

## 《解説》

ZSM-5ゼオライト系における  
物理吸着サイト

東北大学工学部 山崎達也，荻野義定

## 1. 緒言

ZSM-5系ゼオライトの特徴的な細孔構造と触媒特性に関しては、これまでに多くの研究がなされており、これらについての総説<sup>1)</sup>も少なくない。しかしながら、このゼオライト系の物理吸着特性についての研究は皆無ではないが、他種ゼオライト系における精緻な研究<sup>2~5)</sup>に比べると、まだ十分になされているとは言えない。著者らは、このような情況に注目し、ZSM-5ゼオライトの構造上の特性が物理吸着現象にどのような影響を及ぼしているかを、できるだけ分子レベルでの考察によって解明しようとした。このような試みは、学術上重要であると共に、これによって得られる知見は、高機能吸着媒の開発、高度の吸着操作設計に役立つことが期待されるからである。

しかしながら、現時点では、メタン、窒素、酸素、重水素などを吸着質とする場合について、若干の近似的な知見が得られたにすぎず、種々の制約から、多くの未解決な問題も残している。それゆえ、以下に概説する事柄も、ZSM-5系ゼオライトの物理吸着特性解明の出発点をなすものと考えていただきたい。

## 2. 吸着等温線

ZSM-5系ゼオライトとして、まず、Silicalite, HZSM-5およびアルカリ金属イオン交換ZSM-5をとり挙げる。これらのゼオライトの物理吸着特性検討の第1歩は、吸着等温線を調べることである。

吸着等温線の測定には、ごく普通の吸着量測定装置があればよいであろう。著者らは、ガラス製の吸着装置( $6.7 \times 10^2 \sim 6.7 \times 10^4$  Pa)と金属製の高压ガス吸着装置(0.1~1.0 MPa)を使ったが、後者<sup>6,7)</sup>は特別な目的以外には、必要ではない。ただし、吸着温度と吸着圧力は、できるだけ広範囲にとりうるようにした方がよい。Pappら<sup>8)</sup>はHZSM-5へのCH<sub>4</sub>の吸着量をマイクロバランス法で測定しているが、

吸着温度(-17℃以上)がやや高温に偏していたため、弱い吸着の存在が見逃されている。著者らの実験でも(ふつう、-77℃以上、特別の場合、-109℃以上)、低温領域がまだ狭く、メタンや重水素の吸着配向を十分考察し得るデータに欠けている。

さて、実測した吸着等温線の例を図1に示すが、これはCH<sub>4</sub>を吸着質とした場合である。他の吸着質についても、これと類似の結果が得られている。どの等温線も、ごくふつうの形をしており、互いにあまり違わないようにみえるが、簡単な取扱いから、各吸着媒の特徴について、かなり基本的な情報を与えてくれる。

まず、カチオンを含まないSilicaliteにも、かなりの吸着量が認められることである。このことは、細孔の存在自体がある一定の吸着をもたらすことを示しており、カチオンを含んでいる他のZSM-5に

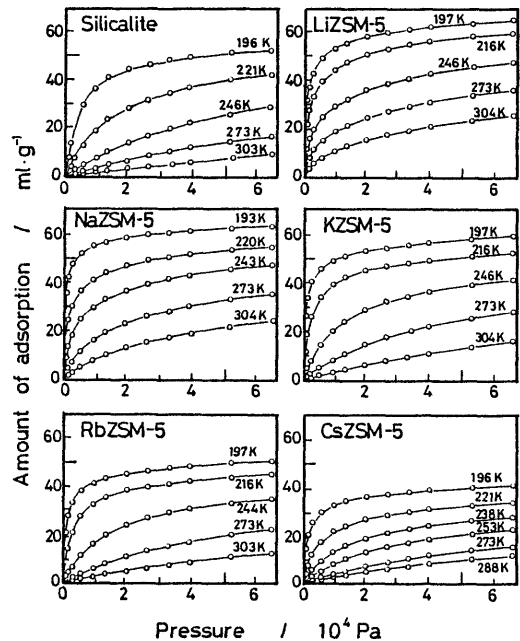


Fig. 1 Adsorption isotherms of methane.

おいても、Silicaliteの場合と同種の吸着（以後シリカライト型吸着と呼ぶ）が生じているとする考え方に根拠を提供している。第2点として、吸着等温線から飽和吸着量  $V_m$  を求め、これをZSM-5に含まれるカチオン種のイオン半径  $r_0$  と比較すると、図2のようになることである。 $r_0$  が小さい領域 ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ) の場合、 $V_m$  はほぼ一定値をとっているが、 $r_0$  が大きくなると、それともなって、 $V_m$  が小さくなっている。図3のモデルは、この結果を説明するために考えられたもので、ZSM-5孔壁が酸

素5員環（5個の酸素の中心が平面上にあるものと近似）から形成されているものとし、その環内または環上にカチオンを置いて描かれている。Na<sup>+</sup>までの小さいカチオンは、上記の5員環の内部に入りうるが、K<sup>+</sup>以上の大きいカチオンになると、その一部が5員環からはみ出し、細孔内に突出してくるようになる。そして、その程度は、大きいカチオンほど顕著である。すなわち、大きいカチオンは、細孔を狭くする効果をもたらしている。V<sub>m</sub> が図2のようになったのは、おそらく、上記のような理由によるものと考えられる。ここで、カチオンの存在する場所が、ZSM-5の直線形細孔内か、ジグザグ形細孔内か、あるいは、これら両種細孔の交差点か、などの問題が生ずるが、現状では、図3以上の詳しいモデルを描き難い。

上記したところまでは、ZSM-5の細孔が吸着力を持ち、孔内のカチオンはそのサイズが大きい場合には、幾何学的にZSM-5の細孔を狭めることで、吸着量に変化を与えていることになる。しかし、カチオン自体にも吸着力がある。このことは、前述した吸着等温線にClausius-Clapeyronの式を適用して、等量吸着熱  $q_{st}$  を求めてみるとよくわかる。図4は  $q_{st}$  と吸着量の関係を模式的に示したものであるが、Silicaliteについての  $q_{st}$  は、その値も小さく、吸着量によってあまり変化していないが、カチオンを含んでいるZSM-5についての  $q_{st}$  は、吸着量の少ない領域でかなり大きく、吸着量が増すと共に小さくなって、Silicaliteについての値に近づいている。このことは、吸着の初期にはカチオンによる強い吸着力が作用し、吸着量が増してその影響が小さくなったところでは、細孔壁によるシリカライト型の吸着

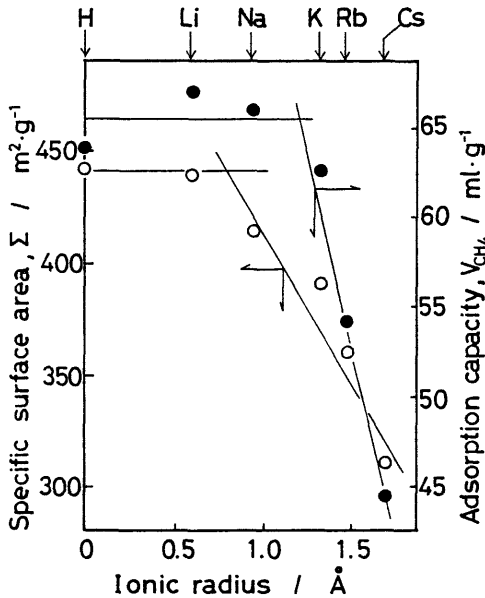


Fig. 2 Surface areas and methane adsorption capacities of alkali metal ion exchanged ZSM-5 zeolites.

