

《解 説》

Cubic-hexagonal-faujasiteの intergrowth を観る

大 砂 哲

いわき明星大学理工学部

2種類のクラウンエーテル 15-crown-5, 18-crown-6 およびそれらの混合物をテンプレートに用いて合成した cubic-faujasite (Cub-FAU), hexagonal-faujasite (Hex-FAU) および cubic-hexagonal-faujasite (Cub-Hex-FAU) を走査型および透過型電子顕微鏡 (SEM および TEM) で観察した。Cub-FAU および Hex-FAU の結晶粒子の外形は正八面体と六角盤で、それぞれの結晶対称性に合致している。高分解能 TEM 像 (HREM 像) からは細孔の並び方が決められ、それによってその結晶の構造が cubic であるか hexagonal であるかを区別できる。また、Cub-Hex-FAU の結晶中に生じる intergrowth は HREM 像によってのみ、その存在を確かめる事ができる。

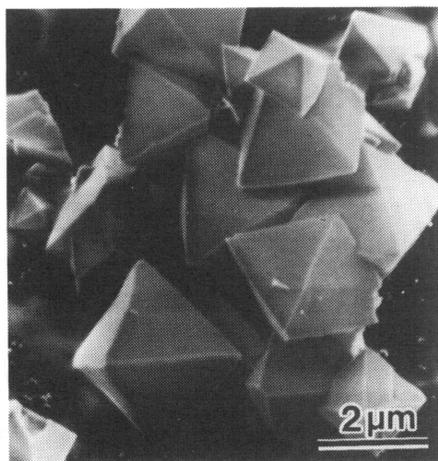
1. はじめに

クラウンエーテル 15-crown-5 および 18-crown-6 をテンプレートに用いて合成する cubic-faujasite (Cub-FAU) と hexagonal-faujasite (Hex-FAU) は Delprato 等¹⁾ によって初めて作られて以来、その高い Si/Al 比と新しい形状の細孔に対する興味から、また Zeolite の結晶化におけるテンプレートの役割についての情報を与えるものとして注目されてきた。Annen 等は 18-crown-6 エーテルをテンプレートにしたとき得られる Hex-FAU を SiCl_4 を用いて脱アルミ処理を施し、いくつかの異なる Si/Al 比を持つ試料を得てその吸着特性と格子定数を調べた^{2,3)}。その後 Anderson 等はさらに新しい形状の細孔をより制御して作る事を目的に、15-crown-5 エーテルと 18-crown-6 エーテルを種々の比で混合したものをテンプレートにして FAU を合成した⁴⁾。ここではこの様にして合成した FAU を cubic-hexagonal-faujasite (Cub-Hex-FAU) と呼ぶ。混合比のある領域では予想した通り、FAU は 1 つの結晶粒の中で Cub-FAU の $[111]$ 方向あるいは Hex-FAU の $[00\cdot1]$ 方向 (以降 $[111]_c, [00\cdot1]_h$ と記す) に対して垂直に界面を作りながら Cub-FAU の中で Hex-FAU が (あるいはその逆) intergrowth を起こす。この Cub-FAU と Hex-FAU の intergrowth は Newsam 等⁵⁾ によって ZSM-20 に存在する事が報告されていたが、意識的に創り出したのは Anderson 等の Cub-Hex-FAU が最初であろう。

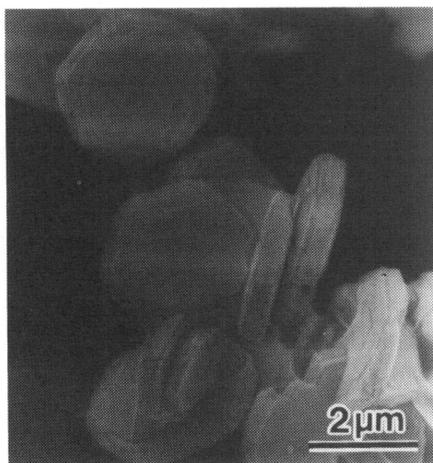
この報告では Anderson 等によって作られたいくつかの Cub-Hex-FAU の結晶粒子の外形 (晶癖) と intergrowth の構造を、走査型および透過型電子顕微鏡によって観察した結果を述べる。これらの結晶合成の原料組成は $10 \text{SiO}_2 : 1.0 \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.4 \text{Na}_2\text{O} : 140 \text{H}_2\text{O} : 1.0 \text{crown ether}$ で、crown ether は 15-crown-5 エーテルと 18-crown-6 エーテルをそれぞれ 100 : 0, 67 : 33, 33 : 67, 0 : 100 の分子比で混合したものである。これらの原料から作り出された結晶をここでは 15-100/18-0 等で表して区別する事にする。なお、ここで用いた試料の Si/Al 比は約 3.5 である。

