

浸漬熱測定によるゼオライト表面 のシラノール基の評価

河合孝恵, 伊東政治, 堤 和男

(平成4年2月3日受理)

Evaluation of Silanol Groups on Modified Faujasites by Measurements of immersional heats

Takae Kawai, Seiji Ito and Kazuo Tsutsumi

(Received February 3, 1992)

The amount and the characteristics of silanol groups, which were formed by hydrothermal and acidic treatments of H-type faujasites, were investigated by *in situ* IR spectroscopy, thermogravimetry *in vacuo* and measurements of immersional heats.

The amount of the silanol groups which formed "hydroxy nest" decreased with an increase in the evacuation temperature. The amount of the silanol groups on meso pore surface and outside the crystal, which did not form "hydroxy nest", was almost constant in the temperature range between 298 and 873 K.

The influence of the formation of "hydroxy nest" on the polarity of zeolite surface was investigated by measurements of immersional heats into water and some organic liquids. The immersional heats of H-Y₇₇₀ into polar liquids were almost constant irrespective of the difference in the amount of silanol groups of zeolites. Therefore, the silanol groups which formed "hydroxy nest" were linked each other by hydrogen bonds and became inactive to approaching molecules.

1. 緒 言

ゼオライトは骨格内に $(\text{AlO}_2)^-$ の骨格アニオンと交換可能なカチオンにより形成される強い静電場を有するため、極性分子である水との親和性が高く親水性を示す¹⁾。また骨格内 Al 量が多いゼオライト、すなわち Si/Al 比が低いゼオライトは熱安定性および水熱安定性が低く、これらの性質を改善する目的で骨格内 Al を脱離または置換して Si/Al 比を高める方法が多数報告されている。その中でも水蒸気の下で熱処理することに

より脱 Al する水熱処理²⁾⁻⁴⁾ および無機酸で煮沸することにより脱 Al する酸処理^{5), 6)} は比較的簡単に行うことができ、この2つの処理を組み合わせることにより非常に高い Si/Al 比を有するゼオライトが得られる⁷⁾。

NH_4 型または H 型ゼオライトを水熱処理することにより骨格内 Al が脱離し、Al サイトには "hydroxy nest" と呼ばれる4つのシラノール基からなる格子欠陥が生じ、この欠陥の一部にシリコンが挿入し⁸⁾ 安定化する。また脱離した Al 種が細孔内に一部残留する^{9), 10)}。酸処理でも同じく骨格内 Al の脱離と格子欠陥の生成が起こるがシリコンの挿入は起こらず、Al 種の残留も起こらない。水熱処理したゼオライトをさらに酸処理することにより、水熱処理により骨格内に生じた Al 種が酸に溶出し除去される。またこれらの処理により骨格の一部が崩壊しメソポア領域に2次細孔が生じる¹¹⁾⁻¹³⁾。この結果、元来

豊橋技術科学大学：愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1
〒441

Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho Toyohashi 441, Japan

ゼオライト結晶外表面にしか存在しなかった表面官能基がこのメソポア表面にも生成し、増加する。

シリカゲルの表面シラノール基密度やその特性などに関しては多くの報告^{14)~20)}がある。しかしゼオライト表面のシラノール基密度はTGによる定量²¹⁾およびNMR²²⁾による定量が行われているが詳細な研究は行われていない。

細孔構造を知る方法には液体窒素温度における窒素吸着測定を行い、その吸着等温線から求めるCranston-Inkley法、DR-plot、*t*-plotなどが挙げられる。これらの中でも*t*-plotは細孔構造を調べる上で有益な情報が得られる。この手法は被測定物と同じ化学組成を持つ無細孔物質に対する窒素吸着測定を行い、各相対圧における吸着量から吸着層の厚さ(*t*)を幾何学的に求める(マスター*t*-カーブ)。この結果より被測定物の窒素吸着量から*x*軸を*t*、*y*軸を吸着量とした*t*-plotを行い、このplotの傾きや屈曲点から細孔構造を知る方法である²³⁾。

