

《解説》

# 吸着誘起相変化 —*p*-キシレン/ZSM-5系—

高石 哲男，堤 和男

豊橋技術科学大学

パラキシレン吸着により ZSM-5 の相変化が起こる。室温では、圧上昇に依り、 $P2_1/n \rightarrow Pnma \rightarrow P2_12_12_1$  と変化する。相変化の機構は極めて単純である。パラキシレンの圧が上がると、圧上昇を緩めようとして、吸着容量の大きい相に移る。つまり、Le Chatelier-Braun の法則に従っている。

この観点から最近のデータを解析できる。吸着等温線は Langmuir モデルで記述出来るが、吸着 hysteresis は定量的には解析できない。hysteresis は結晶のドメイン構造に由来する。ZSM-5 中の Al 含有量が少なければ、hysteresis 曲線は比較的単純だが、Al 量が増すと複雑になる。

## 1. はじめに

*p*-キシレン吸着が、ZSM-5 の相変化を誘起する。この構造問題について、Mentzen の解説がゼオライト (Zeolite News Letter), 1993, 10, pp. 77-90 に載ったが<sup>1)</sup>、この解説からは現象の本質も全体像も見えてこない。最近豊橋技科大でかなり系統的に研究し<sup>2, 8)</sup>、漸く全体像が明らかになった。吸着誘起相変化は一般性のある現象で、他の系でも起こる。ここでは、*p*-キシレンを例にしてその本質を解説することにしよう。

熱力学に Le Chatelier-Braun の法則があるが、具体例で説明しよう。水に圧力をかけると、圧の上昇を緩和すべく、比容積の小さい水に相変化する。つまり、Gibbs の free energy の  $pV$  項の増加を幾分か緩めようとする。余談になるが、このお陰でアイス・スケートが成り立つ。つまり、溶けた水が潤滑剤として働いてくれる。同様に吸着ガス圧を増すと、圧力の上昇を緩和すべく、吸着剤は吸着量の多い相へと変化する。ZSM-5 は室温 *p*-キシレン圧が増すと  $P2_1/n \rightarrow Pnma \rightarrow P2_12_12_1$  と相変化する。これら三相の  $H, S$  と *p*-キシレン吸着熱  $q_{st}$  を図 1 に示す。Le Chatelier-Braun の法則に従っていることが良く分かる。

数年前から吸着分子間相互作用や、吸着によるローカルな歪み等を考慮した統計力学理論が出たが、ゴチャゴチャしているだけで、明解なイメージがない。ここでは、Langmuir 型等温線が良い近似であることを示し、細かいことは省いて本質を浮き彫り

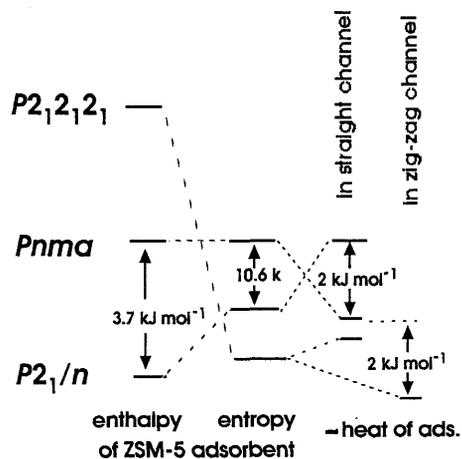


図1 ZSM-5/*p*-キシレン系の熱力学関数と Le Chatelier-Braun の法則

にした。

## 2. 吸着等温線と吸着熱曲線

ZSM-5-1000 (触媒学会 参照触媒), 352 K における *p*-キシレンの Langmuir プロットと吸着熱曲線を図 2 と 3 に示す。Na, H は 7 ユニットセル当たり 1 個あり、これが高い初期吸着熱ピークを生ずるが、統計力学的には無視してよい。Langmuir プロットは吸着量 2.8-3.8 p.u.c. の範囲で良い直線性を示し、4 を越すと急に曲がる。Pnma 相から  $P2_12_12_1$  相になるからである。直線部の相関係数は 0.9999 と良く、Langmuir 式に合う好例である。

