

ゼオライト格子空間を利用したクラスター設計

佐藤 満 雄

群馬大学工学部 〒376 群馬県桐生市天神町 1-5-1

(1993年2月3日受理)

Cluster Design Using Zeolite Lattice Space

Mitsuo SATO

Molecular Design Laboratory, Applied Chemistry,
Faculty of Engineering, Gunma University
1-5-1, Tenzin-cho, Kiryu, Gunma

(Received February 3, 1993)

テクトアルミノけい酸塩の一種であるゼオライトの化学組成と3次元フレームワークの構造特性について概説し、これらゼオライト格子空間を利用したクラスターの合成法と生成クラスターの構造、物性論的特徴を述べた。クラスター生成の場としてのケージやチャンネルは3次元空間中に規則配列しており、これら幾何学的分布の特性を選択しクラスター濃度を制御することにより、完全に分離したクラスターからスーパークラスターまでの合成が可能であること、また、チャンネルを利用した Se や Te の1次元細線の合成、導電性ポリマー、非線形光学細線の合成などについて、最近の成果をまとめた。

1. はじめに

SiO₄ 四面体と AlO₄ 四面体を基本構成単位とするアルミノけい酸塩の中で、基本四面体の頂点をすべて互いに共有しあって3次元無限ネットワーク（フレームワーク）を構成するものがテクトけい酸塩であり、その中にゼオライト群が含まれる。ゼオライト群のフレームワークはきわめて多孔性であり、各種陽イオン、低有機分子、水分子、気体分子などを閉じ込めるケージや、通路としてのチャンネルなどが存在する。空孔中の水分子は加熱により容易に脱水し、沸騰現象を示すことからギリシャ語の“boiling water”にちなんで、これらけい酸塩に対してゼオライトという名前が与えられた。日本名では沸石である。ゼオライトに関する研究は、1700年代から始まっているが、その研究のほとんどは博物学的なものであり、分子ふるいとして工業的面から検討されはじめたのは1940年代からである。1960年代の触媒特性発見、1970年代のZSM系ゼオライトの合成とC1化学への展開を経て、1980年代にはゼオライトケミストリーという分野が確立するに至った。

ゼオライトに見られる種々の特性、イオン交換、ガス

吸着、触媒特性などはすべてゼオライト格子空間内での反応であり、その反応には単原子、単分子、またはせいぜい数分子程度のクラスターが関与するものと推定されている。これらの挙動を制御することにより、さまざまな機能をゼオライトに付与することが可能であり、これがゼオライト化学の中心課題でもあったといえよう。しかし、一方、ゼオライト格子空間を特異なクラスター生成の場、機能開発、発現の場として利用する研究もロシアの Bogomolov 教授、日本の長谷田教授らによって進められてきた。Bogomolov らはケージ内にナノコンポジットサイズの半導体クラスター、チャンネル内に Se や Te の1次元鎖などを作りだし、それらの物性が明らかに通常のバルク体と異なることを示した。最近、これらクラスター合成と特性の研究が一段と進展し、量子ドット、量子細線などの概念がゼオライト内クラスターに適用されるようになった。

2. ゼオライト化学組成とフレームワーク特性

ゼオライトの化学組成は SiO₂ から誘導できる。この中の Si 原子の一部を Al 原子で置換すると電荷のアン

バランスを生じ、それを補うために、一価のアルカリ、または二価のアルカリ土類イオンが挿入される。したがって、一般化学組成は $M_x(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ として示される。ここでMはアルカリ、またはアルカリ土類イオン、 H_2O はゼオライト水である。上に述べたのはゼオライト本来の化学組成であるが、近年これが拡張され、ゼ

オライト類似の構造をとるアルミノりん酸塩 (ALPO, SAPO, MAPO), アルミノほう酸塩, ひ酸塩なども幅広く含めて検討されることが多い。表1に代表的ゼオライトの化学組成を示す。

