

# TEMPO をドーブするためのゼオライトの 構造調査

2005 年 3 月 7 日

クォーク核物理学研究室 4 年

01312005 上野寛海

# 目次

## 1章 目的

- 1.1 目的
- 1.2 ゼオライトの概要

## 2章 ゼオライトの構造

- 2.1 ゼオライトの構造
- 2.2 ゼオライトの一般特性

## 3章 TEMPO

- 3.1 TEMPO
- 3.2 TEMPO を用いる目的

## 4章 NaY 型ゼオライト

- 4.1 NaY 型ゼオライト
- 4.2 NaY 型ゼオライトの構造
- 4.3 NaY 型ゼオライトへの TEMPO のドーブ

## 5章 まとめ

参考文献

# 1 章 目的

## 1.1 目的

ゼオライトという物質は主空洞と呼ばれる空洞を持つ物質であり、主空洞には別の物質をドーブ（吸着）することができる。ゼオライトの中に  $He^3$  を吸着して偏極させたい。偏極とは物質の持つスピンの向きを偏らせることである。偏極させるためには電子スピンがある不対電子が必要となる。そのため  $He^3$  を偏極させる際には不対電子を持つ物質と一緒に吸着させなければならない。今回は不対電子を持つ TEMPO をゼオライトに吸着させ、ESR（電子スピン共鳴）によってシグナルを観測しゼオライトに吸着されている状態を確認する。ここでは TEMPO を吸着させるのに適した大きさの主空洞をもつゼオライトの種類を調べる。またその構造を調査することによって吸着の方法や量を特定していく。

## 1.2 ゼオライトの概要

ゼオライトとは沸石とも呼ばれ、三次元の網目状からできているため主空洞や空路と呼ばれる孔を持つ物質である。空路とは後に述べるソーダライトの持つ空洞のことである。強い乾燥剤としての性質を持つゼオライトはその孔に水が吸着されているので加熱によって水蒸気（沸石水）を放出する。また、水蒸気を放出した後、水分子のあった場所に各種分子を吸着することができる。つまり、可逆的に分子を脱吸着できる空洞を持っている物質のことである。

# 2 章 ゼオライトの構造

## 2.1 ゼオライトの構造

ゼオライトの化学構造は次の3つから組み上がる。

- ・PBU(Primary Building Unit)  $SiO_4$  または  $AlO_4$  四面体および、2つの四面体間で共有される酸素のこと。ゼオライトを構成する最も基本的な単位である。
- ・SBU(Secondary Building Unit) PBU が頂点の酸素を共有することによって連なって形成される。図1はPBUからSBUが作られる過程を表している。
- ・TBU(Tertiary Building Unit) 複数の同種あるいは異種のPBUやSBUがつながって形成された対称的多面体。これが三次元網目状構造の骨格を形成することによって、

