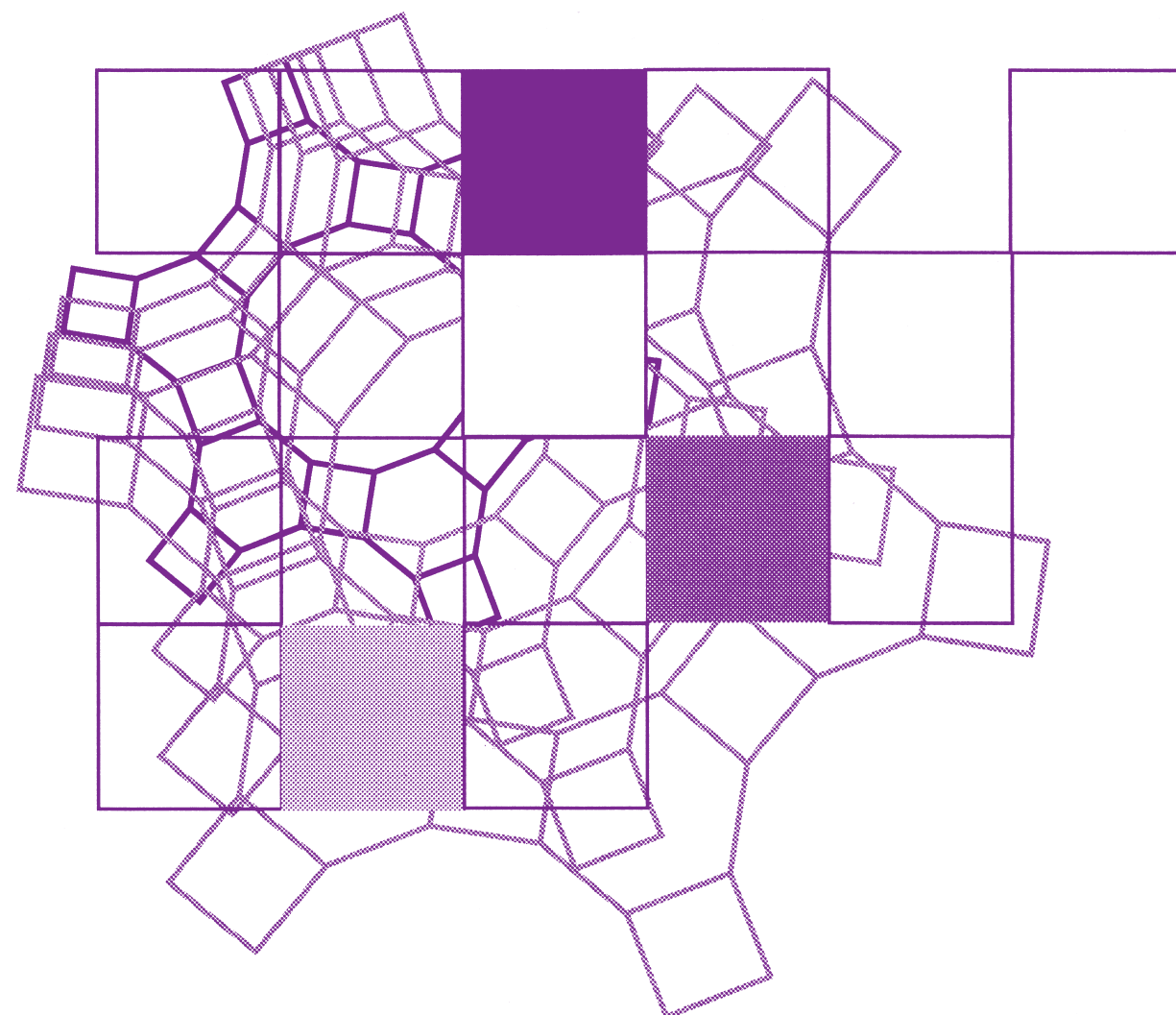


Vol.34  
No.2  
2017

# ゼオライト

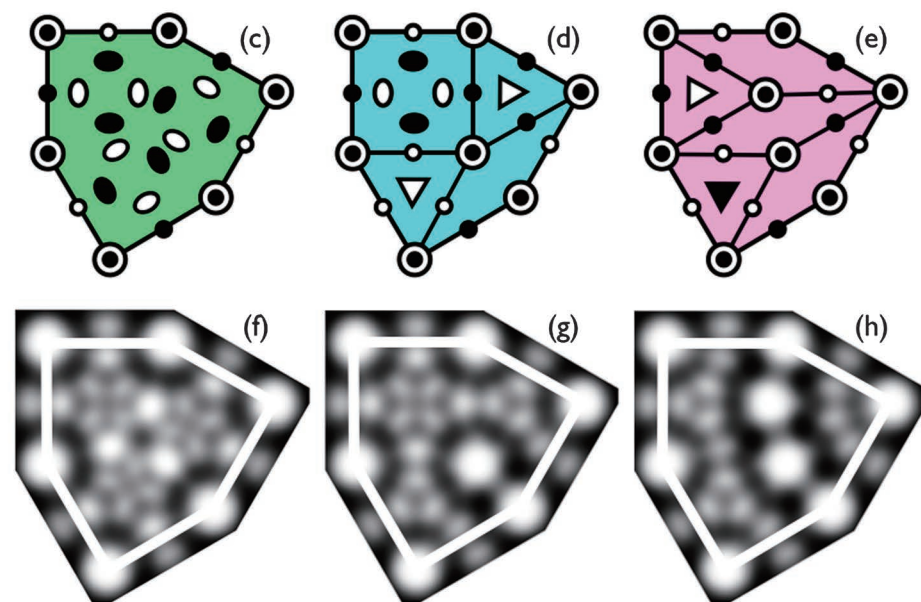
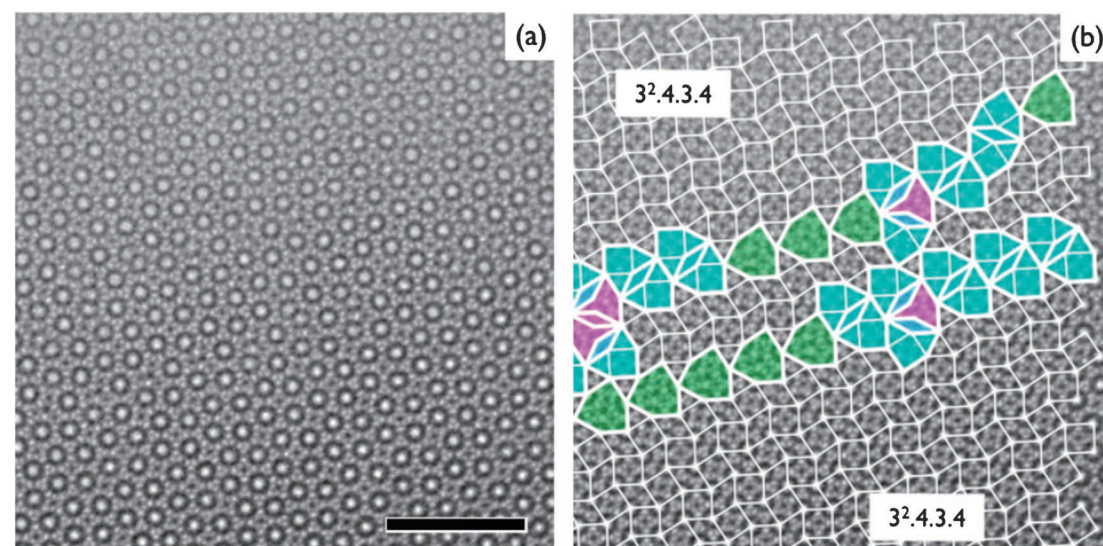


## 目次

- 解 説 ミクロ・メソ細孔内の分子集団構造の解明  
.....飯山 拓 ...43
- 解 説 SDA-free ベータ型ゼオライトの構造と  
結晶成長機構.....佐々木優吉 ...50
- 解 説 銅担持ゼオライトを用いた生体酵素模  
倣触媒の創製における計算化学的アプ  
ローチ  
.....湯村尚史 ...57

レポート (66) お知らせ (68) 法人会員名簿 (72)

日本ゼオライト学会  
Japan Association of Zeolite



アニオン性界面活性剤を用いて作製したAMS-9構造中で観察された特異な欠陥構造。オリジナルのTEM像(a)と正方形・正三角形タイリングパターンを重ねたTEM像(b)。スケールは50 nm。AMS-9( $3^2.4.3.4$ タイリング)中に観察された3種類の欠陥構造モデル(c-e)と構造モデルからシミュレーションしたTEM像(f-h)。

Ref.: Y. Sakamoto, J. Phys.: Condens. Matter, 29 (2017) 124002

(写真提供：阪本康弘（東北大学）)

**MicrotracBEL**

**NIKISO Group**

世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル  
信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

### 世界最高峰の吸着装置

高精度ガス/蒸気吸着量測定装置

#### BELSORP-max II

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 吸着等温線から最適な測定条件を自動構築するAMO (Auto Measurement Optimizing) 機能がついに登場
- 高速排気ラインとバルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体素素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲: 比表面積; 0.01m<sup>2</sup>/g以上 (N<sub>2</sub>)、0.0005m<sup>2</sup>/g以上 (Kr) 細孔分布; 0.35~500nm (直径)



**BEL**

### 固体触媒のキャラクタリゼーションに！

触媒分析装置

#### BELCAT II

- TPD測定による酸/塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲: 常温~1,200℃ (オプション-120~1,200℃)
- 使用可能ガス: H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO、NH<sub>3</sub>等



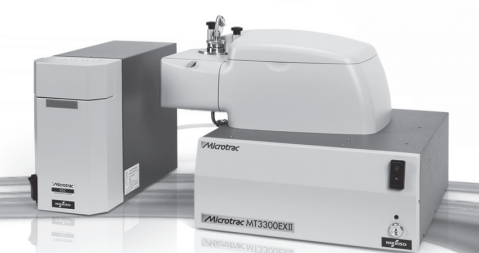
**BEL**

### あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

#### マイクロトラック® MT3000 IIシリーズ

- 測定範囲: 0.02~2,800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能



**Microtrac**

### 未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

#### ナノトラック® Nanotrak Wave IIシリーズ

- 測定範囲: 0.8~6,500nm/±200mV/300Da~20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度~高濃度まで安定した測定を実現!
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能



**Microtrac**

**評価項目** 粒子径分布、粒子形状観察(画像解析)、個数カウント、スプレー粒子構造解析、スラリー分散性(ゼータ電位/流動電位)、比表面積/細孔分布、触媒評価(反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、高温高圧熱量測定/密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL:06-7166-2161(代表)

大阪営業所  
TEL:06-7166-2162

東京営業所  
TEL:03-6756-7391

名古屋営業所  
TEL:052-228-6020

**www.microtrac-bel.com**  
E-mail ad.particle@microtrac-bel.com



## 《 解 説 》

## ミクロ・メソ細孔内の分子集団構造の解明

飯山 拓\*

分子数個分の空間に閉じ込められた分子集団の挙動を、散乱・回折法による実測と、液体や溶液の構造検討に用いられてきた「密度ゆらぎ」や「動径分布関数」の概念を適用することによって検討した。疎水的表面を持つ活性炭細孔を主たるターゲットとして、細孔中の水分子クラスターの形成や、その特異な相転移現象を見出した。それらの現象や、用いた構造解析法について紹介する。

キーワード：活性炭、水クラスター形成、疎水性表面、動径分布関数、密度ゆらぎ

## 1. 緒言

多孔性固体中に含まれるナノ空間～「細孔」は複数の固体表面に囲まれた空間であり、強められた表面-分子間相互作用によって種々の分子がその内部に捉えられる。細孔は分子反応場として重要であるばかりでなく、細孔自身が持つ分子濃縮能、分子識別能が古くから利用され、近年では細孔デザインを可能とした新規多孔性固体の合成法の発達とも相まって、エネルギー分子の貯蔵や有害物質の除去分野等でのさらなる活用が期待されている。

微小な空間中では、表面-分子間相互作用だけでなく、「空間の大きさ」そのものがその内部の分子現象に大きな影響を与えうる。極限的には、例えば分子が1個しか入れない容器があったとすると、その内部では固体、液体、気体という相の違いは現れないであろう。径が1 nm程度の空間では、少なくとも一つ方向には存在できる分子の数は2～3個程度にまで制限される。その内部に閉じ込められた少数の分子からなる系は通常とは全く異なった挙動を示すことが予想される。

筆者らは、炭素系の多孔性固体-活性炭を主たるターゲットとして、その内部に吸着した分子集団の

構造を、X線、中性子を用いた散乱・回折実験により直接に検討してきた。活性炭は工業的にも広く利用されている吸着材であるが、ミクロな視点で見ると、ほぼ炭素原子のみから構成される構造的にもポテンシャル的にもフラットな表面を持ち、表面に電気的な偏りがないため特に極性分子との相互作用が小さい～疎水的な表面を持つという特徴がある。そのため、活性炭細孔内の吸着現象では表面-吸着分子間の相互作用だけでなく、横方向の相互作用～lateral interactionとも呼ばれる吸着分子間の相互作用が重要な役割を果たす。活性炭細孔では系を構成する分子の数が重要となる「小さな空間」としての特徴が表れやすく、また水分子のような極性分子でその傾向は顕著となると考えられる。

活性炭はミクロ孔（～2 nm）からメソ孔（2～50 nm）にわたる細孔を大量に含み、細孔容量や細孔径分布は製造時の条件（賦活条件）によって調整可能であり、それぞれの処理に最適化された試料が水処理や分子分離等の工業プロセスに広く用いられている。高度に賦活されたミクロ孔性活性炭では、湿度が十分に高い条件で自重に匹敵する（～1000 mg/g）大量の水分子が幅1 nm程度のミクロ孔中に捉えられる。水吸着状態の活性炭は、常温、常圧の穏やかな条件下で、大量の水分子がほぼすべて自身の分子径の数倍という微小空間に閉じ込められている興味深い系であるといえる。

構造の面からみると、活性炭は3次元的な構造周期性を持たない「アモルファス」であり、そのX線回折図は、結晶のようなシャープなピークは示さずいくつかの非常にブロードなピークのみを示す。分

受理日：2017年2月5日

信州大学理学部、環境・エネルギー材料科学研究所

\*Faculty of Science, Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University

〒390-8621 長野県松本市旭3-1-1 信州大学理学部

E-mail: tiyama@shinshu-u.ac.jp

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

子を吸着させると、細孔内部に捉えられた吸着相も液体様の「乱れた構造」を持つため、ブロードなピーク形状の回折強度が重なって現れる。このような乱れた構造に対する構造解析法としては、液体の構造解析で用いられる「動径分布関数」法がある。動径分布関数はブロードな回折図に対し強度の補正や規格化をしたのちにフーリエ変換をすることによって得られ、短距離範囲のみの秩序性を持つアモルファスや液体構造の隣接分子間距離や隣接分子数に関する情報を与えてくれる。筆者らはこの方法を吸着 *in situ* 回折測定データに適用することにより、活性炭中の水の秩序構造形成<sup>1,2)</sup> やその相転移異常<sup>3,4)</sup>、四塩化炭素<sup>5,6)</sup> やエタノール分子<sup>7)</sup> の特異な分子間構造の形成などを見いだしてきた。