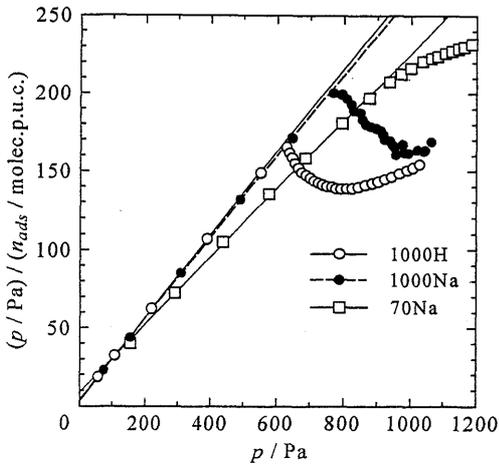


図2 ZSM-5に吸着したp-キシレンのLangmuirプロット：352 KにおけるZSM-5-1000H, ZSM-5-1000 NaとZSM-5-70 Na

直線部はPnma相で、P<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>相になると曲がる。

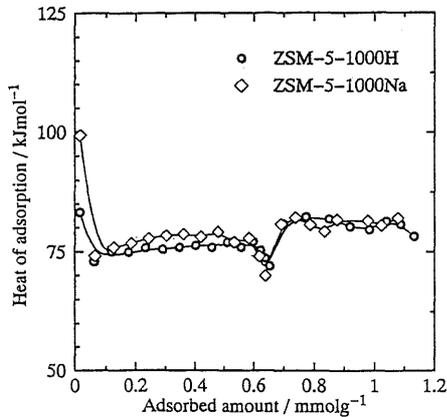


図3 p-キシレン/ZSM-5系吸着熱曲線  
ZSM-5-1000NaとZSM-5-1000Hでは僅かながら差がある。

依って以下各々の相についてLangmuirモデルを採用する。

### 3. ドメイン構造と吸脱着ヒステリシス

ZSM-5とZSM-11の骨格の差異は少なく、bc-面の重ね方の違いに帰せられ、両者はintergrowthしやすい<sup>4)</sup>。またZSM-5のPnma, P<sub>2</sub><sub>1</sub>/n, P<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>相の骨格の差はac-面の重ね方の僅差に帰せられ<sup>5)</sup>、intergrowthが起こりやすい。intergrowthによる歪みを調整するため、結晶はドメイン構造をとることになる。XRDもドメイン構造を示唆している<sup>1, 5)</sup>。

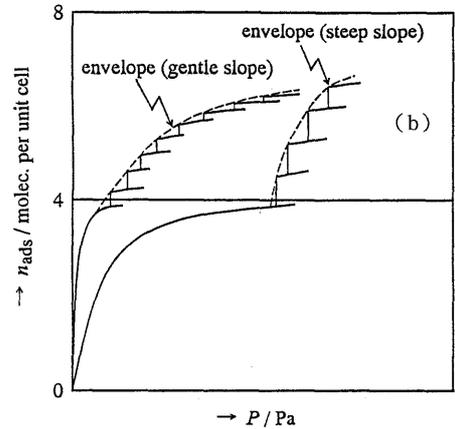
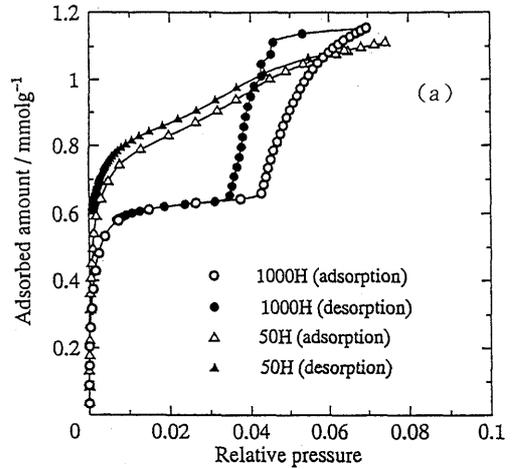


図4 p-キシレンの吸着-脱離のヒステリシス曲線(a)と階段型等温線(b)

Al量の多いZSM-5ではヒステリシス曲線は平べったくなり、相転移点を確定し難い。

ドメイン構造があると、ヒステリシス現象を起こす。強磁性体、強誘電体、強弾性体皆然り。そしてP<sub>2</sub><sub>1</sub>/n相のZSM-5はまさに強弾性体である<sup>6)</sup>。現状ではドメイン構造を直接観察できないが、図4に示すp-キシレンの吸脱着ヒステリシスもドメイン構造に基づくものである。

図中の等温線は滑らかだが、実際は(b)図のようにステップのある等温線の包絡線を見ているのである。各々の等温線はそれぞれのドメインに対応しており、ドメインが小さいからステップ幅もちいさく、滑らかな包絡線を得る。相変化には必ずステップを伴う。このことは統計力学で証明できる。P<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>相(吸着量 > 4 p. u. c.)での等温線は現状では解析できない。Pnma相の等温線だけが解析可能である。

