

—ノ—ト—

複素インピーダンス法による HZSM-5 型ゼオライト膜 のプロトン移動度の評価

(1997年2月26日受理)

栗田 聡・王 正宝・佐野庸治*・川上雄資・上松和義†・佐藤峰夫†

1 緒 言

ゼオライトの固体酸性、イオン交換能などの物理的・化学的性質は骨格構造中の四配位アルミニウム量に大きく依存することは良く知られている。そのためゼオライトの物性制御や結晶構造の安定性などの観点から、種々のゼオライトについて骨格構造中からの脱アルミニウムが検討されている¹⁾。著者らも熱²⁾³⁾およびスチーミング処理⁴⁾⁵⁾による HZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム挙動を検討し、水蒸気分圧が 10–100 kPa の場合にはその脱アルミニウム速度が見かけ上ゼオライト骨格構造中のアルミニウム量の三次に比例することを明らかにし、すでに報告した。ZSM-5 のような高シリカゼオライトでは骨格構造中の四配位アルミニウム原子は互いに孤立していると考えられるので、この脱アルミニウム速度が骨格構造中のアルミニウム量に対して一次ではなくより高次の次数を持つという結果は、固体酸性を示す橋かけヒドロキシル基 Si(OH)Al のプロトンがゼオライト細孔内を自由に動き回り、Si-O-Al 結合の加水分解反応の触媒として働いていることを示唆している。

この橋かけヒドロキシル基のプロトンの挙動は FT-IR および ¹H MAS NMR により種々のゼオライトについて検討されており、高温においては非局在化していると考えられている^{6)–9)}。しかし、このプロトンの非局在化を伝導度の測定から直接的に検討した報告は、大きなゼオライト単結晶が得られていないため微結晶を成型しその伝導度を測定したものを除けば全くない^{10)–13)}。ゼオライト成型に際しては 500 MPa 以上の圧力で成型されるため、ゼオライト結晶構造の一部破壊や結晶同士の密着性が伝導度測定上の問題となっている。

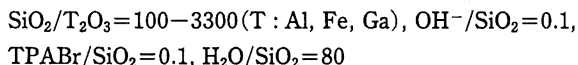
ところで、最近著者らは希薄な水性ゲル混合物を無攪拌下で水熱処理することにより、テフロン板上にゼオライト微結晶だけからなるゼオライト膜が得られることを見いだした¹⁴⁾。このゼオライト膜は個々のゼオライト結晶同士が互いに連結(インターグロス)している多結晶体である。そこで本研究では HZSM-5 型ゼオライト多結晶膜を用いて、イオン伝導体の伝導度を正確に求めることのできる複素インピーダンス法によりゼオライトのプ

ロトンの移動度を検討した。

2 実 験

2.1 ゼオライト膜の調製

ZSM-5 型ゼオライト膜の調製は以下のようにして行った。コロイドシリカ(キャタロイド SI-30, 触媒化成製, SiO₂=30.4 wt%, Na₂O=0.38 wt%), 硝酸アルミニウム(硝酸鉄(III)または硝酸ガリウム), 水酸化ナトリウム, 結晶化調整剤としてのテトラプロピルアンモニウムブロミド(以下 TPABr と略記)および蒸留水から以下のような組成比を有する水性ゲル混合物を調製した。



得られた水性ゲル混合物を 50 mL のステンレススチール製オートクレーブに仕込み、テフロン板存在下 170 °C 自己圧下において 48–96 時間無攪拌下にて水熱処理した。テフロン板上に得られたゼオライト膜は基板からはく離し、蒸留水で十分に洗浄し、120 °C で乾燥した後空气中 500 °C で 20 時間焼成した。その後、0.6 M (1 M=1 mol dm⁻³) 塩酸を用いて 60 °C で 24 時間イオン交換した後、500 °C で 8 時間焼成しプロトン型ゼオライト膜とした。また、テフロン板の代わりに水銀を用いてもゼオライト膜の調製を行った¹⁵⁾。

2.2 ゼオライト膜のキャラクタリゼーション

得られたゼオライト膜のキャラクタリゼーションは X 線回折装置(理学電機 RINT 2100)を用いて行った。また、膜表面の結晶形態および膜厚は走査型電子顕微鏡(日立製 S-4100)を用いて観察した。

