

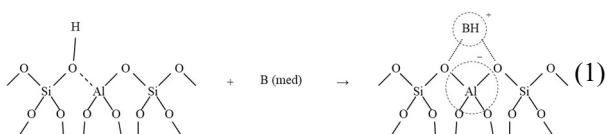
ゼオライトの強酸性：起源と社会への貢献

かただなおのぶ

(鳥取大) 片田直伸

1. H型ゼオライトの固体酸性質：背景と有用性

ゼオライトはSiO共有結合からなる規則性（結晶性）三次元骨格と、骨格に由来するマイクロ細孔を持ち、Si（酸化数+4）の一部がAl（酸化数+3）で置換された物質の一群である。置換による負電荷をカチオン（対イオン）が付着して補償する。ゼオライト中にはマイクロ細孔がくまなく走っているので、骨格をなすほとんどの原子は外部からアクセス可能で、Al近傍を交換点（サイト）とするイオン交換が可能である。対イオンがH⁺であるH型ゼオライトは(1)のように塩基B (med)（媒体med中の物質B）にH⁺を与えるBrønsted酸として働く。



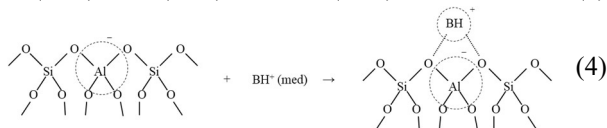
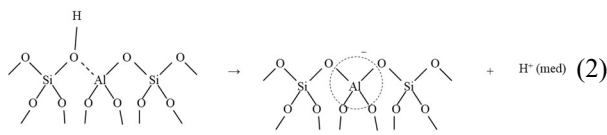
液体や気体分子がアクセス可能な表面に酸として働く場所（酸点）を持つ固体は固体酸と呼ばれ、アルケンや芳香族からカルベニウム、アルカンからカルボニウムなどのイオンを作って触媒となる¹⁾。H型ゼオライトはBrønsted酸点をマイクロ細孔壁に持つ固体酸の一種である。

H型ゼオライトは現在から未来に渡って文明を支える機能材料である。1960年代にH型ゼオライト（FAU骨格を持つ超安定化Y）が触媒として流動接触分解（FCC）工程を実現、ZSM-5（MFI骨格）が各種炭化水素転換工程を可能とし、石油は石炭を凌駕してエネルギー・化学資源の主流となった。現代ではZSM-5やMCM-22（MWW骨格）が主要高分子原料の製造に用いられている。将来は大洋を超えるエネルギー輸送媒体や化学品の源を再生可能エネルギーを用いて固定化した二酸化炭素（CO₂）に求めることになるが、ここでもCO₂水素化触媒とH型ゼオライトを組み合わせ、ナフサ相当成分に富む炭化水素を得ることが有望である。

H型ゼオライトは似た組成であっても骨格の種類によって酸触媒特性が著しく異なる。その理由を解明し酸点の設計指針を得ることは、石油および代替物質の有効利用に資すると信じられる。

固体酸性質は酸量・酸強度・酸の種類（Brønsted・Lewis酸の別）からなる。(1)の平衡を極端に右に傾けたときのBH⁺の量が酸量で、固体の単位質量あたりの物質質量で表される。また(1)の反応エネルギーE₁が酸強度の指標である。(1)は(2)～(4)の合計なので、(1)～(4)の反応エネルギーをE₁～E₄とするとE₁=E₂+E₃+E₄となり、酸点の化学的特性を反映するE₂とE₄の2

つの因子がE₁を制御するはずである²⁾。



H型ゼオライトにおいては骨格の種類に由来する「何か」がE₂やE₄を決定していることとなる。我々は固体のBrønsted・Lewis酸点それぞれの量・強度分布を解析するためのアンモニア赤外-質量分析（IRMS）-昇温脱離（TPD）法を開発³⁾、ゼオライトや類縁体の組成・構造-酸性質-触媒機能の相関を研究、「何か」を明らかにしようと試みた⁴⁾。