またよく知られているように、物質に含まれる「構造の大きさ」と回折角には反比例の関係が成立しており、回折図には、広角領域に現れる原子間距離に対応するミクロな情報から、小角領域に現れる固体結晶子や吸着分子集団の大きさや形状に対応するコロイドオーダーの情報が連続して連なっている。乾燥させた活性炭にX線 (CuK $\alpha$  線) を照射すると、 $2\theta < 5^\circ$  程度の比較的広い角度領域で、非常に強いX線散乱が生じる。これは活性炭に含まれる電子密度の高い固体部分と、細孔 (空隙) の電子密度のコントラストに由来している。このX線散乱強度は吸着に伴って非常に大きく変化する。我々はこれに対し、密度ゆらぎと相関距離の概念を導入することによって定量的な構造解析を行い、ミクロ孔性活性炭-水吸着系において水分子が細孔内でクラスター様の分子集団を形成していることを明らかにした<sup>8,9)</sup>。

本稿では、SAXS法による細孔内分子集団の大きさ、密度の検討、およびXRD法による細孔中の分子集団を冷却した際の液体-固体相転移現象の解明について紹介する。本稿が微小空間現象を考える糸口の一つとなれば幸いである

## 2. 活性炭への分子吸着現象

活性炭への水吸着現象の特異性を示すために、室温におけるミクロ孔性炭素への四塩化炭素、水の吸着等温線を図1に示す。横軸はそれぞれの飽和蒸気圧を1とした相対圧、縦軸は細孔充填率 $\phi$ となっている。活性炭は(株)アドールによる石炭ピッチを原

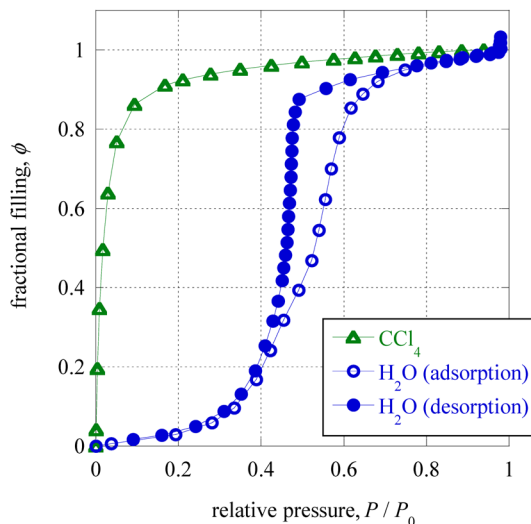


図1 ミクロ孔性活性炭繊維 (平均細孔径0.9 nm) の水 (○) および四塩化炭素 (△) の吸着等温線 (298 K), ○: 吸着, ●: 脱着

料とした繊維状活性炭であり、通常の活性炭に比べ均一な細孔を有しており、窒素吸着等温線からスリット型の細孔形状を仮定して得られる平均細孔径は0.9 nmである。またこの試料では一般的な活性炭に比べ表面官能基量は極めて少ない。四塩化炭素を含むほとんどの無機小分子は、カーボンミクロ孔に対し、ミクロ孔充填 (micropore filling) と呼ばれる吸着機構で細孔を充填し、IUPAC分類のI型に相当する等温線形状を示す。すなわち吸着分子は、複数の表面からのポテンシャルによって強調された細孔内ポテンシャルによってごく低い相対圧でミクロ孔を充填し、ミクロ孔の充填が終わると吸着等温線はほぼ平坦となっている。飽和吸着量をバルク液体密度で割ることによって得られる「細孔容量」が吸着分子種によって大きく変わらず、吸着熱が吸着分子の凝縮熱より少し大きい程度であることから、カーボンミクロ孔への吸着は吸着分子間の相互作用が重要な役割を果たしていることがわかる。物理吸着は、本来等温線の右端 (飽和蒸気圧) で生じる気体から液体への相転移～「凝縮」が、固体表面の力を借りることで、細孔内限定でより低い分圧で生じる現象であると見ることもできるだろう。

一方、水分子はV型の吸着等温線形状を示す。同一の細孔であるにもかかわらず、表面の疎水性を反映して、低相対圧では水分子はほとんど吸着を生じ

ない。しかしながら、ある程度まで相対圧が上昇すると吸着等温線ははっきりとした立ち上がりを示し、最終的にはミクロ孔は水分子によって完全に充填される。また、飽和吸着状態から徐々に相対圧を下げていった際に得られる脱着等温線（脱着枝）が吸着等温線と一致しないヒステリシス現象が生じる。

ヒステリシス現象は、メソ孔（細孔径2～50 nm）を持つ試料で一般的に生じ、その等温線はIV型と呼ばれる形状を持つ。メソ孔への吸着は吸着相が作る曲がった界面-メニスカスによる吸着相の安定化（Capillary Condensation）によって生じ、IV型等温線のヒステリシスは吸脱着過程のメニスカスの形状の違いによって生じる。メニスカスの曲率半径と等温線の立ち上がり（立ち下がり）位置の対応はヤング-ラプラス式によって与えられる。

活性炭-水吸着系が示すV型の等温線では、細孔径から想定される曲率半径と等温線の立ち上がり（立ち下がり）位置は全く合わず、IV型とは異なる理由によりヒステリシスが生じていることがわかる。賦活性によって平均細孔径を変えた活性炭への水吸着等温線を図2に示す。水吸着現象は細孔径に非常に敏感であり、細孔径が大きくなるにつれ等温線の立ち上がり位置は高相対圧側にシフトし、ヒステリシス現象も顕著となる。細孔径のもっとも小さな試料ではヒステリシスはほとんど生じていない。そもそも表面が「疎水的」であるのに、なぜミクロ孔は水分子で充填されるのであろうか。このような分子充填機構には、吸着分子がつくる「分子集団の

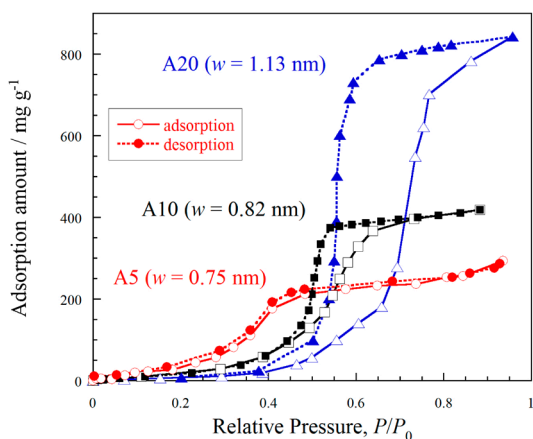


図2 細孔径の異なる活性炭に対する水吸着等温線 (303 K)

形状」が強く影響しているはずである。コロイドオーダーの電子密度分布の形状を直接に捉えるX線小角散乱法を適用し、細孔内の水分子集団がどのように成長して細孔を充填していくのかを検討した。

### 3. 活性炭への水吸着と密度ゆらぎ

分子の吸着によって吸着系の小角散乱強度は大きく変化する。分子が未吸着の活性炭は散乱パラメータ  $s < 1 \text{ \AA}^{-1}$  ( $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ) 程度までの比較的広い範囲に非常に強い散乱を生じるが、これは活性炭中に炭素微結晶と空隙（細孔）という電子密度のコントラスト＝密度ゆらぎが存在するためである。吸着系はこれに吸着相を加えた、固体（多孔体を構成する固体部分）、液体（吸着相）、気体（未吸着の空隙）の3相混合系とみなすことができる。活性炭の場合これらの3相は1～10 nm程度のオーダーで混合していると考えられ、吸着系は微小な界面、表面が高い密度で混合した系と見ることもできる。吸着の進行に伴う吸着分子集団の形状や位置の変化はナノ空間内の物理現象を理解するうえで重要であるが、物理的測定により直接に検討する研究はほとんど行われてこなかった。X線小角散乱（SAXS）測定は系の数nm～数 $\mu\text{m}$ の電子密度の分布情報を直接に捉える。ここでは、我々が行ったSAXS法の吸着系への適用について紹介する。

$w = 1.13 \text{ nm}$ の系で得られたSAXS強度の水の細孔充填率 $\phi$ 依存性を図3に示す<sup>9)</sup>。測定は多孔質試料の真空脱気処理と温度および吸着量の制御が可能な

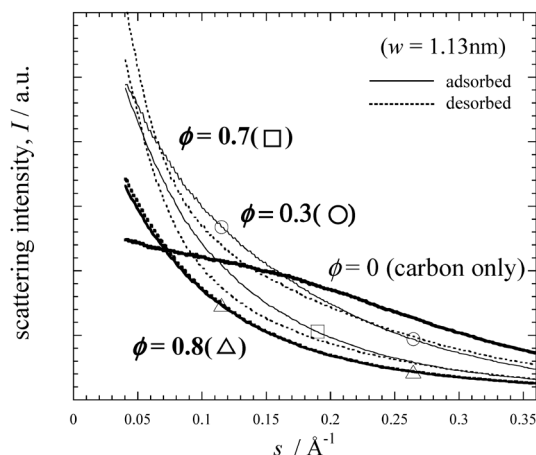


図3 活性炭 ( $w = 1.13 \text{ nm}$ ) のX線小角散乱強度の水吸着量依存性

*in situ* X線測定セルを用いて行った。吸着分子は細孔を充填してゆくの、均一な分子充填が起きるなら吸着に伴って系の電子密度ゆらぎは減少し散乱強度も減少するはずであるが、水吸着の場合は散乱パラメータ  $s < 0.12 \text{ \AA}^{-1}$  の領域では吸着に伴って強度がいったん増加し、その後飽和に伴って減少している。これは吸着過程において、水分子が細孔内クラスターの形成のような「偏った」吸着を生じており、系の密度ゆらぎが増加していることを表している。カーボンナノ空間に対する水吸着は、カーボン表面が疎水的であるために表面-分子間相互作用による低圧での吸着が生じず、水分子間の相互作用によって「クラスター」（分子集合体）を形成し、そのクラスターが成長して細孔を充填するという機構によって説明されてきた<sup>10)</sup>。本結果はこれに対する物理的測定による初めての実証と言える。また、カーボン細孔への水吸着は吸脱着過程での吸着量の不一致～ヒステリシスを生じるが、そのような範囲 ( $\phi = 0.3, 0.7$ ) では吸着量が一致しているにもかかわらず、吸着時（実線）と脱離時（点線）とでは散乱強度形状が一致していない。これは吸着・脱離過程で細孔内分子集団が異なった形状を持っていることを示している。

繊維状活性炭およびその吸着状態では、図3に示したCuK $\alpha$ 線で  $2\theta = 1 \sim 5^\circ$  の範囲に、超臨界状態の解析等に用いられる Ornstein-Zernike<sup>11)</sup>、または Debye-Bueche<sup>12)</sup> プロットによく適合する領域が現れた。これらの理論は2つの相（高密度相と低密度相）が孤立相を作らず連続的に混合した状態を考えている。我々はこれらのうち Debye-Bueche 理論を3相（カーボン結晶子、吸着相、未吸着の空隙）に拡張し、定量的な解析を試みた<sup>13)</sup>。

図4に異なる細孔径の試料で得た吸着相の大きさ  $l_a$  の  $\phi$  依存性を示す。本解析では、試料の空隙の大きさ  $l_v$  (1.1~0.6 nm, 試料に依存) と固体相の大きさ  $l_s$  (0.5~0.6 nm, 同) とともに、「吸着相の大きさ」  $l_a$  が得られる。これらの3相の大きさは Debye-Bueche プロットで得られる相間距離  $\xi$  を基にしている。 $l_a$  は、真空下での  $l_v, l_s$  と同程度のオーダーで吸着量に応じ変化する。さて、図4中の  $w = 1.13 \text{ nm}$  の結果 ( $\triangle$ ) を見ると、吸着相の大きさ  $l_a$  は、吸着初期における 0.4 nm から吸着が進行するにつれ 1 nm まで増加していることがわかる。その変化は平坦で

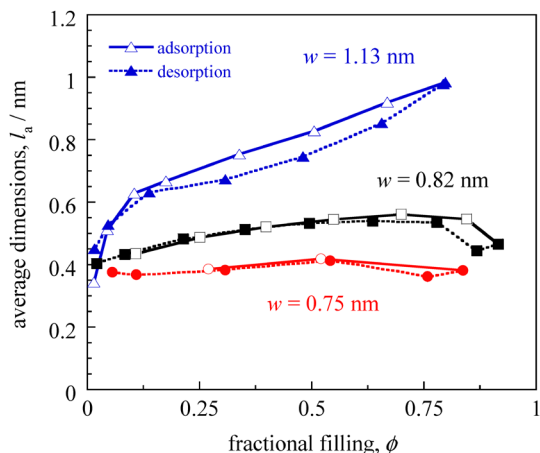


図4 活性炭細孔中の 303 K における水分子集団の平均的な大きさとその吸着に伴う変化

はなく  $l_a$  は  $\phi = 0.2$  付近までに急激に大きくなっており、この領域ではクラスターの数の増加よりも一つのクラスターの成長により吸着が進行していることがわかる。その後もクラスターの成長は続き、細孔は水分子によって充填される。図中実線は吸着過程、点線は脱着過程を示しており、吸着ヒステリシスが生じている領域 ( $\phi = 0.2 \sim 0.7$ ) では分子集合体の形状にもヒステリシスが生じており、吸着過程のほうが「大きく、少数の」クラスター形成を経ていることがわかる。 $w = 0.75 \text{ nm}$  の系 ( $\circ$ ) では  $l_a$  はほぼ一定であり、許される空間が小さいためにクラスターの大きさはほとんど変化せず、数が増すことで細孔を充填するような吸着機構であることを示している。このような細孔径の小さな試料では吸着ヒステリシスは生じないが、これは吸脱着過程におけるクラスターの形状の差異が小さいためであると理解できる。また、細孔径が異なっても、吸着が開始される際の  $l_a$  が 0.4 nm でほぼ一致していることが注目される。これは水分子が一定の大きさのクラスターを形成することによって初めて細孔内に吸着できるようになることを示唆している。球状の散乱体が示す  $l$  と比較すると、その大きさは約 12 分子程度であると考えられる<sup>8)</sup>。この結果は大場らによる TIP5P モデルを用いたポテンシャルエネルギーから検討の結果 (8~10 分子) とほぼ一致している<sup>14)</sup>。

