

《 解 説 》

シリカライト-1細孔へのCO₂及び ジメチルエーテルの吸着経路 —結晶面の直接封鎖と単結晶XRDによる 吸着挙動の異方性の検討—

藤山伸次郎*・横森慶信

防衛大学校応用化学科

シリカライト-1等のMFI型ゼオライトにはsinusoidal channelとstraight channelという2種の直交する細孔があり、それらの細孔入口は結晶面(100)及び(010)にそれぞれに存在する。Channel入口のある結晶面をシリコン樹脂で選択的に封鎖し吸着経路を一方のchannelに制限することで、MFI型ゼオライトの細孔へのCO₂及びジメチルエーテル(DME)の主な吸着経路を検討した。単結晶XRDにより決定したそれぞれの経路での吸着構造は、吸着経路によって吸着速度が異なることを示している。CO₂の吸着はstraight channel経路の方が4.2倍速く、DMEの吸着はsinusoidal channel経路の方が5.1倍速い。この結果はMFI型ゼオライトへの吸着の異方性を定量的に明らかにした初めての例である。CO₂及びDMEはそれぞれstraight channel及びsinusoidal channelを安定な吸着サイトとしており、主な吸着経路と安定な吸着サイトとの関係が明らかとなった。

キーワード：MFI型ゼオライト、シリカライト-1、単結晶XRD、吸着異方性、吸着速度

1. はじめに

ゼオライト等のマイクロ細孔(channel)への吸着は、Fig. 1に示すように多くの段階にわたっている。吸着質分子はまず結晶の外表面へ吸着し、その表面を移動して細孔内へ進入していくであろう。細孔内ではさらに脱着、吸着を繰り返しながら輸送されていき、やがて熱力学的に安定な吸着サイトを占有するようになる。シリカライト-1等のMFI型ゼオライトにはsinusoidal channelとstraight channelという直交する2種のchannelがあるが、後に述べるようにこれらへの吸着挙動は全く異なることが分かっている。両channelの細孔径は同程度だがその骨格構造は異なっており、吸着質の立体構造(折れ曲がっているか直線的か)によってsinusoidal channelが安定

な吸着サイトとなったり、straight channelが安定な吸着サイトとなったりする。Channelによって吸着サイトとしての安定性が異なるのであるから、細孔への進入、輸送という段階についてもその挙動はchannelによって異なるはずである。我々はこのような吸着挙動の異方性について研究を進め、シリカライト-1細孔へのCO₂及びジメチルエーテル(DME)の吸着経路について知見を得た。ここにその背景と共にまとめる。