ゼオライト特有の“かご”構造ができる。

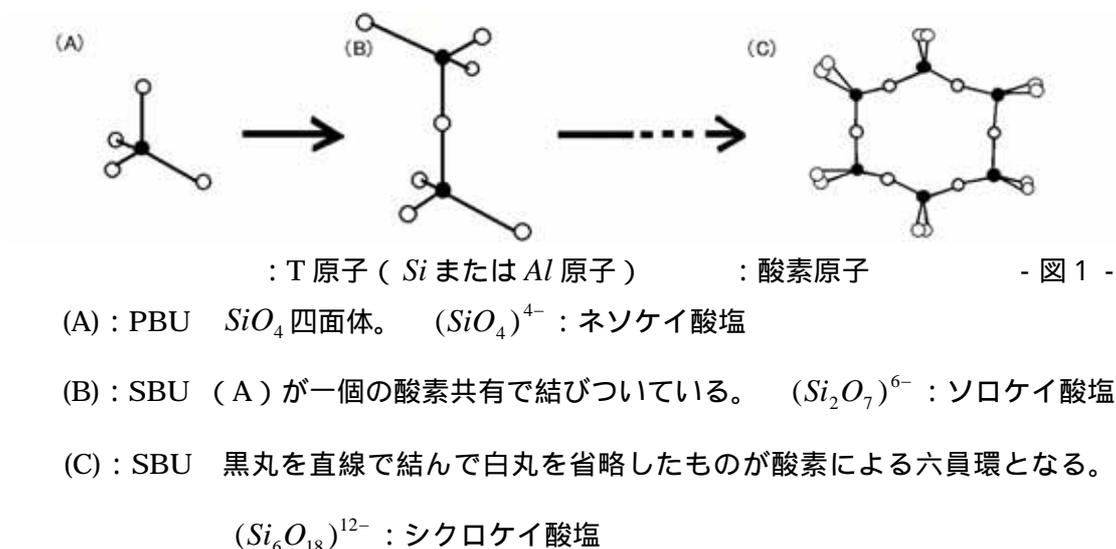
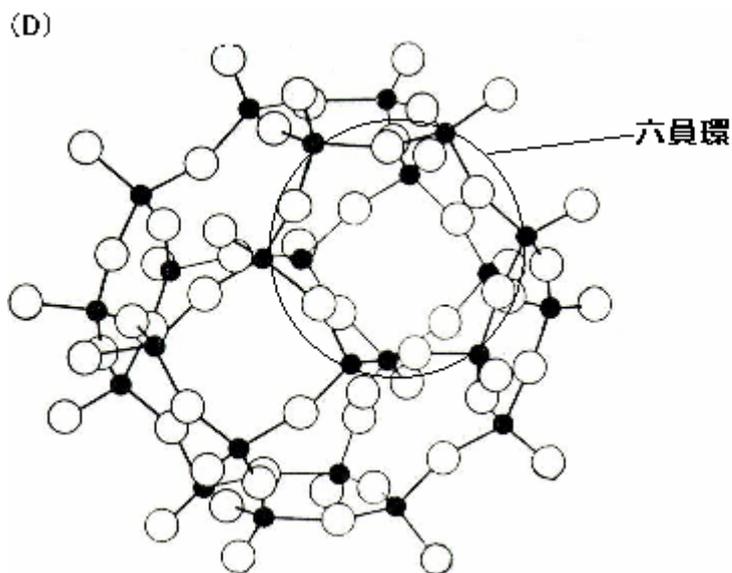


図 1 で、ケイ素は  $(SiO_4)^{4-}$  イオンを形成し、 $(SiO_4)^{4-}$  は塩基性成分の多い鉱物 ( $Mg_2SiO_4, Ca_2SiO_4$  など) では単独イオンとして存在し、鉱物の塩基性が減少するに従って重合して、環状、鎖状 (一次元)、平面網状 (二次元)、立体無限連結 (三次元) などの状態をとる。また、下図に TBU を記す。



- 図 2 -

(D) : TBU (C)と同様にして三次元的に結合していくことによって形成される。

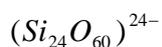
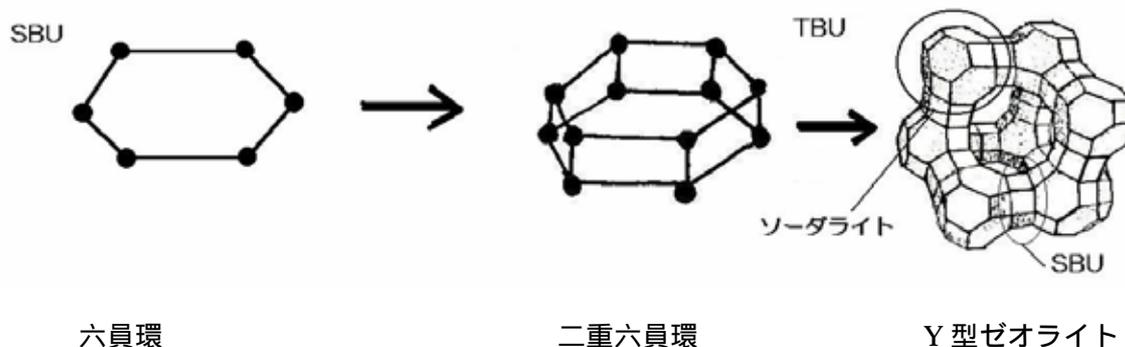


図 2 はソーダライト (単位胞) と言いゼオライトの一種である。三次元的に構成さ

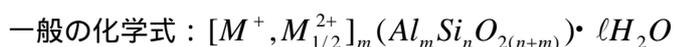
れているため空路と呼ばれる孔が存在する。この空路にも水分子など小さな分子なら吸着することができる。これが図3のように SBU (酸素二重員環) によって連結したものが Y 型のゼオライトとなる。