2. Cub-FAU と Hex-FAU

Delprato 等¹⁾ は、それまで効率良く合成できる FAU ではせいぜい 3 程度であった Si/Al 比を高めることを目的に、様々な有機物をテンプレートにして FAU の合成をおこない、15-crown-5 から cubic の、18-crown-6 から hexagonal の、いずれも Si/Al 比が 4.2 以上の結晶を得て、粉末 X 線回折によりそれらの晶系を確認した。これらの FAU の単結晶の粒子はその点群を反映した晶癖を持つと期待される。例えば、Cub-FAU の結晶粒子の外形は立方体または八面体あるいはそれらの角落としになり、Hex-FAU のそれは六角柱または六角盤になると予想される。図 1 は 15-100/18-0 (=Cub-FAU) および 15-0/18-100 (=Hex-FAU) の結晶粒子の外



(a)



(b)

図1 (a) 15-100/18-0, (b) 15-0/
18-100 の SEM 像

加速電圧 2 kV

形を示す走査型電子顕微鏡像 (SEM 像) である。予想通り Cub-FAU は従来の FAU と同様に正八面体であり、Hex-FAU は六角盤である事が分かる。

Cub-FAU は従来の FAU と同じ骨格構造を持ち、ソーダライト・ケージは互いに 2 種 6 員環でつながりながらダイヤモンドと同じ対称性をもつ配列をとる (図 2 (a))。この構造は $\langle 110 \rangle_c$ 方向からながめると、ソーダライト・ケージからなる六角形の網 (図 2 (b)、六角網と呼ぼう) が $\langle 111 \rangle_c$ 方向に積み重なって見える。ここで、隣あった 2 枚の網は 2 重 6 員環の中心に関して互いに中心対称の関係にある。Cub-FAU の空孔についてはスーパーケージが正四

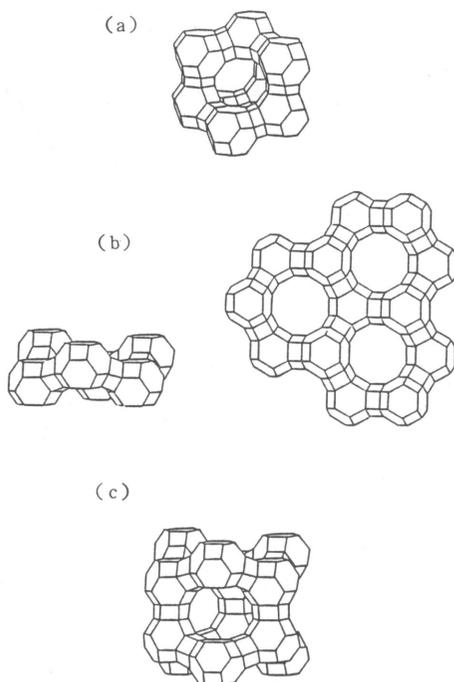
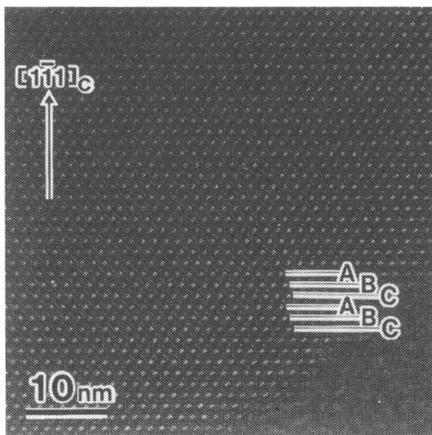