2. 酸量

Si（酸化数+4）原子1個をAl（酸化数+3）原子1個で置換するとイオン交換点が1個発現し、対イオンがH⁺であるとBrønsted酸点となる。このため、Brønsted酸量は有効なAl量（H型では骨格内Al量、NaやKを含む試料では骨格内Al量からNaやK量を減じた値）と一致する^{4,5)}。図1に実測例を示す。

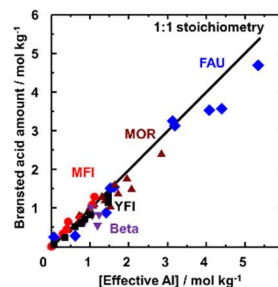


図1: さまざまな組成と骨格コード（図中の英字）を持つ、結晶性が高く、骨格外Al種が少なく、Si, O, Al, Na, K, Hのみを含むゼオライト試料の有効なAl量とBrønsted酸量の実測値の相関。

なおAlOSiOAl（next nearest neighbor Al）部位があると室温で大気中の水蒸気によって脱Alが起き、この関係が崩れるので、高Alでは酸性が失われると誤解した論文も多い⁵⁾。

3. 幾何学的特徴による強Brønsted酸性の発現

SiとOのみからなるシリカライト（純SiO₂組成でゼオライトと同じ骨格を持つ物質）や、そのさまざまな結晶学的位置にAlを導入、対イオンをH⁺, NH₄⁺, C₃H₉⁺などとした構造を量子化学計算で最適化し、NH₄⁺型からのアンモニア脱離エネルギー [B (med)] =

$\text{NH}_3(\text{g})$ での E_1 や C_3H_9^+ 型からのプロパン脱離エネルギー [$\text{B}(\text{med}) = \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ での E_1]を見積もると、前者はアンモニアIRMS-TPDでの実測値、後者はプロパン分解の活性化エネルギーと概ね一致する⁶⁾。そこでこれらの値と酸点周囲の構造因子(図2左)との関係を解析すると、以下のことがわかる。

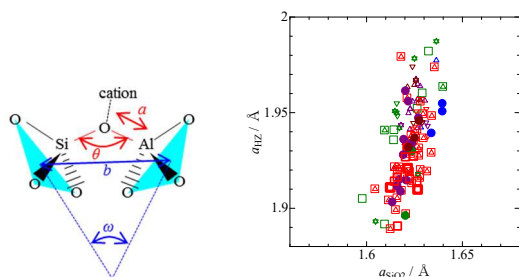


図2: 量子化学計算で(左)用いた構造因子、(右)見積もられた**MWW**(緑), **MOR**(茶), **MFI**(赤), **BEA**(紫), **FAU**(青)結晶のさまざまな位置(●: 12-ring以上の空間に面する, □: MFIの10-ring交差点に面する, □: 10-ring細孔壁, ▽: 8-ring細孔壁またはそれより狭い空間に面する, △: NH_4 が安定に配位しないほど狭い; △が他の属性と同時に備わる場合には記号が重なる)におけるH型でのAlO距離 a と、純 SiO_2 組成での同じ位置のSiO距離の関係。記号の意味は図3～図8でも同じ。

純 SiO_2 骨格内のSiO距離は概ね $\pm 0.15 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)の範囲に収まり、骨格種や結晶学的位置による違いは小さい。SiをAlで置換するとAlO距離 a は長くなり、また違いが $\pm 1 \text{ \AA}$ まで大きくなる(図2右)。固いバネ(SiO)で構成される骨格に柔らかいバネ(AlO)を導入すると、原子間に潜む圧縮-伸張の力が顕在化すると考えられる。SiOAl架橋を囲む6つのO原子が近い(b や ω が小さい)とAlO距離 a は短い(図3)。前述のように a はAl導入で変化するのに対し、 b と ω はあまり変化しない。Al導入前(純 SiO_2 組成)の原子位置は結晶の位相幾何学的配列のみによって決まることから、ゼオライト骨格には幾何学的な特徴に由来してSiOAl架橋が両端から圧縮される場所があり、そこではAlO距離 a が短くなると言える。