そこで本研究では水熱処理および酸処理したH型フォーサイトに対して液体窒素温度での窒素の吸着測定を行い、*t*-プロットにより、これらの処理により生成する2次細孔を評価した。*in situ*でのOH領域のIR測定および真空中での熱重量測定により水熱処理および酸処理により生成するシラノール基量の真空中での熱変化を調べた。またこのシラノール基がゼオライト表面極性に与える影響を無極性浸漬媒として*n*-ヘプタン、極性浸漬媒として水および各種極性有機溶媒に対する浸漬熱測定により調べた。

2. 実験

試料は東ソー(株)から提供されたものを主として用いた。各試料の化学分析結果をTable 1に示す。

窒素の吸着測定は各試料約200mg(wet)を1mPa下、673K、5h前処理した後行った。

*in situ*でのIR測定は試料10mg(wet)を直径13mmのダイスで29MPaでプレスし、試料ウェファーを

Table 1 Chemical compositions of the studied samples.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	wt%	wt%	wt%	
HSZ-320NAA (Na-Y _{5.5})	67.1	20.6	12.5	5.5
HSZ-360HUA (H-Y ₁₄)	89.5	10.5	0.02	14.5
HSZ-370HUA (H-Y ₄₀)	95.6	4.0	0.03	40.4
HSZ-380HUA (H-Y ₁₄₄)	98.8	1.16	<0.05	144
HSZ-390HUA (H-Y ₇₇₀)	99.8	0.22	<0.01	770

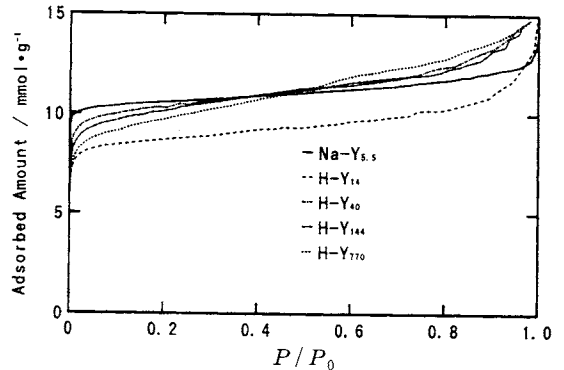


Fig. 1 Adsorption Isotherms of N₂ at 77K.

調製し、NaClを窓板とした石英製の*in situ*セルにてJASCO製のIR-810にて10回積算し行った。

真空中での熱重量測定は、石英製のバスケットに試料約370mg(wet)を採取し、石英スプリング(*k* = 13.41 mg/mm)にて1mPa下での重量変化を測定した。

浸漬熱測定に用いた有機浸漬媒は乾燥したモレキュラーシーブ4Aにて脱水した後用いた。浸漬熱測定はパイレックス製のガラスアンブルに試料約200mgを採取し、1mPa下、373~773Kで5h前処理した後、真空封入し、東京理工製双子型伝導熱量計にて測定した。破壊熱などの影響を除くため空アンブルも同時に破壊し差分の熱量を測定した。

3. 結果と考察

各試料に対する液体窒素温度での窒素の吸着等温線をFig. 1に示す。未処理のNa-Y_{5.5}の等温線には明確なプラトー領域が見られI型(Brunauer, S. Deming, W. Deming, Teller (BDDT)らの分類²⁴⁾(I~V型):毛管凝縮による等温線の立ち上がりが無い)の等温線形状を示しており細孔径が均一であることが示唆されるが、Si/Al比の増加に伴って、すなわち水熱処理および酸処理の程度に伴いプラトー領域が消失しII型(毛管凝縮による等温線の立ち上がりがある)の等温線形状に近づく。この結果より水熱処理および酸処理により2次細孔の生成が示唆される。またH-Y₁₄では他の試料に比べ吸着量が減少している。これは水熱処理ではゼオライト細孔内に脱離したAl種が残留し細孔の一部が閉塞され吸着量が減少し、この残留Al種がその後の酸処理により溶出し、吸着量が増加したと考えられ、骨格振動領域のIRスペクトルの測定結果から得られた知見とも一致した。