また小角散乱強度は系内の密度コントラストに由来しているので、吸着相の密度変化を捉えることができる。二村らは活性炭に水を飽和吸着させた系の



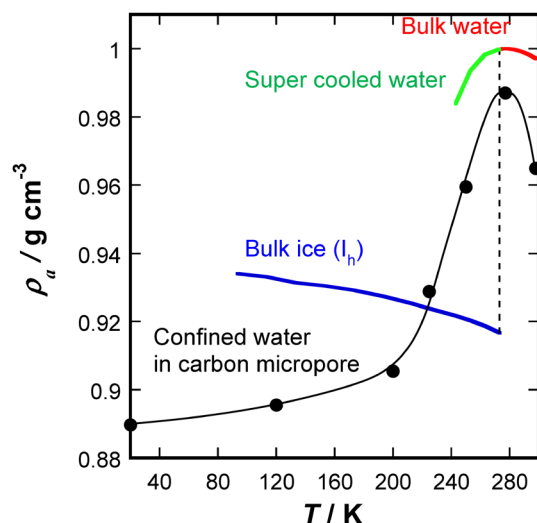


図5 活性炭細孔中 ( $w = 1.36$  nm) の水吸着相の密度

小角散乱強度が、冷却に伴い広い温度範囲で連続的に増加することを見出した<sup>3)</sup>。これは吸着相の密度が冷却によって減少し、系の密度コントラストが増すことを示している。Debye-Bueche理論を基にした解析法を適用し、求めた吸着相密度の温度依存性を図5に示す。バルクの氷のように、物質は通常、温度の増加により膨張し、密度は低下する。よく知られているように、過冷却水と0~4℃の水は例外的に温度上昇に伴う密度の上昇=負の熱膨張率を示す。ナノ空間内の水は、非常に広い温度範囲で負の熱膨張率を示していることがわかる。バルクの氷は、これも例外的に密度増加を伴う固→液相転移を示すが、ナノ空間中では固液相転移点が消滅し、広い温度範囲にわたって固→液相転移に相当する構造変化が生じるために、このような現象が起こるのだと考えられる。この異常な相転移現象は、吸着分子間相互作用によって少数の分子によるクラスターが形成されていることが、その本質的な原因であると言える。

また近年、伊藤らとともに新規の吸着速度測定法を開発し、同系の吸着速度変化について検討した<sup>15)</sup>。横軸を同じく細孔充填率 $\phi$ とした吸着速度定数を図6に示す。V型の等温線の立ち上がり部分では、吸着速度定数は吸着初期や飽和後の外表面への吸着に比べ2~3桁程度も小さい。これはクラスター形成を経る水吸着では、吸着が極めて遅いことを示している。特に、クラスターの「成長」を伴い吸着

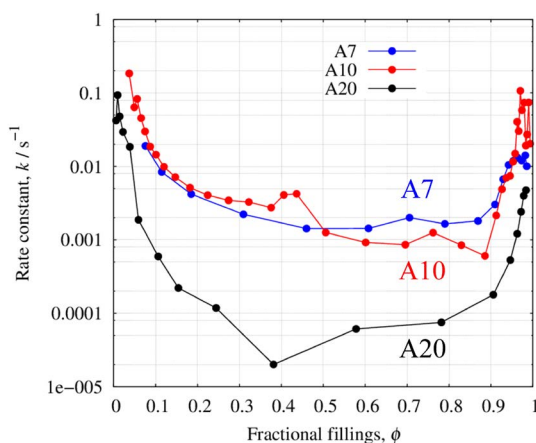


図6 活性炭-水吸着系の吸着速度係数の吸着量依存性 (A7; 細孔径  $w = 0.57$  nm, A10; 0.72 nm, A20; 1.03 nm)

が進行する細孔径が比較的大きな試料で吸着速度は極めて小さく、分子集団の形成過程が吸着の律速段階となっていることが分かる。

#### 4. X線による吸着相の構造解析と細孔内固液相転移挙動

ここまでは細孔内で生じる「分子集団の構造」という、メソスケールでの検討結果を紹介した。次に、ミクロスケール、すなわち吸着分子集団の「分子間構造」について、相転移現象を中心にして紹介したい。

図7に活性炭に水を吸着した際のX線回折図を示す<sup>4)</sup>。横軸は散乱パラメータ $s$ であり、X線源に銅管球を用いた場合の $2\theta = 0 \sim 90^\circ$ の範囲に相当している。前述のように、活性炭はアモルファスであり、黒線で示したように緩慢な小角散乱に重なる形で $s = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にグラファイト面の積層(002面)によるショルダー様のピークが、 $s = 3 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の広角領域にグラファイト網面構造に由来するブロードなピーク(10面, 11面)が現れる。図7には試料セルに水蒸気を導入し、303 Kにおいて水を飽和状態まで吸着させた回折図、さらにそれを143 Kまで冷却した回折図を示す。まず室温での結果(太線)を見ると、 $s = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にブロードながらも強いピーク(A)が現れている。このピークは吸着水の液体様の構造を反映している。ピーク位置は同温度のバルク(通常の状態)の水と比較して低角側にシフトしており、吸着水が室温においてもバルク状態に比べ「疎」な分子間構造を持っていることを示唆

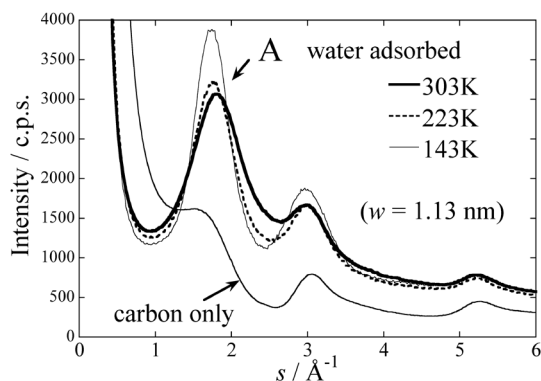


図7 水吸着状態の活性炭のX線回折図とその温度依存性 ( $w = 1.13$  nm)

している<sup>2)</sup>。系の温度を下げると、ピークAはさらに低角にシフトし、回折図の振幅は増す。バルクの水であれば、X線回折図は凝固温度において液体状態のブロードなピーク形状から結晶（氷）の持つシャープなピークへと劇的に変化する。細孔内におけるピークはそのような変化を示さず、143 Kにおいてもブロードなピーク形状が保たれている。ただしこれは細孔内の水が単純に「凍らない」ことを意味するのではなく、細孔の空間的な制約のために水分子集団が長距離にわたる秩序構造を形成できないことを示している<sup>3)</sup>。

細孔径  $w = 1.36$  nm の試料における吸着水の動径分布関数の温度依存性を図8に示す<sup>3)</sup>。動径分布関数は、系内の任意の分子を中心とした距離の密度の濃淡を示しており、液体、アモルファスの構造を定量的に表すことができる。0.35 nm 付近のピーク（ショルダー）Bは水の第1隣接分子に、0.5 nm 付近のピークCは第2隣接分子に対応している。吸着状態の動径分布関数はバルクに比べ室温ですでに第1ピークの強度が第2ピークに比べ小さく、氷類似の秩序的な構造を取っていることがわかる。冷却に伴い分子の位置が固定され構造がはっきりしてゆくために動径分布の振幅が増していくが、この変化が温度に対して連続的に生じていることが注目される。これは吸着系が少数の分子からなる系を形成しているために、固液の相転移点が消失していることと対応している。細孔径の異なるいくつかの試料の結果を比較すると、構造変化が温度に対して連続的であるという特徴は共通するものの、狭い空間では構造の変化が小さく、比較的広い空間では回折図に準安定相の

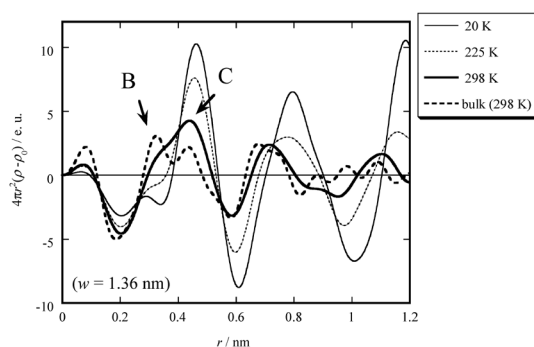


図8 吸着水の動径分布関数の温度依存性

氷I<sub>c</sub>に対応するピークが現れるなど、ミクロ孔の範囲のわずかな空間の大きさの違いによって吸着水の構造に大きな差異が現れることを確かめている。

## 5. おわりに

これまでに行ってきたX線を用いた細孔内分子集団の構造解析から得られる吸着系の知見を、活性炭-水系を中心に紹介した。散乱・回折手法の適用により、ナノ空間中の分子集団について分子間距離、およびコロイドオーダーの構造情報が直接に得られる。ナノ空間はエネルギーを消費することなく分子を濃縮できる空間であり、その内部に形成される少数の分子から成る系が示す特異な分子現象は、様々な応用の可能性を秘めている。現在は、本手法を電解質溶液や混合溶液などの複雑な系に適用させることを目的として、中性子回折の利用<sup>2)</sup>や、リバースモンテカルロ法を用いた計算機科学との組み合わせ<sup>7)</sup>に取り組んでいる。

本研究は信州大学理学部尾関寿美男教授、同環境・エネルギー材料科学研究所金子克美特別特任教授をはじめとする多くの先生方のご指導、および日本学術振興会科学研究費の補助、(株)アードルの試料提供、技術協力を受けて行いました。ここに深く謝意を表します。

## 文献

- 1) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10075 (1995).
- 2) T. Iiyama, F. Fujisaki, R. Futamura, A. Hamasaki, S. Ozeki, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, *Chem. Lett.*, **41**, 1267 (2012).
- 3) R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 981 (2012).
- 4) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, K. Kaneko, *Chem. Phys.*



- Lett.*, **274**, 152 (1997).
- 5) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, T. Otowa, M. Hijiriyama, Y. Nojima, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3037 (1997).
- 6) M. Yoshimoto, R. Futamura, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Uchida, T. Iiyama, *Chem. Lett.* to be submitted.
- 7) T. Iiyama, K. Hagi, T. Urushibara, S. Ozeki, *Colloid and Surfaces A*, **347**, 133 (2009).
- 8) T. Iiyama, Y. Kobayashi, K. Kaneko, S. Ozeki, *Colloid and Surfaces A*, **241**, 207 (2004).
- 9) T. Iiyama, M. Ruike, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 359 (2000).
- 10) M. M. Dubinin, V. V. Serpinsky, *Carbon*, **19**, 402 (1981).
- 11) H. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford (1971).
- 12) P. Debye, H. R. Anderson Jr., H. Brumberger, *J. Appl. Phys.*, **28**, 679 (1957).
- 13) 飯山 拓, 尾関寿美男, “小角X線散乱による活性炭細孔内の分子集団状態の検討”, *Tanso*, **235**, 275 (2008).
- 14) T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1560 (2004).
- 15) H. Ito, T. Iiyama, S. Ozeki, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 4118 (2015).

---

## Determination of the Structure of Molecular Assemblies in Micro/Mesoporous Materials

Taku Iiyama\*

The molecular behavior in the nanospaces which included in porous materials was investigated by *in situ* diffraction and scattering measurements and analysis using “density fluctuation” and “radial distribution function”. We applied these methods to carbon nanomaterials which have hydrophobic nature, and found the cluster formation and unique phase transition phenomena of adsorbed molecules. We describe the applying method of these technics for the adsorption systems and the strange phenomena of the molecules in the confined systems.

Key words: Activated carbon, water cluster formation, hydrophobic surface, radial distribution function, density fluctuation

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

## SDA-free ベータ型ゼオライトの構造と結晶成長機構

佐々木優吉\*

SDA を使用しないで作製されたベータ型ゼオライトの微細構造を、透過型電子顕微鏡 (TEM) 法によって観察した。観察の結果、観察試料は BEA 相と BEB 相が  $\langle 001 \rangle$  方向に非常に短い周期で入れ替わって積層する特徴的な構造を有していた。この BEA および BEB 相の積層数を数え上げたところ、BEA 相と BEB 相の積層数は同じではなく、BEA : BEB = 45 : 55 (出現頻度の比) であった。また、両相が連続して出現する層数とそれが観察される回数を比較し統計的に整理したところ、両相が上記出現頻度を前提として、完全にランダムに積層していることが確認された。これは、最も確率的に発生し易い構造が出現していることを、つまりはエントロピーが最大 (自由エネルギーが最小) になるように化学平衡を保持して結晶が形成されたことを暗示している。本稿では、この結果に基づいて、SDA-free ベータ型ゼオライトの結晶成長機構についても仮説を提案する。

キーワード：構造規定剤、透過電子顕微鏡、ベータ型ゼオライト、積層構造、結晶成長

## 1. はじめに

SDA を用いないで合成されたゼオライト、すなわち SDA-free ゼオライトは、構造欠陥が少ないとの報告例がある<sup>1,2)</sup>。SDA-free ゼオライトは、製造コストが安くなるばかりではなく、耐使用環境特性が高くなるなど、多くの点において優れた特長を持っている<sup>3~5)</sup>。SDA を用いない合成条件下において合成されるゼオライト結晶の成長機構とは、どのようなものであろうか。微細構造の強力な評価・解析手法である、透過電子顕微鏡法 (TEM 法) を用いて、SDA-free ゼオライトの結晶成長機構の謎に迫ってみた<sup>6)</sup>。

結晶成長過程の詳細を知るためには、その変化を細かな時間分解能で逐次観察することが効果的である。しかも、その変化をゼオライトの構造単位を直接観察可能とする高い空間分解能で観察することが効果的である。しかし、電子線照射の影響のない条件下で、同一視野を長時間に渡って電子顕微鏡法で逐

次観察することはほぼ不可能と思われる。

一方、結晶成長過程に関する情報が、結晶表面を含む構造欠陥や構造の不均一に現れることがある。結晶成長過程を逐次追うことが困難な場合でも、一枚の静止画像からその過程を解明することは可能である。ベータ型ゼオライト結晶は、BEA 型と BEB 型 2 種類のポリタイプが複雑に複合した結晶であることが知られている<sup>7,8)</sup>。すなわち、このポリタイプの結晶の共存状態を一種の構造欠陥と捉えたと、ベータ型ゼオライトは、1 枚のスナップショットを用いて、結晶成長機構を解析するのに適したゼオライトの一つとして考えることができる。本稿では、ベータ型ゼオライトの積層不整に着目し、これを高分解能 TEM 観察によって評価・解析した結果を基に、その結晶成長機構について言及してみたい。

## 2. 観察試料

解析対象とした SDA-free ベータ型ゼオライトは、東京大学板橋氏によって合成され、提供頂いた粉末結晶である<sup>6)</sup>。その外観は、図 1(a) の SEM 像に示すように八面体を基本として頂点 (先端) 付近がフラクタル的に分岐した特徴的な形状を示している。この一部を八面体の真横方向 ( $\langle 001 \rangle$  に垂直な方向) から高分解能 TEM 観察した結果を図 1(b) に示す。図中の A および B は、BEA 相と BEB 相のポリタイ