- 図 3 -

図3の は T 原子で、酸素は線上の midpoint 付近にある。

ゼオライトは鉱物学的には、テクトアルミノケイ酸塩に分類される。テクトとは骨組みという意味で、アルミノケイ酸塩とはケイ素がアルミニウムによって置換されたケイ酸塩である。その中で、格子密度が低く空洞などのすき間構造を有し、これが酸素六員環以上の窓で連結し各種分子が自由にアクセスできるようなマイクロ細孔構造を持っている化合物を指す。



$M^+$  : アルカリ金属など 1 価の陽イオン。

$M_{1/2}^{2+}$  : アルカリ土類金属などの 2 価の陽イオン。

n, m は同一構造のゼオライトでも異なる場合が多く、 $H_2O$  の含まれる量も温度や湿度の変化に伴って一定ではない。そのためゼオライトは不定比化合物である。

同種の SBU から組み立てられても、その連結様式によって窓の大きさや形状は異なってしまう。この窓の大きさによって混合物中から、細孔径よりも小さな分子径を持つ分子を選択的に吸着させることが可能になる。これを分子ふるい作用と言い、ゼオライトの特徴的な性質の一つである。

$Si^{4+}$  の一部を  $Al^{3+}$  で置換したテクトアルミノケイ酸塩では、- 1 の負電荷を持つ  $AlO_4$  四面体が  $SiO_4$  四面体と同じように連結するため、原子価平衡を保とうとし、網目構造全体が縮合陰イオンになる。この負電荷は陽イオンの存在によって補われ

る。陽イオンは骨格構造内には組み込まれないで、空洞や孔路中に存在する。

ソーダライトの構造からわかるように、テクトアルミノケイ酸塩は一般に隙間のある構造からなり、その内部に陽イオンや陰イオンあるいは水分子が存在して結晶格子を安定させる。

## 2.2 ゼオライトの一般特性

ゼオライトの特性は大きく分けると次の3つに分類できる。

イオン交換機能  $Si^{4+}$  の 1/4 を  $Al^{3+}$  で置換して  $AlO_4$  四面体が連結に加わると、それに基づく電氣的アンバランスにより網目状構造全体が縮合陰イオンになり、各種陽イオンを可逆的に交換する。 $Al$  の数が多いほどイオン交換容量は大きくなる。排水処理や放射性廃棄物処理、土壌改良などに用いられている。

触媒機能 化学反応速度を速めたり遅くしたりする。石油精製、石油化学、合成燃料、環境浄化、排煙処理などに用いられている。

吸着機能 ゼオライトは三次元網目状構造で形成されているため、主空洞と呼ばれる孔が存在する。この主空洞に分子を取り込む（吸着）ことができる。吸着は次の複数の力が関与することが多い。ファンデルワールス力、静電引力、疎水性結合力、水素結合力、化学結合力、配位子交換力、双極子同士の相互作用力。乾燥剤、ガス精製、炭化水素分離などに用いられている。

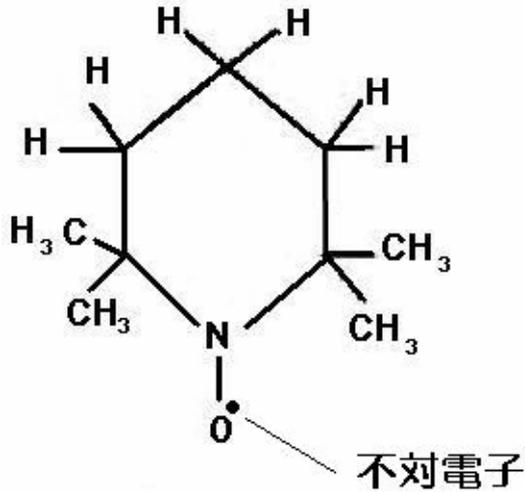
## 3章 TEMPO

### 3.1 TEMPO

TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-piperidiny1-1-oxyl, free radical) とは、図4に示すような分子直径が6~8 (メチル基のポーア半径を考慮) の物質である。橙色で融点が36、沸点が67で、常温では固体で存在する。分子式は  $C_9H_{18}NO$ 、 $M = 156.25$  である。

### 3.2 TEMPO を用いる目的

TEMPO は図4を見るとわかるように、酸素原子に不対電子を持つ。不対電子を持つ TEMPO と  $He^3$  をゼオライトに吸着させることによって、 $He^3$  を偏極することが可能になる。ここでは、TEMPO がゼオライトに吸着されている状態を ESR によって観測する。この TEMPO が入るのに適した空洞サイズをもつゼオライトが NaY 型ゼオライトである。NaY 型ゼオライトの主空洞の入口(窓)の直径は  $0.74\text{ nm}$  (  $7.4$  ) である。