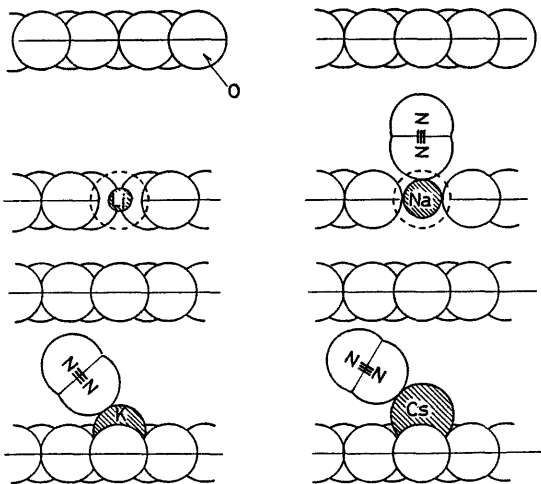


Fig. 3 Model of cationic adsorption sites.

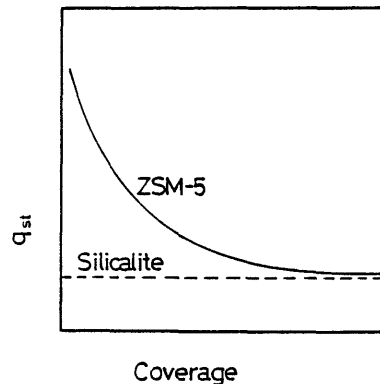


Fig. 4 Schematic representation of correlations between the isosteric heat of adsorption ( $q_{st}$ ) and the coverage.

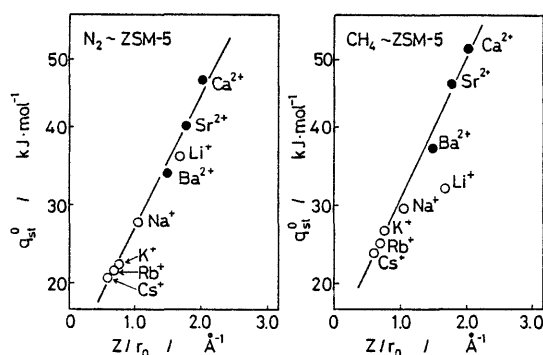


Fig. 5 Correlations between  $Z/r_0$  and  $q_{st}^0$ .

が大部分になっていることを、強く示唆している。また、初期吸着熱  $q_{st}^0$  をカチオンの分極パラメータ  $Z/r_0$ <sup>9)</sup> ( $Z$ : カチオン価数) に対してプロットすると、図5のようになり、ZSM-5内のカチオンが、吸着力を持つとする考えを支持している。

結論として、ZSM-5ゼオライトへの吸着には、少なくともシリカライト型吸着とカチオンによる吸着の2種類が含まれていると言える。Pappら<sup>8)</sup>は、HZSM-5への $CH_4$ の吸着が、単一なLangmuirの式で表現できること、酸性OH基のIRスペクトルが $CH_4$ の吸着で変化することなどから、この場合にはプロトンサイトが吸着サイトであるとしている。この場合、シリカライト型吸着が見逃されている。その理由はすでに述べたが、HZSM-5への $CH_4$ の吸着熱はLiZSM-5やNaZSM-5への $CH_4$ の吸着熱より小さく、Silicaliteへの吸着熱との差が小さいことも、上記の見逃しの原因として挙げうる(HZSM-5で吸着熱が小さい理由は不明である。ZSM-5中のプロトンの正確なイオン半径や有効電荷がわからないので、分極パラメータの $Z/r_0$ を評価しにくい)。

### 3. カチオンによる吸着とIRスペクトル

ZSM-5中のカチオンと吸着質分子の相互作用については、後章の吸着ポテンシャルのところやや詳しく述べるが、初期吸着熱とカチオンの分極パラメータ値が、前述のように良い相関性をみせていることから、静電的な相互作用が主要な役割を演じていることが推測される。

ところで、 $CH_4$ の全対称伸縮振動( $\nu_1$ )、 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $D_2$ などの等核2原子分子の伸縮振動などは、通常は赤外不活性であるが、カチオンによる静電的な影響を受けると、赤外活性になり、そのIR吸収帯(誘

起吸収帯)が観測されるようになる<sup>8, 10~14)</sup>。このようなことから、カチオンによる吸着をシリカライト型の吸着と分離して検討しようとする場合、IRスペクトルがきわめて有用な知見を提供することになる。それで、ここでは、まずHZSM-5とアルカリ金属イオン交換ZSM-5を吸着媒とする吸着系について、IRスペクトルから得られた知見を概述する。他のカチオン種を含むZSM-5については、事情がやや複雑となるので、次章で述べる。

図6a, bは著者ら<sup>12~14)</sup>がIRスペクトル測定に使ったセルで、aは低温低圧用<sup>12, 13)</sup>のもので、ふつうは、この種のセルを使用する。吸着温度が室温以上になると、吸着量を多くするため、高圧下の測定が必要となる。図6bのセル<sup>14)</sup>では、光路長を短くし、試料の加熱排気をin situで行えるよう、光学的測定部と離れたところに加熱排気部を設けている点が特徴となっている。スペクトロメータには、著者らはJEOL-JIR-100FTIRを使っている。

図7に、いくつかの吸着系についてのIRスペクトルを例示した。いずれの場合にも誘起吸収帯が認められるが、例外的に、Silicalite吸着系にはそれが認められない。すなわち、誘起吸収帯は、ZSM-5中のカチオンと吸着質分子の相互作用によって、生ずるもので、単なる孔壁と吸着質分子の相互作用では、吸収帯の誘起は生じないことがわかる。

誘起吸収帯がカチオンと吸着質分子間の相互作用によるものであることは、HZSM-5を吸着媒とする系で、さらに明確に示すことができる。この場合には、カチオン部分のIRスペクトルが、酸性OHの吸収帯として、誘起吸収帯のほかにも観察できる。したがって、吸着サイト側と吸着分子側両方のIRスペクトルを調べる。例えば、図8に掲げた $CH_4$ の吸着の場合、吸着によってOH吸収帯は振動を受け、その強度を減ずるが、低波数側に新たに吸収帯を生じ、その強度が吸着量と共に増してくる。このような原OH吸収帯の強度減 $S_{OH}^-$ と新OH吸収帯の強度増 $S_{OH}^+$ とを、図8cのような差スペクトルから求め、これと吸着分子側の誘起吸収帯強度(今の例ではメタン $\nu_1$ 吸収帯強度 $S_{\nu_1}$ )に対して、プロットすると、図9のように良い直線関係になり、前述したことを裏付けている。吸着質が $N_2$ 、 $O_2$ と変わっても、上述と同様な結果になる。

さて、これまでは、新しい吸収帯の出現と言う観点から、ZSM-5への吸着の特徴を述べたが、この誘起吸収帯の強度、位置、およびピーク幅には、吸

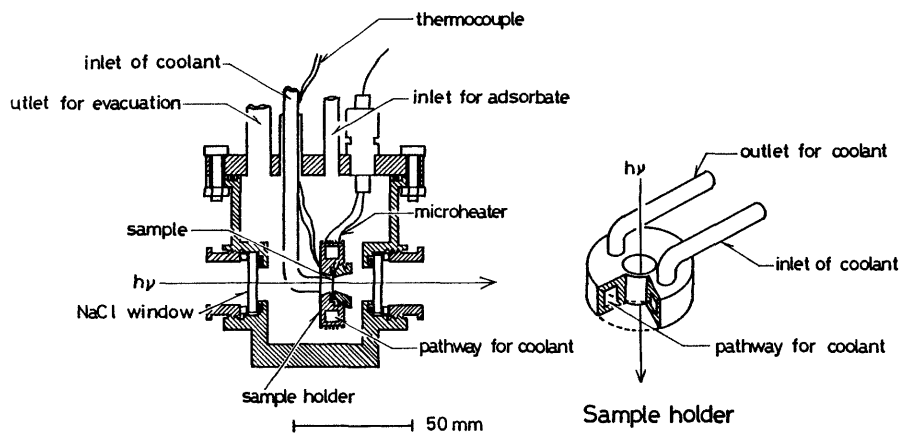


Fig. 6a A schematic diagram of the low temperature IR-cell.