ゼオライトフレームワークの基本構造は前述のように SiO_4 , AlO_4 四面体であるが、これらが頂点を共有して

表 1 代表的ゼオライトの化学式

ゼオライト名	記号	化 学 式
ゼオライトA	LTA	$\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
ゼオライトY	FAU	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Ma})_{29}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}] \cdot 240\text{H}_2\text{O}$
モルデナイト	MOR	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
ソーダライト	SOD	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{NaCl}$
AIPO4-5	AFI	$\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48} \cdot \text{R} \cdot q\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = (\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$)
SAPO-47	CHA	$\text{Al}_{6.6}\text{Si}_{11.4}\text{P}_4 \cdot 6\text{O}_{24} \cdot \text{R}_{1.4} \cdot q\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2$)
MAPO-43	GIS	$\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{P}_8\text{O}_{32}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})_2$

記号は、国際命名規約によるフレームワーク構造を示す

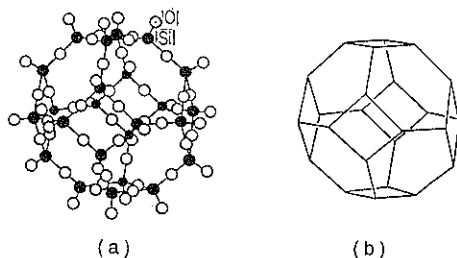


図 1 ソーダライトケージとその多面体表示
(a): 黒丸は T(Si, Al), 白丸は O 原子
(b): T 原子のみの結合による多面体表示

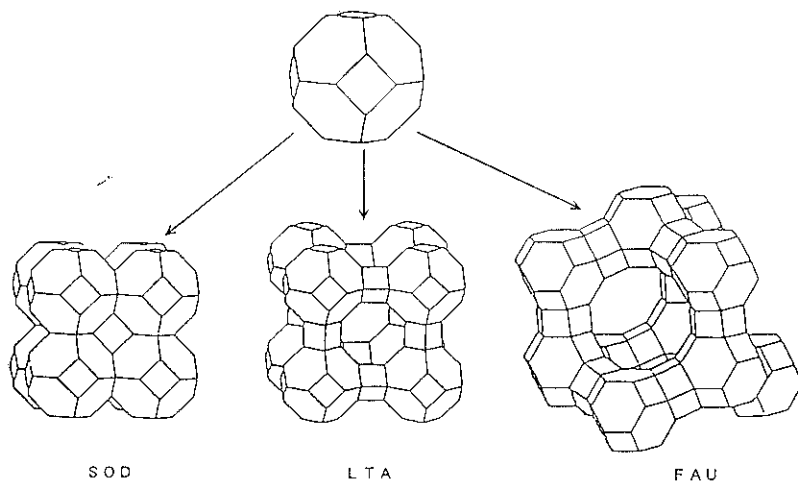


図 2 ソーダライトケージの組合せにより誘導されるゼオライト
SOD: ソーダライト, LTA: ゼオライトA
FAU: フォージャサイト, 合成ゼオライトX, Y

作り出す3次元骨組み構造には多種多様なものがあり、これらを統一的基準により特性化する試みはまだ成功していない。現在よく利用されている基準としてはSBU (Secondary Building Unit)¹⁾、または、CCL (Concentric Cluster)²⁾ などがある。しかし、ゼオライト多孔体は一般に固有のケージとチャンネルによって構成されていることが多く(そうでないものもあるが)、これらの種類と組合せでフレームワークの特徴を把握するのが簡便で、しかもわかりやすい。たとえば、図1に示すように、比較的広くゼオライト構造にみられるソーダライトケージは4員環6個と6員環8個より構成された18面体であるが、図2に示すように、これが4員環を共有して結合したものがゼオライト名のソーダライト(SOD)、間に2重四員環を介して結合したものがゼオライトA(リンデタイプA: LTA)、2重六員環を介して結合したものがフォージャサイト(FAU)である。しかし一方、これらのケージの組合せはさらに新しいケージやチャンネルを生成する。たとえばゼオライトA(LTA)においてはソーダライトケージの組合せにより、新たに、4員環12個と6員環8個、8員環6個から構成された26面体の α ケージや、X、Y、Z方向に相互に直交する直径4.1Åの8員環チャンネル、同様にFAUでは4員環18個、6員環4個、12員環4個から構成されるスーパーケージと、〈111〉方向にのびた直径が7.4Åの12員環チャンネルが新たに生成されている。チャンネルの形態とそれらの組合せにも多様性があり、カンクリナイト(CAN)のように、そのサイズが均一で相互に一定間隔で平行に走るものから、モルデナイト(MOR)のように主チャンネルに副チャンネルが直交交差しているものなどさまざまである。図3