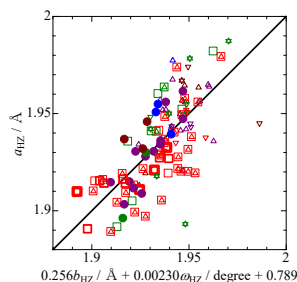


図3: H型における b , ω と a の関係。

$\text{B}(\text{med}) = \text{NH}_3(\text{g})$ における E_1 は $E_{\text{HZ}} + E_{\text{NH}_3} - E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ (E_1 は化学種Jの単位物質あたり全エネルギー、Zはゼオライト)で求められ、 a (図4左)との間に

弱い相関を持つ。8-ringより狭い空間に位置するモデル(▽, △)を排除すると相関は明確となり、AlO距離 a が短いほど E_1 が大きく、酸が強い(右)。

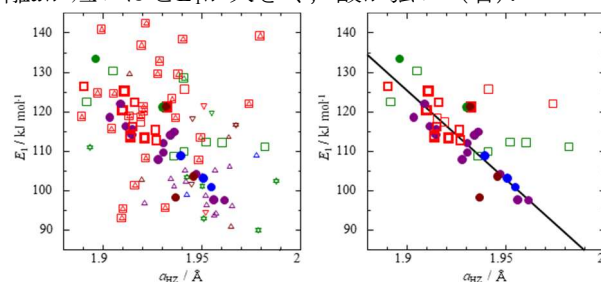


図4: (左)全モデル(右)8-ring以下の狭い空間(▽と△)を排除したモデルにおける、酸強度のH型の a への依存性。

以上の相関を組み合わせ、純 SiO_2 組成の $b \cdot \omega$ と E_1 の関係は(5)のように表せる。純 SiO_2 組成の構造因子は幾何学的特徴のみによって決まるので、(5)は幾何学と化学をつなぎ、ゼオライトの酸強度への幾何学的特徴の寄与を表す⁶⁾。(5)を用いて既知⁷⁾・架空⁸⁾の純 SiO_2 組成の座標から酸強度を予測することもできる⁹⁾。ただし偏差は大きく(図5)、他の要因の影響も推測され、(5)は酸強度が決まるスタートラインと解するのが妥当である。

$$E_1 / \text{kJ mol}^{-1} = -95.5b_{\text{SiO}_2} / \text{\AA} - 0.399\omega_{\text{SiO}_2} / \text{deg} + 518 \quad (5)$$

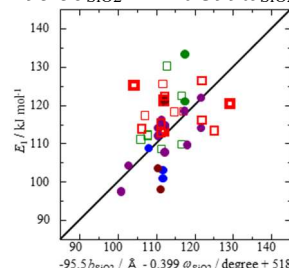


図5: 酸強度の純 SiO_2 組成の b と ω への依存性。

Si, O, Al, Hというわずかな種類の、ユビキタスで酸化数の多様性のない元素のみから構成され、幾何学的特徴によって工業・環境両面から有用な化学特性が発現する例は他に無い。有機化合物の機能が官能基に由来するのとは対照的で、ゼオライトの特徴である。

酸点周囲の他の構造因子のうち、Hが結合したOを中心とするSiOAl角度 θ が小さいと E_1 が大きいくに見える(図6左)。しかし θ が小さい(120° に近づく)とOH結合が強くなりBronsted酸性が弱まるはずで、また $\theta-E_1$ の相関は $a-E_1$ より弱いので、 θ の E_1 への影響は小さいと解釈できる。その代わり、 θ が大きいくほど脱プロトン化エネルギー(気相での E_2)が小さい(H^+ が離れやすい)相関を持つ(右)。 $a-E_1$ と $\theta-E_2$ の独立な相関があることになる。SiOAl架橋に加わる圧縮-伸張と、捻りの2つの独立な力がそれぞれの効果を持つと理解できる。現実から離れたクラス

