

氏 名	山 崎 達 也
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年11月8日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭 和 59 年 3 月 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	ZSM-5系ゼオライトへの無極性気体の物理 吸着に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 荻野 義定 東北大学教授 西山 誼行 東北大学教授 富田 彰 東北大学教授 小沢泉太郎

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 緒 論

ZSM-5ゼオライトは、Mobil法と呼ばれるメタノールから高品位のガソリンを生産するプロセスにおいて優れた触媒性能が認められている。これは、ZSM-5が持つ、熱、水、および酸に対する優れた耐性などと共に、その特異な細孔構造がもたらす分子形状選択性によるものと言われている。このような特長のため、ZSM-5は触媒としては数多く利用され、またそのための研究もなされてきた。しかし、それに比べると、無極性ガスの物理吸着などの挙動を分子レベルで検討した例はあまり多くない。

本研究は、そのような状況を考慮して、無極性ガスを吸着質としてZSM-5の物理吸着特性を検討し、その挙動を分子レベルで明らかにすること、そして、ZSM-5の応用に際して必要となる基礎的知見を体系化することを目的とした。

### 第2章 ZSM-5吸着媒のキャラクタリゼーション

ここでは、ZSM-5試料の調製と以下の研究での基礎となるZSM-5の諸物性について検討した。イオン交換率測定により、ZSM-5のイオン交換サイトは細孔孔路の内面にあることが示され、また3価カチオンを捕捉し得る交換サイトは、このZSM-5中では全サイトの10%以下であることがわかった。一方、カチオンサイトについては、表面積測定の結果、カチオンが細孔壁面の

酸素5員環上に存在するようなモデルが構築され、IR スペクトルからは、多価カチオン交換 ZSM-5 のカチオンサイトには酸性 OH 基が付随して存在することが明らかになった。また、XPS 測定の結果、Si (2p), O (1s), および O (2s) の XP スペクトルの束縛エネルギーの化学シフト、および価電子帯の XP スペクトルの形状等に与える表面の Al-O 結合の影響が示され、さらに C (1s), Al (2p), Si (2p), および O (1s) の XP スペクトルの半値幅と、試料外表面の Al-OH<sup>+</sup>-Si の存在との相関関係が示された。

### 第3章 吸着量と吸着熱

ZSM-5 の吸着特性に関する基礎的知見を得るため組成の異なる ZSM-5 への、性質の異なるいくつかの無極性ガスの吸着等温線を測定した。また、一部吸着系に関しては 2 MPa までの高圧領域の吸着測定も行った。

その結果、ZSM-5 への無極性ガスの吸着は、細孔内カチオンの性質に強く支配されること、すなわち、カチオンの分極力の大小が初期吸着エネルギーを支配していることがわかった。また、ZSM-5 の吸着サイトにはカチオンが寄与するもの（カチオン吸着サイト）と、シリカライトのような細孔壁のみがかかわるもの（シリカライト型吸着サイト）の2種類があることが示された。多価カチオン交換 ZSM-5 は吸着の相互作用は大きい、そのような強い吸着サイト数は相対的に少なかった。そして、遷移金属系、Al, Cu, および ZnZSM-5 ではそれらの吸着等温線はいずれも HZSM-5 吸着系のものとほとんど一致し、これらの ZSM-5 の吸着サイトがプロトン吸着サイトときわめて類似した性格を持つ比較的弱い吸着サイトであることが示された。一方、室温・加圧下においても、低温下と吸着の形態に大きな変化は見られなかった。

### 第4章 シリカライト、1価金属カチオン交換 ZSM-5 上の吸着種の IR スペクトル

ZSM-5 上の無極性分子はカチオンの分極力（カチオンが形成する電場とも見ることができ）の影響を強く受けていることがわかった。このような ZSM-5 上の無極性分子は、同時に細孔の立体的影響も受けていると考えられる。このような吸着系を研究するためには赤外分光法は有力な手段である。そこで、本章では、1価カチオン交換 ZSM-5 を中心として、吸着種の IR スペクトル測定を行い、吸着種の吸着状態、細孔内電場強度の見積り、吸着分子の配向の見積りなど、ZSM-5 の吸着特性の分子レベルでの明確化を目的として行われた。