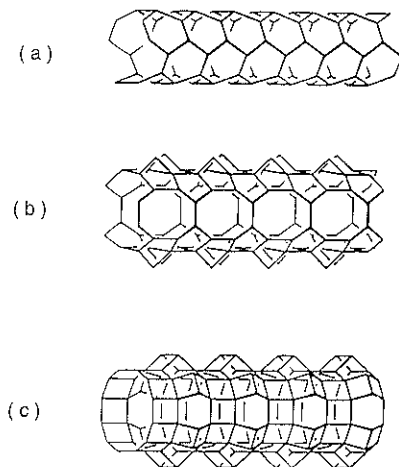


図3 ゼオライト格子内のチャンネル
(a): カンクリナイトチャンネル, (b): モルデナイトチャンネル, (c): オメガチャンネル

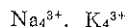
にそれらのいくつかを示す。特に注意すべきことはこれらケージやチャンネルなどは3次元空間中に一定間隔で分布するので、このようなケージやチャンネルの特性を生かして、取り込んだ原子や分子間相互作用を制御し、量子効果を生み出す場を確保することが可能となることである。

3. ゼオライト格子空間を利用したクラスターの合成と特徴

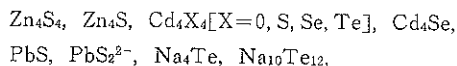
3.1 量子ドット

量子ドットとして物性論的に興味のもたれているものは無機クラスターであり、現在までにつぎのようなものが合成され、特性が調べられている。

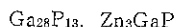
アルカリ金属



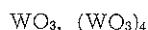
硫化物



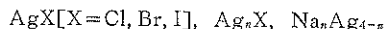
りん化合物



タングステン酸化物



銀ハロゲン化合物



これらはフレームワーク内での(a)気相輸送法、(b)イオン交換法、(c)両法の組合せなどにより創りだされている。たとえばZnSのような2元化合物は、あらかじめイオン交換によりZnイオンをケージ内に入れておき、その後でH₂S気相を送り込み合成する。ケージとしてはソーダライトケージやスーパーケージを利用したものが圧倒的に多い。ゼオライトとしては、ゼオライトA、X、Yソーダライトなどが多い。

具体例としてHerronら³⁾により合成されたCdSクラスターの構造と特性を以下に示す。彼らはあらかじめCdイオン交換したフォージャサイト(FAU)内にH₂Sガスを通じて、CdSクラスターを合成し、その構造を粉末シンクロトンX線回折法、および拡張X線吸収端微細構造(EXAFS)法により解析した結果、図4に示すようなCd₄S₄クラスター(Cd-S原子距離2.47Å)の存在を確認した。バルクとしてのCdSは安定に存在しうるが、クラスター分子としてのCdSは不安定であり、その存在はまったく確認されていなかった。このクラスターはスーパーケージ内には存在せず、ソーダライトケージ内のみに安定に存在する理由として、図に示すように、Cd原子がソーダライト構造中の2重6員環のO原子3個と強く結びついており(2.48Å)、その配位性が満足

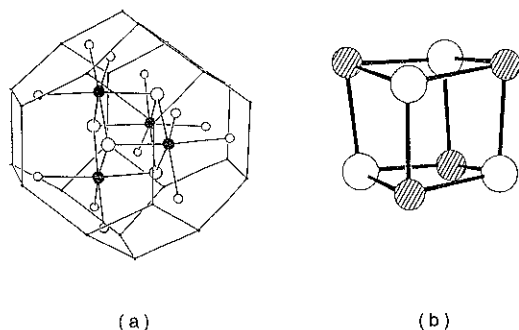


図4 ゼオライト Y 中の Cd_4S_4 クラスター³⁾
(a): ソーダライトケージ内における Cd_4S_4 の配向構造。黒丸は Cd, 大白丸は S, 小白丸はフレームワークを構成する O 原子, (b): Cd_4S_4 クラスター

