



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	合成A型ゼオライトにおける交換カチオンのサイト選択性に関する研究
Author(s)	新田, 昌弘; Nitta, Masahiro; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 147-159
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41519
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_147-160.pdf



合成A型ゼオライトにおける交換カチオンの サイト選択性に関する研究

新 田 昌 弘* 青 村 和 夫*

(昭和 53 年 7 月 8 日受理)

Study on the Site Selectivity of Exchangeable Cation in Synthetic Zeolite A

Masahiro NITTA and Kazuo AOMURA

(Received July 8, 1978)

Abstract

Synthetic Zeolite A is a crystalline aluminosilicate well known for its industrial applications as an adsorbent and molecular sieve. Zeolite A has exchangeable cations which are distributed among the three kinds of sites and the cations have their own intrinsic site selectivities. The site selectivity was investigated by the two methods. One of them is an experimental method that is based on the molecular sieve action of zeolite A, and another is a theoretical method that is based on the estimation of cation-zeolite lattice interaction energy. There was a good agreement between the results obtained by the two methods. As a result, the site selectivities determined for cations were as follows: Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Ca^{2+} and Sr^{2+} ions prefer the six-membered oxygen ring site, whereas K^+ , Cs^+ , Tl^+ and Ba^{2+} ions prefer the eight-membered oxygen ring site. It was also concluded that the theoretical method would have considerable use in the determination of the cation sites of other zeolite types, such as X and Y.

1. 緒 論

ゼオライトはフッ石水を含む結晶性アルミノケイ酸塩であり、その成分のアルカリ金属イオンあるいはアルカリ土金属イオンが容易に他のカチオンとイオン交換する特性をもつ鉱物の1種である。天然産ゼオライトに関する化学的研究は半世紀以上も前から行なわれていたが、合成ゼオライトについては、Barrerの研究¹⁾が端緒となって約20年前に新種のゼオライトの工業的生産が可能となってからのことである。この合成ゼオライトを用いた吸着分離や触媒反応の研究は活発に数多く行なわれ、石油化学工業の発展にともない、そのプロセスの開発に大きく寄与している。ゼオライトが吸着剤や触媒として利用価値が高いのは大きい表面積をもっていることと、容易に可逆的イオン交換が行なえることとにもとづいている。イオン交換によりゼオライトは表面積の

*1) 工業分析化学第二講座

大きさや結晶形を変えないが、結晶の有効細孔径や内部静電場を変えうるので吸着特性や触媒活性の改質向上に今日なお多くの期待が寄せられ、努力が費やされている²⁻⁵⁾。

合成 A 型ゼオライトは顕著な吸着特性として分子ふるい作用をもつ。これは結晶の細孔径を支配する骨格中の特定環構造と交換性カチオンとに関係している。すなわち分子の吸着は骨格の酸素 8 員環を窓口として内部空洞への拡散の結果であるから、その環付近でのカチオンの存在あるいは大きさが環径を見かけ上変化させ、そのため通過できる分子と通過できない分子とにふるいわけが生ずることになる。しかしその詳細は不明な点が多い。例えば酸素 8 員環に存在しうるカチオンの種類は？ また交換の初期からそこに存在するのか？などは極めて重要な問題点である。これについては系統的な研究が行なわれていないので、新しい分子ふるい作用をもつゼオライトの開発は試行錯誤の中に進められている。したがって種々のカチオンについて存在する場所（サイト）およびそれらサイトを占有する順序（これをカチオンのサイト選択性とよぶ）を明らかにすれば、特定の分子ふるい効果をもつゼオライトや高い触媒活性をもつゼオライトの設計開発が容易となる。それはさらにゼオライトを用いた触媒反応の機構解明に大きく寄与するであろう。

カチオンのサイト選択性は A 型ゼオライトが合成された直後、その吸着特性とイオン交換とを調べた結果から示唆された²⁾。すなわちあるカチオンのイオン交換率対吸着量曲線を求めると、途中で急上昇や急降下を示すことがある。これは分子通過窓口（酸素 8 員環サイト）が開いたか、閉じたかを示すものであり、これよりそのカチオンのそのサイト占有の難易がわかる。一方カチオンは結晶内のポテンシャルエネルギー極小の位置に存在するであろうが、このポテンシャルエネルギーはカチオンと格子間の種々の相互作用エネルギーの和として求められる。したがって各サイトにおけるエネルギーを見積ってその大小の比較からサイト選択性を決めることができる。

本研究は合成 A 型ゼオライトにおける交換カチオンのサイト選択性を決定することを目的とし、主に分子ふるい効果を利用した実験的方法とカチオンのポテンシャルエネルギーによる安定性を利用した理論的方法とを検討したものである。とくに後者は A 型ゼオライトに限らず、他の型のゼオライトに対しても適用されることを期待している*¹⁾。

2. 実 験

2.1 イオン交換

使用した合成 A 型ゼオライトはユニオンカーバイド社製モレキュラーシーブ 4A であり、カチオン交換は特級試薬の金属塩化物または硝酸塩 0.5 M 水溶液とし、これにゼオライト粉末を浸し、85-90℃の湯浴上で 20 h(約 1 h 毎によくふりまぜる)保持することにより達成した。イオン交換後、脱イオン水で十分に洗滌し、これを 120℃、10 h 乾燥したものを塩化アンモニウム飽和水溶液上、湿度一定条件下に保存した。この保存試料は少なくとも 2 週間以上放置し、吸着水量を一定にした後、水和物として以下の実験に用いた。

イオン交換率は試料中に含有する金属イオンを蛍光分析、原子吸光分析、重量分析およびキレート滴定法により求めた。それら分析法において試料は 1 M 塩酸（または硝酸）に溶解し、それを一定濃度に水で希釈してから測定に供した。