一モデルでは、他の因子を固定するとAIOが短いほど、SiOAlが大きいほど酸が強い¹⁰⁾。a-E₁相関は前者、θ-E₂相関は後者と一致する。

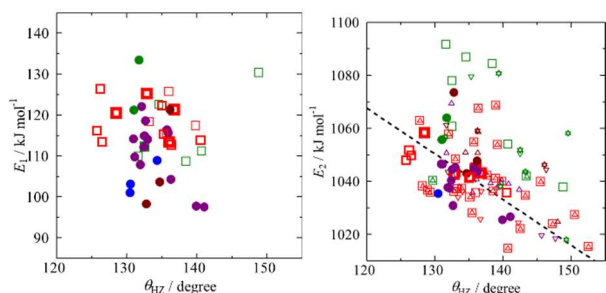


図 6: SiOAl角度 θ と (左) E_1 , (右) E_2 の関係。 E_2 には嵩高いBは関係しないので狭い場所のデータも載せてある。図 8 (右) も同様。

E_1 には E_2 と E_4 が反映するはずだが、 E_4 の影響が強く (図 7), a はもっぱら E_4 を制御する (図 8) ので E_1 を主に決めていることになる。このことから、固体の酸強度とは H^+ の脱離しやすさではなく、大きなカチオンを安定に保持する能力であることがわかる (実は溶液の酸塩基の化学でも解釈は同じである)。SiOAlが両端から圧縮されると、 AlO_4 部位が負電荷を共有するソフトな塩基であるアニオン型が安定となり、ソフトな酸 (大きなカチオン) を安定化すると解釈され、これがゼオライトのBrønsted酸性の由来と結論される⁴⁾。

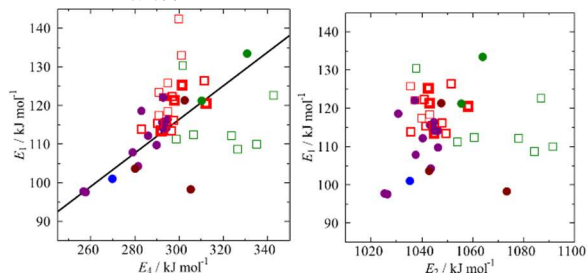


図 7: (左) E_4 , (右) E_2 と E_1 の関係。

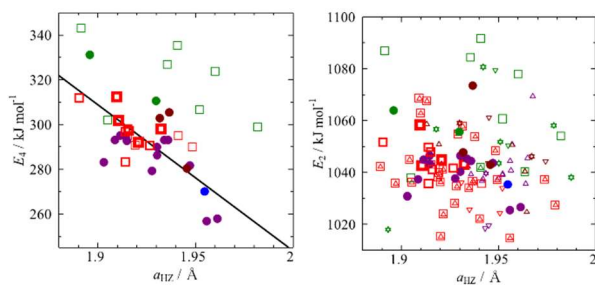


図 8: a と (左) E_4 , (右) E_2 の関係。

ここまで骨格外カチオン (Al種含む) の影響の無い場合の説明をしてきたが、 Ca^{2+} , $La(OH)^{2+}$, $Al(OH)^{2+}$ などが近傍に存在すると酸強度は変化する¹¹⁾。超安定化Y (USY) の強Brønsted酸性とアルカン分解活性はこれに由来する¹²⁾。

4. 現実の酸強度

実測される E_1 は骨格の種類によって異なり、Al量

の影響は小さい。酸強度はMOR (mordenite) の8-ring > MWW ≈ YFI (YNU-5) > MFI > MORの12-ring > Beta (β) > FAU > 非晶質で (図 9)¹³⁾、ゼオライト間の序列は概ね前述の計算通りである。YFI (YNU-5)を除き、酸強度は概ね細孔径の逆順に並んでいる。狭い空間では NH_4^+ が安定化される [B (med) = NH_3 (g)のときだけ E_1 が酸強度を反映しないとも解釈できる] からと思いがちだが、 NH_4^+ より充分大きい10-ring以上でもこの傾向が続くので、空間サイズの E_1 への直接の影響はなく、原子がひしめき合う場所ではSiOAl架橋が圧縮される傾向があり、これが現れていると考えられる。アクセシビリティの高い強Brønsted酸点が多分野で求められるにもかかわらず、実現されない理由はここにある。例外はYFIで、8-ring細孔壁に発現する強Brønsted酸点が原子1層を越えて12-ring細孔にホップし、嵩高い分子がアクセス可能となる¹³⁾。このことは、空間サイズの E_1 への直接の影響ではなく、原子が密集する場所で圧縮を通じて酸が強くなる説明を支持している。同時に、MFIより強く12-ringからアクセス可能なBrønsted酸点を持つ物質YFIを初めて発見したこととなった。

