鉱 物 学 雑 誌

第17巻

第3号

1985年11月

シンポジウム

ゼオライトの結晶構造*

河 原 昭**

Crystal structure of zeolites*

Akira KAWAHARA**

Abstract

The brief review has been presented on the structural studies of zeolites and its recent development. It consists of 1) introduction which contains the explanation of the general features of zeolite minerals, 2) the method of understanding the structure of tectosilicates which explains the frameworks on the basis of the subgroup relations between real and topological structures, 3) the method of description of the framework structures, for instance, SBU, σ -transformation and other operator methods, 4) the recent studies on the structures including Lowenstein rule, order-disorder problems and also studies by powder methods and others, and 5) concluding remarks.

1. はじめに

ゼオライトはアルカリおよびアルカリ土類金属を含む含水結晶質アルミノ珪酸塩である。その結晶構造はテクト珪酸塩に属し、すべての酸素原子を共有して三次元的に無限に広がった SiO_4 と AlO_4 の4面体の骨組を基本として、その空隙中に上述のアルカリあるいはアルカリ土類金属元素を含んでいる。ゼオライトの構造は長石および準長石のそれと密接に関係し、これらのグループはシリカ鉱物の基本式よりアルミニウムと同時に置換した金属元素、さらに水分子と合わせて次のよ

1985年11月11日受理

* 1985年5月31日東京工業大学総合理工学研究科で行われた昭和60年度鉱物学会年会におけるシンポジウムに於ける講演にもとづく。

** 岡山大学理学部地学教室

Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Okayama University, Tsushima-Naka 1-1, Okayama 700.

うにあらわすことができる。

a, b	整数
n	陽イオンの電荷
w	水分子の数

上式のうち、 $R=a/(a+b)$ とおくと、 $R>0.5$ となり、これは Lowenstein (1954) の提出した Si(Al)-O の構造中の Al-O-Al 結合が存在しないとする法則を支持する事実の 1 つになっている。また、石英、長石および準長石等の構造が密につめ合わされているのに対して (比重=2.6-2.7)、ゼオライトのそれはかなり開かれている (比重 2.0-2.2)。脱水したものの空隙体積 (void volume) 率が 50% ほどのものも知られている。

ゼオライトはテクト珪酸塩のかなりの部分をしめ、35以上の異なったフレームのトポロジーが知られている。これはさらに無限に拡張が可能である。鉱物種としてはすでに40以上のものが記載され、100 種以上のものが合成されている。

さらにゼオライトを一般に化合物としてみると、これは包接化合物 (clathrate compound) に属している。また上述の水分子の数 w が整数にならないことから不定比化合物と呼ばれることもある。

一般に三次元的に無限に広がるテクト珪酸塩の骨組をイメージとして理解することは困難なことが多い。したがって、ここではこのような骨組をどのように理解していくか、さらに現在のゼオライトの構造の研究にはどのような問題点があるかなどを順を追ってのべることにする。またここでは天然のゼオライトについてのみ話題にした。

なお個々のゼオライトの構造の記述については、総括的な論文、著書および資料解説等でくわしくのべられている^{3-5, 8, 9, 14, 18, 34)}。したがって、ここではゼオライトの構造を理解するすじみち、および現在の構造研究上の問題点についてのべることにする。

2. ゼオライト構造の理解のために

ゼオライトならびにテクト珪酸塩一般の結晶構造を理解し、分類する方法については、現在までに、いろいろな方法が提出されている。いずれにしてもこの場合、複雑な構造を簡単な幾何的フレームとして理解することが大切であり、これはすべての方法に共通している。そこでまず実在の構造より簡単なフレーム、すなわちトポロジカルな構造を導く過程を考える必要があるが、このためには対称の概念を利用するのが一番よい。この場合、まず最初に実在の構造 (real structure) があるとする。これは Si, Al 原子の order-disorder を考慮し、かつフレームの間をうめる陽イオンおよび水分子を含めたもので、この構造の対称は一番低い。つぎに陽イオンおよび水分子を理想的な場所におき、Si および Al 原子はそのままの位置に存在するような構造を考え、これをトポケミカルな構造 (topochemical structure) とする。最後に Si および Al 原子をすべて同一とみなして、最も理想的な構造 (topological structure) を考えると、これら 3 つの構造は、互いに部分群の関係になっている。すなわち、

$$\text{TS} \supset \text{TCS} \supset \text{RS}$$

Fig. 1 The process to understand the structure of tectosilicate is schematically listed. There is a subgroup relationship among each column, although these are usually approved with a tacit understanding.