2.2 X 線回折測定

*¹⁾ 本報においては含有カチオンが 1 種類の A 型ゼオライトを M-A で表わし、M-A を他のカチオン (M₂) で一部交換したゼオライトを (M₂^{ex}, M) -A で表わす。

試料の粉末 X 線回折は Cu-K α 線 (Ni フィルター) を用い、シンチレーションカウンター (理学電機製, D-9C 型) にて大気中, 室温で測定した。試料は水和物および 300°C で 4 h 加熱処理したものをアルミニウム製サンプルホルダーに一定量 (厚さも一定) のせて測定した。得られた回折ピーク強度の比較により, ゼオライトの結晶状態の変化を考察した。

2.3 吸着測定

エタンおよびプロパンの吸着は容量法により測定した。25°C での測定に先立ち, 試料は 300°C で 4 h, $1.33 \times 10^{-2} \text{Nm}^{-2}$ 以下の真空下に加熱処理した。吸着速度は詳しく調べなかったが, 吸着量の増加が 2 h にわたって認められなくなった時をもって吸量平衡に達したものとみなした。エタンおよびプロパンはそれぞれ純度 99.9% および 99.99% の市販品を使用前に 2 回真空蒸留して用いた。

3. 理 論

3.1 構造モデル

A 型ゼオライトのユニット・セル (正しくは擬単位胞である)^{*)}の骨格構造を Fig. 1 に示す。単位胞の理想化学組成は $\text{Na}_{12}(\text{SiAlO}_4)_{12}$ で表わされ, Na^+ イオンは結晶中の 3 種類のサイトに分布している。このカチオンを他のカチオンで交換するとその分布も異なる。その一例を Table. 1 に

Table. 1 Cation Sites and Cation Distribution

Site	No. of ring oxygen	No. of site per unit cell	Cation distribution	
			Na ⁺	Ca ²⁺
I	6	8	8	5
II	8	3	3	1
III	4	12	1	0

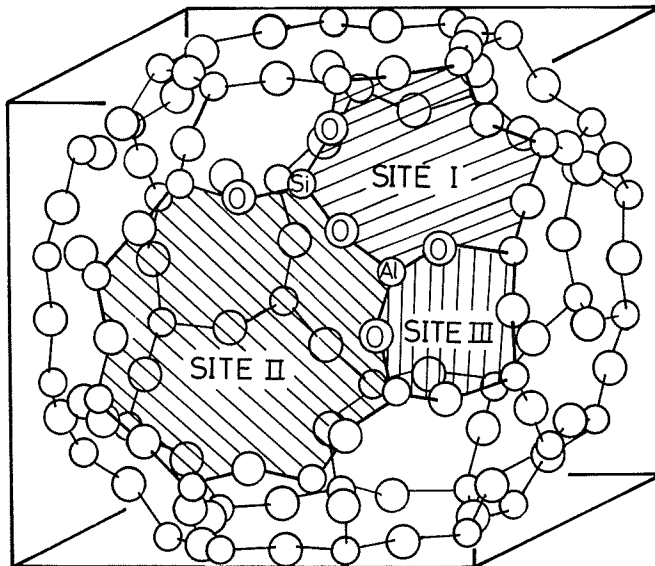


Fig. 1 Unit cell structure of zeolite A.

^{*)} A 型ゼオライトの実際の単位格子定数は水和物で 24.54Å であり, 擬単位格子定数の 2 倍である。しかし単位構造を理解するためには後者の方が便利である。それをここでは単位胞とよぶ。

1に示す。サイトIは酸素6員環，サイトIIは酸素8員環，サイトIIIは酸素4員環のそれぞれ近傍である。本理論ではA型ゼオライトの構造として脱水Na-Aの精密X線解析データ⁶⁾をもとに，計算の簡略化を考慮して若干の単純化を行ない，次のような構造定数を用いた。

(Si, Al) - O の結合距離：1.66 Å；O - (Si, Al) - O の結合角：109.4°；

Si-O-Al の結合角：154.4°

また，これらの定数はゼオライト中のカチオンが他のカチオンで1個もしくは2個交換しても変化しないと仮定した。

3.2 カチオン-格子間のエネルギー計算式

(1) 静電エネルギー， Φ_E ゼオライト結晶中のイオンをすべて点電荷と考えると，それらの間に働くクーロンエネルギーは下式により求められる。

$$\Phi_E = \sum_i \frac{q_M \cdot q_i}{r_{Mi}} \quad \dots\dots (1)$$

ここで q_M ， q_i はそれぞれ交換性カチオンおよび格子イオンの電荷であり， r_{Mi} はそれらイオン間の距離である。クーロンエネルギーの計算はその値の総和への寄与が無視できるような距離，すな

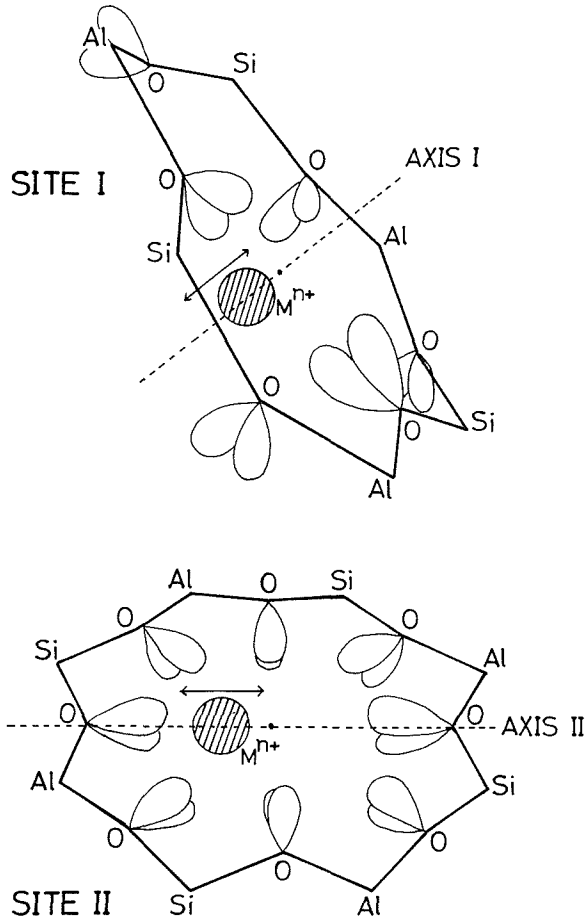


Fig. 2 Cation sites and symmetry axes. Unshared-pair orbitals are shown by two lobes on each oxygen.