その結果、無極性ガスが ZSM-5 に吸着すると、本来赤外禁制である吸収帯が誘起されるが、カチオンをもたないシリカライトの場合は誘起されないことがわかった。シリカライトが ZSM-5 と同一構造をしていることから、吸収帯は ZSM-5 中のカチオンの影響によって現れたことがわかった。それゆえ、誘起吸収帯はカチオンサイト上での吸着分子の状態やカチオン性吸着サイトの情報を選択的に与えるものであると期待できる。誘起吸収帯のピーク位置は吸着量によらずほぼ一定で、カチオン吸着サイトがエネルギー的に均一であることが示唆された。また、ピーク位置は交換カチオンのイオン半径に従って変化しており、吸着状態を反映しているものといえる。一方、

誘起吸収帯強度は総吸着量とは直線的相関はなく、吸収帯誘起にかかわらないサイトも存在することが明らかで、ZSM-5の2つのカチオン吸着サイトの存在がここでも支持された。カチオン吸着サイトへはLangmuir式に従って吸着が起こると考えて導いた平衡ガス圧とIR強度間の関係を使うと、簡単なプロットから容易にカチオン吸着サイトの電場を見積ることが可能となった。この方法を応用して、いくつかの吸着プローブで電場強度を算出することにより、等核2原子分子の吸着配向に関する知見を得ることが可能となった。そのほか、IR強度、ピーク位置データから、吸着分子のカチオン上での運動性に関する知見も得られ、室温下でも無極性ガスはカチオンに比較的強く束縛されていることがわかった。

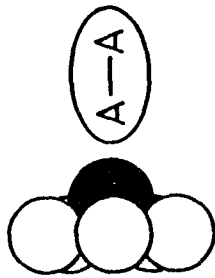
## 第5章 多価カチオン交換 ZSM-5 の吸着サイト

多価金属カチオンは、カチオンの価数が大きく、同時にその径が小さいので、形成される電場強度がより大きくなり、吸着分子が受ける摂動も1価カチオンに比べて、大きくなることが期待される。そこで、多価カチオン交換 ZSM-5 における吸着サイトの状態について、IRスペクトル法、およびXPS法等により考察した。

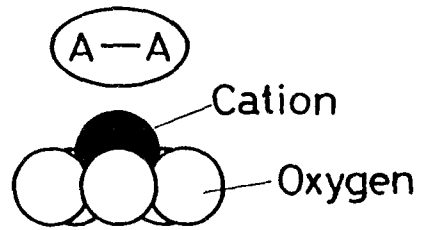
IRスペクトル測定の結果、アルカリ土類金属イオン交換 ZSM-5 の無極性ガスのカチオン性吸着サイトは1種類ではないことがわかった。このうち、主なものは、 $M^{2+}$ サイトと  $Al-OH^+-Si$  サイトである。 $M^{2+}$ サイト数は  $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  の順で多く、逆に相互作用の大きさは  $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$  の順に大きかった。一方、遷移金属、Cu, Al, Zn 交換 ZSM-5 のカチオン性吸着サイトには、 $M^{n+}$ サイトは認められず、主なものはプロトン吸着サイト、およびそれに類似した電場強度を持つ  $[M(OH)]^{(n-1)+}$  サイトなどであることがわかった。多価カチオンのプロトンサイトの生成量は交換カチオンの電気陰性度に支配され、電気陰性度の大きいカチオンをもつ ZSM-5 ほどプロトン性吸着サイト数が多いことが示された。