図2 骨組み構造の模式図

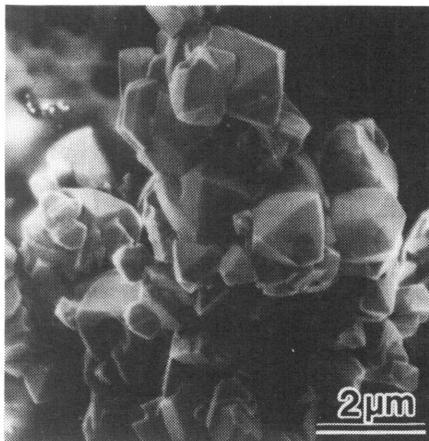
(a) Cub-FAU, (b) 六角網, (c) Hex-FAU

面体の中心と頂点の関係で配列していて、スーパーケージ同士は $\langle 111 \rangle_c$ 方向に垂直な面内にある 12 員環でつながっている。この 12 員環は $\langle 111 \rangle_c$ 方向からは見透すことはできず、 $\langle 110 \rangle_c$ 方向から覗くと (12 員環を斜めに見ることになる) 結晶の端から端まで空孔を見透することができる。一方、Hex-FAU においてもソーダライト・ケージが 2 種 6 員環でつながって六角網をつくるが、網同士は互いに鏡面对称の関係をもちながら積み重なっていき (図 2 (c))、この積層方向が六方晶の c 軸となる。また、Hex-FAU では 2 種類の空孔が存在する。ひとつは 12 員環の口径 (約 0.74 nm) を持つ $\langle 00 \cdot 1 \rangle_h$ 方向に平行な channel であり、もうひとつは $\langle 11 \cdot 0 \rangle_h$ 方向に平行に通る channel で、口径は 12 員環ではあるが 0.69×0.74 nm である。これらの channel はそれぞれの方向に沿って見透することができる。

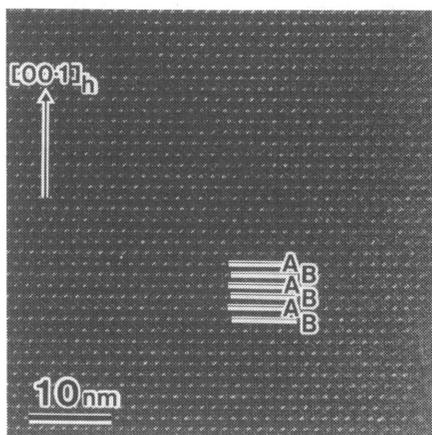
図 3 (a), (b) はそれぞれ Cub-FAU および Hex-FAU の高分解能透過電子顕微鏡像 (HREM 像) である。Cub-FAU および Hex-FAU の単結晶に、 $\langle 110 \rangle_c$ あるいは $\langle 11 \cdot 0 \rangle_h$ 方向に電子線を入射して HREM 像を撮影すると、2 つの結晶の $\langle 111 \rangle_c$ および $\langle 00 \cdot 1 \rangle_h$ 方向への六角網の積み重なり方の違いが channel の



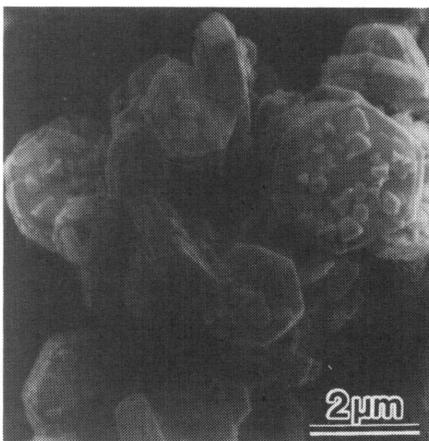
(a)



(a)



(b)



(b)