受理日：2017 年 2 月 22 日

\* 一般財団法人ファインセラミックセンター ナノ構造研究所

〒456-8587 愛知県名古屋市中熱田区六野二丁目 4 番 1 号

E-mail: sasaki@jfcc.or.jp

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

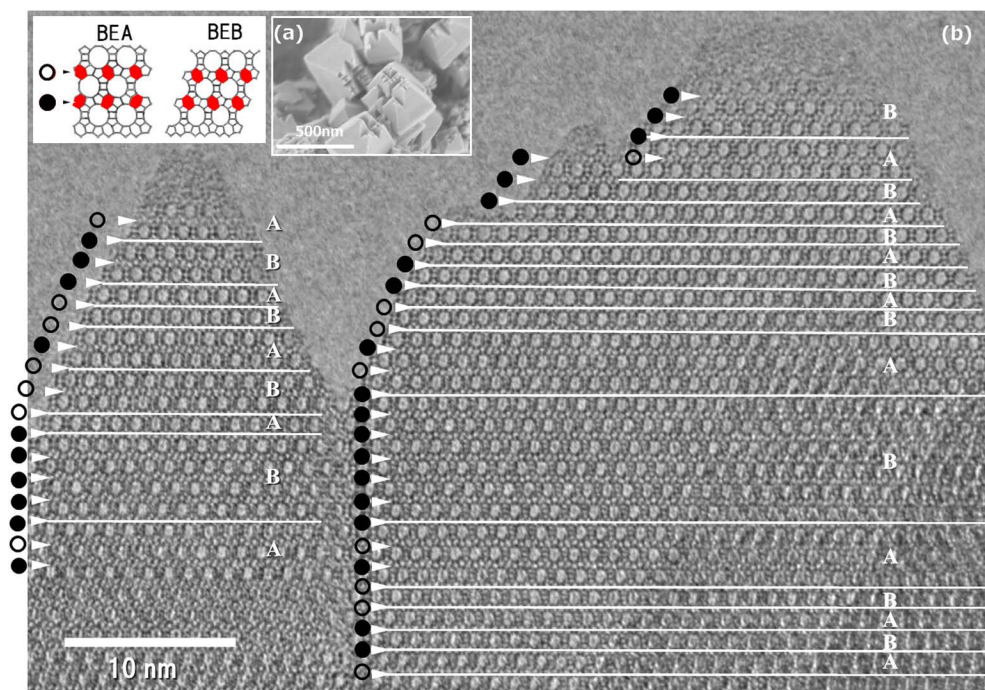


図1 SDA-freeの合成条件で作製されたベータ型ゼオライトの (a) SEM写真と (b) 高分解能TEM写真.  
A : BEA相, B : BEB相

プを示す。SEMで観察された八面体構造の外観とともに、12員環を示す大きな白丸のコントラストおよびその周辺に、5員環および6員環がわずかに大きさの異なる白い点として識別されて観察できる。この12員環を表す大きな白丸のコントラストの配列によって、ベータ型ゼオライトのポリタイプであるBEA相とBEB相とを見分けることができる。これら多員環を示す白点の配列を観る限りは、積層欠陥以外の構造欠陥は存在しないようである。

また、ベータ型ゼオライトは、図2に示す左右非対称の多員環鎖が二重4員環(D4R)を介して積み上がった構造と考えることも可能である。この多員環鎖が同じ方向に積層するとBEB相であり、左右異なった多員環鎖が積層するとBEA相である。観察されたTEM像をこのようにして識別すると、BEA相とBEB相は図2に示すように分布していることが分かる。一層ごとにBEA相とBEB相が入れ替わって現れることも多く、非常に積層欠陥の多い結晶であった。

なお、八面体構造を示したベータ型ゼオライトの表面は、図2に示すように多員環が配列しており、

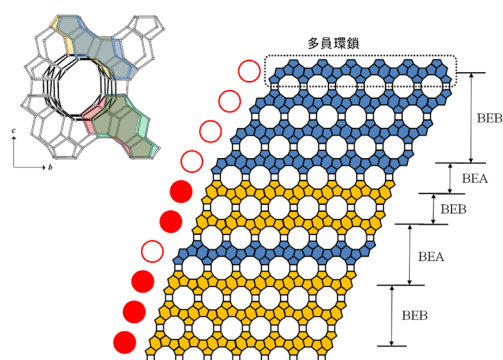


図2 ベータ型ゼオライトの結晶構造モデル.

左右非対称な多員環鎖が、 $\langle 001 \rangle$ 方向にD4Rを介して積層し、同じ向きで積層する場合はBEB相が、異なる向きで積層する場合はBEA相が形成する。この構造は、表面積が小さく、表面のぶら下がり結合密度が最も少ない表面構造を生み出している。すなわち、結晶表面のエネルギーをより小さくすると、八面体構造が出現するのである。以上が、SDAを用いずに作製されたベータ型ゼオライトの直感的に認識される構造上の特徴である。



表1 TEM観察によって実測された、BEA相とBEB相の積層数.

積層連続数	観察された連続積層の 個数 (BEA)			観察された連続積層の 個数 (BEB)			観察された連続積層の 個数 (BEA + BEB)		
1	85個	×1層	=85	63個	×1層	=63	148個	×1層	=148
2	30個	×2層連続	=60	37個	×2層連続	=72	67個	×2層連続	=132
3	15個	×3層連続	=45	16個	×3層連続	=48	31個	×3層連続	=93
4	4個	×4層連続	=16	7個	×4層連続	=28	11個	×4層連続	=44
5	2個	×5層連続	=10	5個	×5層連続	=25	7個	×5層連続	=35
6	0個	×6層連続	=0	5個	×6層連続	=30	5個	×6層連続	=30
全層数	216層			266層			482層		
出現比率	0.448			0.552			1		

### 3. 積層構造の解析

非常に高密度に形成された積層欠陥を含む結晶構造には、どのような科学的必然性が背景にあるのだろうか。積層欠陥の分布を理解するために、BEA相とBEB相を合わせて、約500層を対象として、各々の相の積層数と各々の相が1~ $n$ 層連続して出現する回数を数え上げた。その結果を表1に示す。

この集計結果を眺めると、そこには以下に示すようないくつかの特徴が認められる。

- ① BEA相とBEB相の出現数は等しくない (BEA相 : BEB相 = 45 : 55)。
- ② 一番多く観察された連続積層数は1回である。
- ③ 各相の連続積層数が増えるにつれて出現回数は減少する。
- ④ BEAとBEBの連続して積層する層数と出現回数との関係は異なっており、BEBがBEAよりも連続して出現しやすい。

BEA相とBEB相の結晶格子エネルギーの差は極わずかであることが分かっており、観察された出現頻度の比率 (BEA相 : BEB相 = 45 : 55) はそれから推定される比率よりもかなり大きい<sup>6)</sup>。この結果は、結晶化における反応溶液の影響などとも関係した重要な意味を持っていると思われるが、今後の課題として本稿では議論しない。

さて、観察された積層欠陥について、少し統計的に整理をしてみよう。観察結果に基づいて、BEA相とBEB相は45 : 55の比率で出現すると考える。すなわち、結晶成長のイベントが生じている場所で、BEA相の積層が出現するか、BEB相の積層が出現するかは、45 : 55の比率で決まると仮定するのである。この仮定のもとで、BEA相またはBEB相

が連続して出現する確率を計算することは難しくない。各々の相が $k$ 回連続する積層状態が観察される確率は下記に示す式で与えられる。

$$P_A^k = (0.55) \times (0.45)^{k-1} \quad (1)$$

$$P_B^k = (0.45) \times (0.55)^{k-1} \quad (2)$$

ここで、簡単に数式の意味を説明しよう。例えば、BEA相が $k$ 回連続して積層したことを確定するためには、「BEB相の上にBEA相が $k$ 回連続して出現し、さらにその上にBEB相が出現する」ことが必要である。すなわち、 $k$ 層のBEA相をBEB相が挟んで出現しなければ「BEA相が $k$ 回連続して出現した」と確定できない。したがって、BEA相が $k$ 回連続していると観察されるためには、

[BEB相の出現確率]

$$\times [\text{BEA相の出現確率}]^k \times [\text{BEB相の出現確率}]$$

の積層状態が生じなければならない。このイベントが発生する頻度 ( $S_A^k$ ) は、以下の計算で与えられる。

$$S_A^k = (0.55) \times (0.45)^k \times (0.55)$$

一方、BEA相が1~ $n$ 回連続して観察される頻度の和 ( $\sum_{k=1}^n S_A^k$ ) は、

$$\sum_{k=1}^n S_A^k = (0.45) \times (0.55) \times \{1 - (0.45)^n\}$$

となり、 $n$ を無限大まで拡張すると

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n S_A^k = (0.45) \times (0.55)$$

となる。

したがって、あらゆるBEA相の出現の仕方の中で、BEA相が $k$ 回連続して出現する積層状態が観察され

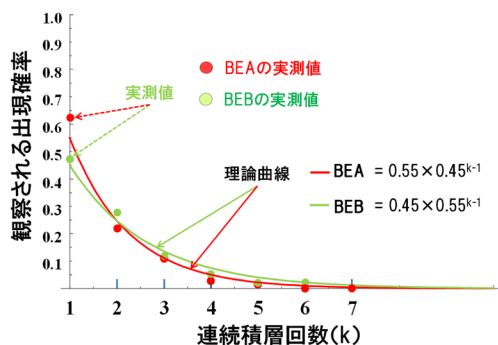


図3 BEA相およびBEB相が連続して出現する回数とそれが観察される確率の関係。

る確率 ( $P_A^k$ ) は

$$P_A^k = \frac{S_A^k}{\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n S_A^k} = (0.55) \times (0.45)^{k-1}$$

となって、式1が与えられる。

同様に、BEB相が $k$ 回連続して出現する積層状態が観察される確率 ( $P_B^k$ ) は、式2によって与えられる。

このようにして求めた式を図3にグラフとして示す。なお、実線は、両者の関係について確率的に期待される曲線を示す。実際の式(1) および式(2)において、 $k$ は1以上の整数であり離散的であるが、変化の傾向を視覚的に理解しやすいように連続曲線として示している。

一方、TEM観察結果から実測したBEA相およびBEB相が $k$ 回連続して観察された確率をこのグラフに点としてプロットした。上記仮定のもとで理論的に求めたBEA相およびBEB相の出現確率と実測結果が比較的良好に一致している。測定点数が多くなれば両者の一致がさらに良くなることが期待される。連続して出現する層数とその出現確率について、BEA相とBEB相を区別せずに、BEA相またはBEB相出現する回数とそれが観察される確率の関係をプロットした結果を図4に示す。測定点が増えることによって、理論式と実測値はかなりよく一致している。

以上の結果は、SDA-freeベータ型ゼオライトの結晶が、多員環鎖を単位として各多員環鎖が互いに独立に積層することで結晶が成長することを示している。TEMによって観察された積層不整は、直感的には非常に高密度に形成されているとの印象を与えたが、このように整理することで秩序正しく整然と

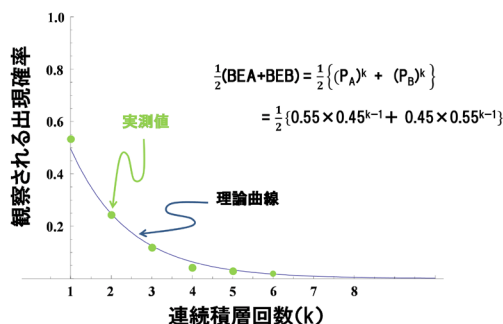


図4 BEA相およびBEB相が連続して出現する回数とそれが観察される確率の関係。

成長していることが解明された。

なお、この議論は一方向からの二次元的な観察結果に基づいている。ベータ型ゼオライトの場合、同じ結晶粒子であっても観察方向によって多員環鎖の積層状態は異なる可能性があるため、3次元での議論が必要と思われるかもしれない。しかし、上記の様な統計的取扱の場合は、3次元の配慮をした場合の結果と等価であり、今回の解析においては問題ないと考えられる。

#### 4. 結晶成長機構の推定

観察されたBEA相とBEB相の空間分布の解析結果に基づいて、「多員環鎖を単位とする積層によって結晶が成長する」との仮説を設定することで、一つの結晶成長モデルを示すことができる。

一般的な沿面成長によってベータ型ゼオライト結晶が成長すると考える。沿面成長は(001)面に沿って生じている。すなわち、SDA-freeで合成されたベータ型ゼオライトは、TEMおよびSEM観察から八面体形状を基本として、これらがフラクタル的に複雑な結晶外形を示すが、その八面体の先端で二次元核が形成され沿面成長が始まると考える。二次元核は、構造的により安定でありベータ型ゼオライトの構造を規定するものでなければならない。すなわち、図5に示す構造単位を二次元核と考えることが妥当であろう。この二次元核はベータ型ゼオライトの結晶構造を与える構造要素であり、表面のダングリング結合が最も少ない構造単位でもある。同一(001)面において隣接するD4Rの間隔と整合し、なおかつ上記の二次元核としての要請を満たす多員環集合体の最小単位として図5に示す構造を二次元核

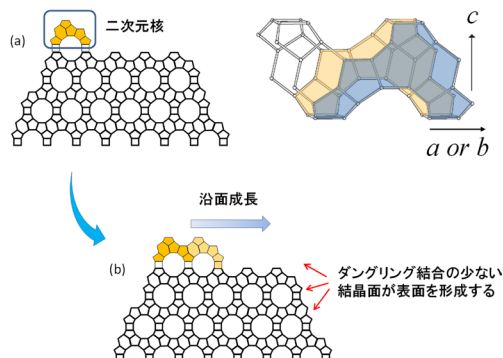


図5 TEM観察の結果に基づいた結晶成長モデルの一例。  
(a) 成長面上での二次元核の形成、(b) 沿面成長による多員環鎖の一層形成

と考えることに無理はない。この二次元核が形成された後は、常により安定な表面を維持するように、図5に示すように、(a)に示す二次元核が成長面上に形成され、その後、(b)のように沿面成長することで多員環鎖が一層形成され、その後、左右方向にステップを形成しながら結晶が成長すると考えることができる。

ところで、結晶成長を考えると、図5に示す構造単位が反応溶液中で形成され、それが積み木のように積み上げられると考えることは都合が良すぎるように思われる。結晶成長端では、この二次元核以外にも様々な構造の酸化ケイ素化合物が形成されているであろう。しかし、上記二次元核以外の酸化ケイ素化合物が成長面上に形成された場合は、安定な結晶成長が生じることがなく、やがて溶解・消失すると予想される。したがって、上記の構造単位を二次元核として、あたかもブロックを積み上げるように結晶が成長すると近似することが許されると考える。

上記の結晶成長モデルを仮定するとき、ほとんどの場合は一個の二次元核が(001)結晶面に形成され、円滑な沿面成長が促進されて結晶が成長する。しかし、まれに同一の(001)結晶面上に複数の二次元核が形成される場合も起こるであろう。成長面でたまたま2次元核が二つ形成された場合、その組み合わせは図6の①～④の4通りが考えられる。このうち①と②の場合は、その後の沿面成長によって互いが構造欠陥を形成することなく連続して接合するために、二次元核が同時に二つ形成されたことを示す痕跡は消失し確かめようがない。一方、③や④