低温、低圧相の  $P2_1/n$  相も解析出来ない。この系では吸着熱曲線の解析が大変役にたつ。

### 4. エンタルピー曲線

まず  $Pnma$ ,  $P2_1/n$  相間の転移を調べよう。相転移を扱う場合には、全系（結晶+吸着分子）のエンタルピーを考える。

$$H_o = H(Pnma) + n_o h_o < 0,$$

$$H_m = H(P2_1/n) + n_m h_m < 0,$$

$$\Delta H = H(Pnma) - H(P2_1/n) = 3.7 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta S = \Delta H/T_t = 3700/350 = 10.6.$$

$$h_o = -84 \text{ kJ mol}^{-1}, h_m = -82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(実測による)

ここにサブスクリプト  $o, m$  は orthorhombic ( $Pnma$ ), monoclinic ( $P2_1/n$ ) を指示する。 $H$  は結晶のエンタルピー、 $h$  は吸着分子のエンタルピー、 $T_t$  は転移温度を表す。 $\Delta H, T_t$  の値は遠藤による<sup>6)</sup>。図5に全系のエンタルピーと吸着量との関係を示し、転移を矢印で表わした。

転移温度 350 K では吸着量が零だから、矢は垂直に上向いている。温度が下がると矢は段々傾いてゆ

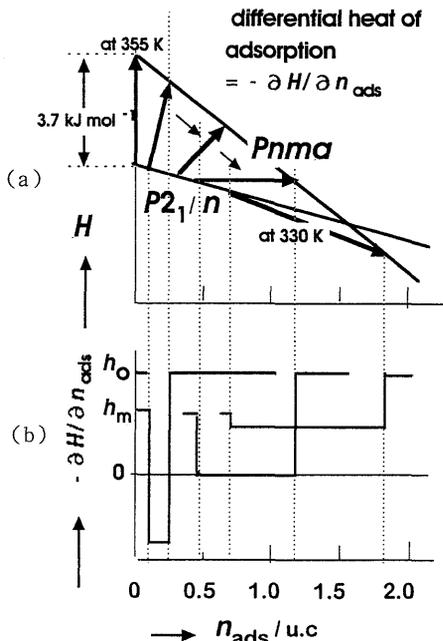


図5 全系 ( $p$ -キシレン+ZSM-5) のエンタルピーの吸着量依存性、および  $P2_1/n$ - $Pnma$  相間の転移 (a) と微分吸着熱 (b)  $\rightarrow$  に沿って相転移する。  $T$  の低下と共に転移点は右側に移動する。  $\rightarrow$  が井戸の底を作る。

き、水平から、ついには下向きになる。微分吸着熱は  $-\partial H/\partial n_{ads}$  で与えられるから、図(b)の様になり、温度が下がると井戸の幅が広がる。この計算結果は実測点の特徴を良く再現している。

### 5. 吸着量 > 4 p.u.c. の領域

如何なる温度でも裸の  $P2_12_12_1$  相は不安定であるから、図1に示した通り、

$$\Delta H' = H(P2_12_12_1) - H(Pnma) > 0$$

(測定不可能)

$$\Delta S' = S(P2_12_12_1) - S(Pnma) < 0$$

(測定不可能)

である。吸着によって  $P2_12_12_1$  相が実現するわけだから、吸着分子を含めた結晶構造しか分からない。結果を図6に示す。 $P2_1/n$ ,  $Pnma$  相ではジグザグ・チャンネルの切り口断面は略円形で、 $p$ -キシレンのベンゼン環が入れない。 $P2_12_12_1$  相では、この切り口が変形して楕円形になり、 $p$ -キシレンを収納できるようになり、収容能力が  $2 \times 4 \text{ p.u.c.}$  と倍増する。 $P2_12_12_1$  相における2種の吸着サイトを図のようにサブスクリプト 1, 2 で指示する。