窒素の吸着測定の結果を基にSingらが無細孔シリカに対する77Kでの窒素吸着測定から得られた吸着等温

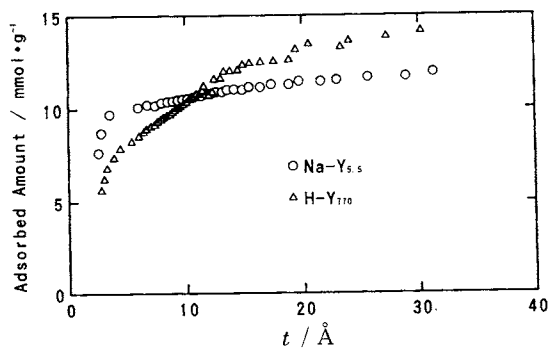


Fig. 2 t-plot

Table 2 Surface areas of zeolites calculated by BET and t-plot method.

	S _{BET}	All Surface	Outside	micro Pore	meso pore
	m ² /g	m ² /g	m ² /g	m ² /g	m ² /g
Na-Y _{5.5}	680	1080	14	1040	28
H-Y ₁₄	570	730	27	660	45
H-Y ₄₀	670	840	30	750	60
H-Y ₁₄₄	680	770	33	710	34
H-Y ₇₇₀	660	850	24	700	130

線²⁵⁾をマスター-*t*-カーブとした*t*-プロットの結果を Fig. 2 に示す。未処理の Na-Y_{5.5} の *t*-プロットは2つの直線からなっているのに対し、処理後の試料では3つの直線からなっており、処理の程度により明確になる。また最初の屈曲点での *t* の値は約0.3nm となりフォージャサイトの細孔半径と良く一致する。水熱処理および酸処理した試料では中間部分 (0.5 < *t* < 1.5nm) に直線領域がみられ、この屈曲点での *t* 値は1.5nm となる。これは均一な細孔径を有するメソポアが存在し、その細孔直径は3nm であることを示している。このメソポア直径の値は以前報告された値1.6~4.0nm^{26)~29)} の範囲内であり妥当な値と考えられる。各試料に対する *t*-プロットの最初の直線部分の傾きから全表面積、次の直線部分からメソポアと外表面積の和、次の直線部分から外表面積、全表面積から各表面積を差し引いて算出したマイクロポア表面積を Table 2 に示す。処理の程度によりメソポア表面積が増加し、H-Y₇₇₀ では130m²/g となった。

各試料を *in situ* で1mPa 下、673K にて5h前処理した後の OH 領域の IR スペクトルを Fig.3 に示す。この条件での前処理後の各 IR スペクトルにおいて1650cm⁻¹ に水分子の変角振動のバンドの吸収は見られず吸着水は存在していないことを確認した。未処理の Na-Y_{5.5} では OH 領域にほとんど吸収バンドは見られないが、処理後の試料では3730cm⁻¹ にシャープなバンドと3700~3000cm⁻¹ にブロードなバンドが見られる。前者は互い

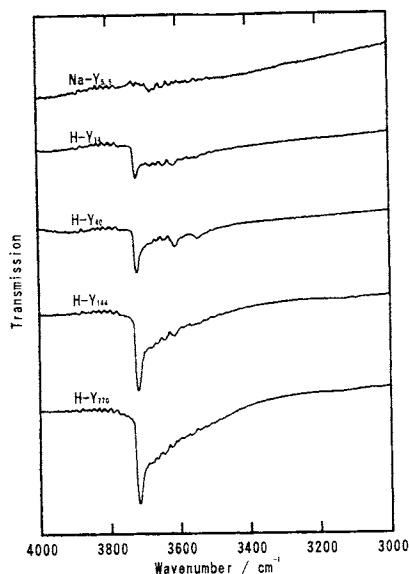


Fig. 3 IR spectra of zeolites in OH region.

