

## フーージャサイト型ゼオライト細孔内の水分子の吸着状態

(横浜市大院・理\*、東電大・工\*\*、米子高専・物質工\*\*\*)

○ 森田智博\*、本多 尚\*、石丸臣一\*、田中 晋\*\*

**[序]** ゼオライトはアルミノケイ酸塩で  $\text{SiO}_4$  と  $\text{AlO}_4$  を基本構造に持ち、結晶中にサブナノメートルサイズの細孔を持っている。ゼオライトは合成ゼオライトを含め 100 種類以上知られているが、細孔の直径が低分子量の分子とほぼ同程度であるフーージャサイト型ゼオライト(FAU)を本研究では用いた。FAU の単位格子は Fig. 1 で表され、Si と Al の比率を変えても同じ構造をとることができる。Si と Al では、価数が異なるので、細孔内には電荷を打ち消すために陽イオンが存在する。この陽イオンは容易に他の陽イオンに交換することができる。さらに、細孔内には包蔵水が取り込まれている。これまで我々は Si/Al 比、陽イオン種が異なる FAU を合成し、固体高分解能 NMR 測定を行い、包蔵水の電子状態を調べてきた。これまでの研究から、包蔵水の電子状態が陽イオンにより異なることが明らかになってきた<sup>1)</sup>。しかし、NMR 測定だけでは FAU と包蔵水の相互作用の強さを明らかにすることが難しかった。そこで、TG-DTA などの熱測定を行い、NMR 測定で得られた水の  $^1\text{H}$  の電子密度と吸着の強さの関係を考察した。

また、FAU には Fig.2 に示すように、 $\text{S}_I$ 、 $\text{S}_{II}$ 、 $\text{S}_{III}$  の 3 つの陽イオン交換サイトがある。 $\text{S}_I$  はソーダライトを結ぶ六方柱の内部にあり、陽イオンはエネルギー的に最も安定であるが、

イオン半径の大きい  $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  イオンは内部に入ることが難しい。つまり、 $\text{S}_I$  サイトはイオン交換不活性サイトである。FAU 合成時は、 $\text{Na}^+$  イオンが  $\text{S}_I \sim \text{S}_{III}$  サイトを占有している。これをイオン交換することで、目的の陽イオン型 FAU を調製することができる。上記のように  $\text{S}_I$  サイトは  $\text{Rb}^+$  や  $\text{Cs}^+$  イオンに置換できないので、 $\text{Rb}$  型や  $\text{Cs}$  型は正確に書くと、 $\text{Na}_x\text{Rb}_{(1-x)}$  型と  $\text{Na}_y\text{Cs}_{(1-y)}$  型となる( $x, y = 0 \sim 1$ )。本研究では、 $\text{S}_I$  サイトの影響を明らかにするために  $\text{S}_I \sim \text{S}_{III}$  サイトが Li 型の FAU を  $\text{Rb}^+$  や  $\text{Cs}^+$  でイオン交換した  $\text{Li}_n\text{Rb}_{(1-n)}$  型と  $\text{Li}_m\text{Cs}_{(1-m)}$  型 FAU を合成した。測定には  $^1\text{H}$  MAS NMR を用い、これらの FAU に含まれる包蔵水の状態を調べた。

**[実験]** 本研究では、Si/Al 比が異なる 3 種類の FAU を合成し、市販の 2 種類の FAU と合わせて計 5 種類の FAU を用いた。各 FAU の Si/Al 比は 1.0、1.2、1.7、2.2、3.5 である<sup>1)</sup>。これらの FAU は MCl 水溶液 ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) を用いて陽イオン交換を行った。 $^1\text{H}$  MAS NMR 測定は Bruker 社製 Avance 600 分光器を用い、共鳴周波数 600.13 MHz で測定を行った。MAS の回転速度は 30 kHz で、内部標準としてシリコンゴム(0.12 ppm)を用いた。また、TG-DTA 測定は Seiko Instruments Inc. 製 TG/DTA 6300 を用いて室温から 400 °C まで行った。

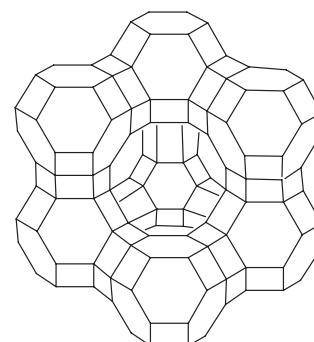


Fig. 1 Unit Cell of FAU

(Apexes show Si or Al atoms.

O atoms are left out.)