されているためと説明されている。これらクラスターについての CdS 光吸収スペクトルを図5に示す。図中の (a) はバルクとしての CdS, (b) は CdS 含量 7.4% (重量) の試料, (c) は CdS 含量が 1.1% の試料からのスペクトルである。(c) にみられるように CdS 含有量が 4% 以下の場合, これら CdS クラスターは孤立状態にあり, 短波長側にシフトした, いわゆるブルーシフトが明らかである。含有量がそれ以上では, (b) にみられるように 350 nm にエキシトン状のスペクトルを生じ, スーパークラスターの形成が示唆された。しかし, 隣合うケージ間での Cd-Cd の距離は約 6 Å であり, 両クラスターの波動関数の重なりは期待できない。長範囲相互作用機構として, (1) ゼオライトフレームワークを介して, (2) 2重6員環内に捕獲された化学種を介して, の

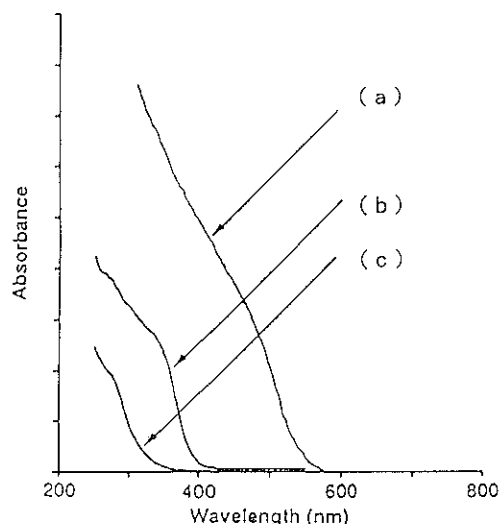


図5 生成 CdS クラスターの光学吸収スペクトル³⁾
(a): CdS バルク, (b): CdS 含有量 7.4 重量%,
(c): CdS 含有量 1.1 重量%

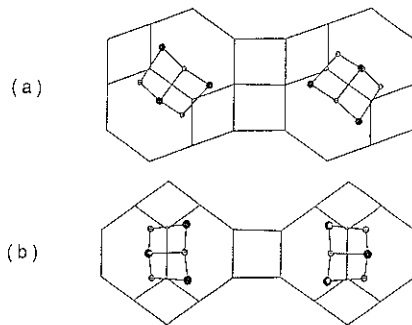


図6 相隣接するソーダライトケージ中における2組の Cd_4S_4 の配向関係³⁾。黒丸は Cd, 白丸は S 原子を示す
(a): 2重6員環を介したゼオライト (FAU)
(b): 2重4員環を介したゼオライト (LTL)

二つが考えられたが, 前者のフレームワークを介した, すなわち Cd-O-Al-O-Si-O-Cd ブリッジによる相互作用の存在の可能性が示唆されている。一方この2重6員環の代わりに, 2重4員環でソーダライトケージを結びつけたものがゼオライト A であるが, 図6に示すように, この場合, 隣合う CdS クラスターの Cd-Cd 原子間距離は 9 Å となり, 吸収バンドがよりブルーシフトすることが予想される。実測データ 320 nm はこの予想の妥当性を示している。逆に, ソーダライトケージを直接, 面共有したソーダライトそのものでは, クラスターそのものの間の距離が短縮し, スペクトルはレッドシフトする。

Ozin ら⁴⁾ はゼオライトソーダライトに Ag の元素単体, ハロゲン化物, 硫酸塩, 炭酸塩, 砒酸塩などを溶融塩, または銀塩水溶液中でイオン交換法により閉じこめ, 生成物の構造, 光学吸収スペクトルなどを調べ, 添加 Ag の濃度により CdS と同様, フレームワークを介した長範囲相互作用のスーパークラスターの生成を確認している。また, ケージ内に $\text{Na}_n\text{Ag}_{4-n}$ ($n=0\sim4$) クラスターの生成を電顕, X線法により確認した。