わち 18 単位胞の格子点まで求めた。

カチオンは各サイトの中心を通る軸上の 1 点に位置するが^{6,12)}、その位置はカチオンのポテンシャルエネルギーが最小となる点として求め、以下のエネルギー計算はその位置において行なった。軸 I および軸 II を Fig. 2 に示す。

(2) 分極エネルギー, Φ_P ゼオライト結晶中のイオンにより生ずる静電場はカチオンに電気双極子を誘起し、カチオン-格子間に引力を生ずる。これにもとづく分極エネルギーは

$$\Phi_P = -\frac{1}{2}\alpha_M \left(\frac{d\Phi_E}{dr} \right)^2 \quad \dots\dots (2)$$

により求められる。ここで α_M はカチオンの分極率である。

(3) 分散エネルギー, Φ_D カチオンと格子イオンまたは格子原子は瞬間双極子および誘起双極子となって引力を及ぼし合う。この分散力によって生ずるエネルギーは下式により求められる⁷⁾。

$$\Phi_D = \sum_i \left(\frac{A_i}{r_{Mi}^6} + \frac{B_i}{r_{Mi}^8} + \frac{C_i}{r_{Mi}^{10}} \right) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、

$$A_i = 6mc^2 \alpha_M \alpha_i / \left(\frac{\alpha_M}{x_M} + \frac{\alpha_i}{x_i} \right)$$

$$B_i = \frac{45h^2 \alpha_M \alpha_i}{32\pi^2 m} \left[\frac{1}{4 \left(\frac{\alpha_M}{x_M} / \frac{\alpha_i}{x_i} \right) + 2} + \frac{1}{4 \left(\frac{\alpha_i}{x_i} / \frac{\alpha_M}{x_M} \right) + 2} \right]$$

$$C_i = \frac{105h^4 \alpha_M \alpha_i}{256\pi^4 m^3 c^2} \left[\frac{\alpha_M / \alpha_i}{3 \left(\frac{\alpha_i}{x_i} / \frac{\alpha_M}{x_M} \right) + 1} + \frac{3}{4 \left(\frac{x_M}{\alpha_M} + \frac{x_i}{\alpha_i} \right)} + \frac{\alpha_i / \alpha_M}{3 \left(\frac{\alpha_M}{x_M} / \frac{\alpha_i}{x_i} \right) + 1} \right]$$

m は電子の質量, c は光速, x_i はイオンおよび原子の磁化率である。

(4) 反発エネルギー, Φ_R 格子イオンまたは原子にカチオンが接近することにより、両者の電子雲に重なりが生じそれともなって反発力が働く。そのエネルギーは下式により求められる。

$$\Phi_R = \sum_i \frac{D_{Mi}}{r_{Mi}^{12}} \quad \dots\dots (4)$$

ここで D_{Mi} はカチオンの存在する位置で、クーロン力、分極力および分散力が反発力と力的平衡状態にあるとして求めた数値である。

(5) 電荷移動エネルギー, Φ_{CT} サイト II の環の 8 個の酸素原子はその不共有電子対軌道のすべてをサイト II の中心方向に突き出しており、これら軌道間では重なりが生じて不共有電子の非局在化が起こる。またサイト I では環の 6 個の酸素原子のうち、環中心に近い 3 個の不共有電子対軌道間で重なりが生じてその不共有電子の非局在化が起こる。さらにカチオンは各サイトの中心付近に位置するのでカチオンの空軌道と酸素原子の非局在化不共有電子対軌道との間に有効な重なりが生じ、酸素原子の不共有電子がカチオンへ移行可能となる。これにもなう安定化エネルギーは Mulliken の電荷移動理論⁸⁾により求められる。

$$\begin{vmatrix} E_{NB} - E_{RES} & H_{I\ II} - G_{I\ II} \cdot E_{RES} \\ H_{I\ II} - G_{I\ II} \cdot E_{RES} & E_{CT} - E_{RES} \end{vmatrix} = 0$$

$$\Phi_{CT} = E_{RES} - E_{NB} \quad \dots\dots (5)$$

ここで E_{NB} , E_{CT} はそれぞれ電子移動前の非結合構造および電子移動後の電荷移動構造のエネルギーを表わし, E_{RES} は両構造間の共鳴構造がもつエネルギーである。また G_{II} および H_{II} は両構造間の群重なり積分および共鳴積分であり, 後者は Helmholtz-Wolfsberg 近似⁹⁾で見積った。

3.3 カチオンのポテンシャルエネルギー

ゼオライトは (Si, Al) -O 間の結合のイオン性が両原子の電気陰性度の差から Pauling の近似式¹⁰⁾により 50%となるため, 骨格構造として, イオン性と共有結合性を等しくもったものが考慮されるべきである。いまゼオライトの完全イオン構造および完全共有構造に相当する波動関数をそれぞれ ψ_{ion} および ψ_{cov} とすれば, 共鳴構造の波動関数は下式で表わせる。

$$\psi = a\psi_{ion} + b\psi_{cov} \quad \dots\dots (6)$$

ここで両構造の寄与が等しいので係数は $a=b$ としてよい。したがって

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{ion} + \psi_{cov}) \quad \dots\dots (7)$$