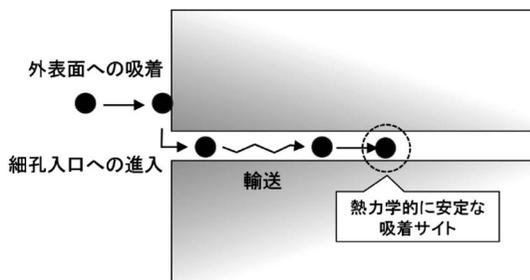


Fig. 1. ミクロ細孔への吸着における各段階

受理日：2015年1月15日

〒239-8686 神奈川県横須賀市走水1-10-20

* E-mail: shinjiro@2006.jukuin.keio.ac.jp

Copyright © 2015 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

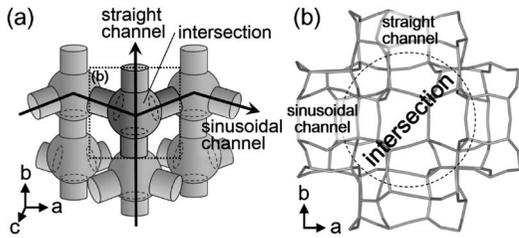


Fig. 2. MFI型ゼオライトの細孔構造
(a) 概要, (b) 骨格構造

2. シリカライト-1 への吸着構造

シリカライト-1等のMFI-型ゼオライトの細孔は、知られているとおり *a* 軸方向に sinusoidal channel が、*b* 軸方向に straight channel が走る構造となっており、これらの交点が intersection である (Fig. 2)。Intersection には channel 内に比べ広い空間が存在している。安定な吸着サイトを定める上でまず重要となるのは吸着質のかさ高さである。かさ高い芳香族化合物¹⁻⁴⁾ や枝分かれのある炭化水素⁵⁾ は広い intersection を安定な吸着サイトとする一方で、CO₂⁶⁾ や DME⁷⁾、直鎖状の炭化水素⁵⁾ は比較的狭い channel を安定な吸着サイトとする。さらに、それら channel を安定な吸着サイトとするものの中でも sinusoidal channel と straight channel とのいずれが安定となるかを決定するのが立体構造 (折れ曲がっているか直線的か) である。DME のように折れ曲がっている構造の吸着質は sinusoidal channel を、CO₂ のように直線的な構造の吸着質は straight channel を安定な吸着サイトとする傾向が見出されている。ここで重要となるのが channel 内での吸着質分子と細孔表面との van der Waals 相互作用ポテンシャルであるが、これは Lennard-Jones ポテンシャルを用いて次のように見積もることができる。一般に、鎖状化合物のシリカライト-1への吸着熱は吸着質の原子について加成性を有している。実際、*n*-アルカンの吸着熱は炭素数が1つ増えるたびに約 10 kJ/mol ずつ増加していく⁸⁾。つまり、吸着サイトの安定性は吸着質を構成する原子の安定性によって決まり、安定な吸着サイトとは各原子を安定な吸着位置に配置できるサイトであるといえる。シリカライト-1細孔内に置いた仮想の原子のポテンシャル $U(x, y, z)$ は、式1, 2により計算できる。ここで、 (x, y, z) は仮想の原子の位置、 (x_j, y_j, z_j) は既知の骨格の酸素原子の位置であ

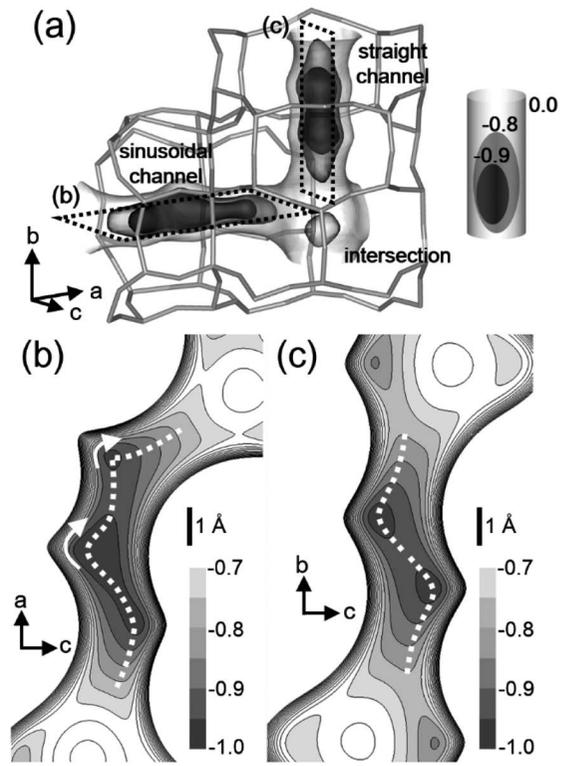


Fig. 3. 規格化した $U(x, y, z)$
(a) 概要, (b) sinusoidal channel, (c) straight channel

る。これには intersection 付近を中心に426個を計算に用いる ($j = 1 \sim 426$)。未知の 4ϵ は $U(x, y, z)$ を規格化することでキャンセルでき、 σ は式3より得る。ここで、 r_{guest} 及び $r_{\text{framework}}$ は吸着質及び骨格の酸素原子の van der Waals 半径である。 $r_{\text{framework}}$ は 1.52 (Å) とし、 r_{guest} は一般的な吸着質を構成する炭素、窒素や酸素原子を想定し 1.70 (Å) とする。

$$U(x, y, z) = \sum_{j=1}^{426} 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_j} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_j} \right)^6 \right\} \quad (式1)$$

$$r_j = \left\{ (x-x_j)^2 + (y-y_j)^2 + (z-z_j)^2 \right\}^{1/2} \quad (式2)$$

$$\sigma = (r_{\text{guest}} + r_{\text{framework}}) \times 2^{-1/6} \quad (式3)$$

Fig. 3 に規格化した $U(x, y, z)$ を示す。両 channel 内には同程度の深さのポテンシャル井戸があるが、その形状は大きく異なっている。Fig. 3 (b, c) は各 channel 内のポテンシャル井戸で、ポテンシャルが最小となる経路を点線で示している。Sinusoidal