に水素結合することなく自由に存在するシラノール基すなわち結晶外表面およびメソポア表面に存在する表面官能基としてのシラノール基、後者は互いに水素結合したシラノール基すなわち hydroxy nest を形成しているシラノール基に帰属することができる。

次に各試料中最もシラノール基量の多い H-Y₇₇₀ について真空中にて異なる温度で前処理した後、室温で IR スペクトルを測定し、真空中でのシラノール基量の温度変化を調べた結果を Fig. 4 に示す。温度の上昇にともなって3700~3000cm⁻¹ のブロードなバンドの吸収が減少しており、hydroxy nest を形成するシラノール基が温度の上昇に伴い互いに脱水縮合しシロキサンを形成し減少していくことがわかる。しかし3730cm⁻¹ のシャープな吸収バンドは温度の上昇に対してほとんど変化しない。これはゼオライト結晶外表面およびメソポア表面に存在しているシラノール基は離れて (Si-O 結合距離=0.161nm, T-O-T 結合角=144° と仮定すると約0.31nm) 存在し、互いに水素結合することなく自由に存在し、温度が上昇しても互いに脱水縮合しないためである。また H-Y₇₇₀ では室温、真空中で1650cm⁻¹ の吸収バンドが消失し、吸着水がなくなることから非常に疎水性であることがわかる。

真空中での熱重量測定および *in situ* での IR スペクトル測定の結果より算出したシラノール基量を Fig. 5 に示す。873K 以下で大部分のシラノールは消失するが、一部は1073K でも残留する。これは“hydroxy nest”を形成するシラノールは加熱により容易に脱離するのに対

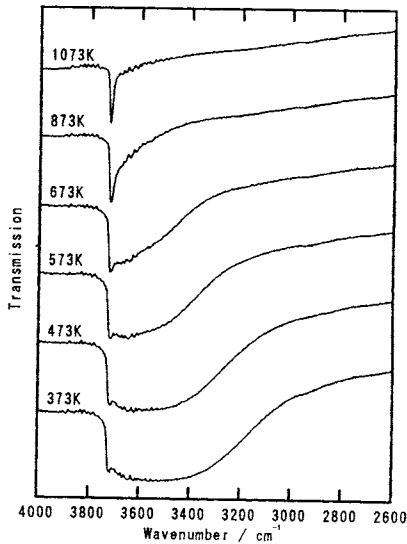


Fig. 4 Changes of IR spectra of H-Y₇₇₀ in OH region with temperature increasing *in vacuo*.

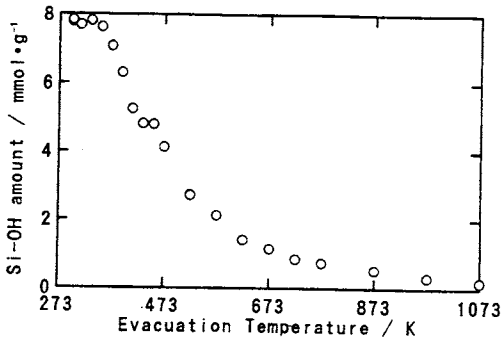


Fig. 5 The amount of silanol groups of H-Y₇₇₀ in the range between 298 and 1073 K.

し、シャープなバンドに対応するシラノールは高温でも安定であることによる。

各ゼオライトの表面極性を調べるため無極性溶媒および極性溶媒への浸漬熱を測定した。先の結果より hydroxy nest を形成するシラノール基量は真空加熱処理により容易に減少することが判明した。そこで、このシラノール基が表面極性に及ぼす影響を調べるため、各試料中最もシラノール基量の多い H-Y₇₇₀ に関して異なる温度にて前処理し、シラノール基量を変化させ、各種浸漬媒に対する浸漬熱測定を測定した。これらの結果を Table 3 に示す。固体表面が極性を有する場合、極性溶媒に対する浸漬熱は浸漬媒の双極子モーメントに比例する³⁰⁾ため各種溶媒の双極子モーメント(単位 Debye)も記した。無極性溶媒である *n*-ヘプタンに対する各試料の単位面積当たりの浸漬熱は Na-Y_{5.5} を除きほぼ一定の値となった。しかし極性溶媒では Si/Al 比の増加にともない単位面積当たりの浸漬熱が減少しており、ゼオライト表面の極性が減少していることがわかる。特に H-Y₁₄₄ と H-Y₇₇₀ では水の浸漬熱が *n*-ヘプタンの浸漬熱の値よりも低くなっており、高い疎水性を有していることがわかる。