真の構造におけるカチオンのポテンシャルエネルギーを E_{real} とすれば, それは共鳴構造のエネルギー値からえられる。

$$E_{real} = \int \psi \mathbf{H} \psi d\tau \quad \dots\dots (8)$$

ここで \mathbf{H} はハミルトニアン演算子, $d\tau$ は系の座標である。式(7)と(8)より

$$E_{real} = \frac{1}{2} \int \psi_{ion} \mathbf{H} \psi_{ion} d\tau + \int \psi_{ion} \mathbf{H} \psi_{cov} d\tau + \frac{1}{2} \int \psi_{cov} \mathbf{H} \psi_{cov} d\tau \quad \dots\dots (9)$$

ここで第2項は $\int \psi_{ion} \psi_{cov} d\tau \approx 0$ のため0とおくことができる。したがって下式をうる。

$$E_{real} = \frac{1}{2} E_{ion} + \frac{1}{2} E_{cov} \quad \dots\dots (10)$$

一方, E_{ion} , E_{cov} は前節の結果から下式で表わされる。

$$E_{ion} = \Phi_E + \Phi_P + \Phi_D + \Phi_R \quad \dots\dots (11)$$

$$E_{cov} = \Phi_E + \Phi_P + \Phi_D + \Phi_R + \Phi_{CT} \quad \dots\dots (12)$$

イオン構造においては電荷移動構造が不安定であるため Φ_{CT} は生じない。すなわち, カチオン-格子間の全相互作用エネルギーは式(10), (11)および(12)により求められる。

4. 結果

4.1 実験結果および考察

(1) Na^+ および Ti^+ イオンのサイト選択性原料の Na-A ゼオライト中の Na^+ イオンを Ti^+ イオンにより交換した試料の水和物および脱水物の X 線回折測定結果からは何ら構造変化は認められず, 結晶性の保持が確かめられた。種々の交換率を有する一連の交換体(これらを $(\text{Ti}^{ex}, \text{Na})\text{-A}$ で表わす)につ

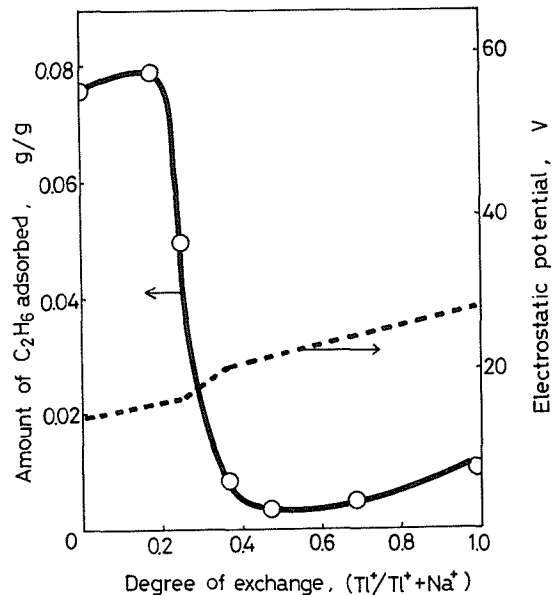


Fig. 3 Adsorption of ethane on $(\text{Ti}^{ex}, \text{Na})\text{-A}$ at $2.67 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$ and 273K.

いてエタンの吸着量を測定した結果を Fig. 3 に示す。曲線は 30% 交換体において急激な降下を示すが、これは $(K^{ex}, Na) - A$ でみられる様相²⁾と類似している。30% 交換体の有効細孔径はエタン（動力的分子直径 3.8 \AA ）が吸着されないから、 $Na - A$ の有効細孔径 (4 \AA) より小さいことがわかる。

$Na - A$ ⁹⁾ および $Tl - A$ ¹⁰⁾ のカチオンが先に述べた 3 種類のサイトに分布していることは単結晶 X 線構造解析により明らかにされている。しかしながら 3 種類のサイトのうち、どのサイトの Na^+ から交換されるのか、すなわち Tl^+ イオンはどのサイトを優先的に占有するのかについては何もわからない。 $(Tl^{ex}, Na) - A$ の X 線解析を行なえば Tl^+ イオンのサイト選択性を知りうるが、単結晶調製が困難なこと、数多くの交換体について測定の必要があることなどから、実行不可能の場合が多い。そこで前述のように A 型ゼオライト特有の分子ふるい作用に着目することにより Tl^+ イオンのサイト選択性を推定することは容易である。エタンはサイト II の酸素 8 員環窓を通して吸着されるから、Fig. 3 にみられるようにエタンの吸着量が交換率 30% を越えたところで急減することは、この時点で 3 個のサイト II はすべて Tl^+ イオンで占められたことを示している (12 個の Na^+ イオンのうち 3 個が Tl^+ イオンと交換したとき交換率は 25% となる)。それ以上の交換においては Tl^+ イオンは吸着特性にほとんど関係しないサイト I および III へ入ることになる。またサイト III の Na^+ イオンは 12 個の Na^+ イオンのうち最も不安定な存在であるから、 Tl^+ イオンによるサイト III 占有も最後になると考えられる。したがって $(Tl^{ex}, Na) - A$ のカチオン分布は Fig. 4 のように書くことができる。

ゼオライトのイオン交換はすべて可逆的に行なわれ、また Fig. 3 の吸着等圧線も可逆的に得られることがわかったので、Fig. 4 より、 Na^+ イオンはサイト II よりサイト I を好み (サイト I 選択性)、 Tl^+ イオンはサイト I よりサイト II を好む (サイト II 選択性) と結論できる。この Tl^+ イオンのサイト選択性は K^+ イオンのそれと同一であり^{2,12)}、その理由を両イオンともに Na^+ イオンより大きいということに帰しがちであるが、そのように単純には理解しがたいことを後節で明らかにする。

