ゼオライトの物理, 化学的性質

高 石 哲 男*

Physical and Chemical Properties of Zeolites

Tetsuo TAKAISHI*

Abstract

Physical and chemical properties of zeolites, especially zeolite A, are reviewed. Two aspects of behaviors of the exchangeable cations, their distribution on cation sites and their movements around its equilibrium points and jump to neighbouring sites. As for properties of the framework, the significance of MAS-NMR of ^{29}Si in zeolite science and the reactivity of the framework are reviewed.

1. はじめに

ゼオライトは負電荷をもつアルミノ・シリケート骨格と, 電荷を補償するカチオンとから構成されている. このカチオンは水溶液中で容易に交換でき, カチオン数よりもカチオン・サイト数の方が多い. ゼオライトの多彩な性質はこれに由来する. 便宜上, 以下カチオンの性質と格子の性質に分けて説明する.

2. カチオンの分布とその動き

ゼオライト A, $(\text{M}^I_{12-2x} \text{M}^{\text{II}}_x) \cdot (\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, をとりあげて説明しよう. ここに M^I , M^{II} は夫々 1 価と 2 価のカチオンを表わす. このゼオライト A は Si/Al 比が 1 で, カチオン数が多いので, よく研究されているからである. カチオンの振舞いは脱水ゼオライトで問題になるから, 以下脱水試料について説明する.

2.1. カチオン分布

ゼオライト A の骨格とカチオン・サイトを Fig. 1(a) に示す. 単位胞あたり, 八員環サイトは 3 個, 六員環サイトは 8 個, 四員環サイトは 12 個あるが, カチオンは高々 12 個である. カチオンはアフィニティーの一番高いサイトから順次詰められてゆく. サイト・アフィニティーはカチオン種で異なる. この選択性を Table 1 にまとめて示す. 2 価カチオンは六員環サイトを好むから, 2 価カチオンが増すと, 空な八員環サイトが生ずる. さて, 単位胞の中心部は直径 $11\text{\AA}$ の空洞で, 八員環は空洞の窓口である. 窓口が K^+ でふさがれていれば, 窓口の隙間は小さい ($3\text{\AA}$ 以下) から, こ

1985 年 9 月 4 日受理

* 豊橋技術科学大学物質工学科

Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tenpakuchō, Toyohashi 440.

Fig. 1 Unit cell of zeolite A, sites for cation, and windows of the cavity partially blocked and non-blocked.

れを通過できる分子は H_2O , He , NH_3 ぐらいである。 Na^+ でふさがれていれば、窓は少し大きくなり O_2 を通すことが出来る。 Ca を適当量含む試料では、空な八員環が生ずるから、窓径は約 $5\text{\AA}$ となり、ノルマル・パラフィンを通すが、イソ・パラフィンやベンゼンは通さない。このようにして窓径を制御し、各種分子篩 3A, 4A, 5A が作れる。但し、神の作り給うたイオンの種類は限られているから、任意の窓径を作り、篩作用を微細調節するには別の工夫が要る。

2. 2. カチオンの動き易さ

八員環面内のカチオンは特にゆるく束縛されている。 $\text{Na}_{12}\text{-A}$ 中の八員環 Na (NaII と略記) の振動数は遠赤外の 100 cm^{-1} にあり、少し温度が高いとブラブラしている。そのため、分子径が窓径より僅かに大きい分子に対しては、篩作用は不完全になる。 4A の窓径は、 O_2 の分子径より大きい、 Ar や N_2 の分子径より僅かに小さい。従って低温では Ar や N_2 を吸着できないが、少し温度が上り、NaII がブラブラしだすと、吸着し始める。一方高温では吸着平衡量が減小するから、吸着等圧線は Fig. 2 のように極大値を持つ。

site	kind	8-ring	6-ring	4-ring
	number per unit cell	3	8	12
cation	Na	○	⊙	△
	K	⊙	○	△
	Rb	⊙	○	△
	Cs	⊙	○	△
	Tl	⊙	○	△
	Ca	△	⊙	X
	Zn	△	⊙	X
	Co	X	⊙	X
	Mn	X	⊙	X

⊙, strong affinity;

○, medium affinity;

△, very weak affinity;

X, no affinity.