となる。ここで TS は topological structure, TCS は topochemical structure および RS は real structure を表している^{31,15)}。この関係は単に群論的に興味ある事柄であるが、同時にテクト珪酸塩の構造を把握するための重要な過程と考えることができる。これらの関係を Fig. 1 に示す。結局、テクト珪酸塩、特にゼオライトの構造を理解するためには、まず最も簡単なトポロジカルな構造を理解することが必要になる。このトポロジカルな構造を理解した上で、これに Si, Al 原子の秩序、無秩序分布を考慮し、さらに陽イオン、水分子の位置について検討すれば、ゼオライト構造の完全な理解につながることになる。またこの過程は結晶化学的には、結晶の幾何学より化学結合論への拡張、さらに対称論的にはその結晶のもっている空間群の部分群への拡張へという過程に対応している。

3. 構造の記述法

a) フレームの表現

ゼオライトの構造を理解し、これを分類するためにはこれらの複雑なフレーム構造を簡単な構造単位に分けて考察する必要がある。この分け方としては、

- 1) 第一次構造単位 (primary building unit) Si^{+4} あるいは Al^{+3} を含む TO_4 四面体を意味する。
- 2) 第二次構造単位 (secondary building unit) 英単語の頭文字を取って SBU ともいわれる²²⁾。第一次構造単位 TO_4 の組み合わせさったもので、実際のゼオライトの構造に従って作られている、 TO_4 の連なり方によって、4, 6, 8, 4-4, 6-6, 4-1, 5-1, 4-4-1等の名称がつけられている。この形状を Fig. 2 に示す。このような構造単位が実際のゼオライトに種々の形で入っていることになる。このように特定の構造単位に注目して構造を分類することは構造を図式的に理解するためにはよい方法であるが、もともとこのような構造単位は、これだけを独立に取り出すための化学結合論的な意味はもっていない。その点ではこの考え方自身、非常に人為的なものといわなければならない。しかしこの方法はゼオライトの構造のフレームを分類するためにはよい方法である⁹⁾。

Fig. 2 Examples of secondary building unit in zeolite structures. There is not any reason on the basis of chemical bonds for isolating independently such structural units. But according to this structural unit, structures of zeolites can be classified into several groups very smoothly^{9, 22)}.

3) σ -変換による構造の導きかた この方法は、最初ただ1つの四面体より出発して、これを広げていって三次元的のフレームを作る立体幾何学的方法で、この方法の導き方の順序を Fig. 3 に示す。まず図中(a)に示すようにただ1つの四面体を通る対称面を想定する。つぎにこの対称面に含まれる原子（この場合は1個のT原子と2個のO原子であるが）を2つに分割して対称面に垂直な方向にのぼす。その結果は(b)のような2個の四面体が1個のO原子を共有した2個の四面体になる。さらに(b)にある対称面に垂直に同様な操作を行えば(c)になり、以下8-2である(h)までを導くことができる²⁹⁾。

4) 多面体の籠 (cage or void) の積み重ねによる表現 ゼオライト構造はT-O多面体の籠より構成されているといっても過言ではない。したがって模式的にこの1つの籠を球に例えて、この球の積み重ねの方法によって構造を表現することも適当な場合がある。

もっとも簡単な例はソーダライトの籠で、これはいわゆるフェドロフの5種類の空間をそれ自身で密に埋めることができる立体のうちの1つにあたり、これが互いにその中心が体心立方格子の位置をしめて密に配列したものにあたる。それ以外の構造については配列する立体の種類、および配列の仕方は多種多様になる。

σ-Transformation

Shoemaker et al. (1973)

Fig. 3 Figures showing how to find the framework of zeolites through σ -transformation. When we unfold dashed lines on the planes in each figure, more complicated structures can be obtained²⁸⁾.

Fig. 4 Figure showing the structure of erionite. When single circles and double ones represent the single six-membered rings and the double six-membered rings respectively, the structure can be represented with stacking sequence ABACABAC.... Structures projected along c-axis is in left, while that projected along a-axis in right¹⁷⁾.

また Fig. 4 は繊維状ゼオライトであるエリオナイトの構造を示していて、この場合、それぞれの構造要素を球にたとえると、その積み重ねの順序等をよく理解できることを示している。この場合、もし単員環および複員環をそれぞれ図のように一重および二重丸で描かれた球に例えると、その球の最密充填の sequence の表示により構造を表現できる。またこの表現は他のゼオライトにも応用できる^{17, 19)}。

5) オペレーターの利用 ゼオライトの三次元フレームは別の考察によると二次元的なはしご状の

Barrer(1969)

Fig. 5 Expression of the framework with an operator. In this case, operator is a three fold rotation axis, and two oxygen atoms near operator axis are designated by N (near), while the others being far from the axis by F (far)⁶⁾.