- 図 4 -

## 4章 NaY 型ゼオライト

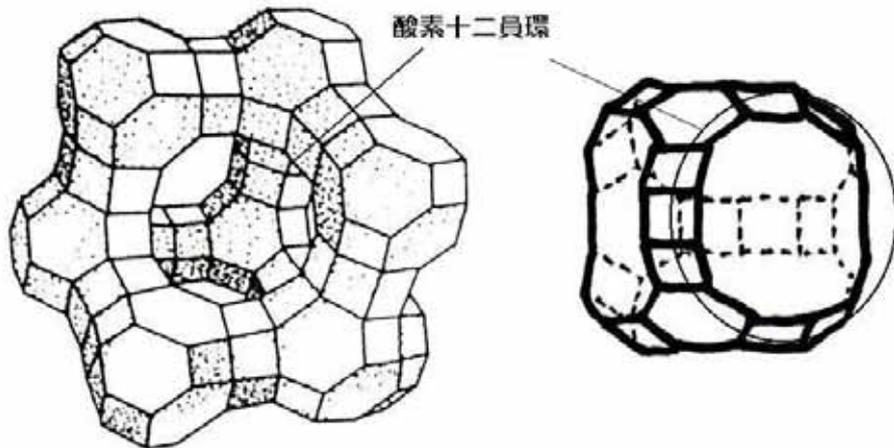
### 4.1 NaY 型ゼオライト

図 3 の Y 型ゼオライトで、ソーダライトの空洞部に陽イオンである  $Na^+$  が静電引力によって吸着され、安定になったものが NaY 型ゼオライトである。

NaY 型ゼオライトの一般の化学式は、 $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384} \cdot 240H_2O$  で表される。この  $H_2O$  は高温で数時間加熱することによって完全に蒸発させることができる。同一構造のゼオライトであっても  $Si / Al$  比は異なる場合が多い。また、 $H_2O$  含有量も温度と湿度の変化によって変わる。

(a) NaY型ゼオライトの骨格構造

(b) 主空洞



- 図 5 -

図 5 のように、10 個のソーダライト（遠近法により見づらい）が酸素二重六員環

で連結することで構成されている。形成された主空洞は最も広い部分で直径が  $1.3 \text{ nm}$  あり ( 1 ) 歪んだ酸素十二員環 ( 直径が  $0.74 \text{ nm}$  ) で構成されている 4 つの窓で互いに連結している。

#### 4.2 NaY 型ゼオライトの構造

NaY 型ゼオライトの化学式を、 $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$  とする。原子量はそれぞれ Na : 23 Al : 27 Si : 28 O : 16 であるから、

$$(56 \times 23) + (56 \times 27) + (136 \times 28) + (384 \times 16) = 12752 [\text{g/mol}]$$

アボガドロ数を  $6.02 \times 10^{23}$  [個/mol] とすると、

$$\frac{12752 [\text{g/mol}]}{6.02 \times 10^{23} [\text{個/mol}]} \cong 2.118 \times 10^{-20} [\text{g/単位格子}]$$

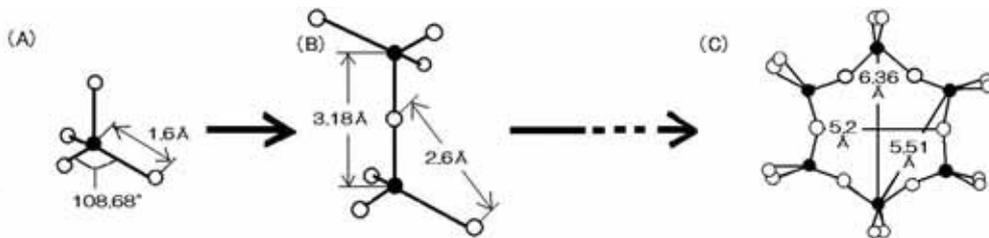
この値の逆数をとると、 $4.7 \times 10^{19}$  [単位格子/g] となる。これは 1 g あたり、 $4.7 \times 10^{19}$  個の単位格子があるということを表している。つまり NaY 型ゼオライト 1 g あたり  $4.7 \times 10^{19}$  個の主空洞が存在する。この値を元に、ドーブする TEMPO の量を求めることが出来る。