ゼオライト膜のバルク組成の分析は試料をガラスビードにして蛍光 X 線分析装置(XRF, Philips PW2400)を用いて行った。また、表面組成はエネルギー分散型 X 線分析装置(堀場製作所 EMAX-5770)を用いて分析した。

2.3 複素インピーダンス測定

ゼオライト膜の両面に蒸着により金電極を取り付け、400 °C で 3 時間真空排気処理した後、水蒸気分圧と温度を制御しながら複素インピーダンス測定を行った。ベクトルインピーダンスは、HIOKI 3520 LCR Hi-tester を用いて、0.8 V で周波数を 40–100 kHz と変化させて測定した。

北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科, 923-12 石川県能美郡辰町旭台 1-1

† 新潟大学工学部化学システム工学科, 950-21 新潟市五十嵐 2 の町 8050

3 結果および考察

3.1 ゼオライト膜のキャラクタリゼーション

得られた H 型ゼオライト多結晶膜の X 線回折パターンはいずれも ZSM-5 ゼオライト粉末のそれとほぼ同一であり, ZSM-5 構造以外のピークは認められなかった. Fig. 1 には, 代表的な H 型ゼオライト膜の走査型電子顕微鏡写真を示す. 結晶形態は膜の両面で大きく異なり, テフロン側は溶液側に比べて小さな結

晶から構成されていた. また, 結晶同士は互いにインターグロースしていた. Table 1 には種々の H 型ゼオライト膜の表面とバルクの $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$ (T: Al, Ga, Fe) 比および膜厚を示す. いずれの膜においてもテフロン側の $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$ 比は溶液側の値よりも大きかった. また, 水銀面を利用して調製した膜の水銀側には, アルミニウムはほとんど検出されなかった. なお, HZSM-5(Al), HZSM-5(Ga) および HZSM-5(Fe) ゼオライト膜の FT-IR スペクトルには, 3605, 3615 および 3625 cm^{-1} 付近にそれぞ