なお、交換率 0–20% および 50–100% の

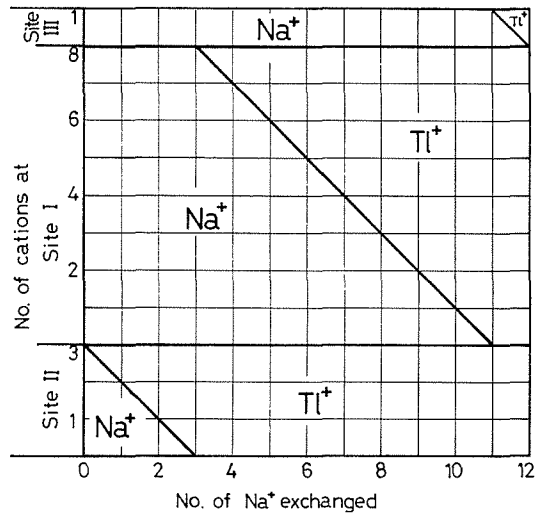


Fig. 4 Cation distribution of $(Tl^{ex}, Na) - A$.

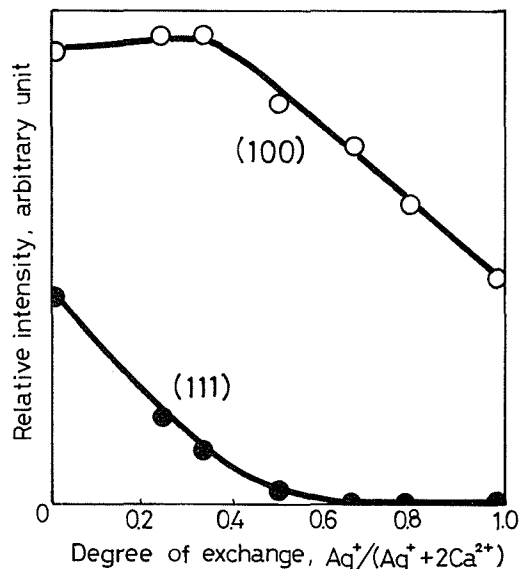


Fig. 5 Relationship between X-ray powder diffraction intensity and the degree of ion exchange.

($\text{Ti}^{\text{ex}}, \text{Na}$)-A は細孔径が狭まりつつあったり、十分に狭まっているにもかかわらず、吸着量が若干増加している (Fig. 3)。これはイオン交換によって誘起された表面の引力ポテンシャルが分子ふるい効果のある程度やわらげて吸着を促進させているものと考えられる。サイト II の分子通過位置におけるクーロンポテンシャルを求めた結果¹³⁾を Fig. 3 に点線で示すが、それは上述の推察を支持している。

(2) Ca^{2+} イオンおよび Ag^+ イオンのサイト選択性 ($\text{Ag}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}}$)-A セオライトは Na-A を母体として初め Ca-A をつくり、次にこれを Ag^+ イオンで交換して調製したが、それら試料もすべて結晶構造を保持していることを X 線回折結果により確認した。一方、 Ag^+ イオンの X 線質量吸収係数は Ca^{2+} イオンのそれより著しく大きいので Ca-A を Ag^+ イオンで交換すると、($\text{Ag}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}}$)-A の特定格子面の X 線回折強度が変化することが予想される。この回折強度の変化するピークに注目してその面を知れば Ag^+ イオンの位置を推定しうる。イオン交換率と特定面のピーク強度との関係を Fig. 5 に示す。ここで (100) 面はサイト II に相当し、(111) 面はサイト I に相当する。(111) 面のピーク強度は交換率の増加とともに急激に減少し、高交換率でそのピークはほぼ消滅した。一方、(100) 面の強度は約 30% 交換体までは減少せず、その後徐々に減少しはじめた。これは Ag^+ イオンが最初にサイト I を占有し、その後サイト II へも入りはじめるというイオン交換機構を仮定すれば説明できる。すなわち、 Ag^+ イオンはサイト II よりサイト I を好む(サイト I 選択性)ということになる。

この推定結果は(1)と同様にして ($\text{Ag}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}}$)-A の分子ふるい作用を調べることにより検証できる。Fig. 6 に ($\text{Ag}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}}$)-A および ($\text{K}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}}$)-A のプロパン吸着等圧線をイオン交換率の関数として示す。Ca-A のサイト II は 3 個のうち 2 個が空サイト (カチオンが存在しない)であるから¹⁴⁾、プロパンは容易に内部へ侵入拡散し吸着される。しかし Ag^+ イオンで交換してゆくと、プロパン吸着は約 70% 交換体まではあまり変化しないがそれを過ぎると急激に阻害される。これは明らかに交換率 66% (6 個の Ca^{2+} イオンのうち 4 個が 8 個の Ag^+ イオンで交換された時点)までは Ag^+ イオンは主にサイト I へ入り、その後 83% すべてのサイト II が占有され有効細孔径が縮小したことを示している。すなわち Ag^+ イオンはサイト I を好む。また Ca^{2+} イオンがサイト I 選択性であることは X 線構造解析の結果¹⁵⁾より明らかであるが、吸着実験からもすでに知られている^{12,16)}。以上の結果から ($\text{Ag}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}}$)-A のカチオン分布を Fig. 7 のように表わすことができる。

Ag^+ イオン (イオン半径 1.26 Å) は Na^+ イオン (0.98 Å) や Ca^{2+} イオン (0.95 Å) より大きいので K^+ イオン (1.33 Å) と同じくサイト II 選択性と推定されがちであるが、そうではなかった。これは(1)で述べたように単にカチオンの大き