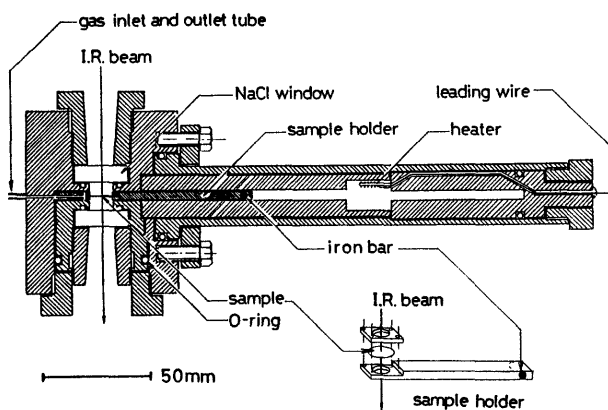


Fig. 6b A schematic diagram of the high pressure IR-cell.

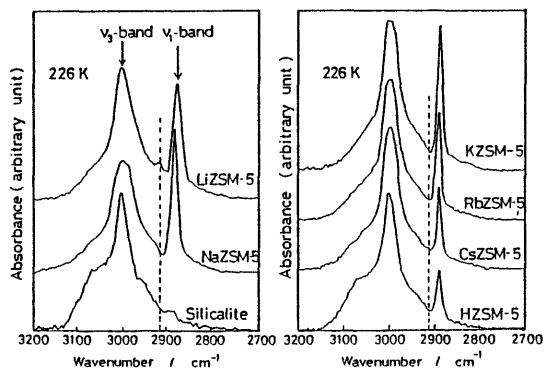


Fig. 7 IR spectra in the C-H stretching vibration region of adsorbed methane at 226 K.

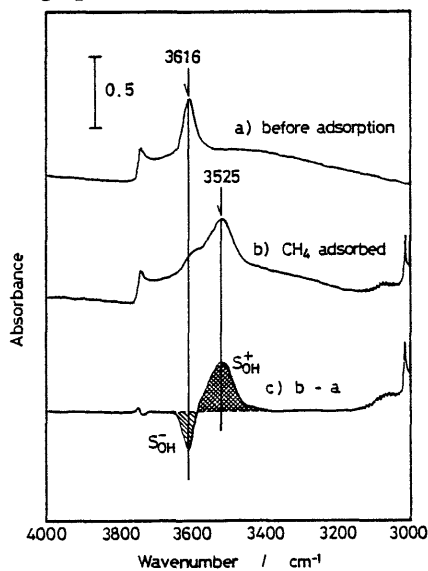


Fig. 8 IR spectra in the O-H stretching vibration region of HZSM-5.

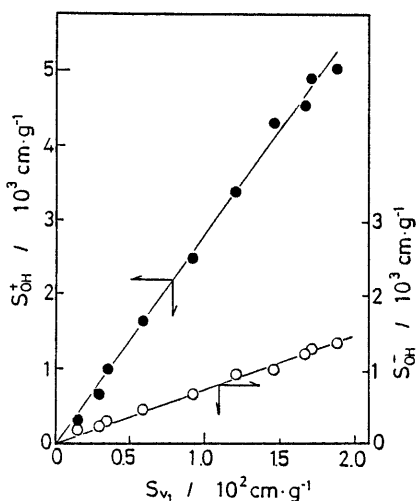


Fig. 9 Intensity decrease ( $S_{OH}^-$ ) of free OH band (○) and intensity increase ( $S_{OH}^+$ ) of perturbed OH band (●) as a function of the intensity ( $S_{\nu_1}$ ) of  $\nu_1$ -band of methane adsorbed by HZSM-5 zeolite.

着系に関する種々の情報が含まれている。

まず吸着帯強度について述べる。IRスペクトルの強度  $S$  は、スペクトルピークの積分  $\int \log(I_0/I) d\omega$  ( $\omega$ : 波数), 試料ゼオライト disk の重量  $w$ , およびその断面積  $a$  とから,  $S = \{1/(w/a)\} \int \log(I_0/I) d\omega$  なる関係を使って求め得るが,  $S$  とカチオンによる吸着量  $M_c$  との間には,  $S = A \cdot M_c$  なる関係があるはずである。ただし,  $A$  は吸着系のモル吸光係数であって, カチオン電場強度  $E$  と次の式によって関係づけられている<sup>4)</sup>。

$$A = (\pi/3c^2) E^2 [(\partial\alpha_M/\partial Q)]^2 \quad (1)$$

ここに,  $c$ : 光速,  $\alpha_M$ : 吸着分子の平均分極率,  $Q$ : 振動の基準座標である。ただし, 上式は吸着質分子が球対称性をもち, 配向吸着を考慮する必要がない場合にのみ適用し得る。

上式は, ごく低温の場合を除き, メタンの吸着に適用できる。温度がきわめて低いときには  $CH_4$  分子は, その4本の C-H 結合の中の3本でカチオン上に跨るようなタイプの吸着 (tripod型) をすることが知られている<sup>4)</sup>。しかし, ある程度温度が上がると, そのような配向を維持できなくなり, 無配向とみなしうるので, 球対称近似が可能となる。(1)式を適用するには,  $\partial\alpha_M/\partial Q$  の値が必要であるが, これは, メタンの Raman 散乱データから  $2.27 \times 10^{-16} N^{1/2} cm^2 g^{-1/2}$  と求め<sup>15)</sup> られている。ただし,  $N$  は

アボガドロ数である。

さて, 解析をこれ以上進めるには, カチオンによる吸着量  $M_c$  を, シリカライト型吸着のそれと区別して評価する必要があるが, 測定された吸着量は両者の和であるので,  $M_c$  を知り得ない。この困難を除くため,  $M_c$  が Langmuir 型の吸着式で表し得ると仮定すると, 次の関係が出てくる<sup>18)</sup>。

$$P/S = 1/AK_c b_c + P/Ab_c \quad (2)$$

ここに,  $P$  は平衡圧,  $K_c$  は吸着平衡定数で,  $b_c$  はカチオン濃度である。(2)式は  $P/S$  と  $P$  の間に直線的な関係が成立することを示しているが, 例えば, メタンの吸着では図10に例示したようになるし, 他の吸着系でも上記の直線関係が成立つことが示されている<sup>16~18)</sup>。したがって, この直線の勾配とカチオン濃度  $b_c$  の分析値から, 分子吸光係数  $A$  の値が求められ, 電場強度  $E$  も評価できるようになる。図11は  $CH_4$  をプローブ分子として求めた  $E$  値とカチオン半径の関係である。なお, プロトンについても

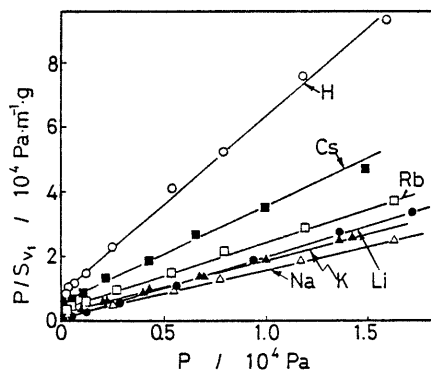


Fig. 10 Correlation between  $P/S$  and  $P$ .