Table 1. Site selectivity of various cations in zeolites A¹⁾.

更に分子径の大きいKrを吸着させるには400°C前後に加熱する必要がある、吸着平衡量を増すためには100気圧ぐらいに保たねばならぬ。このようにして吸着させ、加圧のまま室温に下げると、

Fig. 2. Adsorption isobar of O₂, Ar, and N₂ with Na-A zeolite²⁾.

カチオンの蓋は静止するので、Kr は中に閉じ込められたままになる。このようにして放射性 Kr をエンキャプシュレーションして、市販している。

2.3. カチオンの変位の制御

八員環上のカチオンが納まっているポテンシャルの谷は、可成り大きな曲率を持っているが、この曲率を人工的に更に大きくすれば、カチオンのブラブラ度は増し、篩窓径が変化する筈である。これを実現した例を述べる。K_{12-2x}Zn_x-A において、K は八員環サイトを好むので、 $x \leq 4.5$ では八員環はすべて K でふさがれている。この K の住んでいるポテンシャル谷の曲率が、K₁₂-A におけるものと大差なければ、窓径は 3Å 以下になる筈である。ところが $x > 2$ で、ポテンシャル谷は大きな曲率を持つ様になり、K はあたかもフライパン型の谷底でゆらゆらしている様になる。そして分子篩作用は 4A と 5A の中間になる。SiH₄, PH₃, 1-ブテン, トランス・2-ブテン, シス・2-ブテンは、4A には吸着せず 5A には吸着する。K₅Zn_{3.5}-A では PH₃, 1-ブテン, トランス・2-ブテンを吸着し、SiH₄, シス・2-ブテンを吸着しない。つまり K₅Zn_{3.5}-A は 4・5A の性質を持っているわけで、念願の篩窓径の微細調節が実現したのである。その状況を Fig. 3 に模式的に示す。

Fig. 3. Complete and incomplete blocking of the window by K ion in Zeolites A.

2.4. カチオンのジャンプ

低温ではカチオンは平衡点の付近で若干変位するに過ぎないが、高温になると隣接サイトにジャンプして移る。このジャンプは誘電測定で調べられるが、次の困難を伴い、古い測定は殆んど無意味に近い。残留 H₂O はゴースト・ピークを生ずる。徹底的に脱水しようとする、真空系中の残留有機ガス（ステンレス壁からも CH₄ が放出される）がゼオライト上で分解して、カーボン・スベックを生じ、これが電気リークの源となる。注意深く組立てた超高真空系でのみこれを克服できる。

Na_{12-2x}Ca_x-A では、各 x の値についてカチオンの分布が分っているので、 x を変えて誘電測定を行えば、どのロス・ピークがどのサイトのカチオンによるかが分る。得られた結果の要点は次の通り。

Na₁₂-A では、ただ 1 個の Na が四員環サイトにある。このサイトのアフィニティは極めて弱いので、0°C 以上では Na⁺ の動きが速く、ロス・ピークは観測周波数領域 (30 Hz ~ 2 MHz) の遥か外側にあり、観測できない。八員環面内には 4 つの等価な吸着サイトがあるが、NaII は 1 個しか入れない。従って NaII はこれら等価なサイト間を行き来する。そのジャンプの緩和時間を τ とすると、

occupancy factor

○	0
◐	1/4
◑	1/2
●	1

Fig. 4. Three patterns of the distribution of Na ions in the 8-membered oxygen ring of zeolite A⁶⁾.

$$\tau = 1.6 \times 10^{-13} \exp[6030/T] \text{ sec}$$

である.

$$T = 335 \text{ K で } \tau = 10 \mu\text{s}$$

となる.

六員環上の Na は 380°C 以上でやっと低周波側にロス・ピークを生ずる. 即ち甚だジャンプしにくい. 六員環上の Ca は 400°C でもロス・ピークを生じない. Na より更にジャンプしにくいことを示しているが, もっと遅い応答でジャンプすると考えられる⁵⁾.

1982年, Fm3c の対称をもつ Na₁₂-A が, 335 K 以下でロンボヘドラルに相変化することが分った. その原因として, 八員環面内の NaII が4つの等価サイトのうち特定サイトを占め, 長距離規則配列をすると考えている. 上記の NaII の $\tau=10 \mu\text{s}$ は, 有限時間内にオーダーリングが可能なことを支持している.

