

《解 説》

# XPSによるゼオライトのキャラクタリゼーション

岡 本 康 昭

大阪大学基礎工学部化学工学科

XPSを用いたゼオライトのキャラクタリゼーションから得られる外表面および細孔内表面特性に関する最近の知見をまとめた。合成ゼオライトの表面組成は、調製法、粒径に依存し、脱アルミ処理、表面修飾等により大きく変化する。XPSはゼオライトの電子状態、化学結合状態に関しても重要な知見を与える。ゼオライトのAl含量の増加、カチオンの電気陰性度の減少と共にO1s単位の結合エネルギーは減少し、格子酸素の電子密度(塩基性)が増大することを示している。ゼオライトの塩基性は吸着ピロールのN1sスペクトルにより評価できる。ゼオライトの塩基強度は細孔内で不均質であり、カチオンに隣接する格子酸素の塩基強度は他の格子酸素に比べて強いことが明らかになってきた。酸の種類、量については、吸着ピリジンのXPSから知ることができる。触媒作用との関連についても簡単に触れた。

ゼオライト“表面”は、粒子の外表面と結晶細孔内表面に分けられる。細孔内表面はイオン交換、吸着、触媒作用に関し形状選択性、静電場などゼオライト特有の機能が発揮される場であり、外表面は非選択的作用場となる。X線光電子分光法(XPS)は表面敏感な分析法である<sup>1~8)</sup>。ゼオライトの場合XPSにより約5nm程度の表面層について組成、化学状態に関する情報を得ることができる。外表面状態の分析は直接行うことができる。しかし、細孔内表面状態を明らかにするためには、ゼオライト粒子の末端まで結晶性の良い試料が望ましい。少なくとも表面層の組成がバルクと等しいことが必要である。XPSによるゼオライトのキャラクタリゼーションに関しては、既に解説が出されている<sup>4)</sup>。ここでは、主として最近の報告を紹介し、ゼオライトのXPS分析の現状と有用性を示したい。

## 1. 外表面状態

合成ゼオライトの外表面組成はバルク組成とほぼ等しい場合が多い<sup>4,5)</sup>。しかし、ZSM-5など高シリカゼオライトでは、表面組成は試料に依存する。合成時におけるシリカ源、水熱処理時間やAl含量により異なるものと推定されている<sup>9)</sup>。さらに、ZSM-5の表面組成は粒子サイズや結晶形態にも依存し、0.1~0.5 $\mu\text{m}$ の粒子ではほぼ均一であるが、5 $\mu\text{m}$ 以上の大きい粒子では表面Al含量が高く不均一であることがXPSを用いて明らかにされている<sup>6)</sup>。

Barrら<sup>7)</sup>は、モルデナイト、ZSM-5外表面にはAlがアルミナ、アルミネートとして濃縮されていることをAl2p単位のXPSスペクトルのブロードニングの解析から結論している。ALPO<sub>4</sub>、SAPOの表面組成に関する研究例は少ない。ALPO<sub>4</sub>-5、-11では、表面とバルクの組成はほぼ等しいが、SAPO-5では、P含量に比べAl含量はバルクの約1.7倍、Si量は約4倍であることが報告されている<sup>8)</sup>。

ゼオライトの高機能化のため脱アルミ化、表面修飾など種々の処理が行われている。酸あるいはEDTAによる脱アルミ化では、表面のAl濃度はバルクに比べて少ない<sup>4,5)</sup>。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>溶液による脱アルミ化でも同様であることがゼオライトTで示されている<sup>9)</sup>。一方、四塩化珪素を用いたAlのSiによる置換反応(723~823K)によるゼオライトYの脱アルミ化の場合、格子から除去されたAlはゼオライト外表面に蓄積される<sup>10)</sup>。しかし、ZSM-5では最外表面の脱アルミ化が優先的に進行する例が見いだされている<sup>11)</sup>。水蒸気処理による脱アルミ化では、四塩化珪素を用いた場合と同様に外表面へのAlの蓄積が起こることが知られている<sup>5)</sup>。水蒸気処理後、酸処理を行うと表面に濃縮されたAlは除去され、表面はむしろAl不足になることがフェリエライトなどで見いだされている<sup>5,12)</sup>。

ゼオライトをNaGaO<sub>2</sub>溶液で処理することにより、SiのGa置換が起こりガロシリケート、ガロアルミノシリケートを合成することができる<sup>13)</sup>。Liuら<sup>14)</sup>は、

ゼオライトベータのGa化過程をXPS等を用いて詳細に検討し、次のことを見いだした。1) 反応の進行と共に外表面Si/Ga, Si/Al比は減少する, 2) バルクでのSi/Ga比も減少するが、その値は表面に比べて低い, 3) バルクのSi/Al比は殆ど変化せず、元のゼオライトと同じである, 4) Si/(Ga+Si)比は、Ga化終了後(約6時間)では表面、バルクで同一であった。これらのことより、SiのGaによる置換反応がゼオライト粒子内部まで起こり、Ga化と同時に格子外Alによる格子のAl化も進行すると結論している。