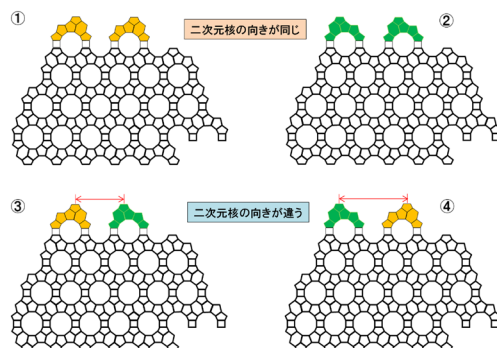


図6 成長面上に二つの二次元核が形成された場合の結晶成長モデル

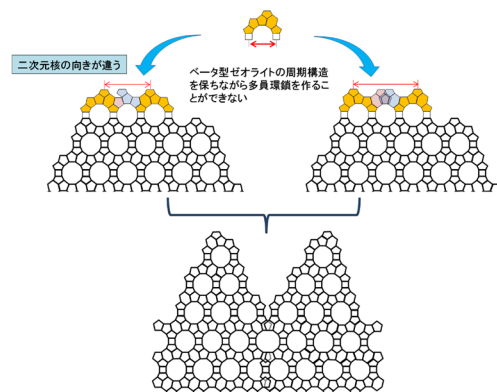


図7 粒界(ドメイン境界)の形成機構。

の場合は、二つの二次元核から成長した結晶の成長端が出会うとき、ベータ型ゼオライトを構成する多員環配列で両者を繋ぐことができないために、そこで構造の周期性が失われる。図7のように、向きが異なる二次元核が、同時に結晶成長面上に形成されると、ベータ型ゼオライトの周期構造を保って多員環鎖を形成することができず粒界が形成されることとなり、こうして形成された周期性の不連続は、その後の結晶成長における積層プロセスにおいても引き継がれて、結晶粒界(または、ドメイン界面)が形成されることになる。図8に実際に観察された結晶粒界のTEM写真を示す。上記議論で予想した結晶粒界とはほぼ一致する構造が確認できる。この観察された粒界構造は、図7に示した粒界構造モデルとよく一致しており、上記の結晶成長モデルを支持する傍証と言えよう。

観察されたBEA相とBEB相の空間分布に基づい



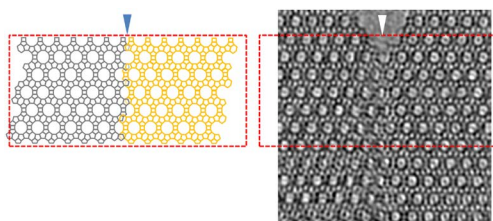


図8 実際に観察された粒界の高分解能TEM像。

て結晶成長機構を説明する方法は、この他にも存在するであろう。しかし、上記の考え方は、最も単純な(シンプルな)モデルの一つであると信じている。観察された自然現象を説明可能な複数のモデルが存在するとき、最も単純なモデルをより正しいとして採用する思想(オッカムのカミソリ)があるが、その視点からも正しいものと期待したい。

上記の結晶成長機構を受け入れると、結晶成長過程において結晶構造をベータ型ゼオライトたらしめている因子としてD4Rの間隔を挙げることができる。すなわち、このD4Rの間隔こそがベータ型ゼオライトをエピタキシャル成長させていると思われる。

ところで、結晶成長面の両端では、表面エネルギーを小さくするためにダングリング結合の少ない構造が出現すると考えられる。その要請を満たす最も妥当な両端の構造は図2に示す構造であり、結果として一つの結晶粒子(結晶ドメイン)は結晶の先端に向かって尖った三角形になる。そして、三角形の根元には結晶粒界が形成されていることになる。図1のSEM写真で示したこのゼオライト結晶粒子の特徴的な外形は、このことを反映しているのである。したがって、この小さな三角形のドメインの数は、互いに整合しない二次元結晶核が同じ(001)面上に発生した頻度を意味することになる。

## 5. おわりに

上記の議論から、SDA-free ベータ型ゼオライトは、多員環鎖を整然と積み上げて結晶が成長したと考えることが適当であり、確率的に最も起こりやすいことが起こったと考えることができる。これは、実在可能な事象の内でも最も状態数(場合の数)の多

い事象が出現したことを意味している。したがって、観察されたSDA-freeゼオライトの結晶は、エントロピーが最大となる事象が実現したと解釈することができ、化学平衡を保ちながら結晶成長し易い合成条件であったと考えられる。SDA-free ベータ型ゼオライトが、構造欠陥が少なく、種々の環境に対して安定性が高い性質を有するのは、そうした結晶成長環境に依るものであろう。今後、新たな実験事実の発見とともに、結晶成長に関する理解がより深化することを期待する。

## 謝辞

本研究にあたって、東京大学・板橋慶治博士、大久保達也教授、あいち産業科学技術総合センター・吉田陽子さん、産業技術総合研究所・池田卓史博士、早稲田大学・松方正彦教授、ファインセラミックスセンター・クレイグ・フィッシャー博士の皆様には、種々のご協力とともに貴重な議論の機会をご提供頂きました。深く感謝申し上げます。

なお、本研究は、科学技術振興機構(CREST: JPMJCR1324)の支援によって実施したものです。

## 参考文献

- 1) Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Asian J.*, **5**, 2182–2191 (2010).
- 2) Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakiyama, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 744–750 (2011).
- 3) J. Sun, G. Zhu, Y. Chen, J. Li, L. Wang, Y. Peng, H. Li, S. Qiu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **102**, 242–248 (2007).
- 4) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.S. Xiao, *Chem. Mater.*, **20**, 4533–4535 (2008).
- 5) Y. Kubota, K. Itabashi, S. Inagaki, Y. Nishita, R. Komatsu, Y. Tsuboi, S. Shinoda, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **26**, 1250–1259 (2014).
- 6) Y. Sasaki, Y. Yoshida, C. A. J. Fisher, T. Ikeda, K. Itabashi and T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **225**, 210–215 (2016).
- 7) Á. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, F. Rey, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **45**, 8013–8015 (2006).
- 8) A. Corma, M. Moliner, Á. Cantín, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, D. Zhang, J. Sun, K. Jansson, S. Hövöller, X. Zou, *Chem. Mater.*, **20**, 3218–3223 (2008).

# Micro Structure Analysis and Crystal Growth Mechanism for Beta Zeolite Synthesised without OSDA

Yukichi Sasaki\*

\*Japan Fine Ceramics Center, Nanostructures Research Laboratory

We examined the crystalline and microstructures of zeolite beta crystals synthesised without an OSDA using transmission electron microscope (TEM). The HRTEM images obtained allow the associated ring and channel structures to be identified individually and suggest a random stacking of BEA and BEB building units during crystal growth along  $\langle 001 \rangle$  direction. Different layer stackings of various thicknesses can be readily distinguished. The number of contiguous BEB and BEA lamellae can thus be counted directly based on the switch in orientation of these multi-membered ring layers. Using this direct method for a number of micrographs, the ratio of BEA : BEB lamellae was calculated to be 45 : 55. Further, the distribution of number of contiguous BEB and BEA lamellae measured from TEM micrographs is in agreement with distribution theoretically calculated under assumed to be completely random. In other words, the multilayer structure is formed by a simple stochastic process when no OSDA is used. That is, the results suggest that the crystal is grown while maintaining the state where the free energy is minimized (= chemical equilibrium state). In this article, we also suggest a hypothesis of the crystal growth mechanism of the SDA-free beta type zeolite based on this result.

Key words: SDA-free, TEM, zeolite beta, stacking structure, crystal growth

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

銅担持ゼオライトを用いた生体酵素模倣触媒の  
創製における計算化学的アプローチ

湯村尚史\*

本稿では、銅担持ゼオライトを用いた生体酵素模倣触媒の創製を目指した密度汎関数法計算の結果を紹介する。ここで、銅担持ゼオライトのナノメートルサイズの細孔内部で進行する酸素分子活性化、活性種の生成反応、およびその活性種によるメタンのC-H結合の活性化についての反応機構とポテンシャルエネルギー曲面に注目する。まず、密度汎関数法計算を用いた研究を行うに至った経緯を示すため、最近の関連した実験報告を紹介する。次に、実際に使用した量子化学計算の概略を説明するとともに、新規機能性材料の創製を目指した研究において密度汎関数法計算がどのように利用されるかを紹介する。

キーワード：銅含有ゼオライト，メタン直接酸化，密度汎関数法計算，C-H結合活性化，遷移状態

## 1. 緒言

メタンは最も不活性な炭化水素である。これは、メタンの大きなHOMO-LUMOギャップ、双極子モーメントの欠如、さらに、高いC-H結合の結合エネルギー（104 kcal/mol）に由来する。この不活性な炭化水素は、我が国近海にメタンハイドレート形で存在するため、その有効利用が望まれている。この有効利用の一例が、メタンから工業的に重要なメタノールに変換することである。現在、メタンからメタノールへの変換プロセスは、合成ガス（一酸化炭素と水素ガス）を経由した二段階反応からなる。この二段階反応は熱力学的に不利なプロセスである。一方、メタン直接酸化によるメタノール転換は熱力学的に有利であるため、メタンの直接酸化を効率よく行う触媒の開発が望まれる。このメタン直接酸化を触媒する材料を開発する上で、生体酵素であるメタンモノオキシゲナーゼ（MMO（図1a））<sup>1)</sup>の触媒機能に注目が集まっている。

MMOは、その内部に含まれる配位環境の不飽和な鉄や銅元素<sup>1)</sup>を利用して、メタンと酸素を常温常

圧下でメタノールに変換する。メタンが最も不活性な炭化水素であることを考えると、MMOの触媒機能は驚異的である。この驚異的な機能を模倣した触媒の開発に向けて数多くの研究が行われているが、ここでは不飽和な配位環境を有する遷移金属元素を安定に存在させることが重要になる。これを実現するため、金属錯体を合成するときに複雑な配位子を用いたり、ナノメートルサイズのゼオライト細孔を用いたりする（図1b）<sup>2)</sup>。この生体酵素模倣触媒のひとつとして銅担持ゼオライトが挙げられる。本稿では、銅担持ゼオライト触媒の開発に向けた実験報告に触れ、それに関連した筆者の理論計算の結果を紹介する。

## 2. 銅担持ゼオライト触媒の開発に向けた実験報告

メタン直接酸化を行う銅担持ゼオライト触媒の開発における先駆的な研究は、2005年 Sels や Schoonheydt らによって発表された<sup>2)</sup>。この研究では、酸素雰囲気下の銅担持ゼオライト（Cu-ZSM-5）が、メタンをメタノールに変換することを見出している（図1b）。この反応はMMOのメタン酸化反応に類似したものであり（図1a）、生体酵素からの類推により銅二核サイトが反応に関与していると予測されている<sup>2)</sup>。実際、銅二核サイトと酸素分子が結合することにより反応が開始し、その後、酸素分子は活性化され活性種に至る。特に、 $22700\text{ cm}^{-1}$

受理日：2017年2月28日

\*京都工芸繊維大学 材料化学系

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1

E-mail: yumura@kit.ac.jp

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



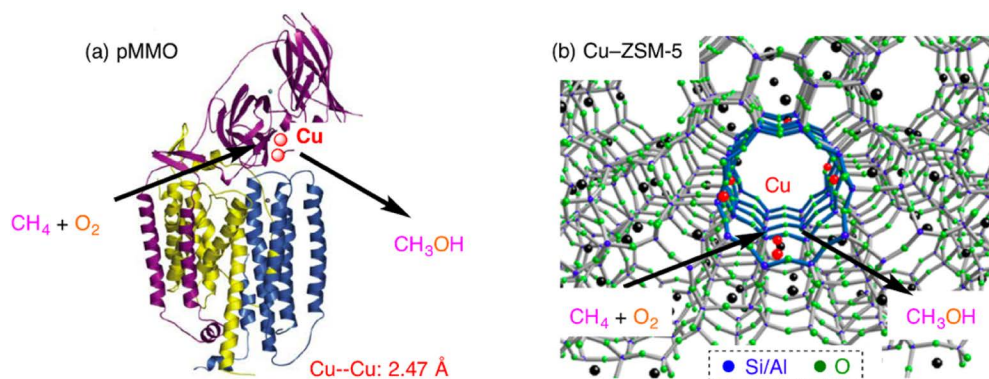
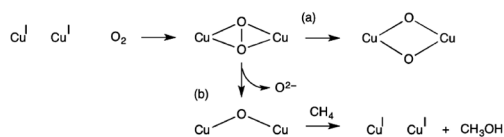


図1 メタン-メタノール転換反応を行うメタンモノオキシゲナーゼ (MMO) と銅担持ZSM-5ゼオライト



スキーム1 銅二核サイトと酸素分子との反応で生じると提案されている反応中間体

Reprinted with permission from ref. 10. Copyright (2016) American Chemical Society.

に光吸収ピークを有する活性種は、200℃でメタンをメタノールに変換する<sup>2)</sup>。このメタン直接酸化反応の詳細な機構を調べるため、銅二核サイトと酸素分子が反応することにより生じる中間体の同定が行われている。2005年に発表された論文では、MMOの場合の類推からスキーム1aのように反応が進行するものと予想されている<sup>2)</sup>。

このスキームでは、銅二核サイトに酸素分子が結合し酸素結合種を生成した後、銅カチオンから電子が移動することにより酸素分子が活性化される。その結果、酸素結合種はbis(μ-oxo)種に変形する。MMOの場合、このbis(μ-oxo)種がメタンを直接酸化しメタノールに変換する活性種であり、銅担持ゼオライトの場合もこの種がメタンを活性化するものと考えられていた。その後、2009年SelsらはSolomonらのグループとともに共鳴ラマン分光法測定を行い、22700 cm<sup>-1</sup>に光吸収ピークを有する活性種が456および870 cm<sup>-1</sup>にピークを有することを明らかにした<sup>3)</sup>。このラマンピークは酸素同位体効果を有し、この実験事実を説明することのできる種としてCu-O-Cu構造が提案されている (スキーム1b)。

酸素雰囲気下銅担持ゼオライトのメタン活性化能は、ZSM-5型でのみならず、モルデナイト (MOR) 型<sup>4,5)</sup> やSSZ-13型<sup>6)</sup> においても発現する。特に、酸素雰囲気下銅担持MORゼオライトにおけるメタン-メタノール変換反応はvan Bokhovenらによって精力的に研究されている<sup>4,5)</sup>。この銅担持MORゼオライトと酸素分子との反応で生じる活性種も、ZSM-5ゼオライトの場合と同様に22700 cm<sup>-1</sup>付近に光吸収ピークを有する。従って、銅担持MORゼオライトの場合もCu-O-Cu種が生成することが予想される。しかし、MORゼオライトは12員環細孔を有するため、10員環細孔を有するZSM-5型ゼオライトとは触媒活性を有するものと考えられる (図2)。実際、銅担持MORゼオライトによるメタン-メタノール転換反応における活性化エネルギー (11.1および14.7 kcal/mol)<sup>4,5)</sup> は、銅担持ZSM-5ゼオライトの場合 (15.7 kcal/mol)<sup>2)</sup> よりも低い。

ここで、酸素雰囲気下銅担持MORゼオライトにおけるメタン-メタノール変換反応のプロセスの詳細を紹介する (図3a)<sup>4,5)</sup>。このプロセスでは、酸素分子が銅担持MORゼオライトに挿入された後、450℃で加熱処理を行う。この加熱処理では、Cu-O-Cu種が生成するものと考えられている。その後、室温まで下げた活性種とメタンを200℃で反応させる。この時、メタンのC-H結合は橋かけ酸素により活性化され、メチルラジカルと水酸基が生じる (スキーム2)。その後の経路として二つが考えられる。一つ目では、メチルラジカルと水酸基が再結合してメタノールが生成する。これがメチルラジカルリバウンド機構である (スキーム2a)。もう一つで