Fig. 6 Another way for showing the frameworks by distinguishing them whether each tetrahedra is facing up (U) or down (D), (left). Representation of the structure of harmotome and gismondine (right)²⁴⁾.

鎖より成立すると考えることができる。これらのはしごは互いに反対方向に結合した2つの環が結合して、合計4つの環より構成する周期構造をなす。Fig. 5にこのような複鎖はしご状のフレームの形状を示した。この図では三回回転軸が描かれているが、実際は一般の回転軸または回反軸になる。ここでは、これらの軸に近い四面体をN、遠いものをFで表現する。したがって、図中、左側の構造はNNFF、右側のそれはNFNFで表現できる。このようにしていくつかの構造を表現することができる⁹⁾。

さらに同じはしごを別の表現で表すこともできる。これははしご中で四面体が上向きか、または下向きかによってUあるいはDの記号で識別し、上方より二次元的に表現する方法である。この方法およびこの方法によって表現した構造の例を Fig. 6 に示す²⁴⁾。

6) 層構造として理解する方法 三次元的なゼオライトフレームは特定の層に注目すると、マイカ状の六方の層構造として理解することができる。Fig. 7はその1例で、モルデナイトの構造を〔001〕の12員環のトンネル方向より眺めたもので、図中の太線に着目すれば、上下にまがった六方の層の積み重なりとして理解することができる。このような例はdachardite, epistilbite, ferrierite および bikitite 等にみられる⁹⁾。また、heulandite, stilbite および brewsterite は特別な複鎖の積み重なりとして理解することができる。Fig. 8 は heulandite の構造を示している。この図よりc軸方向に結合が弱く、この方向に垂直方向のへき開が生ずることを説明している²³⁾。

b) 構造中のチャンネルの形状

ゼオライトはその構造中に他のイオン、分子等を吸収することができる大きな空孔を有しているが、この形状はゼオライトの吸着およびイオン交換能を考察する際に重要である。この場合、一度結晶中に入ったイオンまたは分子が結晶内をどのように移動するかによって、すなわち問題のイオ

Fig. 7 The structure of mordenite projected along (001). If we notice only the bold lines, this framework can be regarded as layer structures with hexagonal six-membered rings like mica and others⁹⁾.

Fig. 8 One way to understand the structure of heulandite as sequences of double chains of special form. The number of bond perpendicular to the chain is less than those along other directions, and this fact explains the existence of cleavages along this plane²³⁾

ンまたは分子より大きい口径の空孔の連なり方によって3種類にわけることができる。まず第一は空孔が一次元的なもので、構造中1つの方向に空孔が平行にならんでいるもので、空孔のあいだではつながりはない。例としては laumontite, mazzite, mordenite 等がある。第二は空孔は二次元的なもので、互いに垂直な2方向のみにつながっている。例としては dachiardite, ferrierite, stilbite 等がある。さらに第三は三次元的につながったもので chabazite, erionite 等にその例がある。この場合三次元的なものが最も不純物等の影響を受けることなく、目的のイオンまたは分子を吸着できるのでその目的には理想的といえる。

c) 構造中の陽イオンおよび水分子

ゼオライト中の陽イオンは Si 原子を Al 原子による置換の際のマイナス電荷を中性化することで大切な役割を演じている。しかし一般にその位置を正確に求めることは困難である。というのはゼオライトの空隙中の陽イオンの存在する可能性のある場所の数は、実際に存在する陽イオンの数より多いからである。この場合、一種の分配平衡が成立し、化学平衡論の立場より論じられている。X線的にもこのような場合、分配を正確に決定することは困難であるが、一部のゼオライトについては場所と占有率がかなり正確に決定されている。また水分子の位置は、その不定比性にもからんで更に決定が困難であり、X線によるフーリエ図およびその他のデータより推定されるにすぎない³⁾。

4. 構造研究上の問題点

a) T-O₄ 四面体中の Si-Al 原子の秩序無秩序問題

現在のゼオライト構造研究の問題点の一つとして、T-O₄ 四面体中の Si-Al 原子の秩序-無秩序 (order-disorder) 分布の問題がある。この場合、R 値 ($R = \text{Si}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$) を問題にすると都合がよい。R 値と Si-Al の秩序-無秩序問題とは密接に関係している。R 値の低いものに秩序相が多く、高いものに無秩序相が多い。したがって秩序-無秩序相を議論するときは R 値にしたがって分類し、区別するのが都合がよい。これらを次の3種類に分類すると¹⁴⁾、