また、単位格子中の T 原子の数は

$$56 + 136 = 192$$

である。つまり T 原子 192 個に対して 1 個の主空洞が存在する。

次に、図 6 の  $\text{SiO}_4$  四面体の  $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{O}$  の距離の実測値を示しておく。



- 図 6 -

$\text{Si}-\text{O}$  と  $\text{O}-\text{O}$  の実測距離はそれぞれ 1.6 、 2.6 である ( 1 )。この二つの数値より、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  のなす角  $A$  を余弦定理を用いて求めると、

$$\begin{aligned} \cos A &= \frac{(1.6)^2 + (1.6)^2 - (2.6)^2}{2 \times 1.6 \times 1.6} \\ &= -0.3203 \\ A &\cong 108.68^\circ \end{aligned}$$

と求まる。

(C) で Si を直線で結んだ正六角形において、その性質 ( 一つの内角が  $120^\circ$  ) を利用すると、(C) の  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  のなす角は  $168.68^\circ$  である。六員環の一辺を  $b$  とすると、

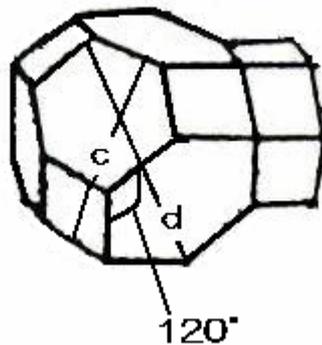
$$b^2 = (1.6)^2 + (1.6)^2 - 2 \times 1.6 \times 1.6 \times \cos 168.68^\circ$$

$$= 10.14$$

$$b \cong 3.18 [ \text{Å} ]$$

よって、六員環の一辺の長さは3.18 Å となる。つまり図6の(B)で、 $Si-Si$ の距離（酸素二重員環の長さ）も3.18 Å となる。

図6(C)の酸素六員環の直径を求める。六員環は正六角形だから  $Si-Si$  のなす角の半分は  $60^\circ$  となる。つまり六員環の中心と T 原子二つを結んだ三角形は正三角形になる。よって酸素六員環 T 原子間の直径は一辺の長さの2倍で表され、6.36 Å となる。同様にすると酸素原子間の直径は5.2 Å となった。



- 図7 -

これらと図7から、一つのソーダライトの一辺の長さを求めてみる。まず、ソーダライトの最も短い部分の長さを  $c$  とすると、

$$c^2 = (5.51)^2 + (3.18)^2 - 2 \times 5.51 \times 3.18 \times \cos 120^\circ$$

$$= 57.9943$$

$$c \cong 7.62 [ \text{Å} ]$$

となる。一方、ソーダライトの最も長い部分を  $d$  とすると、

$$d^2 = (5.51)^2 + (5.51)^2 - 2 \times 5.51 \times 5.51 \times \cos 120^\circ$$

$$= 91.0803$$

$$d \cong 9.54 [ \text{Å} ]$$

$c$  と  $d$  の平均値がおおよそのソーダライトの大きさになる。

$$\frac{c+d}{2} = \frac{7.62+9.54}{2}$$

$$\cong 8.58 [ \text{Å} ]$$

$$= 0.858 [ \text{nm} ]$$

図5より NaY 型ゼオライト単位格子の大きさはおおよそ、ソーダライト2個と主空洞1個で表せるので、

$$0.858 + 0.74 + 0.858 = 2.456 [ \text{nm} ]$$

が成り立つ。これは言い換えれば、ゼオライト長さ 2.456 nm あたり 1 個の主空洞が存在することを表している。

$$2.456 [nm / \text{個}] = 2.456 \times 10^{-9} [m / \text{個}]$$

↓ 3乗すると

$$V = 14.81 \times 10^{-27} [m^3 / \text{個}]$$

となり、 $14.81 \times 10^{-27} m^3$  の立方体の中に一個の主空洞があることを示している。同時に、 $V$  は NaY 型ゼオライト単位格子の体積を表している。単位格子中の主空洞の占める割合を求める。ここでは主空洞を球と近似する。主空洞の最も広い部分は直径が 1.3 nm なので主空洞の体積  $v$  は、

$$\begin{aligned} v &= \frac{4}{3} \times (0.65)^3 \\ &\cong 1.15 \times 10^{-27} [m^3] \end{aligned}$$