最近, Nozue ら^{5,6)} はゼオライト L (LTL) 内のケージ内で合成した K クラスターが 4K 以下の低温条件下で強磁性体となることを示した。

このように, ゼオライトケージの空間分布特性を選択し, クラスター濃度を制御することにより, クラスターそのものの特性のみならず, クラスター間の相互作用を自由に制御することも可能である。

3.2 量子細線

前述のように, ゼオライトフレームワーク内に Se や Te を閉じこめ 1 次元鎖をつくる試みは, Bogomolov ら^{7,8)} によってはじめられた。彼らはモルデナイト (チャネル径 6.5~7.0 Å) の 1 次元チャネル内に溶融塩中での

表 2 Se バンドギャップの比較⁹⁾

Se 試料	バンドギャップ (eV)
t-Se(trigonal)	1.98
α -Se(monoclinic)	2.53
Se-MOR-9	2.25
Se-AlPO5-15	2.4
Se-A-6	2.85
Se-X-26	2.3
Se-Y-34	2.2

試料の記号 Se-MS-WT における MS はゼオライト種、WT は Se の含有重量 % を示す。

MOR: モルデナイト, ALPO5: アルポ5, A: ゼオライトA,

X: ゼオライトX, Y: ゼオライトY

圧縮法、または、気相輸送法により Se や Te の 1 次元鎖をつくるのに成功した。その後 Parise ら⁹⁾は、ゼオライト A (径 4.1 Å), ゼオライト X, および Y (径 7.4 Å), AlPO-5 (径 7.3 Å), モルデナイト (径 6.5~7.0 Å) チャネル内に Se ガスを導入し、拡張 X 線吸収微細構造、核磁気共鳴、光学吸収スペクトル法により、AlPO-5, モルデナイト, ゼオライト X, Y 中には高周期性の Se らせん鎖、ゼオライト A には Se の 8 員環が形成されていることを確認報告している。表 2 にこれら Se のバンドギャップを示す。0.2~0.3 eV のブルーシフトは生成クラスターが十分孤立した状態での量子効果によるものと推定されている。しかし、これらの構造については十分な X 線構造解析がなされていない。最近、Paborchii¹⁰⁾は微細単結晶カンクリナイトチャネル内 (径 5.9 Å) に Se 鎖を閉じ込め、温度変化に伴うラマンスペクトル変化より、Se 鎖の構造変化を追跡し、カンクリナイトホストと Se 鎖間の相互作用が著しく大であることを指摘している。Sato¹¹⁾はこの試料について、単結晶低温 X 線回折法により温度変化に関連した構造変化の詳細を解析し、室温でほとんど直線状に配列している Se 鎖は、温度低下と共に、らせん鎖を形成する傾向があることを見出している。

3.3 導電性ポリマー、非線形光学材料の合成

ゼオライトチャネルを利用してポリマー細線、特に導

電性ポリマー細線を合成する試みが意欲的になされている。Bein ら¹²⁻¹⁴⁾はあらかじめ Fe(III) または Cu(II) イオン処理を行ったゼオライト Y, モルデナイトなどにそれぞれの単量体をガス吸着させ、チャネル内酸化重合反応により、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアクリロニトリルなどの導電性ポリマーを比較的容易に合成することができる。Sato¹⁵⁾は電子スピン共鳴スペクトルと吸収スペクトル法によりこれらにいずれも固有のラジカルとポーラロンの存在を確認した。また、一部のゼオライト中ではポーラロンはバイポーロンとして安定に存在することも確認した。これら 1 次元ポリマーモデルを図 7 に示す。(a) はポリピロール ($-(C_4H_5N-)_n$), (b) はポリフラン ($-(C_4H_2O-)_n$), (c) はポリアニリン ($-(C_6H_5N-)_n$) のポーラロンモデルを示す。ポーラロンとは格子歪を伴ったラジカルイオンであり図中の + がイオンを ● が不対電子を示す。しかし、現在のところ、これらゼオライト内で生成した導電体には期待されるほどの導電特性は確認されていない。Cox ら^{16,17)}はゼオライト Y, オメガ, モルデナイト, アルポ 5 にパラニトロアニリン芳香族化合物をガス吸着させ、結晶構造的に対称中心性をもたないアルポ 5 のみにホスト-ゲスト間相互作用に起因する第 2 高調波発生 (SHG) を確認できたことを報告している。2-メチルパラニトロアニリンについてはどのホストゼオライトについてもこのような