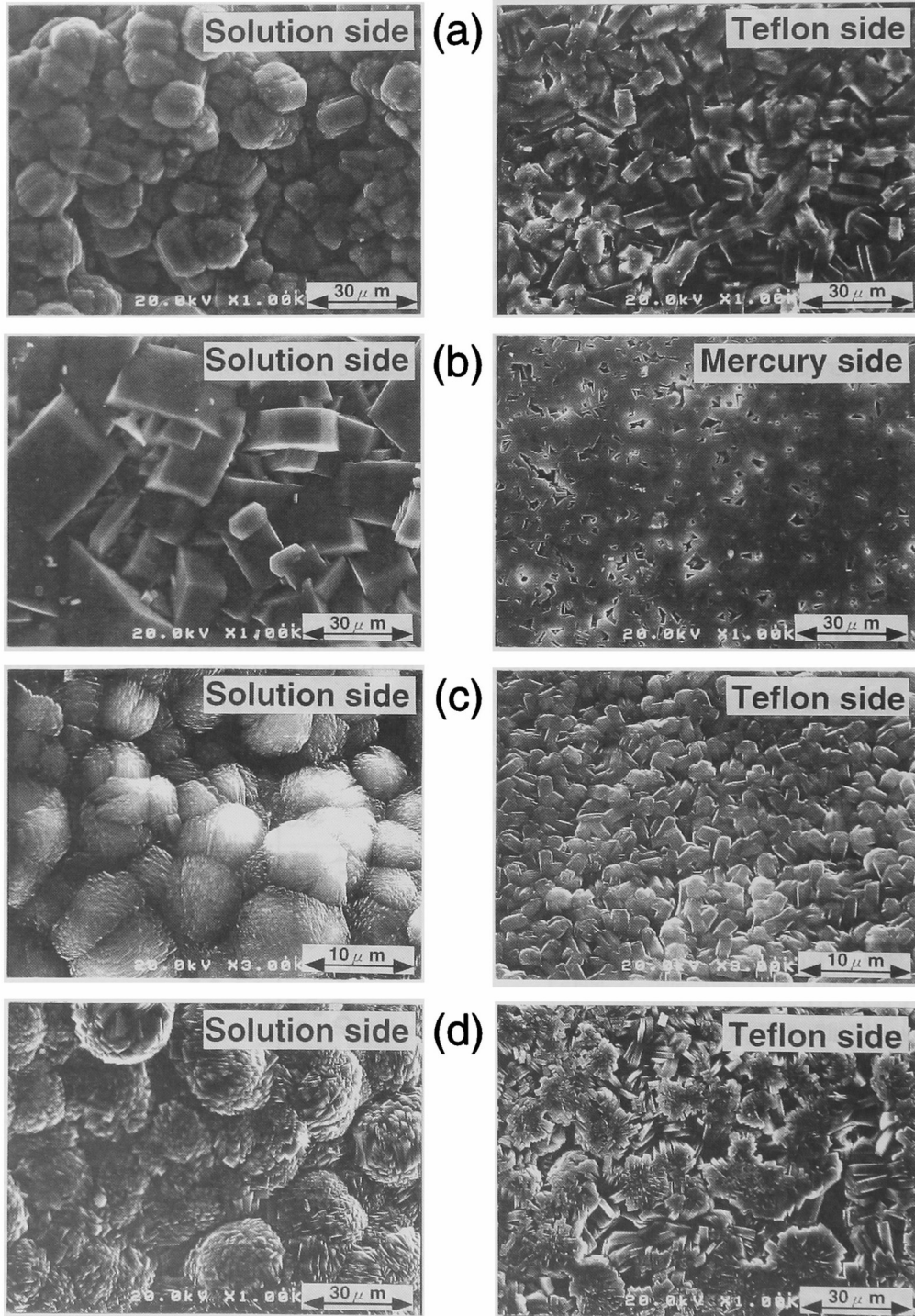


Fig. 1 Scanning electron micrographs of various HZSM-5 type polycrystalline films.

(a) HZSM-5(Al) film prepared using Teflon plate, (b) HZSM-5(Al) film prepared using mercury, (c) HZSM-5(Ga) film prepared using Teflon plate, (d) HZSM-5(Fe) film prepared using Teflon plate.

Table 1 Characteristics of various HZSM-5 type polycrystalline films

Film No.	SiO ₂ /T ₂ O ₃ (T: Al, Ga, Fe) ratio			Thickness/ μ m
	Surface ^{a)}		Bulk ^{b)}	
	Teflon side	Solution side		
1 HZSM-5(Al)	185	43	170	155
2 HZSM-5(Al) ^{c)}	>600 ^{d)}	118	555	204
3 Silicalite	>600 ^{d)}	>600 ^{d)}	>5000 ^{d)}	150
4 HZSM-5(Ga)	142	115	130	156
5 HZSM-5(Fe)	230	56	149	170

a) Determined by EDX. b) Determined by XRF. c) Prepared using mercury surface. d) Below detection limit.

れ橋かけヒドロキシル基 Si(OH)Al, Si(OH)Ga および Si(OH)Fe に基づくピークが観察された。

3.2 ゼオライト膜の伝導度

次に、これらのゼオライト膜を用いてプロトンの移動度をイオン伝導体の伝導度測定に用いられている複素インピーダンス法により調べた。試料の伝導度を正確に求めるためには試料電極界面での反応や分極を除く必要がある。直流法は簡便であるが、常に分極や電極反応に付随する種々の要因を考慮してその結果を解析しなくてはならない。そこでここではこれらの要因が取り除かれより正確な伝導度を求めることができる交流法である複素インピーダンス法を用いた。なお、交流法で得られたインピーダンスにおいても、試料固有のインピーダンス以外に電極あるいは試料と電極界面のインピーダンスなどが含まれる。Fig. 2には水蒸気相対圧 0.45, 25 °C で測定した HZSM-5(Al)ゼオライト膜 (Table 1 中の No. 1) のインピーダンスの Cole-Cole プロットを示す。この Cole-Cole プロットには円弧と直線が現れた。最小二乗近似による円弧から外れる直線部分は、伝導キャリアの半無限拡散に基づくものである。このことは、ゼオライト多結晶膜に対する電氣的等価回路は、抵抗と Warburg インピーダンスが直列につながり、さらにこれらとキャパシタンスが並列に接続した等価回路の形で近似的に表されることを示している。伝導度は低周波側の円弧の一端と Z' 軸との交点の値から算出した。なお、Cole-

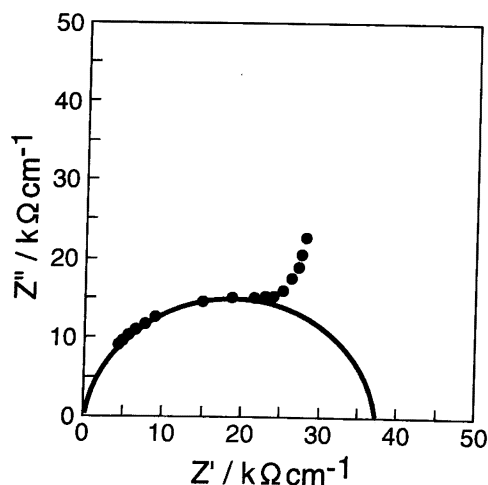


Fig. 2 Impedance diagram obtained for HZSM-5(Al) film (No. 1 in Table 1) at 25 °C under relative water vapor pressure of 0.45.