図3 (a) 15-100/18-0, (b) 15-0/18-100 のHREM像

加速電圧400kV。電子線の入射方向はそれぞれ $[110]_c$ および $[11 \cdot 0]_h$ に平行。白い点がchannelの位置に対応する。

図4 (a) 15-67/18-33, (b) 15-33/18-67 のSEM像

加速電圧2kV

列の並び方の違いとして観察できる(図3)。

すなわち, Cub-FAUではchannelの列が $\langle 111 \rangle_c$ 方向にABCABC...と並び, Hex-FAUでは $\langle 00 \cdot 1 \rangle_h$ 方向にABAB...と並ぶ。逆に言えば, $\langle 110 \rangle$ 方向からchannelを眺めてその並び方を見ればその結晶が(あるいはその一部が)cubicであるかhexagonalであるかが分かる。

3. Cub-Hex-FAU

図4は15-67/18-33および15-33/18-67の結晶のSEM像である。図1と較べて見ると, 15-

crown-5 エーテルが多いときは八面体またはそれに近い結晶外形をとり, 18-crown-6 エーテルが多いと六角盤の外形をとることが分かる。また, 15-67/18-33の結晶のうち, 完全に近い八面体のものの粒径は15-100/18-0に比べて小さく, 15-100/18-0の結晶と同程度の大きさの結晶粒は複雑な形状の不完全な八面体になっているが, これは以下のように考えることができる。すなわちCub-FAUの結晶において $[111]_c$ 方向への六角網の積層の中に, 18-crown-6 エーテルが存在するために鏡面対称の積層が生じ, 複数のtwinが生成した結果,

不完全な八面体になると思われる。

Anderson等の粉末X線回折の解析によると、18-crown-6 エーテルが60%以下では hexagonal の結晶化の兆候がほとんど現れず、また我々のX線回折の測定によると67%あたりから cubic と hexagonal の両方の結晶が存在するようになる。ところが15-33/18-67 の SEM 像の中には八面体の結晶は見あたらない。このことは15-33/18-67 の結晶の中で cubic と hexagonal の intergrowth が生じている可能性を示唆するが、しかし SEM 像から直接その証拠を見出すことは困難である。この intergrowth は HREM 像によってのみその存在を確認することができる。

図5は15-33/18-67のTEMによる[110]入射のHREM像と制限視野回折(SAD)図形である。先に述べた通り、channelの並び方を調べることで cubic の領域と hexagonal の領域とを区別する事ができる(図中では cubic の領域を“C”, hexagonal の領域を“H”で示してある)。この試料において