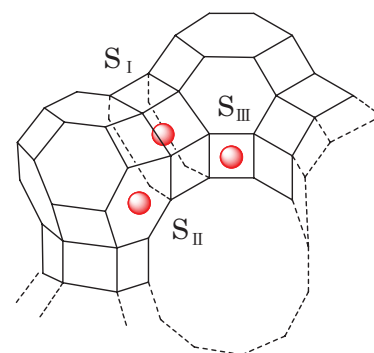


Fig. 2 Sites of Ion Exchange in FAU

## 【結果と考察】

Fig. 3 に FAU の  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを示す。4.5 ~ 5.5 ppm 付近に観測されたピークは FAU 中の包蔵水に帰属することができる。ピークは Na もしくは K 型 FAU までは陽イオン半径が大きくなるにつれて高磁場シフトし、それ以降イオン半径が大きくなると低磁場シフトする傾向が Si/Al 比に関係なく得られた。

次に、TG-DTA 測定で得られた結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から、Na もしくは K 型 FAU は低温で水を放出しやすいことが明らかになった。 $^1\text{H}$  MAS NMR、TG-DTA 測定結果から、

Na, K 型 FAU の包蔵水の  $^1\text{H}$  は電子密度が高く、包蔵水は FAU に弱く吸着していることが考えられる。これらの結果を考察するために、量子科学計算を行った。Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>イオンに水分子を配位させた(配位数はそれぞれ 6, 6, 6, 8, 12)モデルを Gaussian 03W でシミュレーションし、水分子の  $^1\text{H}$  のケミカルシフト値を求めた。その結果は NMR スペクトルの傾向と一致したので、陽イオン種によって水分子の配位数が異なることが  $^1\text{H}$  の電子密度に影響を及ぼしていると考えられる。そして、Fig. 2 の 6 員環の径は 250 pm<sup>2)</sup> であり、イオン半径の大きい Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>はイオン交換することができない。そのため、

Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>は FAU 骨格上にむき出しの状態となっていることから、イオン半径の小さい Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>に比べて多くの水分子を配位していると考えられる。配位数の増加が水素結合を強くし、Rb, Cs 型 FAU は Na や K 型 FAU よりも包蔵水を放出しにくい環境になっている可能性がある。

最後に LiRb 型 FAU と LiCs 型 FAU の  $^1\text{H}$  MAS NMR 測定結果を Fig. 5 に示す。Li 型にイオン交換した後 Rb, Cs にイオン交換した FAU は Na 型のそれよりもケミカルシフト値が小さくなることがわかった。このことから、S<sub>1</sub> サイトも水の吸着状態に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

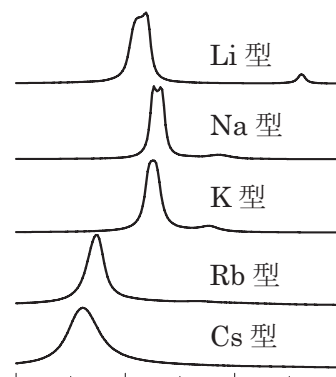


Fig.3  $^1\text{H}$  MAS NMR Spectra of FAU (Si/Al = 1.0)

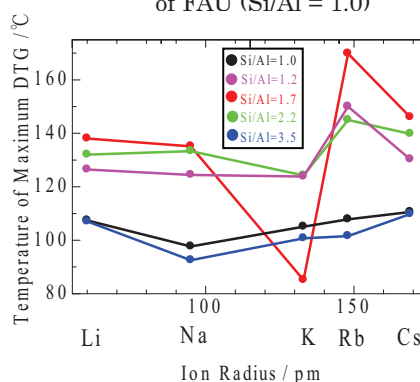


Fig. 4 Temperature of Maximum DTG and Ion Radius

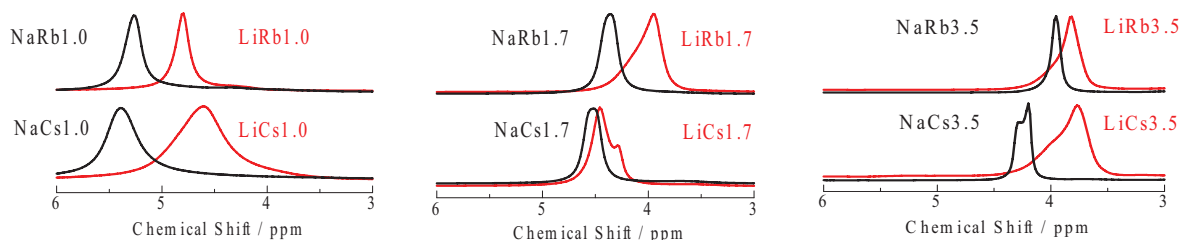


Fig. 5  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra of LiRb, LiCs-type FAU

## 【参考文献】

- 1) 森田智博, 本多 尚, 薬師洋三, 石丸臣一, 第2回分子科学討論会要旨, (2008).
- 2) Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta, *Handbook of zeolite science technology*, Marcel Dekker, Inc (2003).