Cole プロットにおいて必ずしも明瞭な円弧の分離が見られない場合もあるので、伝導度は周波数 1 kHz での抵抗成分と容量成分を含んだインピーダンスからも算出した。

Fig. 3には HZSM-5(Al)ゼオライト膜 (Table 1 中の No. 1) および SiO₂/Al₂O₃ 比 173 の HZSM-5(Al)粉末を加圧成型することにより作製したペレット (厚さ 0.79 mm) の伝導度の水蒸気分圧依存性を示す。なお、加圧成型はゼオライト結晶構造の破壊が起こらないように 50 MPa の圧力で行った。図から明らかなように HZSM-5(Al)ゼオライト膜の伝導度は水蒸気分圧に大きく依存し、その圧力の増大とともに大きくなった。Cole-Cole プロットにおいて単一の円弧が描けたということおよびアルカリ金属等の導電性イオン種が存在しないことを考慮すれば、室温での水蒸気圧の増加にともなう伝導度の増加は、プロトンが伝導種であることを示唆している。一方、ゼオライト粉末から作製したペレットの伝導度は水蒸気分圧を増大させても増加せず一定値を示した。この結果は、同様なペレットを用いた実験でプロトン伝導性が観察されたという報告¹²⁾と矛盾するが、本実験で行ったような圧力での加圧成型では結晶同士の密着性が悪いため、伝導度が観察

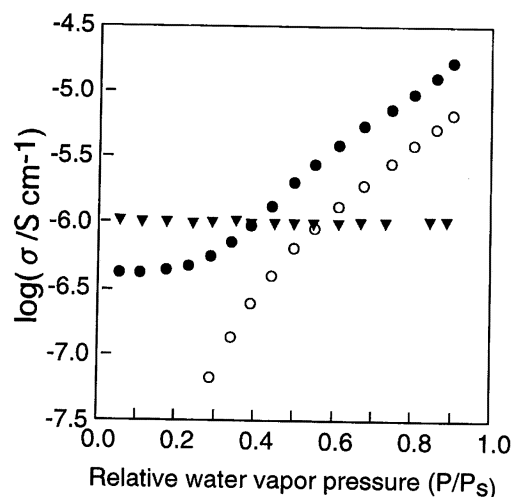


Fig. 3 Conductivities of HZSM-5(Al) film and pellet at 25 °C as a function of relative water vapor pressure. ○: HZSM-5(Al) film (No. 1 in Table 1) estimated from Cole-Cole plot, ●: HZSM-5(Al) film (No. 1 in Table 1) estimated at 1 kHz, ▼: HZSM-5(Al) pellet (0.79 mm in thickness) prepared compressing powdered zeolite with 173 of bulk SiO₂/Al₂O₃ ratio. The conductivity was estimated at 1 kHz.

されなかったものと思われる。このことは、水熱合成法により合成したゼオライト多結晶膜はゼオライトの伝導性の評価に有効であることを示している。なお、本インピーダンス測定条件下では水の電気分解が起こっていないことを確認している。

Fig. 4にはゼオライト骨格構造中にアルミニウムを全く含まないシリカライト膜および水銀面を用いて合成した片側にアルミニウムを含まないHZSM-5(Al)ゼオライト膜の伝導度を示す。いずれの膜も水蒸気分圧を増大させても伝導度は増加しなかった。このことは、Fig. 3の結果をも考慮すれば、ゼオライト膜の伝導性の発現はゼオライト骨格構造中の四配位アルミニウム原子に起因していること、すなわち電荷不足を補う形でアルミニウムの近傍に存在するプロトン(橋かけヒドロキシル基 Si(OH)Al のプロトン)が伝導種であることを示している。また、Fig. 5にはゼオ