此の系では、全系のエンタルピー曲線は図7の如く複雑になる。

$$H_p = H(P2_12_12_1) + n_1 h_1 + n_2 h_2 < 0,$$

$$h_2 = -86 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (実測)},$$

$$h_1 : \text{(実測不可能)}$$

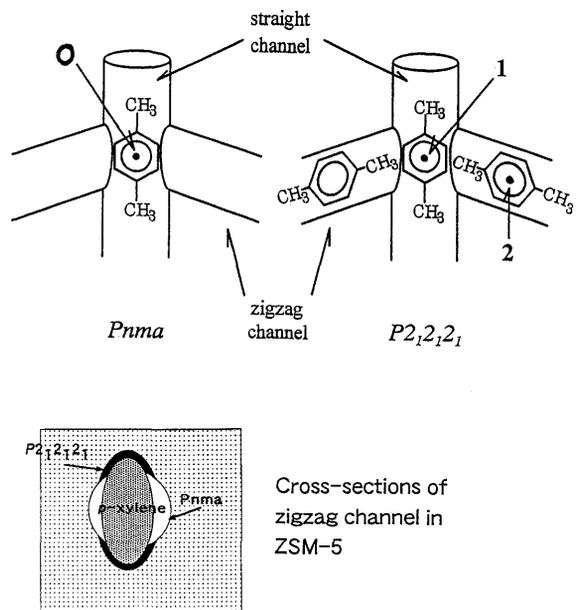


図6  $Pnma$  と  $P2_12_12_1$  相中の  $p$ -キシレン位置

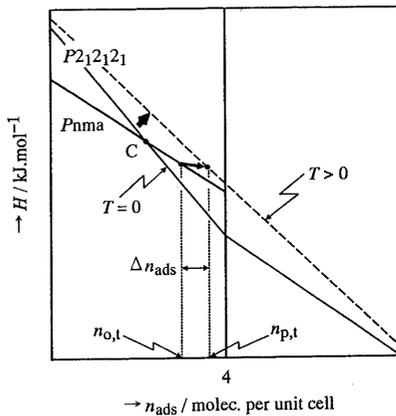


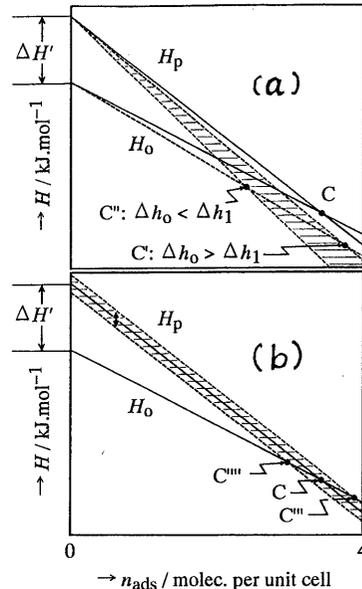
図7 エンタルピー曲線：Pnma, P<sub>21</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>相

此处に  $n_1, n_2$  は温度に依存し、 $T=0$  では  $H_p$  は図中の実線になるが、 $T>0$  では点線のようにになる。サブスクリプト p は para を意味する。

この相変化では  $\Delta S' < 0$  だから、発熱反応しか起こらない。つまり、矢印は水平より下を向く。 $T=0$  では転移点は、図中の二直線の交点 C にあり、 $T>0$  では C より右側(吸着量の多い側)にある。温度があがると右に移動する。つまり、サイト-1 が殆ど満員に近づいてから相転移する。従って吸着量の飛びは小さい。図3の実測点は鋭い刃型の谷を示し、図5のような井戸型にならないが、実験精度のため、幅の極く狭い井戸と見なしてよい。

## 6. カチオン種の効果

カチオン種の効果は図2, 3, 4に見られる。Na型とH型では  $h_0$  に僅かながら差がある。注目すべきは、ZSM-5-1000ではAl, Na或いはHは7ユニット・セル当たり1個である。つまり、28吸着サイト中の1サイト上のカチオン種を変えると、残り27サイト上のp-キシレン吸着熱が変化する。従来の常識では思いも及ばない事象である。『カチオン種や量に応じて骨格が僅かながら変形し、その変形が吸着熱に響く』としか考え様がない。カチオン、そしてAlの分布が規則的でなければ規則的変形は起こらない。Alの規則的分布の研究が急がれる。そして、変形現象が触媒能にどう響くか？ 小野らの実例があるが、未だ詳細は分かっていない。今後



の課題である。

## 7. Al濃度の効果

Alの濃度が増すと等温線は複雑な形になり、解析不可能である。これはドメイン構造の影響であるが、以下定性的議論をする。Al濃度が高い時、Alの分布が不均一になることは良く知られている。不均一分布のに応じて、ドメインの  $\Delta H$  の値も広い分布を持つであろう。その結果転移圧も広範囲に分布する。観測等温線は、極く低圧でステップを持つものから、高圧でステップを持つものまで、種々の等温線を重ね合わせたものになる。このため、図4のZSM-5-50-Hの実測吸着等温線では、相転移がガラガラと起こり、転移の位置を決定できない。