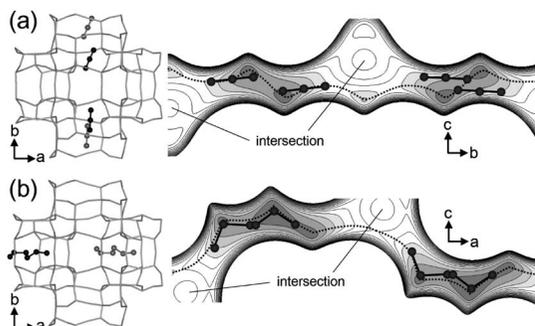


Fig. 4. (a) $\text{CO}_2^{6)}$ 及び (b) $\text{DME}^{7)}$ の実際の吸着構造

channel のポテンシャル井戸は折れ曲がっているが, straight channel のポテンシャル井戸は直線的である。安定な吸着サイトとは各原子を安定な吸着位置に配置できるサイトであるから, 折れ曲がった構造の吸着質であれば sinusoidal channel の方が原子をポテンシャルの小さい位置に配置することができ, また直線的な構造の吸着質であれば straight channel の方が原子をポテンシャルの小さい位置に配置することができるであろう。Fig. 4 に $\text{CO}_2^{6)}$ 及び $\text{DME}^{7)}$ の実際の吸着構造とそれらを $U(x, y, z)$ と重ねたものを示す。左側に示した吸着構造では対称操作で関連付けられる独立でない吸着位置は灰色とした。直線分子の CO_2 は straight channel を安定な吸着サイトとし, 折れ曲がった構造の DME は sinusoidal channel を安定な吸着サイトとしている。この吸着質の立体構造 (折れ曲がっているか直線的か) による channel の選択は, n -アルカンや *cis*-, *trans*-2-ブテン, 2-ブチン等の様々な構造の炭化水素でも同様に示され, 一般的な傾向であることが確かめられている⁵⁾。このように channel によって吸着サイトとしての安定性が異なるのであるから, 既に述べたように細孔への進入, 輸送という段階についてもその挙動は channel によって異なるはずである。

3. 結晶面の選択的封鎖及び単結晶 XRD による構造解析

MFI 型ゼオライト細孔への吸着挙動の異方性は多くの興味を引き付け, 様々な方法で検討されてきた。Caro *et al.*⁹⁾ は c 軸を配向させた ZSM-5 結晶に銅をスパッタすることで異方性の観測を試みているし, 他にも Hong *et al.*^{10,11)} によるパルス磁場勾配 NMR 法, また Gueudré *et al.*¹²⁾ による干渉顕微鏡法

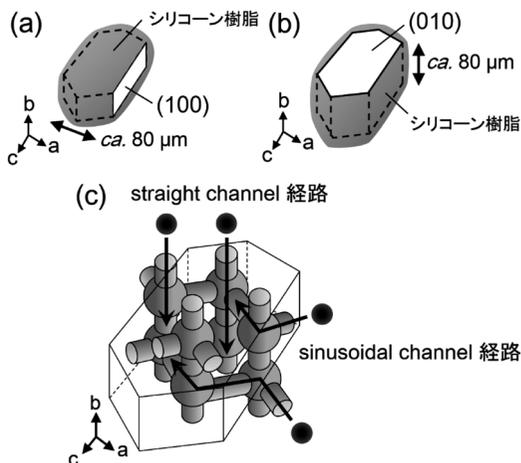


Fig. 5. シリコン樹脂による結晶面の封鎖と吸着経路

(a) (100) 以外の封鎖, (b) (010) 以外の封鎖, (c) 各吸着経路

での検討も報告されている。これらの検討では channel が走っている a 軸及び b 軸方向に対し, c 軸方向の拡散が遅いことは確かめられているが, 肝心の a 軸方向と b 軸方向との違いを直接観測することはできていない。その理由の一つは, 試料の調製の際に大量の単結晶を軸を揃えて配列しなければならないという実験上の困難さであろう。MFI 型ゼオライトの単結晶の形状は c 軸方向が最も長く a 軸及び b 軸方向は概ね同程度の長さであることが多いため, 単結晶を配列する際, c 軸を揃えることは比較的容易だが a 軸あるいは b 軸を揃えることは困難なのである。