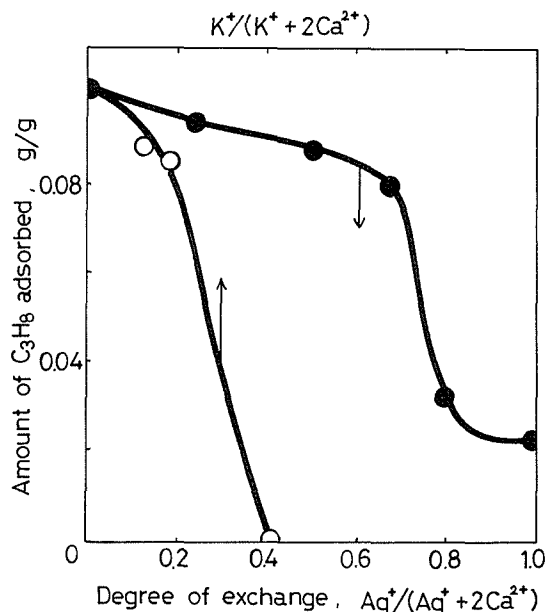


Fig. 6 Adsorption of propane on ($\text{Ag}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}}$)-A and ($\text{K}^{\text{ex}}, \text{Ca}^{\text{ex}}$)-A at $3.33 \times 10^4 \text{Nm}^{-2}$ and 273K.

さのみによってサイト選択性が決定するものではないことを明らかにしている。このように交換カチオンのサイト選択性を推定するに有効な経験則を従来の結果から見出すことはむずかしい状況にある。

したがってサイト選択性を知るには種々交換率の試料をつくり、単結晶 X 線構造解析で正確に決定するか、分子ふるい作用に着目して推定するという多くの労力と時間を要する実験に頼らざるを得ない。しかし、もし理論的にカチオンのサイト選択性が予測しえたら最良の方法となる。著者らの理論の妥当性を以下に述べる。

4.2 計算結果および考察

カチオンを各々のサイトに置いた場合のカチオンのポテンシャルエネルギーを知れば、サイト選択性を予測できるにちがいない。そこで Na-A にイオン交換により導入される 1 個目のカチオンについて各々のサイトにおけるエネルギーを計算した。ただしサイト III におけるエネルギーは Na⁺イオンを除いて計算しなかった。それはサイト III における Na⁺イオンのポテンシャルエネルギーは他のサイトにおけるエネルギーより著しく高く (-5.77 eV)、最も不安定に存在していることがわかり、他のカチオンもこのサイトへは入りにくいであろうと考えられるからである。

A 型ゼオライトを完全イオン結晶とした場合の種々カチオンの各サイトにおけるエネルギーは式(6)により計算される。その結果を Table. 2 にまとめた。同様に完全共有結合構造とした場合の結果は式(7)により計算され、Table. 3 にまとめた。さらに実際の構造(共鳴構造)におけるエネルギー値 (E_{real}) を式(12)により計算し、Table. 4 にまとめた。Table. 2 および 3 をみてわかるように、 E_{ion} および E_{cov} の値の大部分は Φ_E の値が占めて他のエネルギー項の寄与は小さい。しかし最終的に重要な E_{real} において各サイト間のエネルギー差はそれら小さいエネルギー項の値

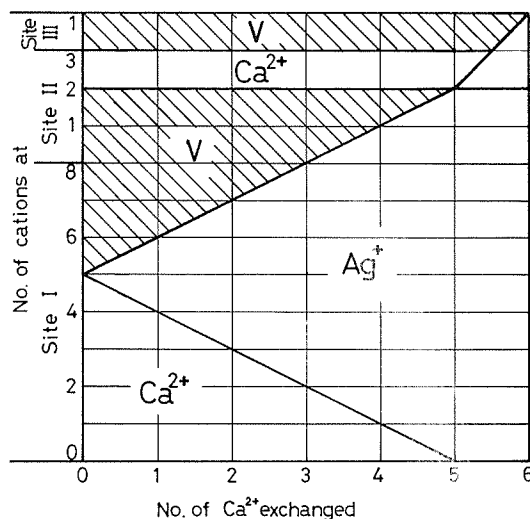


Fig. 7 Cation distribution of (Ag^{ex}, Ca^{ex}) - A. V is vacant sites.

Table. 2 Energies in Ionic Structure

Cation	Site	Φ_E eV	Φ_P eV	Φ_D eV	Φ_R eV	E_{ion} eV
Li ⁺	I	-14.16	0.00	-0.11	+0.06	-14.21
	II	-15.26	0.00	-0.05	+0.36	-14.95
Na ⁺	I	-14.16	0.00	-0.23	+0.12	-14.27
	II	-14.66	-0.01	-0.12	+0.35	-14.44
K ⁺	I	-13.18	-0.02	-0.45	+0.53	-13.12
	II	-14.18	-0.01	-0.32	+0.35	-14.16
Cs ⁺	I	-12.38	-0.18	-0.74	+0.72	-12.58
	II	-14.11	0.00	-0.72	+0.33	-14.50
Ca ²⁺	I	-33.24	0.00	-0.66	+0.34	-33.56
	II	-34.60	-0.03	-0.34	+0.77	-34.20
Sr ²⁺	I	-33.20	0.00	-0.79	+0.62	-33.37
	II	-34.12	-0.04	-0.49	+0.75	-33.90
Ba ²⁺	I	-31.82	-0.10	-0.94	+1.65	-31.21
	II	-33.67	-0.04	-0.65	+0.76	-33.60