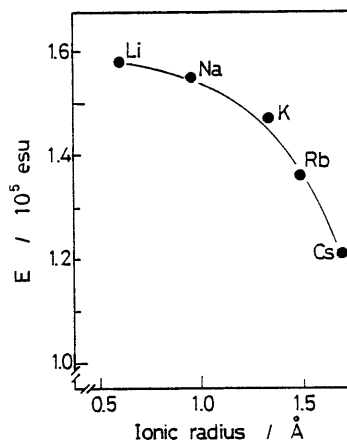


Fig. 11 Magnitude of the electric field ( $E$ ) on adsorption site.

$E$  値は評価できるが、 $r_0$  の値が不明確であるので、この図には載せていない。

等核 2 原子分子の場合には、メタンの場合とは異なり、それらが四重極子モーメントをもつこと、分極率に異方性があることなどから、カチオンとの相互作用にも違いが生じ、吸着時の分子配向の問題を考慮する必要が出てくる。この分子配向には、図 12 a のような end-on 型のもの、図 12 b のような lying-down 型の両極端があり、分子重心とカチオン中心を結ぶ直線と分子長軸がなす角度  $\phi$  で区別すると、前者で  $0^\circ$ 、後者で  $90^\circ$  ということになる。このような分子配向を考慮すると、前述したような直線プロット (図 10 参照) から求められるモル吸光係数  $A$  とカチオン電場強度  $E$  の関係は、次のような関

a) End-on type                      b) Lying-down type

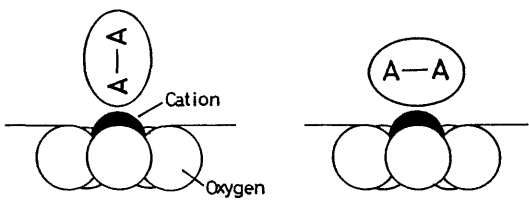


Fig. 12 Configurations of diatomic molecule (A-A) on cationic adsorption sites.

係にある<sup>19)</sup>。

$$A = (\pi/3c^2) \cdot E^2 \cdot [(\partial\alpha_{\perp}/\partial Q)^2 \sin^2\phi + (\partial\alpha_{\parallel}/\partial Q)^2 \cos^2\phi] \quad (3)$$

ただし、 $\alpha_{\perp}$  は分子軸に垂直方向の、そして、 $\alpha_{\parallel}$  は分子軸に平行方向の分極率である。 $(\partial\alpha_{\perp}/\partial Q)$  と  $(\partial\alpha_{\parallel}/\partial Q)$  の値は、吸着質分子の Raman 散乱データから求められている<sup>20)</sup>。

ここで、カチオンからの電場強度が  $\text{CH}_4$  をプローブとして求めた値を持つものとする、等核 2 原子分子 ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{D}_2$ ) の吸着系の IR スペクトルを解析して得た  $A$  値を上式に代入すれば、配向角  $\phi$  を求め得る。図 13 a は  $\text{N}_2$  の吸着についての  $\phi$  値の検討結果で、 $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  などにおいては、 $\phi = 0^\circ$  とすると、 $E$  値が  $\text{CH}_4$  で得た  $E$  値に近くなり、 $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  では  $\phi = \sim 40^\circ - 60^\circ$  となっている。すなわち、サイズが小さく、電場の強いカチオン上では、 $\text{N}_2$  分子は end-on に配向して吸着し、サイズが大きくて弱い電場を持つカチオン上では、random 配向の状態にあるという結果になる。同様なことを  $\text{O}_2$  について行ってみると、すべての 1 価カチオン上で  $\phi$  は  $\sim 50 - 60^\circ$  になり、random 配向をしているという結果になる。これは、 $\text{N}_2$  に比較して、 $\text{O}_2$  では 4 重極子モーメントが小さく、カチオンとの相互作用が弱いためであろう。 $\text{D}_2$  吸着系については、 $-98^\circ\text{C}$

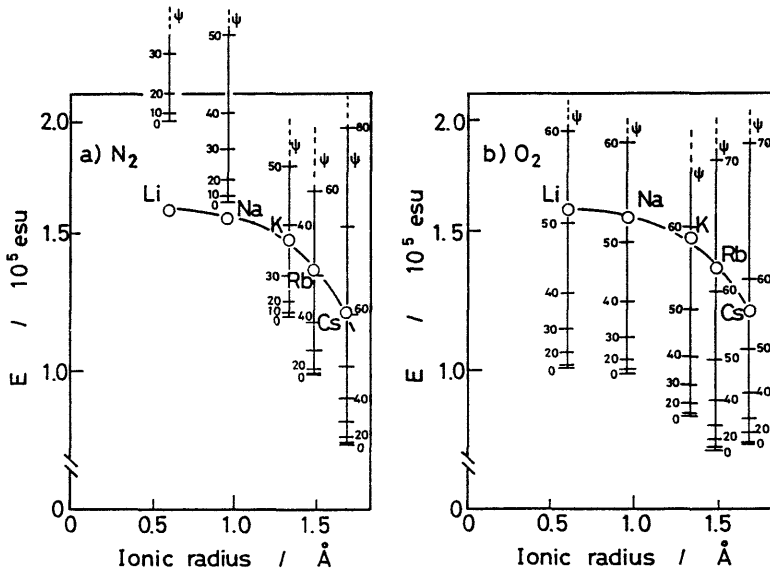


Fig. 13 Magnitudes of electric fields ( $E$ ) estimated for various orientation angles ( $\phi$ : in degree) of adsorbed nitrogen (a) and oxygen (b),  $\circ$ : obtained from methane adsorption.

に温度を下げ、積算回数を1000回としたが、誘起吸収帯は認められても強度が小さく、上記のような定量的検討は困難であった。

次に、吸収帯位置のシフトについて述べる。この場合、基準となる位置は、気相について求められている Raman スペクトルのピーク位置である。HZSM-5 やアルカリ金属イオン交換 ZSM-5 を吸着媒としたときの実験結果によると、 $\text{CH}_4$  吸着の場合にはどのカチオンについても、低波数シフトが認められ、その大きさは、図 14 のように  $q_{st}^0$  とよく相関しており強い吸着が生ずるほど、 $\nu_1$  吸収帯が低波数側に現れることがわかる<sup>19)</sup>。この点は  $\text{D}_2$  を吸着質にしたときも同様であった<sup>18)</sup>。ここで、興味深いことは、 $\text{N}_2$  や  $\text{O}_2$  を吸着質とする系では、 $\text{CH}_4$  や  $\text{D}_2$  を吸着質とする系と違った傾向の吸収帯シフトが生じることである<sup>18, 16~18)</sup>。すなわち、 $\text{N}_2$  の場合、LiZSM-5 や NaZSM-5 への吸着においては高波数側へのシフトが生じ、低波数側へのシフトは  $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  の順に大きくなる<sup>16)</sup>。 $\text{O}_2$  の場合には、高波数側へのシフトは認められないが、低波数側へのシフトは  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  の順に大きくなることが認められた<sup>17)</sup>。このような結果は、 $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  の四重極子モーメントの符号(-)が  $\text{D}_2$  のそれ(+ )と反対であること、そして、特に  $\text{N}_2$  のそれが大きい絶対値を持つこととも関係していよう。また、 $\text{N}_2$  の場合における高波数側へのシフトは、吸着分子の配向が end-on に近い ( $\phi$  が小さい) ことに起因していることが、後述するポテンシャル計算結果からも示されるが、 $\text{N}_2$  分子が、 $\text{Li}^+$  と  $\text{Na}^+$  で特

