

博士論文 (要約)

Computer-aided design and synthesis of zeolites
(計算機支援によるゼオライトの設計と合成)

村岡 恒輝

ゼオライトとは結晶性多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、T原子 (T = Si、Al、B、Gaなど) とO原子による四面体構造が三次元的に連結することで、骨格構造が形成されている。その分子レベルの細孔構造が、吸着した分子との間に特異的相互作用をもたらすことから、ゼオライトは化学工業における最重要物質の1つとみなされており、イオン交換剤、吸着剤、分離膜、触媒として広く利用されている。Si源、Al源、水、鋳化剤、無機カチオン、そして有機構造規定剤 (OSDA) などを用いることで合成が可能である。粒子の形態や結晶中の欠陥に加え、ゼオライトの物性を特徴付ける代表的な因子としては、骨格構造、組成、そして原子位置の3つが挙げられる。

理想的には、ある与えられた応用に対し、最も適切な骨格構造、組成、原子位置を有するゼオライトを選定し、合成条件を設定して実際に結晶化させることが望ましい。

しかしながら、ゼオライトは速度論的效果と平衡論的效果が作用する高温・高圧の水熱条件下で合成されるため、このような設計的合成は難しい。

特に、ゼオライト骨格中のAl原子位置を分析、制御する手法は確立されておらず、それが実際の特性に及ぼす影響も明確ではない。構造中の狙った位置へのAlの導入、そして目的とするゼオライトの合成条件を予測することは、ゼオライト合成における究極の目標であると言え、成功すれば従来の合成法を大きく転換すると期待される。そのためには、ゼオライトを原子レベルでモデリングすることで得られる知見を活用して実験を設計し、従来の分析手法を計算機化学の諸手法により支援することが不可欠となる。

本研究では、与えられた応用に対して最も適切なゼオライトを設計、合成するために、構造、組成、原子位置に着目した計算機支援合成ワークフローの確立を目指した。

第1章では、Al原子位置とエネルギーとの間の関係性を探るために、様々な骨格構造、組成、原子位置を持つ、H型アルミノシリケートゼオライトを43409構造生成し、原子間ポテンシャルを用いて最適化した。その結果、同じ骨格構造・同じ組成であっても、無作為に変化させたAlの位置によって骨格エネルギーが変化することがわかり、原子位置が熱力学的安定性に関わる可能性が示唆された。次に、Al原子をランダムな位置を持つモデルと、ある特定の結晶学的サイトにのみAl原子を有するモデルの持つエネルギーを比較した。BEA型ゼオライトにおいては、ランダムな位置にAl原子を持つモデルよりも、特定の位置に原子を持つモデルの方が安定であることがわかった。特に、Si/Al = 15においてT8、Si/Al = 7においてT6にAlを有する場合に特に安定であり、これらは β イオン交換サイトに隣接する6員環のAl-O-Si-O-Si-O-Al配列に対応している。この結果はOSDA-freeで合成された*BEA型ゼオライトの実験結果と符合しており、ゼオライト合成におけるAl位置の分布が、特定の系では生成物の熱力学的安定性の影響を強く受けることを示唆している。

このようなAl原子位置のエネルギー依存性が他の系でも現れるとすれば、合成条件によって人為的に系の熱力学的安定性を制御することで、ゼオライト骨格中の狙った位置にAlを導入するというアプローチが考えられる。そのような合成条件の因子として、第3章ではOSDAに着目した。典型的なOSDAは有機カチオンであり、ゼオライト合成時に系に導入すると、特定の相の結晶化を促進する。一般にOSDAの正電荷は骨格内のAl周辺の負電荷と相殺するため、OSDAの選択によって異なる位置のAlを安定化できると考えられる。そこで、3つの異なるOSDAで合成できるIFR型ゼオライトに着目した。Dreiding力場に基づく分子動力学計算により、IFR中のOSDAは運動性が低く、特定の位置のAlを合成温度中

でも安定化し続ける可能性が示唆された。3つのOSDAがIFR中のどの位置のAlを安定化するかを調べるために、密度汎関数法を用いてOSDA-IFR複合体を構造最適化したところ、各Alサイトの安定性が変化した。このエネルギー差が実際の系に現れるかを確かめるために、3種類の異なるOSDAを用いて、IFR型ゼオライトを同一合成条件下で合成した。NMR及び密度汎関数法でAlサイトの占有率を評価したところ、エネルギー値との間に相関が見られた。この結果は、同一合成条件下でOSDAによるAl位置制御能を検証し、それを各Tサイトの存在比に定量的に帰属した初めての例であり、理論計算によってゼオライトのAl位置を予測、制御できることを示唆している。

以上のように、ゼオライト中のAl原子位置は、熱力学的安定性を手がかりに制御することが可能であるとわかった。では、目的とする応用が与えられた場合に、どのように最適なAl位置を評価すれば良いのだろうか？この疑問に答えるために、第4章ではゼオライトの活性点付近に存在する「閉じ込め空間」に着目した。構造最適化とVoronoi分割空間解析手法を組み合わせることにより、触媒反応の反応物や遷移状態を閉じ込める空間の特徴を明らかにし、また、これを用いたゼオライトのスクリーニングを行うことで、与えられた触媒反応に最適な構造と活性点位置を見出した。

本手法は計算機上で生成された仮想的なゼオライト結晶トポロジーに対しても有用で、第5章では、現実的であるが新規のゼオライト結晶構造を、深層学習を用いて生成する手法を提案した。

第6章では、2章で用いた原子間ポテンシャルによるエネルギー計算を拡張し、メトロポリス法を用いてアルミノシリケートゼオライトの自由エネルギーを計算し、その計算結果が合成実験の結果とよく合致していることを見出した。

第7章では、ゼオライトの化学組成を決定づけるパラメタとして、Si/Alの他にB、Gaといった三価のヘテロ原子 (T(III)) を考えた。組成とトポロジーとの間の依存性を合理化するため、ボロシリケート、アルミノシリケート、ガロシリケートのゼオライトモデルを様々な結晶構造、組成、原子位置で構築した。構造最適化した結晶モデルを比較したところ、合成可能な化学組成との合致が見られた。

ゼオライト合成系に加えたOSDAは、細孔内の空間に入り込んで相互作用することで、特定の相の結晶化を規定することが知られている。そのため、与えられたゼオライト結晶構造を安定化するOSDAを予測する手法の確立が求められているが、既往の手法では有機合成不能な分子や、合成コストが非常に高い分子を予測してしまうという欠点があった。第8章では、本研究では、蟻コロニー最適化による分子デザインアルゴリズムを改良し、試薬の値段と、OSDAが結晶構造を安定化する効果とを共に最適化する手法を開発した。分子動力学計算により求められるエネルギーを安定化の指標に、AEI、CHA、CONの分子設計を試みたところ、実際のゼオライト合成で使用されるOSDAと、新規のOSDA候補分子が得られた。

第9章では、大量のゼオライト合成データを用いることで、ゼオライトの合成パラメタと構造パラメタを関連づけることを試みた。その結果、構造類似性が合成条件類似性と深く関わることを見出され、データ分析が理論計算とともに計算機支援によるゼオライト合成に寄与できることを示すことができた。

これらの手法を駆使することで、与えられた応用に対して最も適切な活性点を持つゼオライトを計算機上でスクリーニングし、計算機によって予測された合成条件をもとに結晶化させる、というオンデマンドゼオライト合成が可能になると考えている。