次に各試料中最も hydroxy nest を形成するシラノール基量の多い H-Y₇₇₀ について前処理温度を 373~773K まで変化させ各種溶媒への単位面積当たりの浸漬熱を測定した結果、どの溶媒に対しても前処理温度によらず一定の値となった。浸漬熱測定結果および hydroxy nest を形成するシラノール基が塩化チオニルにより塩素化されないことから、このシラノール基は互いに水素結合し安定化しているためゼオライトの表面極性に影響しないことがわかる。Barr³¹⁾は酸処理したモルデナイトに対する CO₂ 吸着測定結果より、酸処理により生じる hydroxy nest はゼオライトの静電場

Table 3 Immersional heats of zeolites into some liquids at 298 K.

Sample	Temp.	Immersional Heats/mJ·m ⁻²				
		<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (0D)	H ₂ O (1.94D)	1-C ₄ H ₉ OH (1.69D)	1-C ₂ H ₅ NO ₂ (3.46D)	C ₆ H ₅ Cl (2.05D)
Na-Y _{5.5}	773K	157	394	306	350	
H-Y _{1.5}	773K	75.3	141	161	164	193
H-Y _{4.0}	773K	103	137.5	177	164	208
H-Y _{14.4}	773K	91.8	60.9	105	101	109
H-Y _{77.0}	773K	81.7	57.2	96.6	—	88.4
	673K	78.8	55.5	96.0	202	
	573K	78.5	54.8	95.5	202	
	473K	76.3	51.7	96.2	213	
	423K	76.5	48.3	93.5	—	
	373K	76.0	54.0	91.4	200	

に影響しないとしており、浸漬熱測定結果より得られた結果と一致している。シリカゲルの前処理温度変化に伴う水への浸漬熱変化に関してはいくつか報告されており^{32)~35)}、473~723K付近に極大点が存在することが知られている。これは前処理温度の上昇にともなうシラノール基量の減少と、水への浸漬の際に起こるシロキサンの加水分解による熱の発生によるものと考えられている。しかし hydroxy nest を形成するシラノール基はこのような極大点を示さない。hydroxy nest を形成するシラノール基の脱水縮合により形成されるシロキサンの加水分解を IR スペクトル測定により調べた結果、このシロキサンはほとんど加水分解しないことが判明した。これらの結果より、hydroxy nest を形成するシラノール基は結晶格子の一部として存在するため非常に局在化し、シリカゲル表面のシラノール基にくらべ、より安定化しているため脱水縮合により形成されるシロキサンも安定であると考えられる。

また結晶外表面およびメソポア表面に存在するシラノール基は表面極性に影響することが考えられるが、hydroxy nest を形成するシラノール基量に対して少ないことおよび Si/Al 比の増加にともない表面シラノール基量は増加しても浸漬熱が減少することから、その寄与は小さいものと思われる。