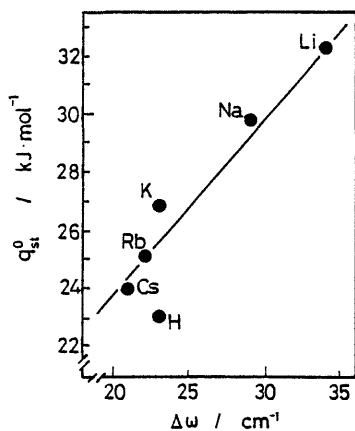


Fig. 14 Correlation between the  $\nu_1$ -peak shift ( $\Delta\omega$ ;  $\omega_{\text{gas}} - \omega_{\text{ads}}$ ) and the initial isosteric heat of adsorption ( $q_{st}^0$ ).

にこの種の配向をとりやすいという結果は、前述した IR ピーク強度の解析結果とも一致している。

最後に誘起 IR 吸収帯の半値幅  $\Delta\nu$  について若干言及する。Cohen de Lara らは  $\Delta\nu$  と吸着サイト上の吸着分子の寿命  $\Delta\tau$  とを、次式で関係づけた<sup>21)</sup>。

$$\Delta\tau = 1/(\pi \cdot c \cdot \Delta\nu) \quad (4)$$

この式を使って、NaZSM-5- $\text{CH}_4$ 系における  $\Delta\tau$  を求めてみると、約  $10^{-18}$  s という結果になった。しかし、IR 吸収帯の幅を支配する因子は数多く存在し、あまり立ち入った議論はできない。一定の機種でなるべく条件をそろえて得たスペクトル幅の相互比較から、定性的な考察を行うことは、あるいは可能かも知れない。この意味で、図 15 の相関結果は示唆的であり、強い吸着系での  $\Delta\nu$  が小さく、弱い吸着系でのそれは大きくなっている。

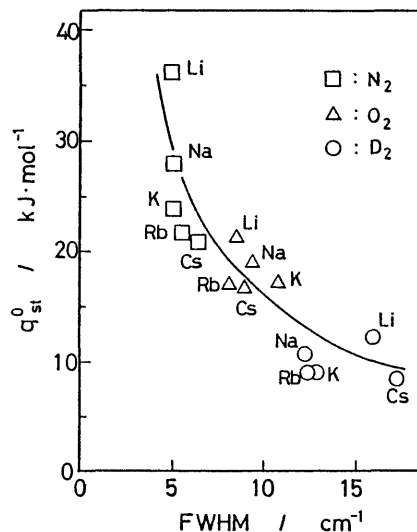


Fig. 15 Correlation between the full width at half maximum (FWHM) of the induced band and the initial isosteric heat of adsorption ( $q_{st}^0$ ).

#### 4. 多価カチオン交換 ZSM-5 系の吸着サイト

これまでに述べた結果から考えると、ZSM-5 中のアルカリ土類金属イオンによる吸着力はこれらカチオンの大きさとその電荷(2+)からすれば、かなり大きいと推定される。この予想は部分的には正しいが、アルカリ土類金属イオン交換 ZSM-5 ゼオライトを吸着媒とする系には、これまでとは違った側面がある。その好例として、CaZSM-5- $\text{CH}_4$  吸着系と MgZSM-5- $\text{N}_2$  吸着系における IR 誘起吸収

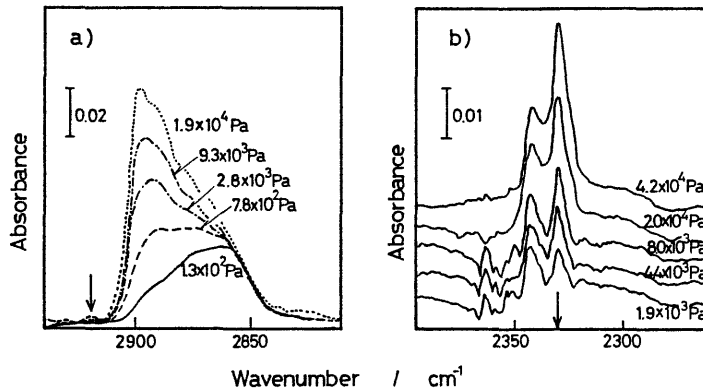


Fig. 16 IR induced band profiles; a)  $\nu_1$ -bands for methane adsorbed on CaZSM-5, b) nitrogen adsorbed on MgZSM-5.

帯測定結果を図 16 a, b に示す。ここでわかるように、誘起吸収帯は少なくとも 2 つの吸収帯から成っている。そして、CaZSM-5-CH<sub>4</sub> 吸着系では、低波数側の部分が吸着の被覆率が小さい領域で顕著で、高波数側のもは被覆率が大きくなると顕著になる。一方、MgZSM-5-N<sub>2</sub> 吸着系では、高波数側の部分が低被覆率時に顕著で、被覆率の増加にともない低波数側のピークが顕著になる。CaZSM-5-CH<sub>4</sub> 吸着系における高波数側の成分、および MgZSM-5-N<sub>2</sub> の低波数側成分のピーク位置は、それぞれ、HZSM-5 で認められた誘起吸収帯のそれぞれと一致する。このようなことから、低被覆率時に顕著なピークはアルカリ土類金属イオンと吸着質分子の相互作用で現れたもの、高被覆率時に顕著となるピークはプロトンと吸着分子の相互作用で現れたものと解される。すなわち、アルカリ土類金属イオン交換 ZSM-5 中には、吸着力を及ぼしているカチオン種として、当該金属カチオンとプロトンがあることになる。実際、吸着前の裸の試料の IR スペクトルには、図 17 に示したように、プロトンサイトに帰属される吸収帯が認められる。

以上のような特殊性があることに注意して、適当な近似を追加しつつ、これまでのような吸着等温線や IR スペクトルの解析を行うと、アルカリ土類金属イオンの吸着力特性を評価しうる。その結果を図 5 に●で示したが、アルカリ金属イオンに比べ、吸着力が強いことがわかる。

さて、上述したようなアルカリ土類金属イオン交換 ZSM-5 において、プロトンサイトが存在する理由を考えると、イオン交換に用いる塩類水溶液の加

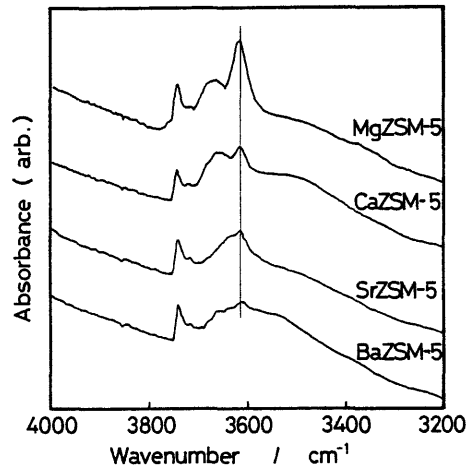
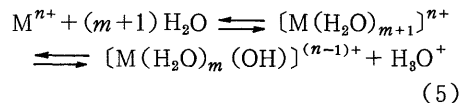


Fig. 17 IR spectra in O-H stretching vibration region of alkaline earth metal ion exchange ZSM-5 zeolites.

