

密度汎関数法によるゼオライト酸強度の評価（１）

○ 叶木朝則、山本俊生、後口 隆、八尾 滋

宇部興産株式会社高分子研究所（〒290-0045 市原市五井南海岸 8-1）

【緒言】

ゼオライトは規則的な細孔構造を有するアルミノケイ酸塩である。 H^+ でイオン交換されたゼオライトはブレンステッド酸性を示すことから、固体酸触媒として様々な反応に利用されている。酸点構造としては、 $Si-OH-Al$ 構造が考えられており、 $(Si-O-Al)$ に結合した H^+ がブレンステッド酸性を発現する。一方、ゼオライトはその種類により異なる酸強度を示すことが知られているが、その一因として、 $Si-O-Al$ 局所構造の違いが考えられる。本研究ではゼオライト酸点の本質的な理解を深めることを目的として、 $Si-O-Al$ 局所構造の違いがブレンステッド酸強度に与える影響を密度汎関数法により調べた。

【方法】

密度汎関数法計算には、アクセルリス社の DMol³ を使用した。基底関数には数値基底である Double Numerical Polarization (DNP)を用い、交換相関汎関数には局所密度近似(LDA)を用いた。内核電子は有効内核ポテンシャル(ECP)により近似し、価電子のみ計算を行った。

【ブレンステッド酸点クラスターモデルの作成】

ゼオライト骨格 (MFI 構造) から 酸点近傍を切り取り、図 1 に示されるブレンステッド酸点モデルを作成した。ここで、末端の Si 原子を H で置換し、全ての $O-H_t$ 距離を $1.0\text{\AA}$ に固定した。 $Si(OH)_3$ および $Al(OH)_3$ を固定し、 O_a 、 H_a 原子のみを構造最適化したところ、 $Si-O_a$ 、 $Al-O_a$ および O_a-H_a 結合距離はそれぞれ、 1.659 、 1.807 および $0.977\text{\AA}$ になった。また、 $Si-O_a-Al$ 結合角は 132 度であった。

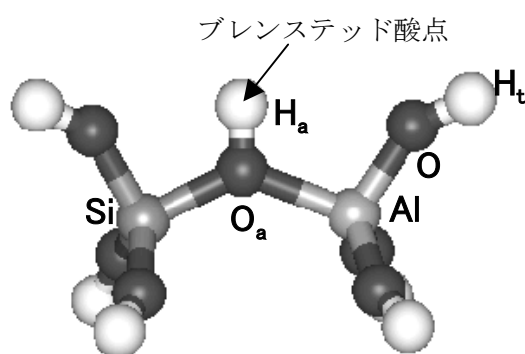


図 1 ブレンステッド酸点モデル

【ゼオライト酸点モデルの酸強度評価】

次に、 $Si-O_a-Al$ 結合角を 110 、 120 、 130 、 140 、 150 度と変える事により、結合角と酸強度との相関を調べた。表 1 に結果を示す。 H_a の脱プロトンエネルギーおよび H_a に対する NH_3 吸着エネルギーにより H_a の酸強度を評価したところ、 $Si-O_a-Al$ 結合角が大きくなるにつれて H_a の酸強度が弱くなる事がわかった。

表 1 $Si-O_a-Al$ 結合角と H_a 酸強度との関係

$Si-O_a-Al$ 結合角	110	120	130	140	150
脱プロトンエネルギー (eV)	14.60	14.69	14.77	14.78	14.79
NH_3 吸着エネルギー (kcal/mol)	-45.21	-44.65	-43.68	-43.33	-41.72

強い ← 酸強度 → 弱い