謝 辞

試料の提供と御助言を頂いた東ソー(株)および同社開発生産部浅野精一氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) T. Kawai and K. Tsutsumi, *Colloid and Polymer Sci.* (in press).
- 2) J.W. Ward, *J. Catal.* **18**, 348 (1970).
- 3) P.K. Maher, F.D. Hunter and J. Scherzer, *Adv. Chem. Ser.* **101**, 266 (1971).
- 4) T.H. Fleisch, B.L. Meyers, G.J. Ray, J.B. Hall and C.L. Marshall, *J. Catal.* **99**, 117 (1986).
- 5) R.M. Barrer and M.B. Makki, *Can. J. Chem.* **42**, 1481 (1964).
- 6) P.E. Eberly, Jr. and C.N. Kimberlin, Jr., *Ind. Eng. Prod. Res. Develop.* **9**, 335 (1970).
- 7) J. Scherzer and A. Humphries, Symp. on Adv. in Zeolite Chem., Reprints, ACS Meeting, Las Vegas, 520 (1982).
- 8) P.K. Maher, F.D. Hunter and J. Scherzer, *Adv. Chem. Ser.* **101**, 266 (1971).
- 9) J. Scherzer, *ACS Symp. Ser.* **248**, 157 (1986).
- 10) P.J. Grobet, H. Geerts, M. Tielen, J.A. Martens and P.A. Jacobs, *Stud. in Surface Sci. and Catal.* **46**, 721 (1989).
- 11) J. Lynch, F. Raatz and P. Dufresne, *Zeolites* **7**, 333 (1987).
- 12) 堀越秀春, 笠原泉司, 福島利久, 板橋慶治, 岡田忠司, 寺崎 治, 渡辺伝次郎, 日化誌 **3**, 398 (1989).
- 13) A. Zukal, V. Patzelova and U. Lohse, *Zeolites* **6**, 133 (1986).
- 14) 室谷正彰, 近藤精一, 色材 **55**, 374 (1982).
- 15) 山内洋文, 近藤精一, 表面 **19**, 11 (1981).
- 16) C.G. Armistead, A.J. Tyler, F.H. Hambleton, S.A. Mitchell and J.A. Hockey, *J. Phys. Chem.* **73**, 3947 (1969).
- 17) J.B. Peri and A.L. Hensley, Jr., *J. Phys. Chem.* **72**, 2926 (1968).
- 18) M.L. Hair and W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **73**, 4269 (1969).
- 19) 近藤精一, 日化誌 **6**, 1106 (1985).
- 20) J.B. Peri and A.L. Hensley, Jr., *J. Phys. Chem.* **72**, 2926 (1968).
- 21) A. Yoshida, K. Inoue and Y. Adachi, *Zeolites* **11**, 223 (1991).
- 22) V. Bosacek, V. Patzelova, Z. Tvaruzkova, D. Freude, U. Lohse, W. Schirmer, H. Stach and H. Thamm, *J. Catal* **61**, 435 (1980).
- 23) J.H. de Boer, B.G. Linsen and Th. J. Osinga, *J. Catal.* **4**, 643 (1965).
- 24) S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1723 (1940).
- 25) J.D. Carruthers, P.A. Cutting, R.E. Day, M.R. Harris, S.A. Mitchell and K.S.W. Sing, *Chem. and Ind.*, 1772 (1968).
- 26) W. Schirmer and H. Thamm, *Izv. Akad. Nauk. Gruz. SSR Ser. Khim.* **5**, 217 (1979).
- 27) U. Lohse, H. Stach, H. Thamm, W. Schirmer, A. Isirikjan, N. Regent and M. Dubinin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **460**, 179 (1980).
- 28) U. Lohse and M. Mildebrath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **476**, 126 (1981).
- 29) J. Lynch, F. Raatz and P. Dufresne, *Zeolites*

- 7, 333 (1987).
- 30) K. Tsutsumi and H. Takahashi, *J. Phys. Chem.* **74**, 2710 (1970).
- 31) R.M. Barrer and E.V.T. Murphy, *J. Chem. Soc. A*, 2506 (1970).
- 32) G.J. Young and T.P. Bursh, *J. Colloid Sci.* **15**, 361 (1960).
- 33) A.J. Tyler, J.A.G. Taylor, B.A. Pethica and J.A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 483 (1971).
- 34) R. Sh. Mikhail, A.M. Khalil and S. Nashed, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **27**, 17 (1977).
- 35) M.M. Egorov, V.F. Kiselev, K.G. Krasilnikob and V.V. Murina., *Zhur. Fiz. Khim.* **33**, 65 (1959).

要 旨

*in situ*でのIRスペクトル測定、真空中での熱重量測定および浸漬熱測定により、水熱処理および酸処理により脱AlしたH型フォージャサイトの表面シラノール基の挙動を解析した。

hydroxy nestを形成するシラノール基量は温度の上昇に伴い減少し、結晶外表面およびメソポア表面のシラノール基量は873Kまではほとんど変化しなかった。hydroxy nestを形成するシラノール基のゼオライト表面極性に及ぼす影響を、水および各種有機溶媒に対する浸漬熱を測定し調べた。その結果、極性溶媒に対する浸漬熱は前処理温度によらず一定となり、hydroxy nestは互いに水素結合して安定に存在し、ゼオライト表面の極性には影響しないことが明らかになった。