水分解の問題が出てくる。すなわち、カチオン  $M^{n+}$  と水分子の相互作用



なる反応を考慮する必要があることに気付く。そして、母体の ZSM-5 のイオン交換に係わるカチオン種は、 $M^{n+}$ 、 $[M(H_2O)_{m+1}]^{n+}$ 、 $[M(H_2O)_m(OH)]^{(n-1)+}$ 、 $H_3O^+$  であることがわかる。これらカチオンの中で、 $[M(H_2O)_{m+1}]^{n+}$  や  $[M(H_2O)_m(OH)]^{(n-1)+}$  はそのサイズが大きく、ZSM-5 の細孔内に入りにくいであろうし、入り得たとしても、有効電荷が小さく、十分な吸着力を発揮しないものと考えられる。この



ようにして、ZSM-5中の $M^{n+}$ と $H_3O^+$ とが、吸着力を提供することが説明される。

上述した(5)式の加水分解反応において、カチオン種 $M^{n+}$ の電気陰性度が増すほど、平衡は $H_3O^+$ 生成側に有利になる<sup>22)</sup>。このような場合にはZSM-5内の $M^{n+}$ サイトの濃度が減り、プロトンサイトの濃度が増すであろうと期待される。このことは種々の試料についてIRスペクトルを測定してみると、プロトンサイトに帰属される吸収帯の強度が、図18のようになり、カチオンの電気陰性度と一定の相関性を持って増大していることから、納得できる。

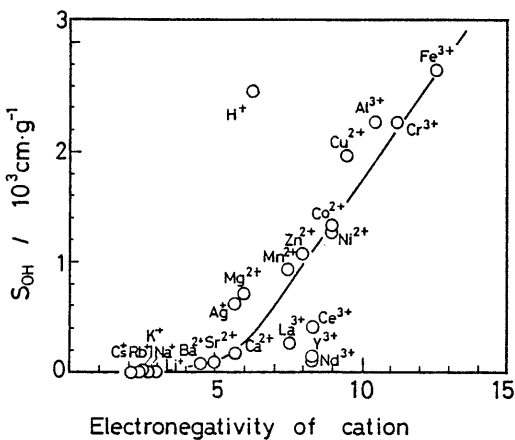


Fig. 18 Correlation between the electronegativity of cation incorporated and the intensity of acidic O-H stretching vibration band.

以上のような理由で、多価金属イオン交換ZSM-5の吸着特性は、プロトンによるものが支配的になり、それに隠蔽されて、 $M^{n+}$ 等によるものは実験的には観測が難しくなる。そして、誘起吸収帯の位置、同吸収帯強度から計算される電場強度 $E$ などがHZSM-5を吸着媒としたときの値と一致するようになる。

### 5. 吸着ポテンシャル

前章までにZSM-5系ゼオライトへの物理吸着には、シリカライト型のもものとカチオンの吸着力によるものが混在していることを述べ、後者については、その性格をやや詳しく述べてきた。ここでは、これらの2種類の吸着とその共存系について、吸着ポテンシャルの面から検討した結果を概説する。

シリカライト型吸着は、吸着質分子とSilicaliteを構成する全原子との相互作用の総和として表現され

る。Kiselevら<sup>23)</sup>は各相互作用はLennard-Jones型のポテンシャル

$$u_p = -Cr^{-6} + Br^{-12} \quad (6)$$

で表されるものとし、Silicalite-Ar系について、全相互作用 $U_{\text{pore}}$ を計算した。ただし、 $r$ は吸着分子とSilicalite構成原子間の距離、 $C$ は分散力定数、 $B$ は反発力定数である。その結果、細孔内の吸着ポテンシャルの値は、場所により幾分異なっているが、概して一様であることを認めている。著者らは、Silicaliteも含めてZSM-5の細孔を図19のような円筒と近似し、その内面に均等に構成粒子が分散されており、円筒内面上の任意の点と、筒内分子の相互作用はLennard-Jones型のポテンシャルで表しうるものとして、シリカライト型の吸着について、ポテンシャルエネルギーを計算した。その結果は図20のようになり、細孔内の場所で若干の違いはあるが、ほぼ一様な負のポテンシャルとなり、細孔自体が吸着力を発揮することが理解された。なお、上記計算にはLennard-Jonesポテンシャルの円筒壁全面にわたる積分が必要であるが、これはTjatjopoulosら<sup>24)</sup>によって与えられているので詳細は原報を参照されたい。

次にカチオンによる吸着ポテンシャルを求める必要がある。これには、カチオンと吸着質分子構成原子間の分散ポテンシャル $U_D$ 、反発力ポテンシャル $U_R$ のほか、カチオンと吸着質分子間の静電的相互作用項、すなわち、誘起双極子相互作用ポテンシャル $U_P$ 、と四重極子相互作用ポテンシャル $U_Q$ を考慮する必要がある。これらは、それぞれ次式で与えられる。

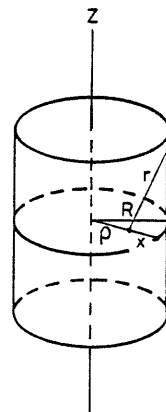


Fig. 19 Definition of the coordinate system for cylindrical pore.

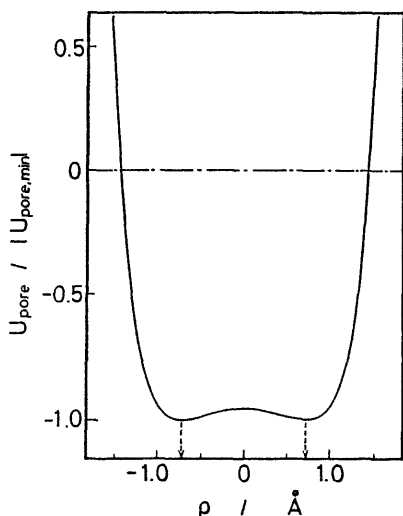


Fig. 20 Adsorption potential energy within silicalite pore as a function of the distance ( $\rho$ ) from center of the pore.

$$U_D = A/d_j^6;$$

$$A = 6mc^2(\alpha_j \cdot \alpha_i) / [\alpha_j/\chi_j + \alpha_i/\chi_i] \quad (7)$$

$$U_R = B/d_j^6 \quad (8)$$

$$U_P = -q^2[\alpha_M + (\gamma/3) \cdot (3 \cos^2\phi - 1)] / 2d^4 \quad (9)$$

$$U_Q = q \cdot Q \cdot (3 \cos^2\phi - 1) / 2d^8 \quad (10)$$

ここに、 $m$ ：電子の質量、 $c$ ：光速、 $\alpha$ ：分極率、 $\chi$ ：磁化率、 $B$ ：反発力定数、 $q$ ：カチオン電荷、 $Q$ ：吸着分子の四重極子モーメント、 $\gamma$ ：分極率の異方性、 $\phi$ ：吸着分子の配向角(前述)、 $d$ ：カチオンと分子または原子との距離である。添字  $j$ ：吸着質分子構成原子、 $i$ ：カチオン、 $M$ ：吸着分子である。

