aの結果である。

として、例えば図3のK⁺交換型ZK-4の格子定数のSi/Al比依存性のように、Si/Al比の増加と共に格子定数が小さくなる特徴(これはゼオライトでは一般的である)を利用して、粉末X線回折等による格子定数の導出^{13, 17)}により、その値を知ることが可能である。なお、これ以降SiとAl原子を区別しないスーパーケージ一個を単位とする擬単位胞(pseudo-unit cell)に基づき説明を進める。

ちなみに、ZK-4では陽イオンの種類によって、安定に存在しうる陽イオンの位置が異なることが見いだされた。焼成したNa⁺型ZK-4では、図4のスーパーケージを模した挿入図に示す六員環サイト(6-MR)がSi/Al比の上昇でもNa⁺により安定に占められる^{12, 18)}が、焼成したK⁺型ZK-4では、図4に示すように、Si/Al比が高くなるにつれて、むしろこの6-MRのK⁺占有率は下がり、逆に八員環サイト(8-MR)が安定に占有される。この特徴によ

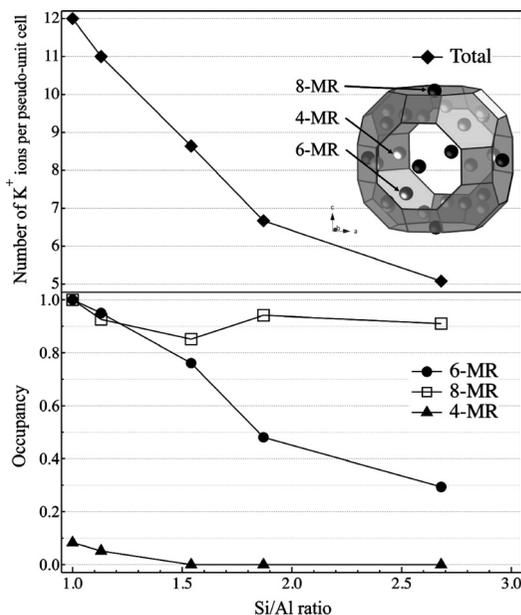


図4 ZK-4におけるK⁺イオンの占有率のSi/Al依存性。上図：総K⁺イオン数、下図：各サイトの占有率を表す。また、挿入図はスーパーケージから見たK⁺イオンが存在する位置を模式的に示したものである。

り、K金属ドーピングしたK⁺型ZK-4では1 ≤ Si/Al < 3でスーパーケージにKクラスターが形成され¹⁹⁾、これらのケージ間での電子移動がSi/Al ~ 1.5で最大となることが示されている^{20, 21)}。

3. Me₄N⁺の存在場所とそのSi/Al依存性

我々の研究以前に、既にSDAとして用いるMe₄N⁺がSi/Al比に依存してどのケージに存在するかが、¹H-¹³C cross polarization (CP)/magic angle spinning (mas) NMR法により明らかにされてい