本研究では, Fig. 5 (a), (b) に示すようにシリコン樹脂で結晶面を直接封鎖することで吸着経路を一方の channel に制限した。(100) には sinusoidal channel 入口が, (010) には straight channel 入口があるため, 吸着経路とする channel 入口がある面のみを残し他の面を封鎖することで, それぞれ Fig. 5 (c) に示すような sinusoidal channel 経路, 及び straight channel 経路での吸着実験が可能となるのである。シリカライト-1 単結晶の外形は“coffin shape”といわれる特徴的な形状であり, (100) と (010) とを見分けることは容易である。Fig. 6 にシリコン樹脂で結晶面を封鎖した実際の試料を示す。吸着質には CO_2 及び DME を用いた。これらの分子は前述のようにそれぞれ straight channel 及び sinusoidal channel

を安定な吸着サイトとしており、吸着経路と安定な吸着サイトとの関連を検討する上で適当である。また、これらの様々な吸着量における熱力学的に安定な吸着構造はFig. 7にモデルを示すとおり既に明らかとなっており^{6,7,13}、試料の吸着構造を解析すればどの程度吸着が進行したかが分かる。さらに、それら吸着サイトの占有率の和から吸着量を算出すれば各経路での吸着速度を比較することができる。ここでいう吸着速度とは、Fig. 1に示した様々な段階全体を含むものである。なお、吸着量 (molecules / unit cell) に対する試料結晶の大きさの影響はキャ

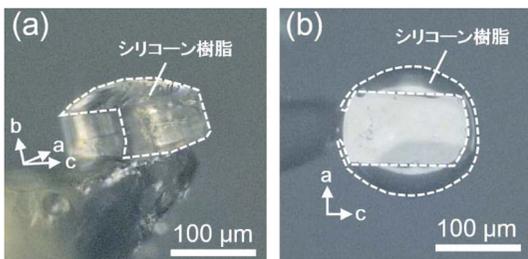


Fig. 6. シリコン樹脂により結晶面を封鎖した試料
(a) (100) 以外の封鎖, (b) (010) 以外の封鎖

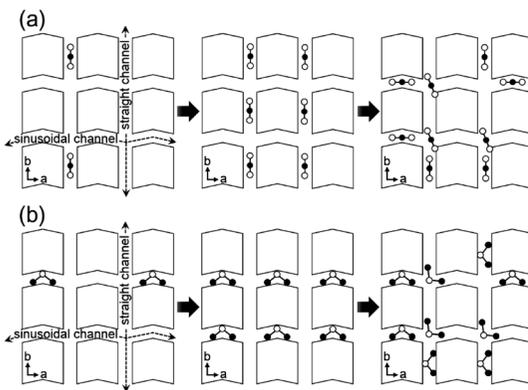


Fig. 7. (a) CO₂^{6,13} 及び (b) DME⁷ の吸着過程モデル

ンセルされており、吸着量は直接比較できる。気相に曝される結晶面にある細孔入口の数はいずれの経路でも同じ (ca. 20×13 Å²あたり2か所) であり、その面に垂直方向の結晶の大きさもFig. 5 (a), (b)に示すように同じ (ca. 80 μm) となるように結晶を選んでいるからである。その他本実験の詳細は既報¹⁴)にゆずる。

本実験手法の特徴は大きく質の良い単結晶を用いている点にある。その大きさから結晶面を直接封鎖する操作が可能であるし、さらに質が良ければ1つの単結晶から吸着構造を決定することも可能なのである。

4. CO₂及びDMEの吸着経路

吸着時間0.5, 3 hでのCO₂の吸着構造から得た各吸着サイトの占有率、及びそれら占有率の和から算出した吸着量をTable 1に示す。ここで、SIN, STR, INTはそれぞれsinusoidal channel, straight channel, intersectionへの吸着サイトである。Fig. 8は吸着時間3 hでの吸着構造である。CO₂はstraight channel経路の方が吸着の進行が速く、吸着速度が大きいことが分かる。また、吸着時間12, 24 hでのDMEの吸着構