したがって、吸着分子とカチオンだけから成る系の全ポテンシャルは、 $U_D + U_R + U_P + U_Q$  を計算すれば評価できる。ただし、この場合は細孔の影響を含んでいない点に注意する必要がある。Cohen de Lara<sup>ら</sup><sup>11)</sup>は、このような細孔の影響を無視した計算結果と NaA ゼオライトについての吸着データを比較している。しかし、ZSM-5のように孔径の小さいゼオライトの場合、吸着ポテンシャルに細孔の影響を含めないと種々の不都合を生ずると考えられる。このようなことから、著者らは、前述したシリカライト型吸着についてのポテンシャル  $U_{\text{pore}}$  を加え、全吸着ポテンシャル  $U_T$  を次式から算出した。

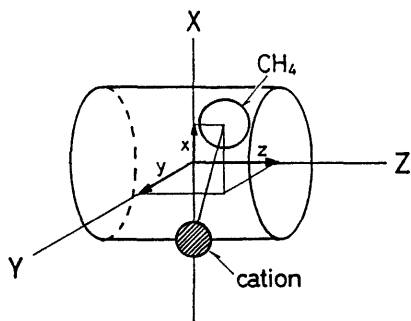


Fig. 21 Definition of the coordinate system for  $\text{CH}_4$ -ZSM-5 adsorption systems.

$$U_T = U_D + U_R + U_P + U_Q + U_{\text{pore}} \quad (11)$$

図 21 はそのモデルである。ただし、この場合、細孔内におけるカチオンの位置は、図 3 のモデルに基づいて決定した。

図 22, 23 はメタンを球状分子と近似して得た  $U_T$  値の孔内分布の例である。図 22 は小さいカチオン ( $\text{Li}^+$ ) を交換した ZSM-5 の場合で、孔内のはほぼ全域が負のポテンシャルとなっているが、カチオン真上に極小値があり、吸着サイトと呼ぶにふさわしい結果となっている。図 23 は大きいカチオン ( $\text{Cs}^+$ ) を交換した ZSM-5 の場合で、 $U_T$  の負の領域が狭くなっているし、 $U_T$  の極小もカチオンの真上から離れている。ここで注意すべきことは、図中に現れている  $U_T$  の極小が、必ずしも真の極小ではないことである。 $U_T$  の極小は点ではなく、図 24 に示したような、3次元空間における曲線となる。この意味で、吸着サイトなる概念を拡張して考える必要が出てくる。

ところで、上述したような計算で求められた  $U_T$  の平均値  $\langle U_T \rangle = \int U_T \exp(-U_T/RT) d\tau / \int \exp(-U_T/RT) d\tau$  は吸着熱  $q_{\text{st}}^0 - RT$  に等しいはずである。このことを使って、実測の  $q_{\text{st}}^0$  と  $\langle U_T \rangle$  から求めた値と比較すると、図 25 a のように、よい一致がみられ、吸着ポテンシャルに細孔の項を加えた効果がよく現れている。

$\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{D}_2$  の場合には、ポテンシャル計算に入ってくる変数の中に、分子の配向角  $\phi$  と、カチオン-分子を結ぶ軸に関する回転角  $\theta$  とが、新たに加わるので、計算が複雑になる。また、計算結果を、ポテンシャルの空間分布として表現できなくなる。吸着熱についての計算結果は図 25 b-d のようになり、実測に近い値を与えるが、細孔の影響を加えた効果

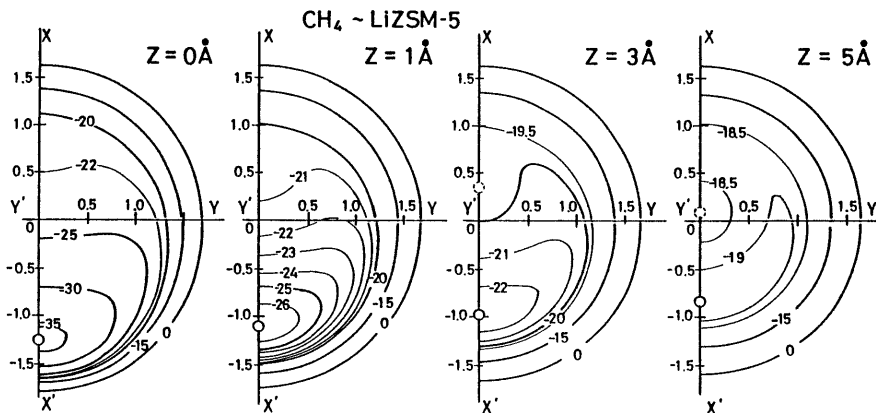


Fig. 22 Potential energy maps in different cross sections perpendicular to the pore z-axis:  $\text{CH}_4$ -LiZSM-5; potential values in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  are given in the map.

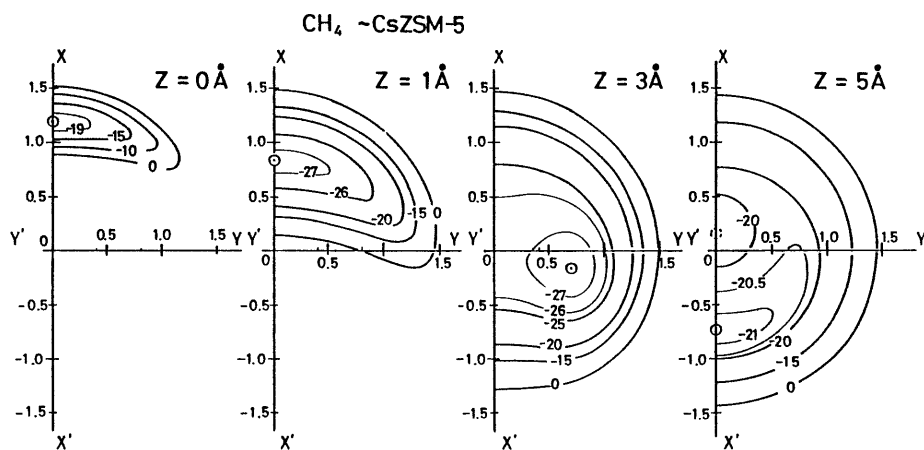


Fig. 23 Potential energy maps in different cross sections perpendicular to the pore z-axis:  $\text{CH}_4$ -CsZSM-5; potential values in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  are given in the map.

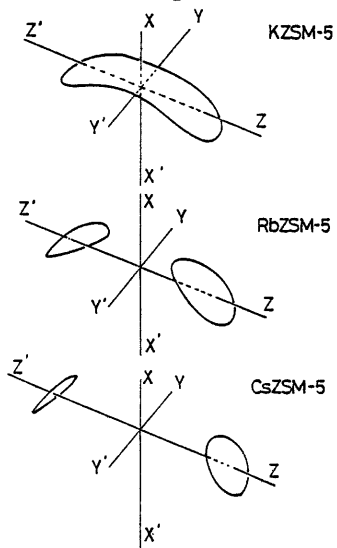


Fig. 24 Three dimensional trajectory of the position of the true potential minimum.