更に Na₁₀Ca-A では, 335 K と 480 K に比熱のピークが出る. これは

なる相変化を示唆している. これに対する NaII の配置を Fig. 4 に示す⁶⁾. これが正しければ R3c 相は強誘電体になる筈である. ゼオライト A の耐圧性は低く, 高圧電場を印加できないので, 通常の強誘電測定法を適用できないが, 強誘電性らしい気配はある.

3. 骨 格 格 子

3.1. Si と Al の分布

ゼオライト骨格中の Si と Al の分布を X線や中性子線回折で決定するのは困難である. 特に Al の量が少いときは不可能である. これらの問題を解くには, 局所的配置を観測する必要がある. 1982年以来, ²⁹Si や ²⁷Al の NMR がこの分野に利用されるようになった.

原子核は電子雲に包まれているが, 外磁場をかけると電子雲は歪み, 外磁場を遮蔽して核の感ずる磁場を僅かながら減らす. このため核磁気共鳴を示す磁場の値がシフトする. シフトは電子雲の状態即ち結合状態を反映するから, 逆にシフト値から結合状態がわかる. ところで, 分子や結晶中の原子核の周囲の電子雲は球対称からズレているので, 磁場の方向によりシフトの値が異なる. 液体

Fig. 5. NMR spectrum of ^{29}Si in zeolite A and ZK-4⁸⁾. standard: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

分子は自然に回転しているから、方向依存性を平均化したシフトが観測され、鋭いスペクトルが得られる。粉体試料では、上記の方向依存性のためスペクトルは巾広くなり、電子雲に関する情報を得にくい。人工的に試料を高速回転して、液体分子なみにスペクトルを尖鋭化しなければならない。磁場と $\cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ なる角をなす軸の回りに、数 kHz の速度で試料をブン回すと尖鋭化する。この手法を MAS-NMR (magic angle spinning NMR) と呼ぶ。1982年以來急速に ^{29}Si , ^{27}Al の MAS-NMR が利用されるようになった。

さて、 $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ なる配置を $\text{Si}(n\text{-Al})$ と略記する。 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ を標準として、 $\text{Si}(n\text{-Al})$ 中の ^{29}Si のケミカル・シフトの既存データを整理すると、Fig. 5 の下半分のようなになる。各 n に対する存在領域が巾をもつのは、 Si-O-T (T は Al 又は Si) の結合角がシフトに影響するからである。この効果に対して、Ramadas らは次ぎの経験式を与えている⁹⁾。

$$\delta = 143.03 - 20.34 \Sigma d_{\text{TT}},$$

$$\Sigma d_{\text{TT}} = [3.37n + 3.24(4-n)] \sin \theta / 2,$$

ここに、 δ はシフト値、 Σd_{TT} は $\text{Si} \cdots \text{T}$ 距離の和で、 θ は Si-O-T 結合角の平均値とする。距離の計算では、 Si-O , Al-O 結合距離を $1.62\text{\AA}$, $1.75\text{\AA}$ としている。

Fig. 5 の上半分に、ゼオライト A 及び ZK-4 (Si/Al 比が 1 より大きいが構造は A と同一) のスペクトラムを示す。これから、ゼオライト A では $\text{Si}(4\text{-Al})$ のみが存在し、Al と Si が完全に交互に配列していることがわかる。ゼオライト A のスペクトルは、 $\text{Si}(4\text{-Al})$ 領域の右端にある。これは Si-O(II)-Al 結合角が 177° と異常に大きいためである。

$-\text{Al-O-Al}-$ という配置は不安定で実現されないという法則 (Loewenstein 則) がある。NMR でこの法則を定量的に調べるため、次の諸量を定義する：

$I_n (n=0, 1, \dots, 4) \dots \text{Si}(n-\text{Al})$ のピーク強度；

$$x = [\text{Al}] / ([\text{Si}] + [\text{Al}])$$

そうすると、Loewenstein 則は

$$\sum_n n I_n / \sum_n I_n = 4x / (1-x) = 4[\text{Al}] / [\text{Si}] \dots (1)$$