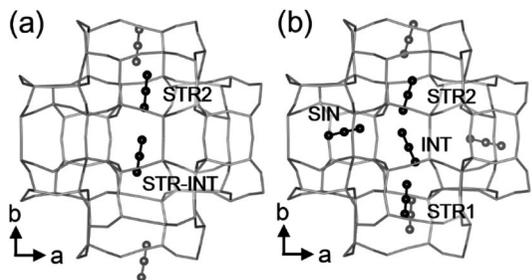


Fig. 8. CO₂の吸着構造 (吸着時間3 h)
(a) Sinusoidal channel 経路, (b) Straight channel 経路

Table 1. CO₂の吸着サイトの占有率及び吸着量 (molecules/unit cell)

吸着時間 (h)	Sinusoidal channel 経路			吸着量	Straight channel 経路			吸着量
	占有率				占有率			
	SIN	STR	INT		SIN	STR	INT	
0.5	—	0.14	—	0.6	—	0.20	—	2.3
3	—	0.28	—	2.4	0.10	0.38	0.44	4.4
		0.31 ^a				0.20		

^a STR-INT

Table 2. DMEの吸着サイトの占有率及び吸着量 (molecules / unit cell)

吸着時間 (h)	Sinusoidal channel 経路				Straight channel 経路			
	占有率			吸着量	占有率			吸着量
	SIN	STR	INT		SIN	STR	INT	
12	0.54	—	—	2.2	0.17	—	—	0.7
24	0.58	0.12 0.28	—	3.9	0.24	—	—	1.0

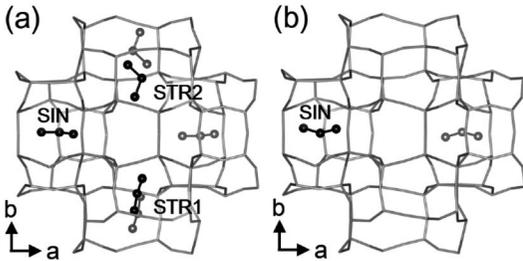


Fig. 9. DMEの吸着構造 (吸着時間24 h)

(a) Sinusoidal channel 経路, (b) Straight channel 経路

造から得た占有率及び吸着量を Table 2 に, 吸着時間 24 h での吸着構造を Fig. 9 に示す。CO₂ とは逆に DME は sinusoidal channel 経路の方が吸着の進行が速く, 吸着速度が大きい。これらの結果から, 吸着経路によって吸着速度が異なること, また CO₂ と DME の安定な吸着サイトはそれぞれ straight channel と sinusoidal channel であることから, いずれも安定な吸着サイトを経路とした方が吸着が速いことが明らかとなった。これらの吸着構造は経路には依存していない。CO₂ は sinusoidal channel 経路でも straight channel から吸着していくし, DME は straight channel 経路でも sinusoidal channel から吸着していく。これらの構造は吸着量にのみ依存しており, それぞれの吸着量における定常状態に達していると考えられる。つまり, これらの構造から速度論的に安定なトラップサイトや輸送の速さ等の情報は得られない。しかし, その吸着量の時間変化から Fig. 1 に示す各段階を通した全体の吸着速度を知ることができる。本実験は Fig. 10 のようにモデル化することができるであろう。ここで, $n(t)$ は吸着時間 t における吸着量である。シリコン樹脂での封鎖により 2 つある吸着経路を一方のみに制限し, 吸着時間による吸着量の増加を測定することで, 各経路の吸着速度を比較できるのである。複雑さを避けるため, 吸着

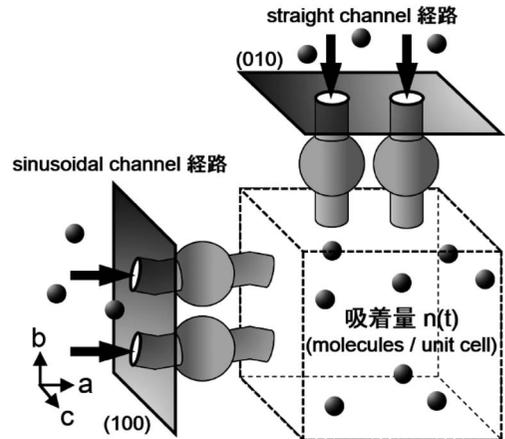


Fig. 10. 吸着実験モデル

を最も単純である可逆 1 次反応と仮定する。具体的には吸着及び脱着を 1 次反応と仮定している Langmuir 吸着速度式を用いる (式 4)。なお, 式 5 は式 4 を線形化したものである。ここで, n_{eq} は平衡吸着量, k は速度定数である。このモデルでは, Fig. 1 に示した様々な段階での速度の情報は全て速度定数 k に含まれていると解釈できる。