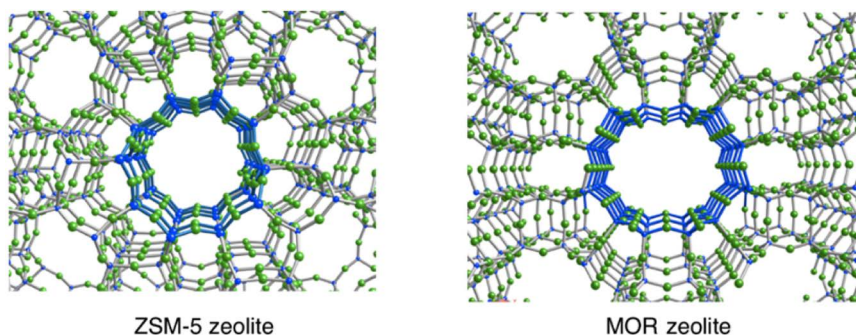


図2 ZSM-5およびMORゼオライトの構造

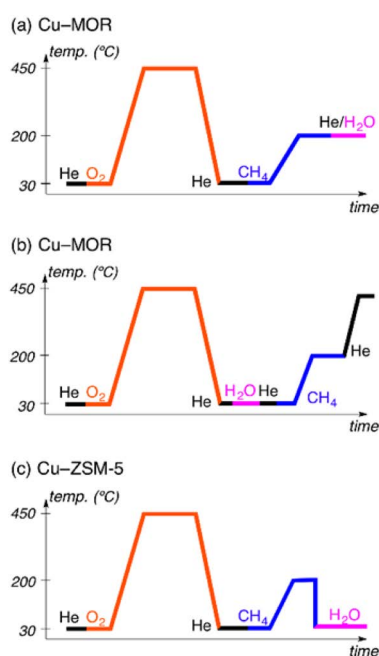


図3 銅担持ゼオライトによるメタン-メタノール転換反応のプロセス：MORゼオライト (a,b), および ZSM-5ゼオライト (c)

は、生成したメチルラジカルが他のCu-O-Cu種に結合し、メトキシ基と水酸基が別々に生成する（スキーム2b）。その後、メトキシ基からメタノールを生成するために水分子を挿入する（図3a）<sup>4,5)</sup>。この水分子の挿入のタイミングは、銅担持MORゼオライトのメタンの活性化能に影響を与える。実際、Cu-O-Cu種の生成後、水分子を挿入しメタンと反応させた場合（図3b）、メタノールの生成量が図3aのプロセスとは異なっていた。したがって、酸素雰囲気下の銅担持MORゼオライトにおけるメタン-

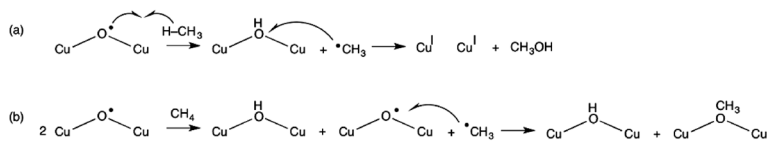
メタノール変換反応において水分子の存在が重要になることが予想される。銅担持ZSM-5ゼオライトの場合は、図3aのプロセスと同様にメタン酸化反応が行われている（図3c）<sup>2)</sup>。

### 3. 触媒設計における理論計算の役割

上述の実験結果を理解するうえで、ゼオライト細孔内部で生じる活性種の構造を“原子レベル”で理解する必要がある。これを行う最も有効な手段の一つが第一原理密度汎関数法計算である。密度汎関数理論により、全系の基底状態のエネルギーが電子密度 $\rho$ の汎関数として一意的に決まることが保証され、さらに一電子密度を決める式が与えられる。実際には、コーン・シャム（Kohn-Sham, KS）方程式を解くことに帰着される。この際、KS方程式の演算子の計算に用いた初期の電子密度が、方程式を解くことにより得られる電子密度と一致するまで計算を続ける（自己無撞着場の方法）。その後得られる全エネルギー $E$ は、電子密度 $\rho$ とコーン・シャム軌道 $\phi^{KS}$ を用いて以下のように記述される。

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \phi_i^{KS}(r_1) \Delta \phi_i^{KS}(r_1) dr_1 - \sum_{A=1}^N Z_A \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1A}} dv_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_{xc} \quad (1)$$

右辺の第一項は一つの電子の運動エネルギーの和、第二項は核引力エネルギーの和の平均、第三項は古典的なクーロン反発ポテンシャルである。第四項 $E_{xc}$ は交換相関項と呼ばれ、Hartree-Fock法などの相互作用のない参照電子系では記述できない多電子効果を表している。現在、交換相関項を表すために様々な汎関数が開発されており、ある問題を解決す



スキーム2 今までに提案されているCu-O-Cu種によるメタンのC-H結合の活性化機構

Reprinted with permission from ref. 10. Copyright (2016) American Chemical Society.

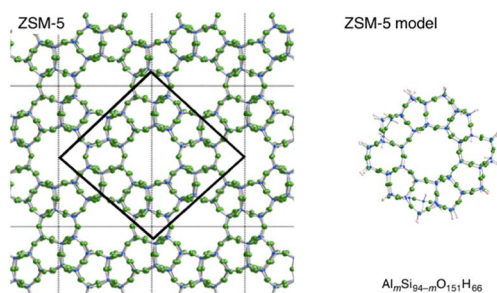


図4 ZSM-5ゼオライトのモデル化

るための最適な汎関数を選択することが計算精度を大きく左右する。

式(1)に示すように密度汎関数法計算で得られる全エネルギーには電子相関を直接取り込んでいるため、ある程度精密な計算が可能である。さらに他の電子相関を考慮した計算方法にくらべ計算コストが低いため、数百原子からなる大規模系に適用可能である。このため、大規模密度汎関数法計算で得られる情報は、実験データと比較可能である。例えば、ある最適化構造における原子間結合距離はX線構造解析のデータと比較できるし、波動関数のエネルギー準位や波動関数の形(特に、軌道の対称性)は、物質の光吸収発光を理解するうえで不可欠な情報である。また最適化構造において振動解析(エネルギーの二次微分の計算)を行うことで、ラマン分光で得られる振動スペクトルとの対比が可能である。さらに、量子化学計算ではエネルギー的に不安定な局所構造や遷移状態も得ることができる。遷移状態からは化学反応の進みややすさの指標である活性化エネルギーがわかり、反応設計には不可欠な情報である。

筆者らは、酸素雰囲気下の銅担持ZSM-5ゼオライト(Cu-ZSM-5)での活性種の構造、およびそのC-H結合の活性化機構を、密度汎関数法計算を用いて明らかにしている。ZSM-5のナノメートルサイズの10員環細孔を表現したモデルとして $\text{Si}_{94}\text{O}_{151}\text{H}_{66}$

を用いた(図4, 左実線部分)。このモデルの10員環細孔のいくつかのSi原子をAl原子に置換し、ZSM-5ゼオライトを作成した。その後、この $\text{Al}_m\text{Si}_{94-m}\text{O}_{151}\text{H}_{66}$ モデルに遷移金属元素を挿入した。このモデルは、ZSM-5そのものの10員環細孔を保持しているため、<sup>7,8)</sup> Cu-ZSM-5の酸素分子活性化で生成する反応中間体の構造、およびそのC-H結合の活性化機構を議論することが可能である。

#### 4. 銅担持ZSM-5ゼオライト触媒に関する理論的研究

##### 4.1. 銅担持ZSM-5ゼオライトの酸素分子活性化で生じる反応中間体の構造特性<sup>9)</sup>

銅担持ZSM-5ゼオライトの酸素分子活性化においてどのような反応中間体(酸素種)が生成するかを密度汎関数法計算で調べた<sup>9)</sup>。ここで、電子相関を表すためにB3LYP汎関数を用いた。上述の実験報告に従い、これらの酸素種は、銅二核サイトが酸素分子との反応により生じると考えた。ZSM-5ゼオライト内部の銅二核サイトにおいて、その銅原子間距離は二つのアルミニウム原子の配置に依存して様々な値(2.39~6.31 Å)をとる<sup>9)</sup>。この結果は、銅二核サイトを形成する時、アルミニウム原子の分布が重要になることを示唆している。このため、MMOの場合(銅原子間距離: 2.47 Å)と比較して、ゼオライト内部の銅二核サイトと酸素分子との結合種(酸素結合種)は様々な構造をとる可能性がある。実際、図5から、アルミニウム原子配置に依存して酸素結合種の結合様式が異なることがわかる。実際、二つのアルミニウム原子が近い場合、シス型エンドオン酸素結合種が生成するものの、二つのアルミニウム原子が遠い場合はトランス型エンドオン酸素結合種となる。一方、アルミニウム原子間隔がその中間の場合、酸素分子はサイドオン型で二核銅カチオンに配位する。この時、銅カチオンと酸素分子との相互作用により酸素分子は活性化されるが、そ



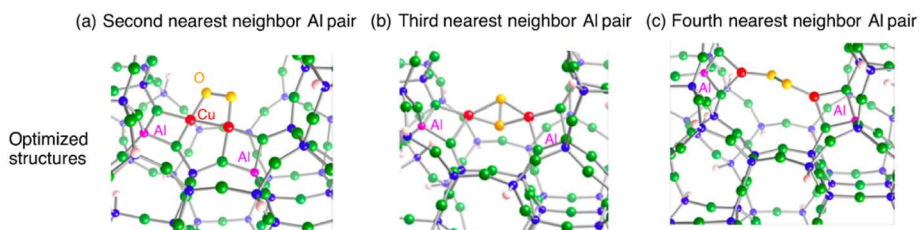


図5 銅担持ZSM-5ゼオライトに結合した酸素分子の結合様式. 異なる三つのアルミニウム原子配置を考えた  
Reprinted with permission from ref. 9. Copyright (2009) American Chemical Society.

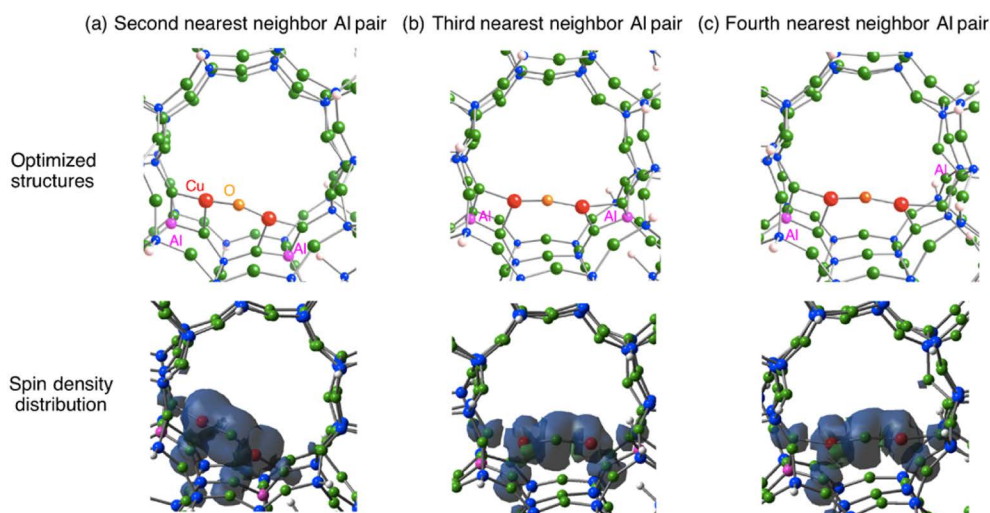


図6 銅担持ZSM-5ゼオライト内部に存在するCu-O-Cu種 (三重項基底状態) とそのスピン密度分布. 異なる三つのアルミニウム原子配置を考えた

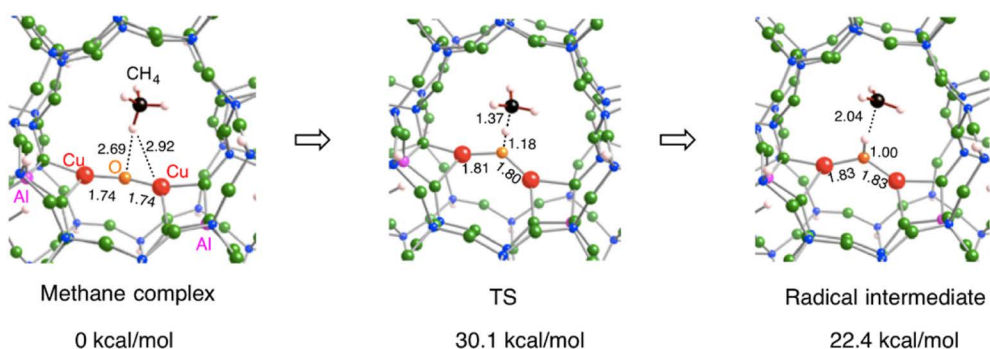


図7 銅担持ZSM-5ゼオライト内部に存在するCu-O-Cu種によるC-H結合の活性化機構. 図中の数値は結合長 (Å 単位) を表す

Reprinted with permission from ref. 10. Copyright (2016) American Chemical Society.

の活性化の度合いは酸素結合種の構造に依存した。

次に, 酸素結合種を450℃の加熱によって生じると考えられるCu-O-Cu種の構造特性について触れる。ゼオライト内部Cu-O-Cu種の構造最適化にお

いても, 先ほどの三つのアルミニウム原子配置を考えた。スピン多重度として, 不対電子を持たない一重項と, 不対電子を二つ持つ三重項を考え構造最適化を行った (図6)。その結果, すべての配置におい

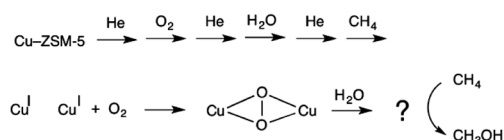


て、三重項状態のほうが一重項状態よりエネルギー的に安定であった。この三重項状態のスピン密度分布から、橋架け酸素原子に顕著なスピン密度が存在することがわかった。この結果は、橋架け酸素原子がラジカル性を有していることを示している。このため、このラジカル酸素原子を利用することによりメタンのC-H結合はホモリティックに解裂し、メチルラジカルと橋架け水酸基が生成されるものと予想される。実際、橋架け酸素原子によるメタンのC-H結合の解裂の遷移状態を求めることによって、そのポテンシャルエネルギー曲面の情報を得た（図7）。ここで遷移状態探索には、Quadratic Synchronous Transit (QST) 法を用いた。図7から、橋架け酸素原子によるメタンのC-H結合の解裂の活性化エネルギーは30 kcal/molであることがわかる。この値は、幾分実験値（15.7 kcal/mol）<sup>2)</sup>よりも高い値であった。一方、MMOの場合の類推から予想されたbis(μ-oxo)種についても同様の調査を行った結果、スピン一重項状態のほうが三重項状態よりもエネルギー的に安定であった。この構造では、アルミニウム原子配置に依存して銅カチオンの配位環境が大きく異なり、その結果、構造の安定性に影響を与える

ことがわかった。この結果は、bis(μ-oxo)種のゼオライトの制限された空間への閉じ込めが反応中間体の安定性を支配することを示唆している<sup>9)</sup>。

#### 4.2. 酸素雰囲気下銅担持ZSM-5ゼオライトのメタン直接酸化反応における水分子の影響<sup>10)</sup>

酸素雰囲気下銅担持ZSM-5ゼオライトの関連する実験において、メタンのC-H結合の活性化を司るCu-O-Cu種の生成には450℃の加熱が必要であった。この高温加熱は、常温常圧でメタンを活性化するMMOを模倣した触媒を開発するうえで大きな障害になる。この課題を解決するヒントを得るため、筆者らはスキーム3のようなプロセスを考え、その反応機構に関する知見を密度汎関数法計算によ



スキーム3 銅担持ZSM-5ゼオライトに生成する酸素結合種の水分子による活性化機構

Reprinted with permission from ref. 10. Copyright (2016) American Chemical Society.