Table. 3 Energies in Covalent Structure

Cation	Site	Φ_E eV	Φ_P eV	Φ_D eV	Φ_R eV	Φ_{CT} eV	E_{cov} eV
Li ⁺	I	-4.48	0.00	-0.01	+0.01	-0.23	-4.71
	II	-3.33	0.00	-0.02	+0.12	-0.07	-3.30
Na ⁺	I	-4.48	0.00	-0.08	+0.03	-0.24	-4.77
	II	-3.12	0.00	-0.05	+0.13	-0.13	-3.17
K ⁺	I	-3.89	-0.05	-0.18	+0.31	-0.09	-3.90
	II	-2.99	0.00	-0.13	+0.13	-0.10	-3.09
Cs ⁺	I	-3.16	-0.14	-0.31	+0.53	-0.03	-3.11
	II	-2.94	0.00	-0.31	+0.15	-0.06	-3.16
Ca ²⁺	I	-13.95	0.00	-0.22	+0.11	-0.79	-14.85
	II	-11.62	-0.01	-0.14	+0.70	-0.53	-11.60
Sr ²⁺	I	-13.95	0.00	-0.36	+0.46	-0.50	-14.35
	II	-11.44	-0.01	-0.21	+0.41	-0.47	-11.72
Ba ²⁺	I	-13.16	-0.01	-0.40	+0.41	-0.47	-13.39
	II	-11.20	-0.01	-0.28	+0.42	-0.36	-11.43

とほぼ同程度の大きさのため、これらエネルギー項の寄与もサイト選択性決定には重要なものとなる。

イオン交換によって導入されたカチオンが、より大きいポテンシャルエネルギーをうるサイトに優先的に入りそこで安定化すると考えるのは妥当である。したがって Table. 4 の各カチオンについてサイト I と II における E_{reat} を比較すれば、容易に優先サイトがわかる。こうして理論的に予測したカチオンのサイト選択性を Table. 4 の第 4 列に示した。Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, Sr²⁺イオンは

Table. 4 Energies in "Real" Structure and Site Selectivity of Cation

Cation	Site	E_{reat} eV	Site selectivity	
			This method	Experimental
Li ⁺	I	-9.46	I	I ^a
	II	-9.13		
Na ⁺	I	-9.52	I	I ^b
	II	-8.81		
K ⁺	I	-8.51	II	II ^c
	II	-8.63		
Cs ⁺	I	-7.85	II	II ^d
	II	-8.83		
Ca ²⁺	I	-24.21	I	I ^b
	II	-22.90		
Sr ²⁺	I	-23.86	I	I ^e
	II	-22.81		
Ba ²⁺	I	-22.30	II	No data available
	II	-22.52		

^a Ref. 14, 15. ^b Ref. 6, 8, 16. ^c Ref. 6, 14, 17. ^d Ref. 18. ^e Ref. 19.

サイト I 選択的であり、K⁺, Cs⁺, Ba²⁺イオンはサイト II 選択的であると結論できる。ここでも一見、サイト選択性をイオン半径の大小により推定しうるかに思えるが、Ag⁺イオンの項で述べたように大きさの境界値が不明であるため、信頼のおける推定法とはなりえない。カチオン半径は Φ_E に重要な役割を果たすのでサイト選択性支配因子の 1 つであることはまちがいない。しかし他の物理的性質(分極率, 磁化率, 電子親和力)もまた Φ_P , Φ_D , Φ_R , Φ_{CT} への寄与があり、重要なサイト選択性支配因子となっていよう。

ゼオライト結晶のイオン性は、ここでは 50% としたが重要な仮定の 1 つである。Dempsey は X

型およびY型ゼオライトのマーデルングポテンシャル計算を行ない、カチオンサイトをもとめているが、その際彼は完全イオン構造モデルを採用している¹⁷⁾。本研究においてA型ゼオライトを完全イオン構造と仮定すれば、 E_{real} はTable. 2の E_{ion} にはかならないから E_{ion} によってサイト選択性を決定することになる。その結果は K^+ イオンと Ba^{2+} イオンを除いて、他のカチオンのサイト選択性は上述の結果と逆になる。これは実測結果（後節に述べる文献値）に反するのでゼオライト結晶を100%イオン性構造とすることは不都合であることを示している。したがって、ゼオライトはここで推定したようにある程度共有結合性をもった構造をとっているとするのが正しい。ところが一般に結晶のイオン性を正しく見積ることは極めて困難な問題であり、本理論で用いたような近似に頼らざるをえない。別法としてSi-O-Al結合に拡張ヒュッケル分子軌道法を適用してそのイオン性を見積ると53%となる。しかしイオン性の変化が±5%程度では E_{real} 値に著しい変化をもたらさないので、このイオン性の値を採用しても、上述カチオンのサイト選択性結果を変更することはなかった。

4.3 実験結果と計算結果との比較

初めに述べたように、A型ゼオライトにおける交換カチオンのサイト選択性はイオン交換等温線やイオン交換エネルギー、さらには吸着特性に関する実験結果から示唆されたものである。その後推定されたいくつかのカチオンのサイト選択性の一部は単結晶X線構造解析により確認されつつある。Table. 4の第5列にはそうしたX線解析による脱水試料の厳密な実測結果と分子ふるい作用を利用した吸着実験による推定結果とを示した。 Ba^{2+} イオンを除けば実験結果と計算結果とは一致している。これはカチオンのサイト選択性決定に関する本理論の妥当性を示しており、本結果以外の未知カチオンのサイト推定にも極めて信頼度が高いことを主張している。