## 第6章 吸着ポテンシャルの理論的検討

ZSM-5系ゼオライトはカチオンサイトの細孔内での位置、構造が不確定で、種々の理論的計算のためには、カチオンを含んだ簡潔な細孔モデルを構築することが必要不可欠である。そこで、カチオン孤立系ポテンシャルとシリカライト細孔ポテンシャルとを前章までに得られたカチオンサイトモデルを基にして融合し、ZSM-5のカチオンサイトのポテンシャルとし、吸着ポテンシャルの計算を行い、実測の吸着熱やIRスペクトル位置との比較を行った。その結果、よい一致が見られ、本吸着モデルの妥当性が示され、吸着特性に関するより詳しい知見を得ることができるとなった。それによると、ZSM-5への無極性気体の吸着ポテンシャルエネルギーには細孔壁との相互作用とカチオンの電場にかかわる相互作用力が主な寄与をしていることが示され、また、等核2原子分子の吸着配向に関しては、 $N_2 \sim$  ZSM-5 吸着系では end-on 配向 (図1 a),  $D_2 \sim$  ZSM-5 吸着系では lying-down 配向 (図1 b),  $O_2 \sim$  ZSM-5 では random 配向をとりやすいことが示された。また、同時に平均配向角も計算され、その結果は、吸収帯強度解析から得られた結果と定性的に一致した。



(a) end-on 配向



(b) lying-down 配向

図1 カチオンに対する等核2原子分子の吸着配向

## 第7章 総括

これまでの研究結果を総括し、それらに基づいた本研究結果の応用についての考察を述べた。

## 審 査 結 果 の 要 旨

物理吸着は、物質の分離・精製、多孔体の細孔度・表面積測定などに応用されている重要な現象であるが、利用の高度化には、その分子論的解明が必要である。本論文は典型的な分子形状選択的吸着媒である ZSM-5 系ゼオライトの吸着特性を、メタン、窒素、酸素、重水素、エチレンなどをプローブ分子として、実験と理論の両面から研究した結果をとりまとめたもので、全編 7 章からなる。

第 1 章は緒論である。

第 2 章では、ゼオライトの細孔内外におけるカチオンの濃度と状態を、赤外分光法、紫外可視分光法、X線光電子分光法などで分析し、興味ある多くの新知見を得ている。また比表面積とカチオン半径の関係から、巧みにカチオン吸着中心をモデル化し、理論展開の基礎を得ている。

第 3 章では、含有カチオン種を異にする約 20 種類の ZSM-5 へのプローブ分子の吸着等温線を測定し、吸着熱を求め、吸着が細孔壁へのものとカチオン上へのものからなり、初期吸着熱がカチオンの分極力と良い相関性を持つという重要な指摘を行っている。

第 4 章では、シリカライトと 1 価カチオン交換体上の吸着種を、赤外分光法で調べ、カチオンへの吸着により誘起される赤外吸収帯の強度と吸着平衡圧の関係から、吸着種の分子吸光係数を求める新しい方法を提案している。これは吸着中心の電場強度の算定には不可欠な重要な成果である。さらに、吸着等核 2 原子分子の配向度の明確化も大きな成果である。

第 5 章では、多価金属イオン交換 ZSM-5 の吸着中心の特性を調べ、カチオン性吸着中心の生成を見出し、これを交換カチオン種の電気陰性度と関連させて統一的に説明している。吸着中心の性格の予想を可能にするものと言える。

第 6 章では吸着ポテンシャルを論じている。カチオンとプローブ分子間の分散力、反発力、誘起分極力、電場—四重極子相互作用力のほかに、細孔壁の影響も含めた計算結果は、実測の初期吸着熱と良く一致している。吸着量推算に不可欠であった初期吸着熱の理論的算定を可能にしたことの意義は大きい。ここでは、等核 2 原子分子の平均配向角も、理論的に算出できることを示しているが、吸着状態の予測を可能にするものと言える。

第 7 章は総括である。

以上要するに本論文は、多種類の ZSM-5 系ゼオライトへの無極性気体の物理吸着特性を明らかにし、吸着量推算だけでなく、吸着分子の状態の予測をも可能にしたもので、分子化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。