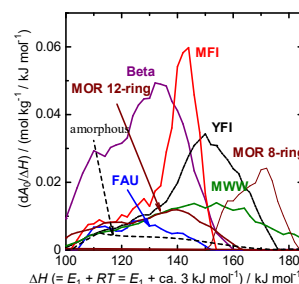


図 9: Al量が約1 mol kg⁻¹のゼオライトと非晶質シリカアルミナのBrønsted酸点のアンモニア脱離エンタルピー (酸強度の指標) 分布実測値。MOR骨格のみ8-と12-ring壁面の酸点を区別して測定できる。

1つのゼオライト上の酸点の過半数は E_1 が±10 ~ 15 kJ mol⁻¹の強度範囲に収まることが多いが、MORでは8-と12-ringで酸強度が異なり (このため E_1 の幅が大きい)、Beta, MWW, 非晶質でも幅が広い (図 9)¹³⁾。非晶質表面の酸点周囲の微細構造は多様で、表面であるため結合がターミネートされた箇所が多く圧縮力が弱いと推測され、強度分布が広く平均的に弱い酸点が多い測定結果と一致する。これは非晶質シリカアルミナとゼオライトの化学特性の違いに初めて説明を与えた。BetaやMWWで酸強度分布が広いことも、これらのゼオライト試料に欠陥がよく見られることから、局所的に強く圧縮・引っ張られる場所があると考ええると合理的である。

シリコアルミノホスフェート (SAPO) は全体がSiOより柔らかいバネ (AIO) で構成されるので圧縮力が弱く、酸点は同骨格のアルミノシリケートより弱いことも説明できる¹⁴⁾。

5. 触媒などの機能と社会への貢献

量子化学計算によると a や $B(\text{med}) = \text{NH}_3(\text{g})$ のときの E_4 , E_1 が, $B(\text{med}) = \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ のときの E_1 , すなわちプロパン分解の活性化エネルギーとよく対応する. 実測でも強Brønsted酸性 (図 10 左図内の右の方に位置する) 触媒のアルカン分解活性化エンタルピー (≒活性化エネルギー) が低い (活性が高い).

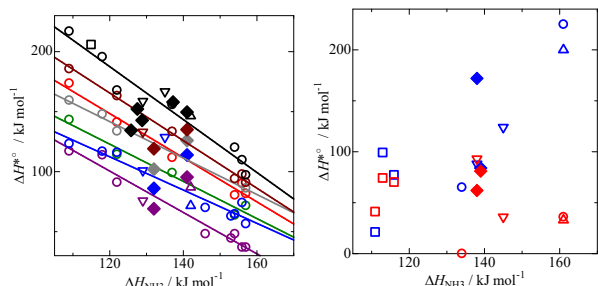


図 10: MFI (◆), MOR (△), FAU (○), Beta (▽), 非晶質 (□) 上での (左) プロパン (黒), ブタン (茶), 2-メチルプロパン (赤), ペンタン (灰), 2-メチルブタン (緑), ヘキサン (青), オクタン (紫), (右) トルエン不均化 (青), クメン脱アルキル化 (赤) の活性化エンタルピーの酸強度依存性.

活性化エンタルピーが決まると遷移状態の自由度によって活性化エントロピーが決まり¹⁵⁾, これらからターンオーバー頻度も決まるので, アルカン分解においてはBrønsted酸量と酸強度で反応速度が決まることになる. ただしベンゼン環が関与する反応では酸強度-活性相関は見られず (図 10 右), 立体障害と濃縮効果の影響が推測される. 活性化エンタルピー-エントロピー相関から推測される遷移状態はカルボニウム・カルベニウムイオンで¹⁵⁾, Brønsted酸が触媒となることが確かめられる.