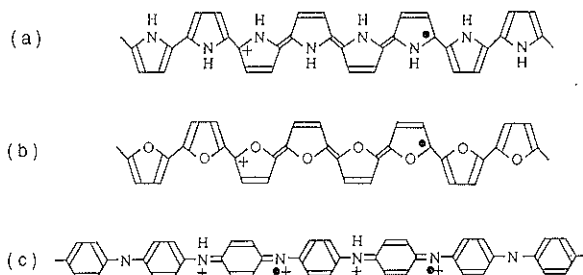


図 7 ポーラロン状態にある導電性ポリマーモデル

(a): ポリピロール, (b): ポリフラン, (c): ポリアニリン

高調波は確認されなかった。これは分子外形による制限のためゼオライト格子内に入れなかったためと説明されている。このほか、モルデナイト、オメガ、ゼオライトL、ゼオライトY、ベータ、ZSM5、サボ5中でのメチルアセチレンのオリゴマー合成も報告されている。

4. おわりに

以上述べてきたように、ゼオライト格子空間はクラスター生成の場としてのみならず、クラスター物性を探る場としてもユニークな空間である。クラスター合成には高額で大規模な装置を必要とせず、ありふれた器具で十分である。ホストとしてのゼオライトは低温水熱条件下で比較的簡単に合成される。ALPO, SAPO系も含めて現在まで約90種ほどの種類が知られているが、新しいフレームワークの開発も順調にすすめられており、最近ではチャンネルサイズ径が40 Åのものも合成されるようになった。しかし、一方、構造決定や物性測定に十分なサイズの単結晶試料の合成が困難なため種々の素子としての利用が進まない難点もあるが、粉末試料のままでの特性を利用した未開拓の興味ある問題が山積しており、その意味でも多くの方々が本拙文により関心をお寄せいただければ幸いである。

文 献

- 1) W. M. Meier: "Molecular Sieves" (Society of Chemical Industry, London, 1968) p. 10.
- 2) M. Sato: J. Phys. Chem. **91**, 4675 (1987).
- 3) N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. D. Stucky, D. E. Cox, K. Moller and T. Bein: J. Am. Chem. Soc. **111**, 530 (1989).
- 4) G. A. Ozin, A. Kuperman and A. Stein: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **28**, 359 (1989).
- 5) Y. Nozue, T. Kodaira and T. Goto: Phys. Rev. Lett. **68**, 3789 (1992).
- 6) Y. Nozue, T. Kodaira and S. Ohwashi: Proc. 2nd Russian-Japanese Meeting (1992) 17.
- 7) V. N. Bogomolov, E. L. Lutsenko, V. P. Petranovskii: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **23**, 528 (1976).
- 8) V. N. Bogomolov, S. V. Kholokevich, S. G. Romanov and L. S. Agroskin: Solid State Commun. **47**, 181 (1983).
- 9) J. B. Parise, J. E. MacDougall, N. Herron, R. Farlee, A. W. Slight, Y. Wang, T. Bein, K. Moller and L. M. Moroney: Inorg. Chem. **27**, 221 (1988).
- 10) V. V. Poborchii: Solid State Phys. **34**, 1722 (1992).
- 11) M. Sato and V. V. Poborchii: in preparation.
- 12) P. Enzel and T. Bein: J. Phys. Chem. **93**, 6270 (1989).
- 13) P. Enzel and T. Bein: J. Chem. Soc. Commun. 1326 (1989).
- 14) P. Enzel and T. Bein: Chem. Mater. **4**, 819 (1992).
- 15) M. Sato: Proc. 2nd Russian-Japanese Meeting, (1992) 10.
- 16) S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky and J. B. Bierlein: J. Am. Chem. Soc. **110**, 2986 (1988).
- 17) S. D. Cox and G. D. Stucky: J. Phys. Chem. **95**, 710 (1991).