ゼオライト外表面の表面修飾は、外表面の非選択的反応の抑制、細孔孔径の微調整を目的に行われている。種々のゼオライトのトリフェニルフォスファイト(TMP)による修飾後、XPSを用いてPの分布を検討したところ、細孔径の大きなHY、H-ZSM-34(細孔孔径12員環)では、TMPは細孔内へも均一に分布しているが、H-RHO(8員環)では外表面が選択的にTMPで修飾され、非選択的触媒反応が抑えられることがわかった<sup>15)</sup>。丹羽ら<sup>16)</sup>は、テトラメトキシシランのCVD法によるH-モルデナイト、H-ZSM-5の細孔孔径制御に必要なシリカ層は、それぞれ1~3層、4~5層であることをXPSなどを用いて結論している。H-ZSM-5をGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物粒子で修飾した場合、803~848Kでの水素還元によりGa 3dのXPS強度が増加すること、Ar<sup>+</sup>エッチングにより強度が変化しないことより、Gaは還元中ZSM細孔内へと拡散しアルカンの芳香族化の選択性を上げると考えられている<sup>17)</sup>。両成分の物理混合物をボールミルで処理中に強い相互作用が生じたためと推定されている。

## 2. ゼオライトの電子状態

ゼオライトの細孔内表面の特性を明らかにするためには構成成分の電子状態に関する知見が必要である。XPSにより細孔内表面の情報を得る場合、少なくとも表面組成がバルク組成と等しいゼオライトについて検討しなければならない<sup>18)</sup>。

ゼオライトの構成元素であるSi, Al, O, カチオンの結合エネルギー(BE)は組成、カチオンの種類により大きく変化することが見いだされている<sup>7, 18~21)</sup>。O1s単位について図1に示したように、Al含量の増大につれ、全ての構成元素のBEが低下する。BEの変化の程度はO1s > Si2p >> Na1s ~ Al2pである<sup>7, 18~20)</sup>。また、カチオンの電気陰性度の減少と

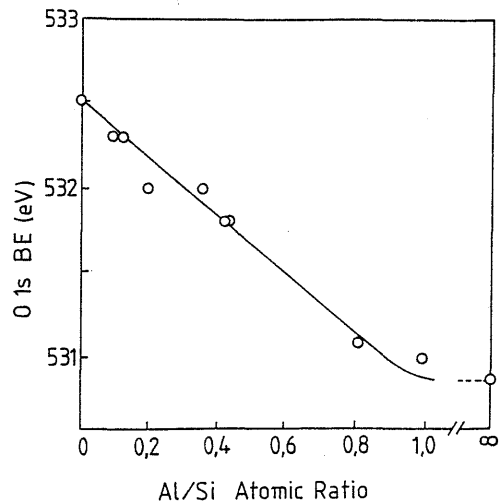


図1 ナトリウム型ゼオライトA, X, YおよびモルデナイトのO1s単位結合エネルギーのAl/Si原子比依存性(Al/Si=0および∞は、それぞれSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の値を用いている)

共に同様なBEの低下が見られる。さらに、種々のアルカリ金属イオン交換ゼオライトで、各XPSピークのブロードニングは見られず、複数のピークの重なりとはみなされない。ゼオライトには、構造上何種類かの少しずつ異なった状態が存在するがXPSの分解能では区別できないか、あるいは平均化(非局在化)していると考えられる。

このようなゼオライトの構成元素のBEの変化をBarrら<sup>7, 19)</sup>は、グループシフト<sup>22)</sup>の考え方で説明を試みている。すなわち、ゼオライトは(SiO<sub>2</sub>)と(M<sup>+</sup>AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>)から構成され、その組成によりBEが決定されている。XPSの結果から、(SiO<sub>2</sub>)を相対的にイオン結合性の強い(M<sup>+</sup>AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>)で置換することにより、Si-O結合の共有結合性が増し、ゼオライトAでSi-Oの共有結合性は最大となる。逆に(M<sup>+</sup>AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>)を共有結合性の強い(SiO<sub>2</sub>)で置換するとAl-O結合のイオン性は増大し、シリカライトで最大となる。このような結合状態の変化は、Al含量の増加と共に格子酸素の分極率が高くなることと関係していると推定される。

Okamotoら<sup>18)</sup>は、ゼオライト構成成分のBEのAl含量、カチオン依存性を図2に示す共鳴構造を考へることにより説明した。酸素の電気陰性度が大きいことを考慮すると、カチオンMの電気陰性度が小さくなるにつれM-O結合の共有結合性は小さくなり、構造IIの寄与が増大すると考えられる。すな