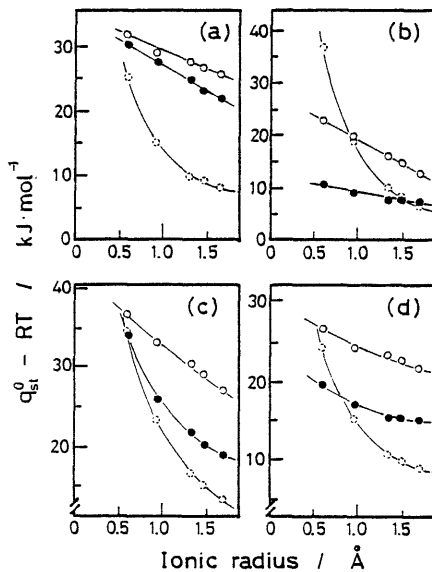


Fig. 25 Comparison between the observed heats of adsorption and the calculated heats of adsorption; a) CH<sub>4</sub>-ZSM-5, b) D<sub>2</sub>-ZSM-5, c) N<sub>2</sub>-ZSM-5, d) O<sub>2</sub>-ZSM-5; ●: observed, ○: calculated (isolated cation model), ○: calculated (taken into account the ZSM-5 pore).

は、メタンの場合ほど顕著ではない。

最後に IR 誘起吸収帯のシフト  $\Delta\omega$  と吸着ポテンシャル  $U_T$  との関係述べる。Buckingham<sup>25, 26)</sup>によれば、 $\Delta\omega$  と  $U_T$  とは次式で関係づけられる。

$$\Delta\omega = \frac{B_e}{hc\omega_e} (U_T'' - 3aU_T') \quad (12)$$

ただし、 $B_e$ : 回転定数、 $\omega_e$ : 調和振動子振動数、 $a$ : 自由分子のポテンシャルにおける 3 次項の非調和項、 $U_T'$ 、 $U_T''$  は、それぞれ、 $U_T$  の  $\xi$  に対する 1 次微分と 2 次微分であり、 $\xi = (R - R_e)/R_e$  と定義されている。なお、 $R$  は吸着分子を構成する 2 原子の核間距離で、その添字  $e$  は平衡を表している。

ここには詳細を省くが、(12) 式を変形してゆくと、

$$\Delta\omega = \Delta\omega_D + \Delta\omega_R + \Delta\omega_P + \Delta\omega_Q + \Delta\omega_{\text{pore}} \quad (13)$$

と整理できる結果が得られ、誘起吸収帯のシフトにおいて、分散力項 (D)、反発力項 (R)、誘起双極子相互作用項 (P)、四重極子相互作用項 (Q)、および細孔相互作用項 (pore) が、それぞれ、どの程度の寄与をしているかがわかる。表 1-3 に、計算され

表 1 吸着重水素の IR ピークシフト

ゼオライト	平均配向角 $\phi$	$\Delta\omega_{\text{calc}}$	$\Delta\omega_{\text{exp}}$
	degree		
LiZSM-5	81.3	-143.1	-53.6
NaZSM-5	81.0	-127.5	-45.6
KZSM-5	79.8	-120.0	-36.1
RbZSM-5	79.0	-99.2	-35.0
CsZSM-5	77.0	-62.2	-32.4

表 2 吸着窒素の IR ピークシフト

ゼオライト	平均配向角 $\phi$	$\Delta\omega_{\text{calc}}$	$\Delta\omega_{\text{exp}}$
	degree		
LiZSM-5	18.0	5.3	7.4
NaZSM-5	19.1	3.1	3.0
KZSM-5	19.9	2.1	-0.9
RbZSM-5	21.1	0.8	-2.3
CsZSM-5	22.7	0.1	-2.9

表 3 吸着酸素の IR ピークシフト

ゼオライト	平均配向角 $\phi$	$\Delta\omega_{\text{calc}}$	$\Delta\omega_{\text{exp}}$
	degree		
LiZSM-5	36.1	1.1	-0.2
NaZSM-5	37.5	-1.3	-2.0
KZSM-5	41.0	-5.5	-4.7
RbZSM-5	42.3	-4.9	-6.1
CsZSM-5	43.5	-4.0	-6.4

た平均配向角  $\langle\phi\rangle$  と、その位置 (他の座標も平均化されたもの) における吸収帯シフト値を掲げた。N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> の吸着については、比較的よい実験結果との一致がみられる。D<sub>2</sub> の場合には、シフトの方向と、シフト値のカチオン依存性についての序列など、定性的な結果での一致が認められている。

## 6. あと書き

以上 ZSM-5 ゼオライトへの物理吸着について、著者らがこれまでに得た主な結果を中心に概説した。他種ゼオライトについての研究、あるいは他の研究者らの得た結果については紙面の関係から、大部分割愛させて頂いた。また、試料ゼオライト表面のカチオンの状態、あるいはイオン交換率などについては触れなかったが、いずれも、XPS 法、化学分析法などで検討を行っている。あらかじめおことわりしたように、得られた結果は多くの面で不十分であるが、ZSM-5 ゼオライトの理解に少しでも役立てれば幸いである。最後に、筆者らの研究に貴重な試

料を御提供くださった、東ソー株式会社化学研究所 井川一成様、東京工業大学理学部八嶋建明教授に心から感謝する次第であります。

### References

- 1) For instance; N. Y. Chen, W. E. Garwood, and F. G. Dwyer, "Shape Selective Catalysis in Industrial Applications", Marcel Dekker, Inc. New York and Basel (1989).
- 2) P. Barrer, W. I. Stuart, *Proc. Roy. Soc.*, **A249**, 464 (1957).
- 3) E. Cohen de Lara and R. Kahn, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2646 (1985).
- 4) R. Kahn, E. Cohen de Lara, and K. D. Möller, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2653 (1985).
- 5) A. G. Bezus, M. Kocirik, and E. A. Vasilyeva, *Zeolites*, **7**, 327 (1987).
- 6) S. Ozawa, S. Kusumi, and Y. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 83 (1976).
- 7) Y. Wakasugi, S. Ozawa, and Y. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 399 (1976).
- 8) H. Papp, W. Hinsien, N. T. Do, and M. Baerns, *Thermochim. Acta*, **82**, 137 (1984).
- 9) F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 2nd ed.; Interscience: New York, (1966) p. 53.
- 10) H. Förster, W. Frede, and M. Schuldt, "Proc. 5th Int. Conf. Zeolites", Naples, Heyden, London, p. 458, (1980).
- 11) E. Cohen de Lara, *Mol. Phys.*, **66**, 479 (1989).
- 12) 山崎達也, 綿貫 勲, 小沢泉太郎, 荻野義定, 日化誌, 1987, 1535.
- 13) T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Langmuir*, **4**, 433 (1988).
- 14) T. Yamazaki, Y. Abe, I. Watanuki, T. F. Ding, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Chem. Lett.*, **1987**, 1457.
- 15) S. Montro and D. Bermejo, *Mol. Phys.*, **32**, 1229 (1976).
- 16) T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1039 (1988).
- 17) 山崎達也, 綿貫 勲, 荻野義定, 第4回ゼオライト研究会, B15, 東京(1988), 投稿準備中.
- 18) 山崎達也, 荻野義定, 第58春期年会, 3 IID14, 京都(1989), 投稿準備中.
- 19) E. Cohen de Lara and Y. Delaval, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **64**, 790 (1978).
- 20) W. F. Murphy, W. Holzer, and H. J. Bernstein, *Appl. Spectrosc.*, **23**, 211 (1969).
- 21) E. Cohen de Lara and R. Kahn, *J. Physique*, **42**, 1029 (1981).
- 22) 田中虔一, 尾崎 萃, 田丸謙二, 触媒, **6**, 262(1964).
- 23) A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin, and A. A. Shulga, *Zeolites*, **5**, 261 (1985).
- 24) G. T. Tjatjopoulos, D. L. Feke, and J. A. Mann Jr., *J. Phys. Chem.*, **92**, 4006 (1988).
- 25) A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A248*, 169 (1958).
- 26) A. D. Buckingham, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 753 (1960).