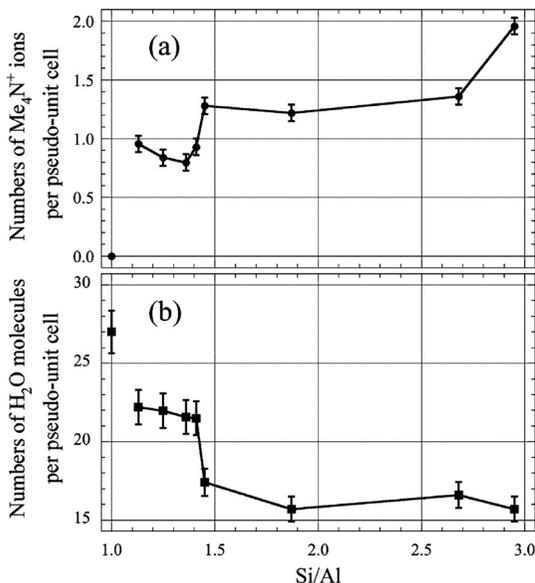


図5 擬単位胞中に含まれる (a): Me_4N^+ , (b): 水分子数の Si/Al 比依存性。

る^{22, 23)}。低 Si/Al 比では図 1 のソーダライトケージに、高 Si/Al 比ではソーダライトケージとスーパーケージの両方に Me_4N^+ が存在する。しかし、それぞれのケージに対する Me_4N^+ の占有率や骨格構造との相対的位置関係等の詳細な議論はなされていない。TG-DTA 熱分析法と CHN ガスクロマトグラフ法を組み合わせることにより、 Me_4N^+ と物理吸着水の量を図 5 のごとく、定量的に求められる¹⁵⁾。先の NMR による結果と併せると、Si/Al 比に依存せず Me_4N^+ はほぼ全てのソーダライトケージ内に存在する。一方、スーパーケージ側には Si/Al ~ 1.4 で Me_4N^+ が存在し始め、Si/Al 比が高くなってもしばらくはスーパーケージあたり 0.4 個という値を維持している。そして、Si/Al ~ 3 で全てのスーパーケージに 1 個の Me_4N^+ が占有するようになる。

4. ZK-4 のラマン散乱スペクトルと粉末 X 線回折 (XRD)

スーパーケージ側への Me_4N^+ の分布の有無は、ZK-4 の合成時における出発溶液作製に用いた各種原料物質のモル比に依るところが特に大きい^{13, 16)}。ゆえに、 Me_4N^+ によるケージ占有が不完全に生じている Si/Al ~ 2 あたりでの分析や議論は避け、

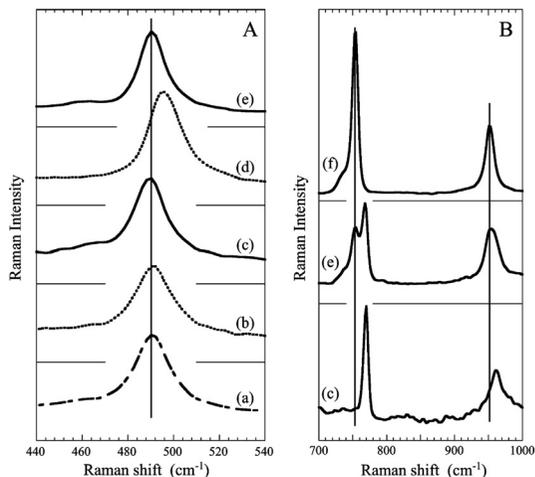


図6 合成直後及び焼成処理を施した ZK-4 の 1064 nm 励起ラマンスペクトル。(a): A 型 (Si/Al=1), (b): 焼成処理 ZK-4 (Si/Al=1.25), (c): Me_4N^+ 内包 ZK-4 (Si/Al=1.25), (d): 焼成処理 ZK-4 (Si/Al=2.95), (e): Me_4N^+ 内包 ZK-4 (Si/Al=2.95), (f): Me_4NOH 水溶液のスペクトル。図中の縦線は 490, 753, 952 cm^{-1} を表す。

ソーダライトケージのみ、および全てのケージに Me_4N^+ が存在する Si/Al ~ 1 および 3 について、ラマン散乱法による振動状態からの局所構造及び粉末 X 線回折 (PXRD) 法による平均構造の評価を行った。

4.1 ラマン散乱スペクトル

ZK-4 に関するラマン散乱スペクトルは Dutta により詳細に研究されている^{24, 25)}。ここでは、我々のデータ¹⁵⁾ を元に先駆者の結果を含めながら ZK-4 の振動状態について説明する。

まず SDA である Me_4N^+ のケージ内での分子振動であるが、図 6 右側 (B) に水溶液中の Me_4N^+ と比較する形で図示した。ソーダライトケージのみに Me_4N^+ が存在する Si/Al = 1.13 の ZK-4 では、分子内 N-C 原子間結合の対称および非対称伸縮振動にそれぞれ対応する 760 および 960 cm^{-1} 近傍に現れるピークは水溶液中のそれらと波数が異なる。一方、Si/Al = 2.95 では、Si/Al = 1.13 のスペクトルと水溶液中のものを重ね合わせたスペクトル形状をしている。ゆえに、ZK-4 の Si/Al 比とそれに対応する Me_4N^+ の存在場所を考慮すれば、ソーダライトケージ内の Me_4N^+ はケージとの相互作用があり、

一方スーパーケージ内の Me_4N^+ はほとんど骨格と相互作用がないことが分かる。760 cm^{-1} 近傍のラマンピークの位置は、内包される骨格構造の種類によって微妙に異なることが Hong により報告されており、そのピーク位置と骨格の TO_4 四面体 2 個を連結する酸素原子の結合角、すなわち T-O-T 角と相関があることを見いだしている²⁶⁾。

