

## 論文の内容の要旨

ゼオライトや配位高分子、カーボンナノ材料など固体内部に均一なマイクロ細孔 (channel) を持つ物質は一般に多孔性物質と呼ばれている。これらのマイクロ細孔の最大の特徴は、細孔表面との van der Waals 相互作用により室温付近でも分子が安定して物理吸着できることである。様々な多孔性物質の中でも、その熱的・化学的安定性から広く実用化されているものがゼオライトであり、さらに ZSM-5 やシリカライト-1 等の MFI 型ゼオライトはその特徴的な二つの channel から多くの興味を引き付けてきた。MFI 型ゼオライトは  $a$  軸方向に sinusoidal channel、 $b$  軸方向に straight channel を有しており、それらの交点が intersection である。この intersection は channel 内に比べると比較的広い空間となっている。さて、吸着挙動を明らかにする上で最も重要な情報の一つが吸着構造である。芳香族化合物の吸着構造の研究は進んでおり、既に体系的に理解されたといってよい。一方、鎖状化合物の吸着構造は殆ど明らかとなっていない。鎖状化合物の吸着挙動の研究は吸着等温線の測定等による熱力学的アプローチや理論計算に止まっており、体系的な理解は成っていない。最終的な吸着挙動の解明には実際の吸着構造を決定することが不可欠であろう。

本研究では、 $\text{CO}_2$  及びジメチルエーテル (DME) といった単純な構造の鎖状化合物に加え、様々な炭化水素の吸着構造を決定することで鎖状化合物の吸着過程を体系的に明らかにした。鎖状化合物の吸着構造が殆ど解析されてこなかった主な原因は、その晶系・空間群が不明であることである。MFI 型ゼオライトは柔軟な骨格構造をもち、吸着質の存在によって晶系・空間群が変化する。これが単結晶 X 線構造解析を困難にしてきた。本研究ではまずこの晶系・空間群を検討した。その結果、鎖状化合物が吸着したシリカライト-1 は monoclinic の双晶となっており、空間群は  $P2_1/n$ . 1.1 であることが明らかとなった。各相からの回折ピークは高角側の一部を除き重なってしまうが、測定した強度を計算処理で分離することで双晶でも解析が可能である。さらに、様々な鎖状化合物の吸着過程がその構造から体系的に明らかとなった。吸着量の少ない段階 (low-loaded) での吸着サイトは細孔表面との相互作用によって決まり、吸着質のかさ高さ及び立体構造 (折れ曲がっているか直線的か) が重要な要因となる。枝分かれした iso-ブタン及び iso-ペンタンは、そのかさ高さから芳香族化合物同様広い intersection から吸着していく。一方、直鎖状のものは狭い channel から吸着していき、折れ曲がった構造のものは sinusoidal channel を、直線的な構造のものは straight channel を好む傾向がある。さらに吸着量を増加させていくと初期の吸着サイト以外のサイトへも吸着が進行していく。吸着容量程度まで細孔内に充填された構造 (high-loaded) では、 $\text{CO}_2$  やプロパンなどの分子鎖が短いものは両 channel に加え intersection へ、炭素数 4~6 の炭化水素程度の分子鎖の長さの場合は両 channel へと吸着が進行していく。 $n$ -オクタンは分子鎖が長く、その端が straight channel の入口をブロックするため、sinusoidal channel のみに吸着したところで吸着容量に達する。枝分かれしたかさ高い iso-ブタン及び iso-ペンタンは、intersection に加え sinusoidal channel へも吸着する。これら炭化水素の吸着構造は先

行研究による吸着熱や吸着等温線等と密接に関係しており、これら熱力学的な挙動を理解するうえで重要である。

多孔性物質への吸着は多くの段階にわたっている。吸着質は、結晶外表面への吸着、channelへの進入、channel内の輸送を経て、やがて熱力学的に安定な吸着サイトを占有する。MFI型ゼオライトは2種のchannelを有しており、細孔への進入、輸送における経路は各channelを経由するものそれぞれが存在するだろう。本研究では、シリコーン樹脂によりシリカライト-1の結晶面を直接封鎖し、吸着経路を一方のchannelに制限することで、CO<sub>2</sub>及びDMEの主な吸着経路を明らかにした。CO<sub>2</sub>はstraight channelを、DMEはsinusoidal channelを主な吸着経路としており、その吸着速度は4~5倍異なる。このようなMFI型ゼオライトへの吸着挙動の異方性は様々な方法で検討されてきたが、本研究はchannelによる吸着速度の違いを定量的に検討した初めての例である。

シリカライト-1への様々な鎖状化合物の吸着構造や吸着経路が単結晶X線構造解析により明らかとなった。本研究で得られた様々な知見は、今後のマイクロ細孔への吸着、分離、貯蔵、触媒等の研究・開発において重要な情報を提供することになるだろう。