と書ける。(1)式の右辺も左辺も可測量であるから、実験的にテスト出来る。フォジャサイトと同一構造のゼオライト X (Si/Al 比 1.0~1.4)、ゼオライト Y (Si/Al 比 1.9~2.8) について、 x の値の異なる試料を合成して NMR を測ると、(1)式が完全に成立している。

一方、不純物コロイド等を含む試料では、ゼオライトの Si/Al 比は化学分析値と異なる。しかし不純物中の ^{29}Si , ^{27}Al の NMR ピークは主結晶のものと全然別の位置に出るから、これらを除外して、(1)式の左辺を求めれば正しい Si/Al 比が得られる。この手法は中々有力で近年多用されている。

3.2. 骨格の反応性

ゼオライトの骨格は想像以上に切れ易い。その切れ易さは触媒能、耐熱性、耐スチーム性と密接に関連している。骨格とガス分子間の ^{18}O のアイソトープ交換反応速度から、T-O-T (T は Si あるいは Al) 結合の強さ、切れ易さが分る。相手分子は、 H_2O , CO_2 , O_2 の順で反応性が低くなる。ゼオライトが水熱合成されることを考えれば、高温で H_2O と容易に反応するのは当然であるし、機構は複雑にちがいない。ここでは、中間の反応性をもつ CO_2 について説明しよう。

C^{18}O_2 と $(\text{Na}_{12-2x}\text{Ca}_x) - \text{A}$ あるいは $(\text{K}_{12-2x}\text{Ca}_x) - \text{A}$ 間の ^{18}O 交換反応速度は x に強く依存する。その依存性を解析すると、次のことが分る⁷⁾。反応の前半 (単位胞あたり 48 個の酸素のうち、24 個が反応する) では、活性錯体あるいはそのプリカサーは Fig. 6 の形をしている。そして各種格子酸素の反応し易さは

$$\text{O(I)} > \text{O(II)} > \text{O(III)}$$

の順になる (Fig. 1 参照)。24 個ある O(III) は六員環のメンバーで、カチオンで蓋をされた形にな

Fig. 6. Activated complex or its precursor in the isotopic exchange reaction between C^{18}O_2 and zeolites A.

っているから、反応しにくいのは当然であろう。一方八員環の O(II) では、Al-O(II)-Si の結合角が 177° であり、このため ^{29}Si の NMR が高磁場側にシフトすることは前述した。負のシフトは Si が電子を豊富にもつこと、即ち O(II) の電子雲がやや薄いことを意味する。従って O(II) は O(I) に比し Fig. 6 の様なカーボネート・イオンを作りにくい。他方ゼオライト A に I_2 を吸着させると、 $(\text{I-I})^{-2}-\text{O}(\text{I})$ の形に吸着する。O(I) は来誘分子に電子を供与しやすく、従ってカーボネート・イオン型の活性錯体を作り易く、交換反応性も高いことになる。

ゼオライトの性質としては、吸着特性が大切であるが、紙数制限のため割愛する。成書を参考にされたい。¹⁾

文 献

- 1) R.M. Barrer: *Zeolites and Clay Minerals—as Sorbents and Molecular Sieves*—, Academic Press (1978).
- 2) D.W. Breck and J. V. Smith: *Sci. Am.* **280**, 85 (1959).
- 3) S. Ramdas and J. Klinowsky: *Nature* **308**, 521 (1984).
- 4) T. Takaishi, Y. Yatsurugi, A. Yusa, and T. Kuratomi: *JCS Faraday Trans. I* **71**, 97 (1975).
- 5) T. Takaishi, K. Nonaka, and K. Yoshida: to be published shortly.
- 6) T. Takaishi, T. Ohgushi, and K. Nonaka: *Proc. Intern. Symp. Zeolites in Portoroze*, (1984).
- 7) T. Takaishi and A. Endoh: *Proc. Roy. Soc. A (London)* in press.
- 8) J.M. Thomas, J. Klinowsky, S. Ramdas, M.W. Anderson, Fyfe, and G.C. Gobbi: *Intrazeolite Chemistry ACS Symp. Series* **218**, 159 (1983).