次にカチオン種の影響を論ずる。ZSM-5のNa型はH型より吸着熱が大きいから、H直線の傾斜も大きい。そうすると、相転移点は右の方に移動し、転移点の吸着量は4p.u.c.に近づく。吸着量が飽和値に近づくとき、吸着等温線は限りなく水平に近づき、 $n_{ads}$ の微小変化がPの大きな変化をもたらす。即ち  $dP/dn_{ads} \rightarrow \infty$  となる。Na-型とH型では  $h_0$  が僅かに違い、交点も僅かにズレ、吸着熱曲線は殆ど同じ場所に谷を持つ。然し  $dP/dn_{ads} \rightarrow \infty$  のため、等温線では両者の相転移点は遠く離れてしまう。此の様子は図4にみられる。

## 8. 結 び

吸着現象の本質を理解するには、吸着等温線と吸着熱曲線の両者を測らねばならない。此のことは本例で良く分かったことと思う。ZSM-5系の相転位の研究は10年近く続いているが、熱測定は遠藤の論文一つだけだった。其のため群盲象を撫でるが如く、本質が分からなかった。

精密な吸着等温線を温度を変えて何本もとり、統計力学的に解析すれば、エンタルピー項とエントロピー項を分離できよう。これは原理的には可能だが、実行は楽ではない。最近 Gélín 等はこれを実行して図3と同様の熱曲線を得た<sup>8)</sup>。彼等の熱曲線中の谷は極めて鋭く、現理論に良くあう。彼等は此の谷をZSM-5の第四の相(空想)に帰しているが、これは間違いである。

このNews Letterの性質上、本解説では統計力学的計算は述べない。関心のある方は、さしあつ

ては文献2), 3)を、詳細は近く発表される英文報告を参照されたい。

## 文 献

- 1) Mentzen, B. F., 『ゼオライト』, 1993, 10, 77-90.
- 2) 高石哲男, 中鉢 薫, 堤 和男, 日本吸着学会第9回研究発表会要旨集, 1995, 35.
- 3) 堤 和男, 中鉢 薫, 松本明彦, 高石哲男, 第11回ゼオライト研究会予稿集, 1995, 126.
- 4) Fyfe, C. A., Gies, H., Kokotailo, G. T., Pasztor, C., Strobel, H., Cox, D. E., *J. Ame. Chem. Soc.*, 1989, 111, 2470-2474.
- 5) Koningsveld, H. van, Tuinstra, F., Bekkum, H. van, Jansen, J. C., *Acta Cryst.*, 1989, B45, 423-431.
- 6) Koningsveld, H. van, Tuinstra, F., Jansen, J. C., Bekkum, H. van, *Zeolites*, 1989, 9, 253-256.
- 7) Endoh, A., *Zeolites*, 1988, 8, 250-251.
- 8) Gélín, P., Duetel, J. F. and Menzen, *Microporous Mat.*, 1995, 4, 283.

Adsorption Induced Phase Transition of ZSM-5 by *p*-Xylene

Tetsuo TAKAISHI and Kazuo TSUTSUMI

Toyohashi University of Technology, Toyohashi, 441 Japan

At room temperature, the symmetry of ZSM-5 changes from  $P2_1/n$  to  $P2_12_12_1$  via  $Pnma$  with increasing pressure of *p*-xylene. The adsorption capacities of these phases are 4, 4 and 8 molecules per unit cell, respectively, and the  $Pnma$  phase strongly adsorbs *p*-xylene than the  $P2_1/n$  phase. It is interpreted that the phase transitions obey Le Chatelier-Braun's law, that is, that the phase changes so as to moderate the pressure increase by adsorbing much more molecules.

Adsorption isotherms with high-siliceous ZSM-5 (Si/Al=650) are well described by Langmuir model, and adsorption hysteresis observed are explained in terms of a domain structure of the crystal. With increasing Al-content, the hysteresis curve deviates from square form, indicating a complicated structure of domains.

Adsorption heat curves have broad wells assigned to  $P2_1/n$ - $Pnma$  transition and sharp ones assigned to  $Pnma$ - $P2_12_12_1$ , in accordance with the present theory.