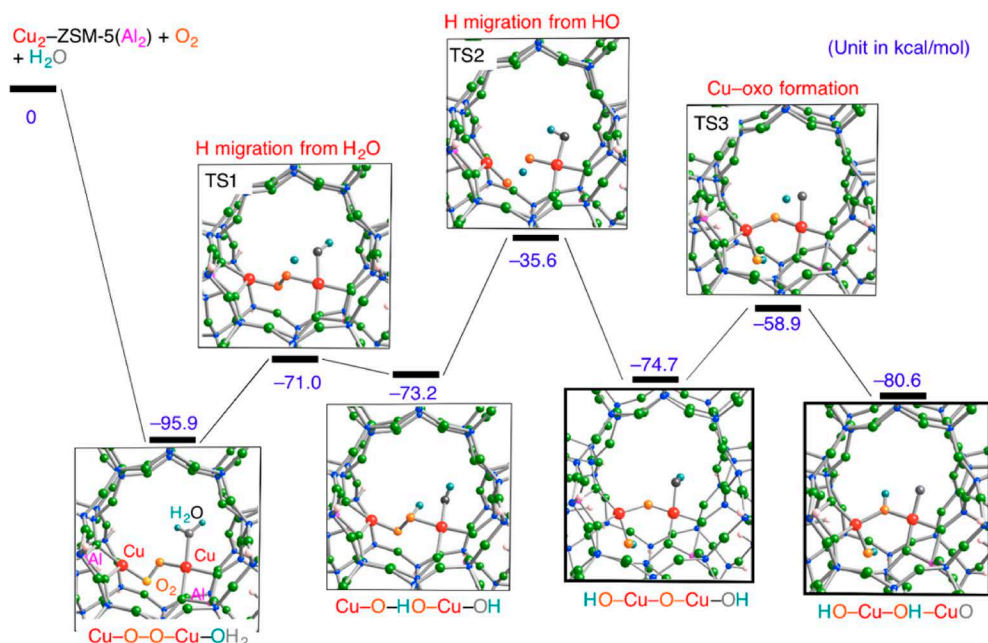


図8 水一分子存在下銅担持ZSM-5ゼオライト内部に酸素分子活性化におけるポテンシャルエネルギー曲面

Reprinted with permission from ref. 10. Copyright (2016) American Chemical Society.

り得た。このプロセスでは、銅二核サイトと酸素分子が結合して酸素結合種が生成した後、水分子を挿入するものである。この時、酸素結合種は水分子と何らかの反応を起こし活性な種に変形し、その後、メタンをメタノールに変換するものと予測される。このプロセスは、酸素分子活性化に必要な熱エネルギーが不要であるという利点を有している。

図8に、水1分子存在下Cu-ZSM-5における酸素分子活性化反応における反応中間体および遷移状態

を示す。この反応プロセスは酸素活性化Cu-ZSM-5に水分子が結合することで始まる（図8）。次に、水分子の水素原子が酸素原子に移り水酸基が新たに生成する。この水酸基の水素原子はもう一方の酸素原子に移り、さらにこれと同時にO-O結合が開裂することによってHO-Cu-O-Cu-OH種に至る。その後、水酸基の水素原子が酸素原子に転移しHO-Cu-OH-CuO種が生成する。このプロセスにおけるポテンシャルエネルギー曲面に注目したところ、すべて

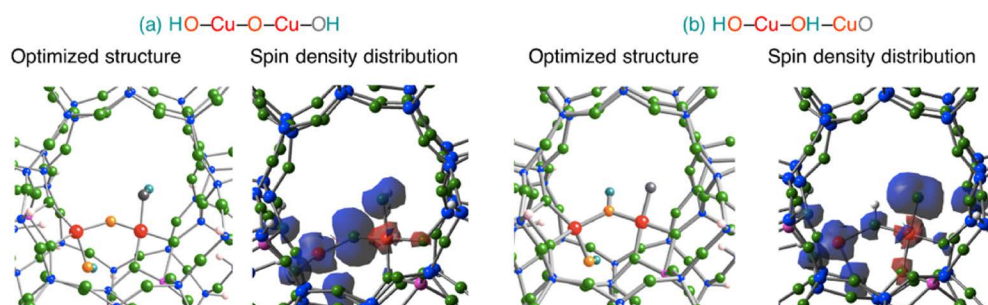


図9 水1分子存在下銅担持ZSM-5ゼオライト内部で生じる反応中間体のスピン密度分布

Reprinted with permission from ref. 10. Copyright (2016) American Chemical Society.

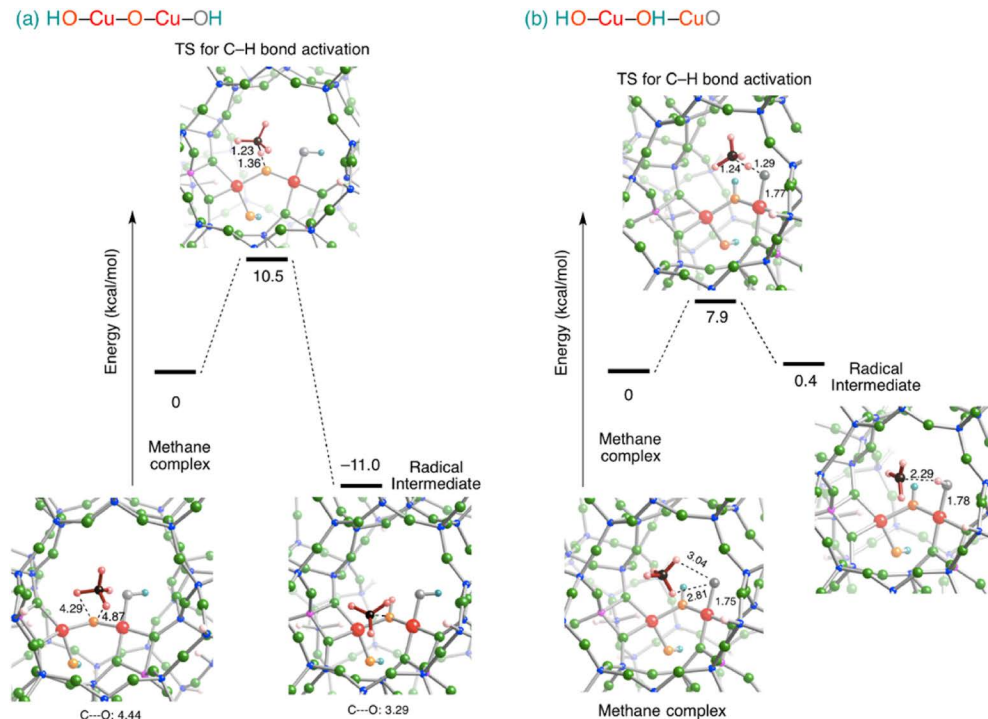


図10 水1分子存在下銅担持ZSM-5ゼオライト内部で生じる反応中間体によるメタンのC-H結合の活性化におけるポテンシャルエネルギー曲面。図中の数値は結合長（Å単位）を表す

Reprinted with permission from ref. 10. Copyright (2016) American Chemical Society.

の反応中間体および遷移状態は反応の初段階よりもエネルギー的に安定である。このため、水一分子存在下 Cu-ZSM-5 における酸素分子活性化反応は自発的に進行するものと考えられる。

ここで、このプロセスで生じる HO-Cu-O-Cu-OH 種および HO-Cu-OH-CuO 種の特性を調べるため、それぞれのスピン密度分布を図9に示した。図9より、HO-Cu-O-Cu-OH 種では橋架け酸素原子に、HO-Cu-OH-CuO 種では末端酸素原子にそれぞれスピン密度が局在することがわかる。このことは、この二つの反応中間体にラジカル酸素原子が存在することを意味する。これらのスピン密度分布から判断すると、HO-Cu-O-Cu-OH 種は Cu-O-Cu 種と近い特性を有するものと考えられる。一方、ラジカル酸素原子を端に有する HO-Cu-OH-CuO 種は、気相中で生成する  $\text{CuO}^+$  種に類似するものと考えられる。<sup>11)</sup> この  $\text{CuO}^+$  種は、Schwarz らのグループによって作成され、メタンに高い化学活性を有することが報告されている。<sup>11)</sup> したがって、水一分子存在下 Cu-ZSM-5 における酸素分子活性化反応で生じる反応中間体はメタンの C-H 結合を効率よく活性化する可能性がある。

この予測に従い、HO-Cu-O-Cu-OH 種および HO-Cu-OH-CuO 種による C-H 結合の活性化機構を調べた (図10)。いずれの中間体においてもラジカル酸素原子を有するため、メタンの C-H 結合はホモリテックに解裂し、メチルラジカルと水酸基が生成するものと考えられる。実際、密度汎関数法計算で得られた反応機構もスキーム2に従うものであった。HO-Cu-O-Cu-OH 種の場合、橋架け酸素原子によりメタンの C-H 結合を解裂するには 10.5 kcal/mol のエネルギーが必要であり、HO-Cu-OH-CuO 種の末端酸素原子による C-H 結合の解裂には 7.9 kcal/mol のエネルギーが必要であった。ここで、Cu-O-Cu 種、HO-Cu-O-Cu-OH 種、および HO-Cu-OH-CuO 種のラジカル酸素原子によるメタンの C-H 結合解裂に必要な活性化エネルギーを比較する。図7および10より、Cu-ZSM-5 の酸素分子活性化反応において水一分子が存在した場合に生じる反応中間体のほうが、水が存在しない場合に比べて活性化エ

ネルギーが低いことがわかった。この結果から、銅二核サイトと酸素分子が結合した後、水一分子を挿入することにより、メタンへの反応性が高い化学種の生成が示唆される。この水一分子の挿入は、銅二核サイトの酸素分子活性化を促進する効果も有しているため、このプロセスは、水分子が挿入されない場合よりもエネルギー的に有利である。したがって、上述の密度汎関数法計算で得られた結果は、常温常圧でメタンを活性化する MMO を模倣した触媒を開発するうえで有用な情報を与えるものと考えられる。

## 謝辞

本研究を行うにあたり有益な知見を与えて下さった京都工芸繊維大学小林久芳教授および岡山大学黒田泰重教授に厚く御礼申し上げる。また、本研究は文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究」感応性化学種が拓く新物質科学、および若手研究 (B) から財政的支援を頂いた。

## 参考文献

- 1) R. L. Lieberman and A. C. Rosenzweig, *Nature*, **434**, 177–182 (2005).
- 2) M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs and R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1394–1395 (2005).
- 3) J. S. Woertink, P. S. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt, and E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 18909–18913 (2009).
- 4) E. M. Alayon, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari and van J. A. Bokhoven, *Chem. Commun.*, **48**, 404–406 (2012).
- 5) E. M. Alayon, M. Nachtegaal, A. Bodi and van J. A. Bokhoven, *ACS Catal.*, **4**, 16–22 (2014).
- 6) M. J. Wulfers, S. Teketel, B. Ipek and R. F. Lobo, *Chem. Commun.*, **51**, 4447–4450 (2015).
- 7) T. Yumura, T. Nanba, H. Torigoe, Y. Kuroda and H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, **50**, 6533–6542 (2011).
- 8) T. Yumura, T. Kumondai, T. Wakasugi, Y. Kuroda and H. Kobayashi, *RSC Adv.*, **7**, 4950–4959 (2017).
- 9) T. Yumura, M. Takeuchi, H. Kobayashi and Y. Kuroda, *Inorg. Chem.*, **48**, 508–517 (2009).
- 10) T. Yumura, Y. Hirose, T. Wakasugi, Y. Kuroda and H. Kobayashi, *ACS Catal.*, **6**, 2487–2495 (2016).
- 11) N. Dietl, C. van der Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4966–4969 (2011).

# A Computational Approach to Design Enzyme Mimicking Catalysts by Utilizing Copper Containing Zeolites

Takashi Yumura

Faculty of Materials Science and Engineering, Graduate School of Science and Technology  
Kyoto Institute of Technology

Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

E-mail: yumura@kit.ac.jp

## Abstract:

This review article will explain our recent results obtained from density functional theory calculations to design enzyme mimicking catalysts by utilizing copper-containing zeolites with a nanometer sized cavity surrounded by rigid frameworks. Here, we will discuss reaction mechanisms and potential energy surfaces for dioxygen activation by copper-containing zeolites to generate an active species, and for the activation of a methane C-H bond by a resultant active species. First of all, experimental findings relevant to our density functional theory studies will be presented. Next, we briefly overview quantum chemistry calculations, especially how density functional theory calculations evaluate the energy of materials including electron correlation effects. Furthermore, we explain how density functional theory findings, such as structures, frontier orbital energies, and vibration frequencies of materials, link to experimental observables, such as X-ray structures, electronic absorption, as well as Raman spectra. Finally, we will show important roles of density functional theory computations in designing enzyme mimicking catalysts as an example of novel functional nanometer-scaled materials.