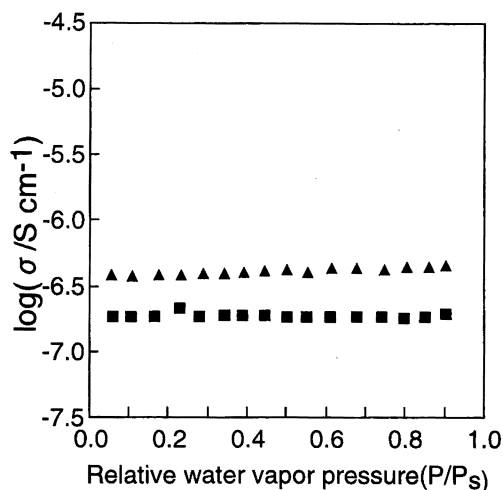


Fig. 4 Conductivities of silicalite film and HZSM-5(Al) film prepared using mercury surface at 25 °C.

▲: HZSM-5(Al) film (No. 2 in Table 1) estimated at 1 kHz, ■: Silicalite film (No. 3 in Table 1) estimated at 1 kHz.

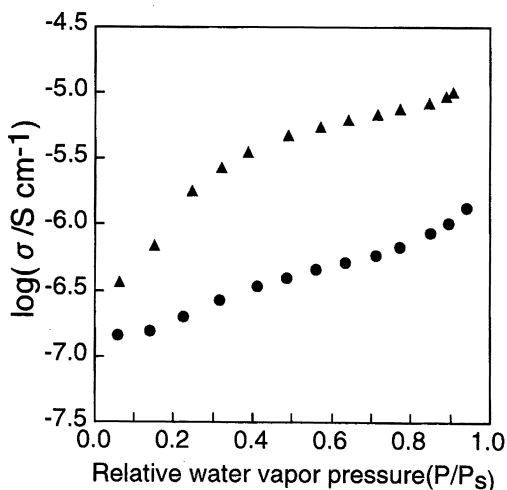


Fig. 5 Conductivities of HZSM-5(Ga) and HZSM-5(Fe) films at 25 °C.

▲: HZSM-5(Ga) film (No. 4 in Table 1) estimated at 1 kHz, ●: HZSM-5(Fe) film (No. 5 in Table 1) estimated at 1 kHz.

ライト骨格構造中のアルミニウム原子をガリウムや鉄原子で同型置換したHZSM-5型メタロシリケート膜(Table 1中のNo. 4とNo. 5)の伝導度を示す。これらのゼオライト膜の伝導度はともに水蒸気分圧の増加とともに増大した。なお、水蒸気相対圧0.8-0.9での伝導度は、HZSM-5(Fe) < HZSM-5(Ga) < HZSM-5(Al)の順であった。骨格構造中の四配位原子数が異なるため一概には比較できないが、この順序は酸強度の順序と一致しており¹⁶⁾、HZSM-5(Fe) < HZSM-5(Ga) < HZSM-5(Al)の順にプロトンが非局在化しやすいことを示していると思われる。なお、プロトンの移動度はゼオライト骨格構造中の四配位原子の分布に依存すると考えられるので、本実験で用いた組成が不均一なゼオライト膜の伝導度はプロトンの移動度の平均値を表しているものと思われる。

ところで、H型ゼオライトへの水の吸着挙動は数多くの研究者によって調べられている。若林らは¹⁷⁾¹⁸⁾、HZSM-5ゼオライトの橋かけヒドロキシル基に吸着した水分子の構造について検討しており、水が橋かけヒドロキシル基に1:1で吸着しているときには、強い水素結合で吸着しているが、そのヒドロキシル基がすべて水に覆われる量以上に水が添加された場合には、水吸着種はダイマー状からポリマー状になり橋かけヒドロキシル基からのプロトン移動が起こることを指摘している。著者らもHZSM-5ゼオライトへの水の吸着について検討しており、水の吸着等温線のDubinin-Radushkevich(D-R)プロットから橋かけヒドロキシル基1個あたりに吸着する平均水分子数は約5個であることを明らかにした¹⁹⁾。したがって、水蒸気分圧の増加にともなうHZSM-5型ゼオライト膜の伝導度の増大は、橋かけヒドロキシル基のプロトンが水分子の上をヒドロオキシニウムイオンの形で移動しやすくなった(ホッピング伝導)ことに起因するものと思われる。

以上の結果より、ゼオライト結晶だけからなるゼオライト多結晶膜はゼオライトの伝導度測定に有効であることおよびHZSM-5型ゼオライトの固体酸性を示す橋かけヒドロキシル基{Si(OH)T, T=Al, Ga, Fe}のプロトンは水蒸気雰囲気下では非局在化することが明らかとなった。