以上のようにH型ゼオライトはBrønsted酸性を持ち, MFIなどは骨格の幾何学的特徴に由来する強Brønsted酸性を発現するので, 文明を支える炭化水素転換触媒として用いられている. 細孔サイズだけが重要と思われがちなシリカ被覆MFIによる形状選択的トルエン不均化 (パラキシレン製造) でも, 細孔入口径制御と, 細孔内部の強Brønsted酸点による速やかなキシレンの異性化の2つが高い性能をもたらす¹⁶⁾. ポリオレフィンをMFIのミクロ細孔内で分解し, 嵩高い溶媒を消費しない方法も提案したが, 拡散の遅い細孔内で高分子が反応するのはBrønsted酸性が非常に強いためである¹⁷⁾.

ゼオライト上の Na^+ と水中の Cs^+ の交換の平衡定数は, その骨格種が酸型であるときの $B(\text{med}) = \text{NH}_3(\text{g})$ における E_1 と相関を示し, 強Brønsted酸となる骨格ほど Cs^+ をよく保持する¹⁸⁾. これはBrønsted酸強度が大きなカチオンの安定化の度合いであるという前述の説明を裏付け, また放射性排水の浄化に貢献するゼオライトの機能の由来を示している. Na型への

トルエン吸着熱も, その骨格種が酸型であるときの $B(\text{med}) = \text{NH}_3(\text{g})$ における E_1 と相関を示し, 強Brønsted酸となる骨格ほどトルエンをよく保持し, 内燃機関のコールドスタート時の窒素酸化物還元に参加する¹⁹⁾. 強Brønsted酸となる骨格は対イオンから電子を吸引し, Lewis酸性を強めるためと推測される. Co^{2+} をMFI型の立体障害の低い位置に導入すると, 同じ機構で強Lewis酸性を示し, ベンゼン吸着によって大きなエネルギーを発生, これによってメタンのCH開裂の高いエネルギー障壁を越え, 希有なベンゼンのメタンによるメチル化活性を示す²⁰⁾.

6. おわりに

ゼオライトの原子配列が環境保護や持続的エネルギー・化学資源供給に有用な機能をもたらす. 卒業研究でシリカ上の単分散Al種をつくったが, 隠れた目的は「ゼオライトを越え, 広い空間に突き出す強Brønsted酸点を持つ新物質を創る」だった. 越えられない理由を追求するうち, AlO距離の10 pmの違いが数桁に及ぶ酸触媒反応速度の違いをもたらすことを知り, その後にYFI型ゼオライトと出会い, 常に面白かった. この世界に導いていただいた丹羽幹先生 (鳥取大学名誉教授), 鳥取大学の学生をはじめとする共同研究者各位に深く感謝する.

- 1) 片田直伸, 化学マスター講座 触媒化学, 江口浩一編著, 丸善, p. 140 (2011).
- 2) 片田直伸, ゼオライトの基礎と応用, 辰巳敬ら編, 講談社, p. 119 (2024).
- 3) Niwa, M. ら, *Chem. Rec.*, **13**, 432 (2013).
- 4) Katada, N., *Mol. Catal.*, **458**, 116 (2018).
- 5) Katada, N. ら, *Microporous Mesoporous Mater.*, **75**, 61 (2004).
- 6) Katada, N. ら, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19208 (2009).
- 7) <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 8) <http://www.hypotheticalzeolites.net/>
- 9) Matsuoka, T. ら, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 14702 (2017).
- 10) Senchenya, I. N. ら, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4857 (1986).
- 11) Suzuki, K. ら, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 5672 (2009).
- 12) Katada, N. ら, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **236**, 239 (2005).
- 13) Katada, N. ら, *Microporous Mesoporous Mater.*, **330**, 111592 (2022).
- 14) Katada, N. ら, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 22505 (2011).
- 15) Nakamura, K. ら, *Catal. Commun.*, **102**, 103 (2017).
- 16) Mitsuyoshi, D. ら, *Microporous Mesoporous Mater.*, **242**, 118 (2017).
- 17) Fukumasa, T. ら, *RSC Sustain.*, **3**, 890 (2025).
- 18) Katada, N. ら, *Langmuir*, **40**, 19324 (2024).
- 19) Yoshimoto, R. ら, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1474 (2007).
- 20) Katada, N. ら, *Microporous Mesoporous Mater.*, **364**, 112855 (2024).