NaY 型ゼオライト単位格子と主空洞の体積比は、

$$\begin{aligned} \frac{v}{V} &= \frac{1.15 \times 10^{-27} [m^3]}{14.81 \times 10^{-27} [m^3]} \\ &\cong 7.77 [\%] \end{aligned}$$

となる。

の逆数をとると、

$$\frac{1}{14.81 \times 10^{-27} [m^3 / \text{個}]} = 0.068 [\text{個} / 10^{-27} m^3]$$

単位格子中には T 原子の数は 192 個、主空洞の数は 1 個であるから次の比例式が成り立つ。

$$\begin{aligned} 192 : 1 &= : 0.068 [\text{個} / 10^{-27} m^3] \\ &\cong 12.96 [\text{個} / 1000^{-3}] \end{aligned}$$

つまり、 $1000^{-3}$  中に T 原子の数はおよそ 13 個存在する。( は格子密度と呼ばれている。)

を使って網目構造密度 (骨格構造密度) を求めてみる。単位格子数 = 主空洞数であるから、

$$\begin{aligned} \frac{2.118 \times 10^{-20} [g / \text{単位格子}]}{14.81 \times 10^{-27} [m^3 / \text{主空洞}]} &\cong 1.43 \times 10^6 [g / m^3] \\ &= 1.43 [g / cm^3] \\ &= 1.43 [g / cc] \end{aligned}$$

文献( 1 )による骨格構造密度の実測値は1.39 [g/cc]であるので近い値が求めた。一般に主空洞の容積が大きくなるほど単位質量あたりの体積は減少し、網目構造の占有する部分、すなわち骨格構造密度は減少する。

文献( 2 )によるとソーダライトと NaY 型ゼオライト、それぞれの一辺の実測値は0.887 [nm]、2.477 [nm]であり理論値は実測値に近い値が導き出されたと言える。しかし理論値と実測値の不一致の理由として考えられるのは、ソーダライトにせよ、NaY 型ゼオライトにせよどちらも三次元の立体構造で形成されているために生じる、細かな精度での歪みが原因であると思われる。

#### 4.3 NaY 型ゼオライトへの TEMPO のドーブ

まず、ゼオライトを真空下 500 で少なくとも 8 時間加熱し完全に乾燥させる。そのままオープンの中で 200 まで下げ、その後室温まで下げる。そうすることによってゼオライトの主空洞は空になり、物質を吸着しやすい状態になる。そのため、使用していないゼオライトはドラフトチェンバーに入れるなどして保存しておく必要がある。

NaY 型ゼオライトの単位質量あたりの結晶水含有率は、 $H_2O$  の分子量は18だから、

$$\begin{aligned} \frac{240H_2O}{Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384} \cdot 240H_2O} &= \frac{240 \times 18 [g/mol]}{17072 [g/mol]} \\ &= 0.253 \\ &\cong 25 \% \end{aligned}$$

となる。

次に、粉末状の TEMPO とゼオライトをペンタンの溶液に溶かして、スターラーを用いて 20 時間ほど攪拌し真空中に入れる。このとき、ペンタンの沸点は 36.07 で TEMPO の沸点より低いため先に気化し、ゼオライトに吸着された TEMPO のみが残る。

## 5 章 まとめ

ゼオライトとは  $SiO_4$  四面体の頂点が酸素共有により三次元網目状構造となっているため、主空洞と呼ばれる隙間を持つ物質である。

TEMPO (直径が 6 ~ 8 ) をドーブするために最も適した主空洞サイズを持つゼオライトは、主空洞の窓の大きさが 0.74 nm である NaY 型ゼオライトであることがわかった。NaY 型ゼオライトの単位格子の一辺の長さは 2.456 nm である。つまり、一辺が 2.456 nm の立方体の中に一つの主空洞が存在する。また、NaY 型ゼオライトには 1 g あたり  $4.7 \times 10^{19}$  個の主空洞が存在する。

ゼオライトの中に TEMPO を入れるのに最も適している方法は、TEMPO より沸点が低く揮発性の高い溶液(ペンタン溶液)の中に TEMPO とゼオライトを溶かし、先にペンタンを蒸発させるという方法が適当だと思われる。

#### 参考文献

- 1．化学便覧 応用化学
- 2．ゼオライトの科学と応用 講談社 富永博夫、編