**Key words:** Copper-containing Zeolites; Direct Oxidation of Methane; Density Functional Theory Calculations; C-H Bond Activation; Transition State

Copyright © 2017 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



## 《 レポート 》

## 3rd Euro-Asia Zeolite Conference (EAZC2017) 参加報告

東京工業大学大学院総合理工学研究科 西鳥羽俊貴

2017年1月22～25日にかけて、標記学会がバリ（インドネシア）の Westin Resort Hotel において開催されました。バリは1月ではあるものの気温は高く、雨期であるため学会中は蒸し暑い日が続き、度々スコールが降ることがありました。今回で三回目の開催となる EAZC は、アジアを中心にした各国から前回を上回る 150 名ほどの参加者が集まりました。学会の講演・発表は、Plenary 講演が 5 件、Keynote 講演 4 件、Oral 発表が 8 件、Fresh Oral が 8 件、Poster 発表が 114 件行われました。すべての講演が一つの会場で行われ、全員がすべての講演を聞くことができました。

初日は Prf. Russell F. Morris の Plenary 講演が行われ、水熱合成法では形成されにくい結合とその結合を形成する新しい合成方法について講演して頂きました。講演を聞き、合成手法の開発によりゼオライト研究幅が大きく広がると感じました。

公演の後には Welcome Reception が開かれました。立食形式の会であり、周りの人と話しやすく各国の

学生と会話しながらインドネシアの料理を楽しみました。

2 日目は Opening Ceremony から始まり、Prf. Mark E. Davis の Plenary 講演、Prf. Johannes A. Lercher の Plenary 講演が行われました。Prf. Mark E. Davis の講演ではゼオライトの現在の用途について詳しく、おもしろく講演して頂きました。さらに、ゼオライト生成における OSDA の影響について講演して頂きました。私は今までゼオライトを合成していたものの、SDA の影響について深く考察していなかったため、改めてゼオライト合成の複雑さ、楽しさを知ることができました。またこの日は昼食後にはポスター発表が行われ、一時間半程度の短い時間ではありましたが、活発な議論が交わされていました。ポスター発表は 23 日と 24 日の二日間で行われ、一日につき 40 件以上の発表が行われました。2 日目の午後は自由時間が設けられておりバリ島内の観光を行うことができました。私はホテルの近くにある



集合写真



学会会場の様子

ショッピングモールでお土産を買い、近くのお店で食事をを行い、パリを満喫しました。

3日目は午前、午後と一日中各講演・発表が行わ

れ、Prf. Suk Bong HongのPlenary講演が行われました。NH<sub>3</sub>-SCR反応で注目されている小細孔径ゼオライトについて、その合成と応用について話して頂きました。多くの応用例をお聞きしたことでゼオライトの研究分野の重要性を再認識しました。この日の夜にはBanquet Dinnerが開かれ、それまでに知り合えた各国研究者と親睦を深める機会となりました。

今回の学会で様々な国の研究者と交流を行うことができ、またゼオライト合成に関する知見を深めることができ、私にとって非常に有意義な学会でした。最後にこの学会の運営に携わった関係者の皆様および学会でアドバイスを頂いた皆様に感謝いたします。

なお次回の4th Euro-Asia Zeolite Conferenceは2019年の1月にイタリアのシチリア島で開催される予定です。

## お知らせ

## 第25回ゼオライト夏の学校

2017年度のゼオライト夏の学校を、広島市で開催いたします。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手教員、企業の方を主たる対象として、研究の一線でご活躍されている講師の方々に、多孔体の合成、キャラクタリゼーションなどの基礎から応用事例などのトピックスまで、初学者にも分かり易く解説していただく予定です。ポスター発表も企画しますので、多くの皆様のご参加をお待ちしています。

開催要領の詳細は随時、学会ホームページでお知らせしますのでご参照ください。

主催：日本ゼオライト学会  
 協賛：日本化学会、触媒学会、石油学会、日本吸着学会（予定）  
 会期：2017年8月30日（水）～9月1日（金）  
 会場：JMS アステールプラザ  
 〒730-0812 広島市加古町4-17  
 (<http://h-culture.jp/>)  
 JR広島駅から広島バス24番路線  
 吉島営業所行または吉島病院行で加古町バス停下車（200 m）

講師（敬称略）：

山本勝俊（北九州市大）

「ゼオライト合成の基礎の基礎」

池田卓史（産総研）

「規則性ナノ空間材料の結晶構造解析」

松本明彦（豊橋技科大）

「気体吸着を用いた多孔体の細孔特性化」

片田直伸（鳥取大）

「固体酸性質」

有賀 耕（東ソー）

「工業材料としてのゼオライト」

松倉 実（ユニオン昭和）

「ゼオライトの環境・エネルギー・福島汚染水処理分野への応用—企業におけるゼオライトの

## 技術開発—」

※講義の順序は上記の並びと変わる可能性があります。  
 ポスター発表：20件程度 なお発表内容は部外秘とし、予稿集などの印刷物も作らないクローズドな催しとします。

参加募集人数：50名程度

参加費：本学会会員40,000円、学生25,000円、一般50,000円。当日会場でお支払いください。

申込方法：電子メールにて以下の情報を下記連絡先にご連絡下さい。

- ①氏名、②性別、③年齢あるいは学年、  
 ④所属（大学の方は研究室名まで）、  
 ⑤連絡先（住所、電話番号）、⑥メールアドレス、⑦ポスター発表の意向

申込締切：2017年7月10日（月）

世話人：佐野庸治（広島大学）、津野地 直（広島大学）、高光泰之（東ソー）

申込・問い合わせ先：佐野庸治（広島大学）

TEL: 082-424-7607

E-mail: [tsano@hiroshima-u.ac.jp](mailto:tsano@hiroshima-u.ac.jp)

## 第33回ゼオライト研究発表会

主催：一般社団法人日本ゼオライト学会

開催：岐阜大学

協賛：一般社団法人日本粘土学会、公益社団法人石油学会、一般社団法人日本エネルギー学会、日本吸着学会、日本イオン交換学会、公益社法人有機合成化学協会、公益社団法人日本化学会、一般社団法人触媒学会、公益社団法人化学工学会、日本地質学会、公益社団法人日本セラミックス協会、日本膜学会（予定、順不同）

日時：2017年11月30日（木）～12月1日（金）

会場：長良川国際会議場（〒502-0817 岐阜市長良福光2695-2, Tel: 058-296-1200, <http://www.g-ncc.jp/>）

テーマ：ゼオライト、メソ多孔体、およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

## 講演の種類：

- 1) 特別講演（討論を含めて60分）1件の予定（この他に依頼講演を予定）
- 2) 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分）
- 3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込：総合研究発表及び一般研究発表を募集いたします。総合研究発表及び一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限ることとします（発表申込時入会申請中でも可）。7月1日（土）よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また、若手優秀講演賞（学生部門及び一般部門）を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で30歳以下（2018年3月31日時点）の学生でない会員の発表を対象としますが、エントリーを希

望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

\*Web申込が利用できない場合には、2017年7月10日（月）までに問い合わせ先までご連絡ください。

講演申込締切：2017年9月1日（金）

予稿原稿締切：2017年10月31日（火）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：zeolite@gifu-u.ac.jp（予定）

登録費：会員（主催ならびに協賛の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）5,000円、シニア会員・学生2,000円、非会員10,000円（予稿集代を含む。）

懇親会：11月30日（木）講演終了後。参加費（未定）

問い合わせ先：

上宮成之（岐阜大学）、近江靖則（岐阜大学）

Tel&FAX: 058-293-2583（上宮）、

Tel: 058-293-2037, FAX: 058-293-2036（近江）、

E-mail: uemiya@gifu-u.ac.jp（上宮）、  
oumi@gifu-u.a



## 日本ゼオライト学会からのお知らせ

一般社団法人日本ゼオライト学会 会員各位

平素は学会活動にご協力いただきありがとうございます。

皆様のお手元に2017（平成29）年度年会費請求書を郵送しております。ご納入のほど、よろしくお願いいたします。

また、第1回参照ゼオライト討論会、2017年度ゼオライトフォーラムと同日に2017（平成29）年度社員総会を開催しますので、ご出席をお願いします。

これらの催しをあわせてご案内します。

開催日：2017年6月9日（金）

場所：工学院大学新宿キャンパス（〒163-8677 東京都新宿区西新宿1-24-2, JR 新宿駅から徒歩5分、

<http://www.kogakuin.ac.jp/facilities/campus/shinjuku/access.html> 参照）

時間帯	催し	場所
10:00～11:30	第1回参照ゼオライト討論会	28F会議室
11:35～12:55	評議員会 (評議員の皆様は別途ご案内をいたします。)	28F会議室
13:00受付開始 13:30～16:20	2017年度ゼオライトフォーラム 「ゼオライト類縁材料の広がり」	3Fアーバンテックホール
16:30～17:45	社員総会	3Fアーバンテックホール
18:00～	懇親会	中層棟8F, ファカルティクラブ

## 一般社団法人日本ゼオライト学会 2017（平成29）年度社員総会

皆様のお手元に郵送しております社員総会開催通知に記載の通り、社員総会を開催しますので、社員の皆様にはご出席くださいますようお願いいたします。

日時：2017年6月9日（金）16:30～17:45

場所：工学院大学新宿キャンパス 3F アーバンテックホール（東京都新宿区西新宿1-24-2）

定款により、本学会の社員は個人（一般・シニア・名誉）会員および法人会員と定められています。つまり学生会員以外の全員が対象です。今回から総会の成立のためには社員の1/5以上の出席（委任状含む）が必要です。ご注意ください。

社員の皆様は開催通知に同封した用紙に出欠の有無を記入し、また委任状を提出される場合には必要事項を記入し、5月26日（金）までに到着するよう事務局に電子メール、Fax、郵送または直接ご提出ください。委任状のみは社員総会当日、代理人が持参されても結構です。

## 第1回参照ゼオライト討論会

ゼオライト利用におけるサイエンスを追究するため、日本ゼオライト学会内に参照ゼオライト研究会を発足し、本研究会を中心とした参照ゼオライト討論会を開催するに至りました。下記の通りに第1回の参照ゼオライト討論会を開催いたしますので、ご参集のほどお願い申し上げます。

### 記

主催：(一社) 日本ゼオライト学会 参照ゼオライト研究会

日時：2017年6月9日(金) 10:00~11:30

場所：工学院大学新宿校舎 28階会議室(東京都新宿区西新宿1-24-2)

プログラム：(1) 参照ゼオライト研究会に関して

(2) 参照ゼオライト討論会で扱うゼオライトに関して

・SSZ-13合成に関する依頼講演(質疑含めて15分)

東京工業大学 横井俊之先生、西島羽俊貴様

広島大学 佐野庸治先生

・評価の一例：SCR特性評価

(3) 参照ゼオライト討論会での役割分担に関して

なお、研究会の詳細については、ゼオライト誌 Vol. 34, No. 1 (2017) に掲載しております「参照ゼオライト研究会発足のお知らせおよび参照ゼオライト討論会への参加のお願い」をご参照ください。

参加費(当日受付のみ)：一般会員3,000円、シニア・学生会員1,000円、非会員5,000円。但し、ゼオライトフォーラム参加登録者は無料とさせていただきます。ゼオライトフォーラムに事前参加登録を行い、参照ゼオライト討論会の受付にてゼオライトフォーラムの受付(参加費のお支払い)をお願いいたします。

問い合わせ先：小倉 賢(東京大)、oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

---

## 2017年度ゼオライトフォーラム 「ゼオライト類縁材料の広がり」

主催：(一社) 日本ゼオライト学会

協賛：日本化学会、触媒学会、石油学会

日時：2017年6月9日(金) 13:30~16:20

場所：工学院大学新宿キャンパス 3F アーバンテックホール(東京都新宿区西新宿1-24-2)

プログラム：1. 「メソポーラス有機シリカを用いた高度な触媒反応場の構築」

(豊田中央研究所) 稲垣 伸二

2. 「メソポーラスシリカの工業化」

(太陽化学) 南部 宏暢

3. 「CVD法によるアモルファスシリカ水素分離膜の製膜と膜反応器」

(工学院大学・先進工学部) 中尾 真一

参加費：一般会員(協賛学会会員含む)3,000円、シニア・学生会員1,000円、非会員5,000円

※下記電子メール宛に事前参加登録を5月26日(金)までをお願いいたします。申込に際しては、氏名、所属、懇親会への参加の有無をお知らせ下さい。

懇親会：18:00から工学院大中層棟8Fのファカルティクラブにて。参加費4,000円程度(予定)。

参加申込み・問い合わせ先：奥村 和(工学院大) E-mail: okmr@cc.kogakuin.ac.jp

TEL: 042-628-4521, FAX: 042-628-4508

展示も募集中です。お申込み・お問い合わせは上記奥村までご連絡ください。

## 一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成29年4月現在, 五十音順)

- |                                  |                       |
|----------------------------------|-----------------------|
| 1. 旭化成(株)                        | 19 大陽日酸(株)            |
| 2. 出光興産(株)                       | 20 千代田化工建設(株)         |
| 3. イビデン(株)                       | 21 帝人(株)              |
| 4. 宇部興産(株)                       | 22 東ソー(株)             |
| 5. エア・ウォーター(株)                   | 23 (株)豊田中央研究所         |
| 6. エヌ・イー ケムキャット(株)               | 24 日揮(株)              |
| 7. 花王(株)素材開発研究所                  | 25 日揮触媒化成(株)          |
| 8. カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン<br>合同会社 | 26 日揮ユニバーサル(株)研究所     |
| 9. (株)キャタラー                      | 27 日本ガイシ(株)           |
| 10. クラリアント触媒(株)                  | 28 日本ケッチェン(株)         |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所                | 29 日立造船(株)            |
| 12. JXエネルギー(株)中央技術研究所            | 30 富士化学(株)            |
| 13. (株)シナネンゼオミック                 | 31 マイクロトラック・ベル(株)     |
| 14. (株)島津製作所                     | 32 マイクロメリテックスジャパン合同会社 |
| 15. 昭和電工(株)研究開発センター              | 33 水澤化学工業(株)          |
| 16. 新東北化学工業(株)                   | 34 三井化学(株)            |
| 17. 住友化学(株)                      | 35 三菱化学(株)            |
| 18. 太陽化学(株)                      | 36 ユニオン昭和(株)          |

### 表紙裏写真の説明

アニオン性界面活性剤を用いて作製したAMS-9構造中で観察された特異な欠陥構造

アニオン性界面活性剤を用いて作製したAMS-9構造中で観察された特異な欠陥構造. オリジナルのTEM像(a)と正方形・正三角形タイリングパターンを重ねたTEM像(b). スケールは50 nm. AMS-9(3<sup>2</sup>.4.3.4タイリング)中に観察された3種類の欠陥構造モデル(c-e)と構造モデルからシミュレーションしたTEM像(f-h).

Ref.: Y. Sakamoto, J. Phys.: Condens. Matter, 29 (2017) 124002

(写真提供: 阪本康弘 (東北大学))

## — 編集後記 —

昨年よりゼオライト誌の編集委員として参加させていただいております。私は研究員として化学系企業に勤めており、前処理に用いる吸着剤用途から主反応の触媒用途まで、ゼオライトをはじめとする多孔質材料を普段から使用しておりますが、その奥の深さにはいつも感心させられるばかりです。

工業的に使用されているゼオライトの種類はまだ多くはない現状ですが、近年のSDAフリー合成などに代表されるような工業化を見据えた技術開発の進歩を目の当たりにしていると、多種多様なゼオライトが世の中で使われていく日も近いように感じています。実際に、以前は入手困難であったゼオライトをメーカーから入手できるようになったという経験をしたことがあります。このような事柄もひとえに基礎的な研究開発の賜物であると思っております。

今後は編集委員の一員として、読者の皆様に面白いと思っていただけるような情報を発信できるよう努めてまいりたい所存です。今後とも、何卒、宜しく御願い致します。

(S. F.)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

## 委員長

西山憲和 (大阪大)

## Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

## 幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

## Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K. K., Tokyo*)

鈴木哲生 (住友化学)

Tetsuo Suzuki (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Chiba*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (*AIST, Tsukuba*)

原 雅寛 (三菱化学科学技術研究センター)

Masahiro Hara (*Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc., Yokohama*)

平野 茂 (東ソー)

Shigeru Hirano (*TOSOH Corp., Shunan*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

望月 大 (信州大)

Dai Mochizuki (*Shinshu University, Ueda*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)



## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 34, No. 2 平成29年4月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-6-7 宮沢ビル 601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡はFax またはe-mailにてお願いいたします。)

URL <http://www.jaz-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社