$$n(t) = n_{eq} \{1 - \exp(-kt)\} \quad (\text{式 4})$$

$$\ln \left[\frac{n_{eq}}{n_{eq} - n(t)} \right] = kt \quad (\text{式 5})$$

Fig. 11 は各吸着経路での吸着量の時間変化で, 吸着量は吸着構造の占有率の和から算出した (Table 1, 2)。図中の点線は式 4 及び式 5 で示した可逆 1 次反応モデルである。 n_{eq} には CO₂ 及び DME それぞれ重量法及び TG-DTA での測定結果を用い, 5.62⁶⁾ 及び 6.74⁷⁾ (molecules / unit cell) とした。吸着量の時間変化はモデルと概ね合っており, この過程が単純な可逆 1 次反応であることが分かる。Table 3 に Fig. 11 のプロットから得た速度定数 k の値を示す。CO₂ は sinusoidal channel 経路に比べ straight channel 経路の

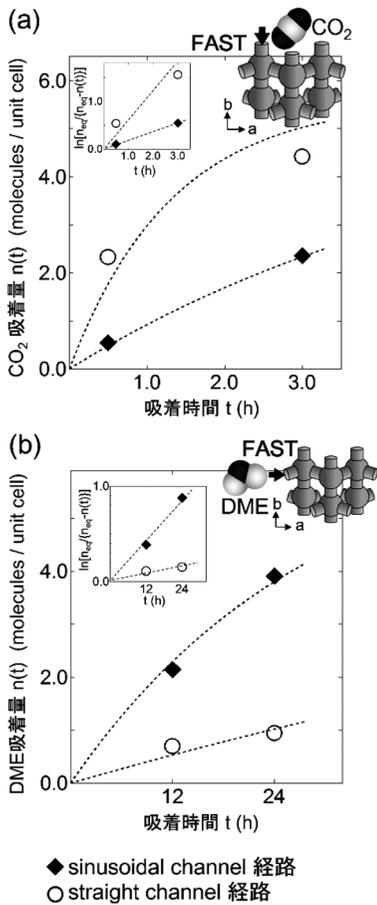


Fig. 11. 各吸着経路での吸着量の時間変化
(a) CO₂, (b) DME

Table 3. 可逆1次反応モデルでの速度定数 k (h⁻¹) と主な進入経路

	$k_{\text{sin}}^{\text{a}}$	$k_{\text{str}}^{\text{b}}$	主な吸着経路
CO ₂	0.18	0.76	straight channel 経路 (4.2倍)
DME	0.035	0.0069	sinusoidal channel 経路 (5.1倍)

^a sinusoidal channel 経路での k

^b straight channel 経路での k

方が4.2倍速く、DMEは逆にsinusoidal channel経路の方が5.1倍速いことが分かった。この結果はchannelによる吸着速度の違いを定量的に明らかにした初めての例である。MFI型ゼオライト細孔への吸着にはchannelによる明確な異方性が存在することが明らかとなった。細孔径が同程度のchannelであってもこのように吸着速度の違いが生じ、主な進入経路が存在することは興味深い。

シリコン樹脂によりシリカライト-1単結晶の結晶面を直接封鎖するという手法により、CO₂及びDMEの主な吸着経路が明らかとなった。Straight channelを安定な吸着サイトとするCO₂はstraight channel経路を主な吸着経路とし、逆にsinusoidal channelを安定な吸着サイトとするDMEはsinusoidal channel経路を主な吸着経路としている。

5. おわりに

マイクロ細孔への吸着での細孔表面への進入及び輸送という段階に注目し、MFI型ゼオライト細孔への吸着挙動の異方性についてこれまでに得た知見をまとめた。Channelによる吸着サイトの安定性の違いはCO₂やDMEに限ったことではなく、折れ曲がった構造の n -アルカンはsinusoidal channelを、また直線分子の2-ブテンはstraight channelを安定な吸着サイトとすることが分かっている⁵⁾。このことから、 n -アルカンは主にsinusoidal channel経路で、また2-ブテンは主にstraight channel経路で吸着していることが想像できる。このような吸着挙動の異方性は一般性のあるテーマであり、さらなる研究が求められる。