- 1) 低シリカ・ゼオライト ($0.50 < R < 0.625$) これに属するものは秩序相が多く、natrolite, mesonite, scolecite, edingtonite, gismondine 等がある。しかし、無秩序相の garronite, gonnardite および多くの phillipsite もこれに属する。
- 2) 中間ゼオライト ($0.625 < R < 0.75$) これに属するものは秩序相として laumontite, analcime および yugawaralite, 無秩序相として phillipsite, harmotome, chabazite, gmelinite, mazzite, offretite, brewsterite, stilbite, faujasite, paulingite 等が存在する。
- 3) 高シリカ・ゼオライト ($R > 0.75$) この相では無秩序相のみが存在し、例としては stellerite, barreite, erionite, heulandite, mordenite, dachiardite, ferrierite, epistilbite 等がある。

このようにゼオライトを R 値にしたがって3種類に分類すると、秩序相は 1) に出現しやすい。2) に入ると秩序相はだんだんと出にくくなり、この場合、長距離秩序が存在しても、微視的単位で存在する欠面像双晶によって、X線的研究の際に現れにくくなるとされている。3) については少数の Al 原子が短距離秩序構造を作ることのみに関係している。いいかえれば、ドメインごとに

ordering の様式がことなっていて、全体としては完全な無秩序状構造になる。

結局現在のところ構造研究の対象としてとりあげやすいゼオライトとしては、2) の中間ゼオライトであり、今後より精密な単結晶の解析によるくわしい研究がのぞまれる。

b) Lowenstein の定律の問題

組成についての項でのべたように、アルミノテクト珪酸塩は一般に $\text{Si}/\text{Al} > 1$ になっている。これは、 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ の結合は構造中でエネルギー的に不安定で起こりにくいという事実に対応し、Lowenstein の定律という²¹⁾。この定律は大部分のゼオライトについて成立していると考えられているが、組成的にも構造的にもこの定律よりはずれているものもいくつか見出されている。現在のところはっきりした例はソーダライトの cage をもっているものに現れる。例としては aluminate sodalite ($\text{Ca}_6(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})2\text{CaWO}_4$, $\text{Ca}_6(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})2\text{CaO}$)、および bicchulite ($\text{Ca}_8(\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24})(\text{OH})_8$) 等である。さらにゼオライト以外では層構造の xanthophyllite も $\text{Si}/\text{Al}=1/3$ になり、この定律から外れるものとして知られている^{20, 27, 33)}。

c) その他の結晶化学的問題

現在では単結晶の得られる天然産のゼオライトはほとんどその構造が決定されている。したがって最近のゼオライトの構造研究の問題点は、ほぼ同一のフレームを有しているいくつかの鉱物種について、 $\text{Si}-\text{Al}$ 原子の分布状態およびそれにとまう陽イオンさらに水分子の位置等の比較が問題になってきている。この問題については Gottardi (1978) によってくわしく検討されている。例としては、

1) stellerite¹¹⁾, stilbite^{10, 30)}, barrerite¹²⁾。

2) phillipsite & harmotome^{13, 26, 32)}。

3) heulandite^{1, 7, 23)}, clinoptilolite²⁾。

があり、 $\text{Si}-\text{Al}$ の分布状態、陽イオンの位置のずれ、およびフレームのひずみによる対称の低下等が比較検討されている。

d) 粉末法による構造の研究

通常の構造解析についてみると、現在までに単結晶の得られた試料についてはほとんどがすでに終了している。したがって今後の構造による研究は合成された試料に向けられることになる。合成試料の場合、それに適した単結晶が得られない場合も多く、このためには電子回折等によって近似構造を求めておき、さらに最近になって発達した Rietveld 法を用いて精密化することが有力であると思われる。ゼオライトにこの方法を適用された例はまだそれほど多くはないが、この方法は今後ますます利用されるものと思われる^{6, 28)}。

5. ま と め

以上のべたように、本稿においては個々のゼオライトの構造の記述というよりも、ゼオライトおよびテクト珪酸塩一般の構造の理解の方法について述べてみた。ゼオライトの構造の実際について概要を把握するにはどうしても立体モデルが必要になるが、これについては比較的多くの文献に利用しやすいステレオ図が掲載されている^{8, 9)}。