一方、骨格の振動状態に目を向けて見ると、SDA を除去した水和 ZK-4 では、 $\text{Si}/\text{Al}=1$ すなわち A 型ゼオライトを基準として Si/Al 比が高くなるに伴い、490 cm^{-1} 近傍のラマンピークは図 6 左側 (A) の破線のスペクトルに示すように高波数側にシフトする。T-O (T=Si, Al) の結合距離は Si-O の方が短いため、骨格の Si/Al 比が高くなるにつれて、このようなシフトが系統的に起きたように一見思われるが、 Me_4N^+ 内包状態でのラマン散乱スペクトルの測定により、それは全く違っていることが分かった。実線のスペクトルで示した、 Me_4N^+ 内包状態の $\text{Si}/\text{Al}=1.13, 2.95$ の ZK-4 共に A 型の骨格振動の波数と変わらない。この特徴は我々が初めて見いだしたものである。

490 cm^{-1} に現れるゼオライト骨格由来のラマン散乱ピークは骨格の T-O-T 角の振動 (変角振動) に由来し、そのピーク位置は結晶全体にわたる平均 T-O-T 角に依存する²⁷⁾。このことを鑑みると、SDA 不要の合成条件で得られた A 型と同様の平均 T-O-T 角を、ZK-4 では Me_4N^+ がソーダライトケージへ内包されることにより実現したと見ることが出来る。そして、それは特に Si/Al 比が高い ZK-4 でより顕著と言える。

4.2 ZK-4 の粉末 X 線構造解析

$\text{Si}/\text{Al}=1.13$ および 2.95 の Me_4N^+ 内包 ZK-4 の PXRD パターンおよびその詳細な解析結果は参考文献 15 に譲り、ここでは結果の特徴的な点を説明する。

まず、ソーダライトケージ中の Me_4N^+ はケージの中心に N 原子があり、メチル基 (-CH₃) が [111] 方向に存在している。これは、図 7 (a), (b) の結晶構造に示すように、 Si/Al 比の違いは影響しない。ちなみにソーダライトケージ中の Me_4N^+ には 8 個のメチル基が存在しているように見えるが、これは配向が異なる 2 種類の Me_4N^+ が各ケージにそれぞれ 50% の確率で分布していることを意味す

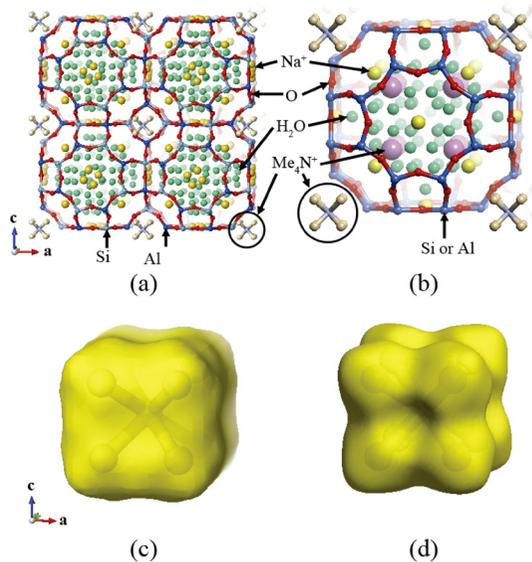


図 7 PXRD データの MPF 解析により得られた $\text{Si}/\text{Al}=1.13$ (a), 2.95 (b) の ZK-4 の結晶構造とそれぞれのソーダライトケージ内 Me_4N^+ の等電子密度面 $0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ($\text{Si}/\text{Al}=1.13$ (c), 2.95 (d))。これらは VESTA により描かれた²⁸⁾。

る。一方、スーパーケージ側の Me_4N^+ は、例えばメチル基が明瞭に見えないことから、平均構造の視点からは不規則な分子配向をしていることが分かる。2 種類のケージに存在している Me_4N^+ のこれらの構造的特徴は、先のラマン散乱の結果と矛盾しない。

