



Title	Dynamic Behavior of Simple Molecules Adsorbed in Mordenite as Studied by Nuclear Magnetic Relaxation
Author(s)	徐, 強
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3094122">https://doi.org/10.11501/3094122</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	徐 強
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 11209 号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Dynamic Behavior of Simple Molecules Adsorbed in Mordenite as Studied by Nuclear Magnetic Relaxation (モルデナイト中に吸着された簡単な分子の動的挙動の核磁気緩和による研究)
論文審査委員	(主査) 教授 中村 巨男 (副査) 教授 大野 健 教授 河合 七雄 教授 鈴木晋一郎 助教授 江口 太郎

### 論文内容の要旨

モルデナイト中に吸着した単純なアルカン分子の動的挙動について核磁気共鳴 (NMR) や吸着等温線の測定によって研究を行った。

ゼオライト中に吸着された分子のダイナミクスに関してはこれまで主に並進拡散について研究されてきた。本研究では、とくに低温領域における吸着分子の再配向 (回転) 運動に着目し、スピン-格子緩和時間  $T_1$  の温度依存性を測定し、吸着分子の回転状態ばかりでなくチャンネル内の吸着ポテンシャル及び吸着分子の分布についても定量的な知見を得た。

真空系に直結した NMR クライオスタットを製作し、常磁性不純物  $Fe^{3+}$  を含まない高純度のモルデナイト試料を合成した。

モルデナイト中に吸着されたメタン、エタン、プロパン及びブタンの  $T_1$  を温度 (4.2K-室温) と被覆率  $\theta$  (例えばメタン:  $\theta=0.09-1.4$ ) の広い領域にわたって測定した。

エタン、プロパン及びブタンについてはただ一つの  $T_1$  極小が、これに対しメタンの場合は被覆率の低い時 15K と 50K に二つの極小が観測された。これらの極小値は、細孔内での吸着分子の自己拡散ではなく、再配向 (回転) 運動によって緩和が担われていることを示している。

エタンの場合、 $T_1$  極小はメインチャンネル内での回転によるものに帰属される。低温領域では C-C 軸周りの回転運動 ( $E_a=1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) と量子力学的なトンネル回転が緩和に影響している。

プロパンの場合は、メインチャンネル内での長軸周りの回転 ( $E_a=3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) による一つの  $T_1$  極小が観測され、低温ではメチル基の C-C 軸周りの回転運動 ( $E_a=6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) とトンネル回転が緩和を支配している。

ブタンは全体としてプロパンと類似の挙動を示し、メインチャンネル内での回転 ( $E_a=5.0-5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、メチル基の C-C 軸周りの回転運動 ( $E_a=6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) とトンネル回転が緩和を支配する。

メタンは他の 3 分子と異なる緩和挙動を示す。エタン、プロパン及びブタンはサイズが大きいことためサイドポケットに侵入できず、それぞれメインチャンネル内での回転によるただ一つの  $T_1$  極小を示すのに対し、メタンの場合は 15 と 50K でそれぞれメインチャンネル ( $E_a=1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) とサイドポケット ( $E_a=2.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 内での回転による  $T_1$  極小が現われる。これらのサイトに吸着された分子数はボルツマン分布に従うので  $T_1$  の温度依存性から、両サイト間のポテンシャルエネルギーの差 ( $70 \text{ J mol}^{-1}$ ) を見積もることができた。低温では (約  $T < 30\text{K}$ ) サイドポケッ

ト内にほとんどの分子が分布し、高温になるにつれメインチャンネル内の分子数が増え、両サイトの分子の割合は50%に近づく。

メインチャンネル内での回転の  $E_a$  は1.0, 1.0, 3.5と5.0–5.5 kJ mol<sup>-1</sup> となっており、規則性のよい挙動を示す。メタンとエタンの値は一致しており、メインチャンネル内で同じような吸着状態にあることがわかる。一方、サイドポケットでのメタンは高い  $E_a$  値をもち、 $T_1$  極小の現われる温度も高くなっている。

アルゴンとメタンの混合吸着系も興味深いテーマの一つである。両成分の割合を変えながらメタンのプロトンの  $T_1$  を測定した結果、吸着状態や分子間相互作用に関する情報を得た：(1) 9.5 ml/g ( $\theta \approx 0.17$ ) あるいは 19.0 ml/g ( $\theta \approx 0.34$ ) のアルゴンが 9.5 ml/g のメタンとともにモルデナイト中に吸着された時、メインチャンネルとサイドポケットに吸着された分子数の比率は両分子について同じである。(2) アルゴンの量が 42.9 ml/g ( $\theta \approx 0.78$ ) に増えた場合、約90%のメタン分子がサイドポケットに約10%のメタンがメインチャンネルに吸着される。このことはいわゆる分子認識の1例を示している。

メタンの高温領域での挙動を調べるため、150と320Kの間で吸着等温線を測定した。250K以上で低吸着領域ではラングミュアタイプの吸着挙動を示す。単分子層吸着量は55 ml/gと見積もられた。被覆率が0.4以下では等量微分吸着熱は一定であり26.2 kJ mol<sup>-1</sup> である。

高温領域でのメタン分子の緩和挙動は(1) スピンローテーション、(2) 平衡気体相分子と吸着分子との交換による影響の二つの機構によって説明される。

まとめると、スピン格子緩和時間  $T_1$  の被覆率と温度依存性は低温領域での吸着分子の回転状態のみならずゼオライト細孔内での分子の分布や細孔の構造を調べるためのよいプローブになることがわかった。

## 論文審査の結果の要旨

ゼオライトは種々の有機化合物に対するすぐれた吸着媒であり、有機反応の重要な固体触媒でもある。ゼオライト系化合物のこのような特性を活用するには、その吸着過程や吸着中心に関するミクロな情報を得ることが不可欠である。徐強君は、代表的なゼオライトであるモルデナイトにメタン、エタン、プロパン、ブタンを吸着させた系について、低温におけるプロトンの核磁気緩和時間測定とメタンに対する吸着等温特性の測定を行った結果、モルデナイトがLangmuir等温式に従う理想的な吸着媒であり、メタン分子を大きなメインチャンネルと狭いサイドポケットに収容すること、後者の方がわずかに安定であることを見出し、さらにこれらの分子とモルデナイト細孔の相互作用、および細孔の分子認識特性に関する分子論的な知見を引出すことに成功した。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。