謝辞

本研究は博士課程での研究成果の一部をまとめたものだが、清野慎太郎氏、岩間渉氏の修士課程の研究成果を参考にしている。また単結晶XRDデータの測定にはBruker社与座博士の多大なご支援も頂いた。ここに感謝の意を表したい。

文献

- 1) H. van Koningsveld, J. C. Jansen and A. J. M. de Man, *Acta Cryst.*, **B52**, 131 (1996).
- 2) H. van Koningsveld and J. C. Jansen, *Micropor. Mater.*, **6**, 159 (1996).
- 3) H. van Koningsveld and J. H. Koegler, *Micropor. Mater.*, **9**, 71 (1997).
- 4) 岩間渉, 神谷奈津美, 西宏二, 横森慶信, 第25回ゼオライト研究発表会, C24 (2009).
- 5) S. Fujiyama, S. Seino, N. Kamiya, K. Nishi, K. Yoza and Y. Yokomori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15839 (2014).
- 6) S. Fujiyama, N. Kamiya, K. Nishi and Y. Yokomori, *Langmuir*, **30**, 3749 (2014).
- 7) S. Fujiyama, S. Seino, N. Kamiya, K. Nishi and Y. Yokomori, *Acta Cryst.*, **B70**, 856 (2014).
- 8) R. E. Richards and L. V. C. Rees, *Langmuir*, **3**, 335 (1987).

- 9) J. Caro, M. Noack, J. Richter-Mendau, F. Marlow, D. Petersohn, M. Griepentrog and J. Kornatowski, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13685 (1993).
- 10) U. Hong, J. Kärger, R. Kramer, H. Pfeifer, G. Seiffert, U. Müller, K. K. Unger, H.-B. Lück and T. Ito, *Zeolites*, **11**, 816 (1991).
- 11) U. Hong, J. Kärger, H. Pfeifer, U. Müller and K. K. Unger, *Z. Phys. Chem.*, **173**, 225 (1991).
- 12) L. Gueudré, T. Binder, C. Chmelik, F. Hibbe, D. M. Ruthven and J. Kärger, *Materials*, **5**, 721 (2012).
- 13) S. Fujiyama, N. Kamiya, K. Nishi and Y. Yokomori, *Z. Kristallogr.*, **229**, 303 (2014).
- 14) S. Fujiyama, K. Yoza, N. Kamiya, K. Nishi and Y. Yokomori, *Acta Cryst.*, **B71**, 112 (2015).

Adsorption Pathway of CO₂ and Dimethyl Ether in Silicalite-1 Zeolite Channels —Observation of adsorption anisotropy by selective sealing of crystal faces and single-crystal XRD structural analysis—

Shinjiro Fujiyama and Yoshinobu Yokomori

Department of Applied Chemistry, National Defense Academy,
1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239-8686

The MFI-type zeolite has two kinds of orthogonal channels: sinusoidal channel and straight channel. The mouths of the sinusoidal channels are on (100) crystal faces, while those of the straight channels are on (010) faces. The entrance and diffusion pathway of CO₂ and dimethyl ether (DME) in MFI-type zeolite channels are investigated by a selective sealing method. The channel mouths are directly sealed by silicone resin so as to restrict the entrance and diffusion pathways to the sinusoidal channel pathway or the straight channel pathway. The locations and loadings of the guest CO₂ and DME molecules are determined by single-crystal X-ray diffraction structural analysis. The structures show the difference of the adsorption rates between the pathways. CO₂, favoring the straight channel as its stable adsorption site, selects the straight channel pathway as the dominant pathway. DME, favoring the sinusoidal channel as its stable adsorption site, selects the sinusoidal channel pathway as the dominant pathway. The dominant pathway correlates with the stability of the channel as adsorption sites. The straight channel pathway is 4.2 times faster than the sinusoidal channel pathway for the CO₂, and the sinusoidal channel pathway is 5.1 times faster than the straight channel pathway for the DME. This is the first report to describe the quantitatively-measured adsorption anisotropy of the MFI-type zeolites.

Key words: MFI-type zeolites, silicalite-1, single-crystal XRD, adsorption anisotropy, adsorption rate

Copyright © 2015 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.