さらにソーダライトケージ内の特徴として、 $\text{Si}/\text{Al}=1.13, 2.95$ の両方とも Me_4N^+ 以外に水分子などが存在しないことが挙げられる。これはかなりの驚きである。通常の A 型ゼオライトを高真空下 ($<10^{-5}$ torr) で 623 K で加熱脱水しても、ソーダライトケージ中の水分子は若干ながらもしぶとく残留するのは、好対照である²⁹⁾。その他、ソーダライトケージ内の Me_4N^+ は単に原子座標を元に構造を描画すると図 7 (a), (b) のように表されるが、その熱振動には有意な違いが見られ、それを電子密度分布の形で示したのが図 7 (c), (d) である。(c) の $\text{Si}/\text{Al}=1.13$ では、等価電子密度面は立方体状であり、メチル基の方向 ([111] 方向) に最も電子が広がっているのは前述の通りであるが、[100] や [110] 方向との差異は小さい。一方、(d) の $\text{Si}/\text{Al}=2.95$ では、[100] および [110] 方向への電子

の広がり小さく、結果として [111] 方向への電子の広がりが際立っている。このメチル基の電子密度分布の局在化は、メチル基の熱振動が (c) と比較して小さいことを示している。

ここで一度簡単にまとめると、Si/Al 比が高くなるに伴い、1) Me_4N^+ のメチル基の熱振動が制限されること、2) 490 cm^{-1} 近傍の骨格のラマン散乱ピーク位置は Me_4N^+ の存在により保持される、3) 逆に焼成除去すると次第にラマンシフトが次第に大きくなり、SDA なしで合成可能な A 型ゼオライトのラマンピーク位置から遠ざかる、という複数の実験事実を組み合わせれば、Si/Al 比が高いほどソーダライトケージ内部に存在する Me_4N^+ が、LTA 骨格を形成するのに最適な平均 T-O-T 角の維持に寄与していると結論できる。

5. ZK-4 合成における Me_4N^+ の役割

前節の議論から、ソーダライトケージ中の Me_4N^+ はケージ内から骨格の最適な平均 T-O-T 角をもたらしていることが分かった。しかし、同じく Me_4N^+ を SDA として用いる Si/Al \sim 5 のソーダライトでは、同じソーダライトケージを有するものの、その結晶構造は異なっている⁷⁾。大きな違いは、ソーダライトケージ中の Me_4N^+ の相対的配向方向である。ソーダライトでは、 Me_4N^+ のメチル基はソーダライトケージ中央から [110] 方向に存在しており、このような違いが骨格構造の違いとなって反映されているものと推察される。

Me_4N^+ はあたかもソーダライトケージを形成す

るためのテンプレートであるようにも取れる。しかし、アルミノシリケート型の LTA 型構造を有するゼオライトでは種々の研究から、骨格を形成する際の基本パーツは図 8 (a) に示すような二重 4 員環 (D-4R) であるのは間違いない³⁰⁻³²⁾。このことを勘案すると、図 8 (b) \rightarrow (c) の D-4R 間の脱水・重縮合反応により D-4R 間にソーダライトケージが形成され、ZK-4 ではこのソーダライトケージ内に Me_4N^+ が内包されることにより、先の LTA 型構造の形成に必要な平均 T-O-T 角が保持され、ネットワークが形成されるものと考えられる。

しかし、完全なシリカの D-4R、すなわち $(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$ は Me_4N^+ 水溶液下で安定に存在することが知られている³³⁾ にもかかわらず、シリカ LTA 結晶は Me_4N^+ を SDA として用いても合成できない。Si/Al=3 が上限である。その理由として、次のことが考えられる。

一つは、ソーダライトケージに存在する Me_4N^+ ではもはや、LTA 合成に最適な平均 T-O-T 角が高 Si/Al 比の条件では形成できないということである。これはシリカ型 LTA 結晶では、平均 T-O-T 角に対応するラマン散乱ピークが 501 cm^{-1} に現れ³⁴⁾、図 6A に示した Si/Al=2.95 の ZK-4 の場合と比べ、さらに高波数側に移動していることからの推論である。二つめは、シリカ D-4R の水溶液中で安定に存在するための条件である。水溶液内のシリカ D-4R の周りには、およそ 6 個の Me_4N^+ が配位することにより、安定化していることが分子動力学法シミュレーションにより示されている³⁵⁾。LTA