- 1) 例えば a) 今井哲也, 佃 岩夫, 野島 繁, 日化, 1994, 967; b) 坂本栄治, 荒川 剛, 荒井弘通, 日化, 1994, 874; c) G. N. Rao, A. N. Kotashane, *Appl. Catal. A-General*, **119**, 33(1994); d) J. Datka, W. Kolidziejski, J. Klinowski, *Catal. Lett.*, **19**, 159(1993); e) E. B. Lami, F. Fajula, D. Anglerot, T. D. Courieres, *Microporous Mater.*, **1**, 237(1993); f) E. Loeffler, U. Lohse, Ch. Peuker, G. Oehlmann, L. M. Kustov, V. L. Zholobenko, V. B. Kazansky, *Zeolites*, **10**, 266(1990).
- 2) T. Sano, N. Yamashita, Y. Iwami, K. Takeda, Y. Kawakami, *Zeolites*, **16**, 258(1996).
- 3) 竹田清志, 佐野庸治, 川上雄資, 日化, 1996, 680.
- 4) 岩見吉博, 佐野庸治, 川上雄資, 日化, 1996, 303.
- 5) 岩見吉博, 中島雄介, 佐野庸治, 川上雄資, 日化, 1996, 617.
- 6) J. W. Ward, *J. Catal.*, **64**, 1093(1967).
- 7) N. W. Cant, W. K. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1093(1968).
- 8) T. Baba, Y. Inoue, H. Shoji, T. Uematsu, Y. Ono, *Microporous Mater.*, **3**, 647(1995).
- 9) P. Sarv, T. Tuherm, E. Lippmaa, K. Keskinen, A. Root, *J. Phys. Chem.*, **99**, 13763(1995).

- 10) M. Lal, C. M. Johnson, A. T. Home, *Solid State Ionics*, **5**, 451(1981).
- 11) I. G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, N. Knudsen, E. Skou, *Solid State Ionics*, **46**, 89(1991).
- 12) A. A. Higazy, M. E. Kassem, M. B. Sayed, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 549(1992).
- 13) M. B. Sayed, *Zeolites*, **16**, 157(1996).
- 14) T. Sano, Y. Kiyozumi, M. Kawamura, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanabe, *Zeolites*, **11**, 842(1991).
- 15) Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, *Adv. Mater.*, **8**, 517(1996).
- 16) C. T-W. Chu, C. D. Chung, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1569(1985).
- 17) F. Wakabayashi, J. N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1442(1996).
- 18) 若林文高, 荻原茂男, 野村淳子, 堂免一成, 廣瀬千秋, 第12回ゼオライト研究発表会講演予稿集, **1996**, 119.
- 19) T. Sano, T. Kasuno, K. Takeda, S. Arazaki, Y. Kawakami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1771(1997).

—Note—

Estimation of Proton Mobility in HZSM-5 Type Zeolite Films by Complex Impedance Method

Satoru KURITA, Zhengbao WANG, Tsuneji SANO*,
Yusuke KAWAKAMI, Kazuyoshi UEMASTU† and Mineo SATO†

*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology,
Tatsunokuchi, Ishikawa 923-12 Japan*

*†Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Niigata University; Ikarashi, Niigata-shi 950-21 Japan*

The delocalization of protons in HZSM-5 type zeolite films was investigated by the complex impedance method. The conductivities under various water vapor pressures were calculated from both the Cole-Cole plot analysis and the impedance at 1 kHz. The conductivity of HZSM-5 (Al) zeolite film with 170 of SiO₂/Al₂O₃ ratio was strongly dependent on the water vapor pressure and increased with an increase in the vapor pressure. On the other hand, the conductivities of the silicalite film (SiO₂/Al₂O₃ ratio > 5000) and the pellet prepared by compressing the powdery HZSM-5 zeolite with 173 of SiO₂/Al₂O₃ ratio hardly increased with the water vapor pressure. The conductivities of HZSM-5 type metallosilicates (HZSM-5(Ga) and HZSM-5(Fe)) films were also measured. From the results obtained, it was concluded that (1) the acidic sites associated with the framework aluminums are the active centers for the proton conductivity, (2) adsorbed water molecules are responsible for the conduction and (3) the polycrystalline zeolite film is very effective for estimation of proton mobility.