Ba^{2+} イオンが他のアルカリ土金属イオンと異ってサイトIIを好むという結果は興味深い。しかし、 Ba^{2+} イオンのサイトに関する実験的知見は何一つない。それは $(Ba^{ex}, Na) - A$ は水和物としては存在するが、脱水すると構造が崩壊してしまい、脱水物のX線回折はもちろん、吸着測定実験も不可能のためである。Dyer^{18,19)}は熱分析的手法により水和物での Ba^{2+} イオンは2個目まではサイトIIを占有すると推定しているが、水和物と脱水物とではカチオンサイトそのものが異っているので脱水物を対象とした本理論による結果との合否を議論することはできない。本理論で推定した Ba^{2+} イオンのサイト選択性を実験的に検証するためには脱水状態で安定な Ba^{2+} イオン交換体を得る必要がある。安定なゼオライトをつくるという課題はゼオライト研究の一分野であり、種々カチオンを組合わせた交換体が調製されて検討されつつあるので上述の検証も可能となる。

本理論により求めたカチオンのサイト選択性は脱水形Na-Aにイオン交換により入る最初の(1個目の)カチオンについての結果である。このカチオンのサイト選択性は交換率とともに変わる可能性がある。なぜなら1価の Na^+ イオンを2価の Ca^{2+} イオンで交換すれば構造内の電荷分布の不均質化が生じ、 Ca^{2+} イオンのサイトI、サイトIIにおけるポテンシャルエネルギーが交換率とともに不規則に変化することが考えられるからである。これは Ca^{2+} イオンが1個目、2個目はサイトIを占有するであろうが、5個目、6個目はサイトIがまだ空いていてもそこへは入らず、サイトIIを占有するかも知れないということを意味する。事実、Takaishi²⁰⁾はパーコレーション理論を用いて、Ca-Aの単位胞当たり1個の Ca^{2+} イオンがサイトIIに存在する(他の5個はサイトI)ことを推定した。またSeff¹⁴⁾はCa-Aの単結晶X線解析により、Takaishiの推定を実証した。こうしてカチオンのサイト選択性はイオン交換率により変わることは明らかとなり、本理論

をこの問題に適用して予測を行なうべく現在引続き計算中である。

一方、本研究の理論計算の中で Ag^+ イオンをはじめ遷移金属イオンについて検討しなかったが、遷移金属イオンはアルカリ金属、アルカリ土金属イオンと異なり d 電子を有しているため球対称の粒子として取扱えないので計算が多少複雑になる。すなわち配位子場理論等を用いて安定化エネルギーの寄与を考察する必要がある。この問題も現在引続き計算中であり次報に発表した。また遷移金属イオン交換 A 型ゼオライトは多種類知られており、サイト選択性に関する実測結果も多数あるので、計算結果をそれと比較することにより本理論の妥当性を立証しうるものと考えられる。

5. 結 論

本研究において次のことが結論される。合成 A 型ゼオライトにおける交換カチオンのサイト選択性を知る手段として、A 型ゼオライトの吸着特性である分子ふるい作用を利用する実験的方法とカチオン—骨格原子間の相互作用エネルギーを見積る理論的方法とを検討した。両方法による結果は一致し、さらに理論的方法は既知カチオンのサイト選択性をもよく説明した。本理論を用いれば、実験的方法の適用困難なカチオン交換体についてもそのカチオンサイトを推定することが可能であり、また他の型の合成ゼオライト (X 型, Y 型, モルデナイト型など) のカチオンのサイト選択性についても実験的方法の適用はきわめて困難であるが、本理論は応用可能である。ゼオライトの触媒活性は交換カチオンに大きく依存することがわかっているので、カチオンサイトを予知しうる理論的方法は触媒活性の予測や高活性ゼオライトの調製に役立つであろう。

本研究を行なうに当たり、X 線回折測定に多大の便宜を与えられた東海大学教授石井次郎博士に厚く感謝の意を表す。またファンデルワールス力、重なり積分の計算は本学大型計算機センター (FACOM 230-75) に負った。付記して謝意を表す。

文 献

- 1) R. M. Barrer, J. Chem. Soc., 127 (1948); *ibid.*, 2158 (1948).
- 2) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed and T. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5963 (1956).
- 3) R. M. Barrer, G. C. Bratt, J. Phys. Chem. Solids, 12, 130 (1959); *ibid.*, 12, 146 (1959).
- 4) J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires and J. E. Boyle, Proc. 2nd Intern. Congr. Catalysis, Paris, p. 2055 (1960).
- 5) P. B. Weisz and V. J. Frilette, J. Phys. Chem., 64, 382 (1960).
- 6) R. Y. Yanagida, A. A. Amaro and K. Seff, J. Phys. Chem., 77, 805 (1973).
- 7) N. N. Avgul, A. A. Isirikyan, A. V. Kiselev, I. A. Lygina and D. P. Poshkus, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Eng. Trans.) 11, 1334 (1957).
- 8) R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 74, 811 (1952).
- 9) M. Wolfsberg and L. Helmholz, J. Chem. Phys., 20, 837 (1952).
- 10) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, N. Y. (1960), chap. 3.
- 11) P. E. Riley, K. Seff and D. P. Shoemaker, J. Phys. Chem., 76, 2593 (1972).
- 12) T. Takaishi, Y. Yatsurugi, A. Yusa and T. Kuratomi, J. C. S. Faraday I, 71, 97 (1975).

- 13) M. Nitta, K. Ogawa and K. Aomura, *J. C. S. Faraday I*, **72**, 2893 (1976).
- 14) R. L. Firor and K. Seff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 3091 (1978).
- 15) K. Seff and D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.*, **22**, 162 (1967).
- 16) M. Nitta, K. Ogawa and K. Aomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1939 (1975).
- 17) E. Dempsey, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3660 (1969).
- 18) A. Dyer, W. G. Celler and M. Sute, *Adv. in Chem. Ser.*, **101**, 436 (1971).
- 19) A. Dyer, R. B. Gettins and A. Molyneux, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2823 (1968).
- 20) A. Yusa, T. Ohgushi and T. Takaishi, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1233 (1977).
- 21) T. B. Vance and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2163 (1975).