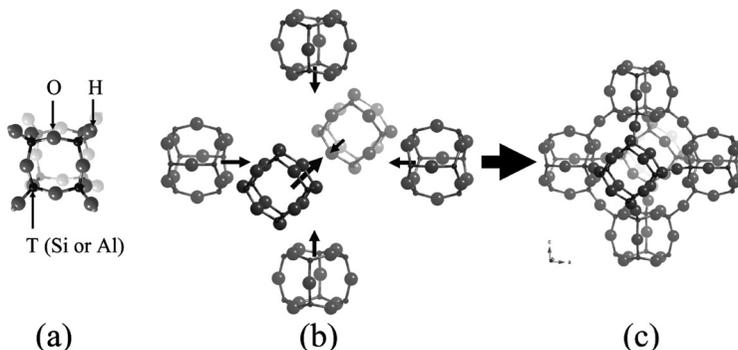


図 8 二重 4 員環 (D-4R) からソーダライトケージが形成される場合の模式図。(a): D-4R ($\text{T}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$; ここでは電気的中性のために水酸基で終端してある。), (b) \rightarrow (c): D-4R が 6 個近接し、重合することによりソーダライトケージが形成される。

構造の擬単位胞には3個のD-4Rが存在するが、図5のように単位胞には最大でも2個の Me_4N^+ しか取り込めない。すなわち、例えば図8のようにソーダライトケージを6個のD-4Rで形成する場合、多数の Me_4N^+ がD-4R同士の接近を妨げる(ある種の立体障害)結果、D-4Rは互いに結合できず、LTA骨格がマクロに形成されないことが考えられる。SDAが無くとも $\text{Si}/\text{Al}=1$ のLTA(通常のア)が合成可能である事実から、 Si/Al 比が高くなるにつれて、水溶液中でのD-4Rの安定的存在に必要な Me_4N^+ の数が増し、D-4R間の結合が可能となる上限が $\text{Si}/\text{Al}=3$ なのかもしれない。 $\text{Si}/\text{Al}=3$ はD-4Rの化学組成としては $(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})^{6-}$ となるが、その存在は6個未満の Me_4N^+ により達成されるものと推察できる。スーパーケージに存在する Me_4N^+ は、合成反応初期過程でのD-4R安定化に寄与した Me_4N^+ が、それ以降の合成反応過程では「余り物」となった結果、ケージとの相互作用もほとんど無く、単なる電荷補償イオンとして存在している可能性がある。

6. まとめ

最もポピュラーな骨格構造であるLTAと、最も単純なSDAである Me_4N^+ の組み合わせで得られるのがZK-4である。その合成における Me_4N^+ の役割を、得られた粉末結晶に対する詳細な物理化学的手法により分析し、議論した。ソーダライトケージ中に存在する Me_4N^+ はLTA骨格の平均T-O-T角を保持するために存在していると考えられるが、他方、スーパーケージ側の Me_4N^+ の役割は確定できなかった。LTA合成の基本的な合成パーツとしてD-4Rがあるが、その形成と安定化にも Me_4N^+ が関与していると言われる。ZK-4の Si/Al 比の上限が3である理由に関して、それを考慮した2種類の合成モデルにより推論した。これらが本当であるのか、今後 Me_4N^+ のSDAとしての役割がさらに研究されることを期待している。