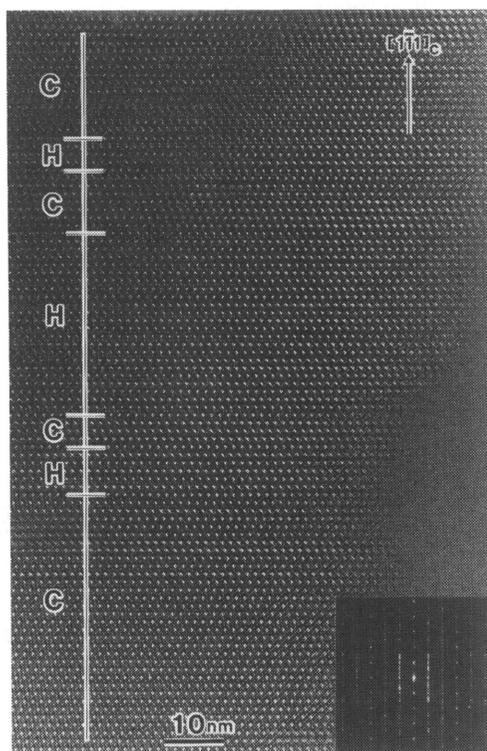


図5 15-33/18-67のHREM像

加速電圧400kV。CおよびHはそれぞれその領域が cubic および hexagonal の構造を持つ事を示す。

intergrowth が起きていることは明かであり、その方向は $[1\bar{1}1]_c (= [00\cdot 1]_h)$ となっていることが分かる。また、SAD図形は $[110]_c$ 入射と $[11\cdot 0]_h$ 入射の回折図形を $[1\bar{1}1]_c (= [00\cdot 1]_h)$ として重ね合わせたものと見る事ができ、その方向にストリークを引いていることが HREM 像の解釈を裏付けている。この HREM 像では、cubic および hexagonal のいずれの領域もある程度の大きさ(～数十 nm)を持つ傾向にあり、またいくつかの観察した SAD 図形のなかには、よく見るとストリークがその中に弱い回折スポットをいくつか含んでいるものもあることから、鏡面对称の積層と中心対称の積層とが全くランダムに現れている訳ではない様である。つまり、長距離秩序が存在しているらしいのだが、一体この秩序は何に由来するのであろうか。例えば15-crown-5 エーテルと cubic (=中心対称の積層)、18-crown-6 エーテルと hexagonal (鏡面对称の積層)が必ず対応するのであれば、結晶合成のための溶液中で15-crown-5 エーテル分子と18-crown-6 エーテル分子とが一樣に混じり合っではおらず、数十 nm の周期で濃度変調しているためにこのような長距離秩序が生じたとも考えることもできるかもしれない。もちろんこれは単なる想像でしかないが、このように intergrowth の写真は我々に様々な想像を起こさせてくれる。

4. おわりに

Hex-FAU の晶癖から、結晶化初期にまずソーダライト・ケージが生じ、その後ソーダライト・ケージが四配位の原子のごとく互いに結合しながら結晶化を進めていくのであろうと考える事ができる。このように、筆者がこの試料に対して持つ興味の一つに合成ゼオライトの結晶化の過程についての情報が得られる事がある。なぜ15-crown-5では cubic になり18-crown-6だと hexagonal になるのか、それらの幾何学的なサイズの違いのためか、あるいは Na^+ イオンを取り込む強さの違いによるのか。さらにはなぜこれらのテンプレートを用いると結晶化が促進されるのか、テンプレートはいかなる役割を果たしているのか。これらの疑問に対して電子顕微鏡だけでは十分な情報は得られないが、他の装置、手法を併せて用いる事で Cub-Hex-FAU から重要な情報が得られると期待している。

なお SEM, TEM による観察条件は次の通りである。使用した装置は S-800 (FE-SEM) および

JEM-4000EX(TEM), 電顕用の試料調製は, SEM用にはカーボン両面テープ上に粉末の試料をのせ無蒸着のまま, TEM用にはメノウ鉢にて試料を粉碎してアセトンで懸濁の後, マイクログリッド上に載せて行った。SEM観察においては他のゼオライトと同様に charge-up に悩まされたが, 試料表面の形状についても注目したいが為に今回は無蒸着とした。

最後に, 貴重な議論を頂いた渡辺伝次郎先生(いわき明星大, 理工), 寺崎治先生(東北大, 理), 試料を提供して頂いた Anderson 先生(UMIST)に深く感謝いたします。

文 献

- 1) F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth and L. Huve, *ZEOLITES*, 1990, 10, 546–552.
- 2) M. J. Annen, D. Young, J. P. Arhancet and M. E. Davis, *ZEOLITES*, 1991, 11, 98–102.
- 3) Hong-Xin Li, M. J. Annen, Cong-Yan Chen, J. P. Arhancet and M. E. Davis, *J. Mat. Chem.*, in press.
- 4) M. W. Anderson, K. S. Pachis, F. Prébin, S. W. Carr, O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*, 1991, 1660–1664.
- 5) J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, D. E. W. Vaughan, K. G. Strohmaier and W. J. Mortier, *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*, 1989, 493–495.

Observation of the Intergrowth in cubic-hexagonal-faujasite

Tetsu OHSUNA

Faculty of Science and Technology, Iwaki Meisei University

Cubic-faujasite (Cub-FAU), hexagonal-faujasite (Hex-FAU) and cubic-hexagonal-faujasite (Cub-Hex-FAU) crystals, which were synthesised using 15-crown-5, 18-crown-6 and their mixtures as templates, were studied by scanning and transmission electron microscopes (SEM and TEM). Cub-FAU and Hex-FAU crystals show external shapes of cuboctahedron and hexagonal plate, respectively, and they are compatible with their crystal symmetries. From the arrangement of channels determined by high resolution TEM images (HREM images), the crystal structures are distinguished between cubic and hexagonal. The details of the intergrowth in Cub-Hex-FAU crystal can only be obtained by the HREM images.