さらに、ゼオライトは単に理学的研究目的以外にその応用として工学および農学分野でも広く研究されており、これらの研究分野の広さより、単一の鉱物種に対して種々の研究方法が用いられている数少ない鉱物種である。したがってゼオライトに適用されている研究方法を他の鉱物に適用することにより、その方面の研究を発展させる与地はまだ十分にあると思われる。

また最初に述べたテクト珪酸塩の構造を単純化して理解する際に用いた群論的手法は、このような場合に利用できる適当な方法と思われるが、この手法は当然テクト珪酸塩以外の構造を理解する際に広く応用できる。

文 献

- 1) Alberti, A.: Tsch. Min. Petr. Mitt. **18**, 129 (1972).
- 2) Alberti, A.: Tsch. Min. Petr. Mitt. **22**, 25 (1975).
- 3) Barrer R. M.: *Zeolites and Clay Minerals*, Academic Press, 23 (1978).
- 4) Barrer, R. M.: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, 269 (1982).
- 5) Barrer, R. M.: *Zeolites: Science and Technology*, Martinus Nijhoff, 35 (1984).
- 6) Barrer, R. M. & Villiger, H.: Z. Kristallogr. **128**, 352 (1969).
- 7) Bartl, H.: Z. Kristallogr. **137**, 440 (1973).
- 8) Breck, D. W.: *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, 29 (1974).
- 9) Flanigen, M.: *Review in Mineralogy*, Vol. 4, 19 (1981).
- 10) Galli, E.: Acta Cryst. **B27**, 833 (1971).
- 11) Galli, E. & Alberti, A.: Bull. Soc. fr. Miner. Cristallogr. **98**, 11 (1975).
- 12) Galli, E. & Alberti, A.: Bull. Soc. fr. Miner. Cristallogr. **98**, 331 (1975).
- 13) Galli, E. & Ghittoni, A. G. L.: Amer. Mineral. **57**, 1125 (1972).
- 14) Gottardi, G.: *Natural Zeolites*, edited by Sand by Sand, L. B. & Mumpton, F. A., Pergamon Press, 31 (1976).
- 15) Gottardi, G.: Tsch. Min. Petr. Mitt. **26**, 39 (1979).
- 16) Gottardi, G. & Alberti, A.: Miner. Mag. **39**, 898 (1974).
- 17) Kawahara, A., Takano, Y., Takabatake, M. & Uratani, Y.: Scientific Pap. Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo, **17**, 237 (1967).
- 18) Koizumi, M. & Ueda, S.: "Zeolite", edited by Takahashi, H. & Hara, N., Kodansha, 1, in Japanese (1974).
- 19) Kokotailo, G. T. & Ciric, J.: "Adances in Chemistry", No. 101, Amer. Chem. Soc., 109 (1971).
- 20) Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Engelhardt, G. & Grimmer, A. H. R.: Jour. Amer. Chem. Soc. **102**, 4889 (1980).
- 21) Lowenstein, W.: Amer. Mineral. **39**, 92 (1954).
- 22) Meier, W. M.: "Molecular Sieves", Sc. Chem. Indust., London, 10 (1968).
- 23) Merkle, A. B. & Slaughter, M.: Amer. Mineral. **53**, 1120 (1968).
- 24) Merlino, S.: Soc. Ita. di Mineral. Petro., Rendiconti **31**, 513 (1975).
- 25) Rinaldi, R., Pluth, J. J. & Smith, J. V.: Acta Cryst. **B30**, 2426 (1974).
- 26) Sadanaga, R., Marumo, F. & Takéuchi, Y.: Acta. Crystallogr. **14**, 1153 (1961).
- 27) Sahl, K.: Z. Kristallogr. **152**, 13 (1980).
- 28) Sato, M., Kurosawa, S., Kamimura, T. & Matsuda, S.: Annual Meeting Abstracts, Mineral. Soc. Japan, 112, in Japanese (1985).

- 29) Shoemaker, D. P., Robson, H. E. & Broussard, L.: Proc. of 3rd Internat. Conf. on Molecular Sieves, 138 (1973).
- 30) Slaughter, M.: Amer. Mineral. **55**, 387 (1970).
- 31) Smith, J. V.: "Feldspar Minerals 1", Springer, 35 (1974).
- 32) Steinfink, H.: Acta Crystallogr. **15**, 644 (1962).
- 33) Takéuchi, Y. & Sadanaga R.: Mineral. Jour. **4**, 424 (1966).
- 34) Ueda, S.,: Jour. Mineral. Soc. Japan **16**, 455, in Japanese (1984).