謝辞

本総説に含まれる内容の一部は科学研究費補助金(20310066, 23350107)により実施された。

文献

- 1) R. M. Barrer and P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, **971** (1961).
- 2) B. M. Lok, T. R. Cannan and C. A. Messina, *Zeolites*, **3**, 282 (1983).
- 3) K.-J. Cao, J.-C. Lin, Y. Wang, G. H. Lee, *Zeolites*, **6**, 35 (1986).
- 4) ゼオライトの科学と工学 (小野嘉夫, 八島建明編: 講談社サイエンティフィク), pp. 30-35.
- 5) S. Narayanan, A. Sultana, K. Krishna, P. Meriaudeau and C. Naccache, *Catal. Lett.*, **34**, 129 (1995).
- 6) G. S. Zhu, S. L. Qiu, J. H. Yu, Y. Sakamoto, F. S. Xiao, R. R. Xu, and O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **10**, 1483 (1998).
- 7) Ch. Baerlocher and W. M. Meir, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 188 (1969).
- 8) R. Aiello, R. M. Barrer, J. A. Davis and I. S. Kerr, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1610 (1970).
- 9) E. Galli, *Cryst. Struct. Commun.*, **3**, 339 (1974).
- 10) T. B. Reed and D. W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956).
- 11) J. F. Charnell, *J. Cryst. Growth*, **8**, 291 (1971).
- 12) G. T. Kerr, *Inorg. Chem.*, **5**, 1537 (1966).
- 13) Jarman, R. H.; Melchior, M. T.; Vaughan, D. E. W. Synthesis and Characterization of A-Type Zeolites. ACS Symposium Series; Stucky, G. D., Dwyer, F. G., Eds.; American Chemical Soc.: Washington DC, Vol. 218, pp. 267-281 (1983).
- 14) A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature (London)*, **431**, 287 (2004).
- 15) T. Kodaira and T. Ikeda, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12885 (2010).
- 16) W. Fan, F. Meneau, W. Bras, M. Ogura, G. Sankar, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**, 134 (2007).
- 17) T. Ikeda, T. Kodaira, T. Oh, and A. Nisawa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **57**, 249 (2003).
- 18) A. K. Cheetham, M. M. Eddy, J. Klinowski, and J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **23** (1983).
- 19) T. Oh, J. S. Yu, T. Ikeda, and T. Kodaira, *Solid State Commun.*, **123**, 387 (2002).
- 20) T. Kodaira and Y. Murakami, *J. Chem. Phys.*, **127**, 094704 (2007).
- 21) 小平哲也, 応用物理, **76**, 410 (2007).
- 22) R. H. Jarman and M. T. Melchior, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 414 (1984).
- 23) S. Hayashi, K. Suzuki, S. Shin, K. Hayamizu, and O. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 368 (1985).
- 24) P. K. Dutta and B. Delbarco, *J. Phys. Chem.*, **92**, 354 (1988).
- 25) P. K. Dutta, B. Delbarco and D. C. Shieh, *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 200 (1986).
- 26) S. B. Hong, *Microporous Mater.*, **4**, 309 (1995).
- 27) P. K. Dutta, D. C. Shieh, and M. Puri, *Zeolites*, **8**, 306 (1988).
- 28) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- 29) T. Ikeda, F. Izumi, T. Kodaira, and T. Kamiyama, *Chem.*

- Mater.*, **10**, 3996 (1998).
- 30) S. Sugiyama, S. Yamamoto, O. Matsuoka, H. Nozoye, J. Yu, G. Zhu, S. Qiu, and O. Terasaki, *Microporous Mesoporous Mater.*, **28**, 1 (1999).
- 31) 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.*, **7**, 3416 (2005).
- 32) W. Fan, M. Ogura, G. Sankar, and T. Okubo, *Chem. Mater.*, **19**, 1906 (2007).
- 33) P. K. Dutta and D. C. Shieh, *J. Raman Spectrosc.*, **16**, 312 (1985).
- 34) Y. Huang and Z. Jiang, *Microporous Mater.*, **12**, 341 (1997).
- 35) S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, and M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10429 (2005).

Roles of an Organic Structure Directing Agent on the Synthesis of LTA and Their Dependence on Si/Al Ratios

Tetsuya Kodaira* and Takuji Ikeda**

*Nanosystem Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

**Compact Chemical System Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

ZK-4 zeolite has an LTA framework structure with Si/Al=1-3. It can be synthesized by using an organic structure directing agent (SDA), tetramethylammonium ion (Me_4N^+). Its role, however, has been not made clear up to now. Analytical results of powder X-ray diffraction patterns of as synthesized ZK-4s suspect us a Me_4N^+ in a sodalite cage plays a role to support and stabilize the structure of the sodalite cage from its inside. With the Raman spectroscopy method, the Raman peak positions at ca. 490 cm^{-1} , which is related to average T-O-T (T=Si or Al) angles of zeolite frameworks, were invariant to the Si/Al ratios of as synthesized ZK-4s. However, those of SDA removed ZK-4s depend on their Si/Al ratios. The optimized average T-O-T angle realized by the existence of Me_4N^+ enables us to synthesize ZK-4 zeolites. Roles of Me_4N^+ as an SDA are also discussed considering the previous results, e.g. crystal structure of SOD synthesized by using Me_4N^+ .

Key words: ZK-4, LTA, Si/Al ratio, organic structure directing agent, synthetic mechanism

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.