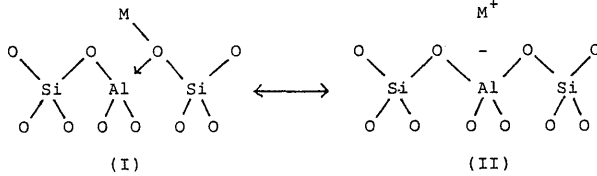


図2 ゼオライトの結合状態モデル

わち、酸素原子上の負電荷密度は増大し、Al および Si 原子上の正電荷密度は減少する。この事は、カチオンの電気陰性度の減少と共に O1s, Al 2p, Si 2p 準位の BE が減少することと一致する。また、Al 含量の増大につれ、ゼオライト格子上的電子密度の増加が予想され、BE の変化を容易に説明できる。

化合物の構成元素の電荷密度は Sanderson の電気陰性度平均化原理<sup>23, 24)</sup>により推算することができる。この原理より求めたゼオライト格子酸素の電荷  $q_o$  と O1s 準位の BE との間には直線関係が見いだされている<sup>4)</sup>。Huang ら<sup>20)</sup>はゼオライトタイプの変化による終状態効果は無視できないとしているが、ゼオライト系においては XPS の BE は近似的に電荷密度の変化すなわち初期状態の変化を反映していると推定される<sup>4)</sup>。しかし、Al 2p, Na 1s 準位の BE 変化は、それぞれの電荷密度変化から予想される化学シフトの大きさに比べて非常に小さい。電気陰性度平均化原理では、ゼオライト内での結合法則、Loewenstein 則を無視しているためと考えられる。Al は全て Al (O-Si)<sub>4</sub> の配位状態にあり、しかもその電荷密度の変化は小さいことを考慮すると、図2の構造Ⅱの負電荷は Al 原子に結合した格子酸素原子およびそれに結合した Si 原子にかなり局在していると考えなければならない。それにもかかわらず O1s あるいは Si 2p 準位の XPS ピークの半値幅が小さいのは、Huang ら<sup>20)</sup>も指摘しているように、格子位置、結合原子による電子密度変化を反映するにはそれらの化学シフトの大きさが十分でないためと推定される。

Al-Si 系ゼオライトに比較して SAPO, ALPO<sub>4</sub> の電子状態に関する研究例は少ない。Stoch ら<sup>21)</sup>は、SAPO の O1s 準位の BE が Si-Al 系に比べて小さく、SAPO の弱い酸性と関係していると指摘している。また、Suib ら<sup>8)</sup>は、Al, Si の化学状態プロット<sup>3, 3)</sup>を用いて P の存在により Al に結合した酸素の分極率が高くなるが、Si に結合した酸素は影響

されないと結論している。

### 3. ゼオライトの酸、塩基性質

ゼオライト中の Al 含量の増加、あるいはカチオンの電気陰性度の低下に伴って格子酸素の電子密度が増大する、すなわち格子酸素の塩基強度が強くなる。塩基性酸化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や MgO 表面に吸着した Mo (CO)<sub>6</sub> は容易に塩基サイトで脱カルボニル化され、サブカルボニル種が安定化されることが知られている<sup>26)</sup>。各種カチオン交換 Y, X 型ゼオライトに吸着した Mo (CO)<sub>6</sub> は真空中で加熱することにより脱カルボニル化され Mo (CO)<sub>3</sub> が生成する<sup>26)</sup>。Mo (CO)<sub>6</sub> の分解温度は O1s 準位の BE の減少と共に低下し、一方、Mo (CO)<sub>3</sub> の分解温度は上昇することが分かった<sup>27)</sup>。IR などの結果より、Mo (CO)<sub>3</sub> はゼオライト格子酸素 Oz と結合して Mo (CO)<sub>3</sub>(Oz)<sub>3</sub> を形成していると推定される<sup>26~28)</sup>。図3に示すように、Mo (CO)<sub>3</sub> の Mo 3d<sub>5/2</sub> 準位の BE がゼオライトの O1s 準位の BE の減少につれ低下することから、Mo 原子の電子密度は格子酸素の電子対供与能力の増大と共に増加することが分かる<sup>28)</sup>。しかし、格子酸素と相互作用の弱い Mo (CO)<sub>6</sub> では変化が見られない。以上のことは、XPS で求めた O1s 準位の BE がゼオライト格子酸素の塩基強度の良い尺度となっていることを示唆している。

ゼオライトの塩基サイトによる触媒作用の例は多く、注目されている<sup>29)</sup>。トルエンのメタノールによ

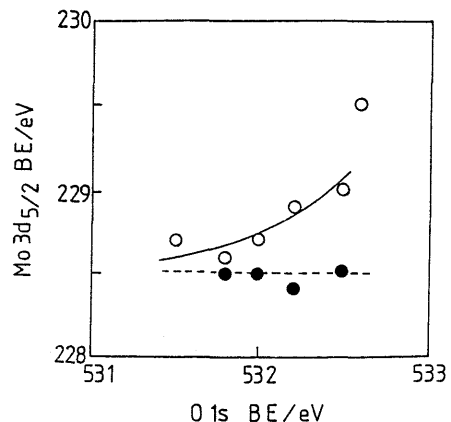


図3 カチオン交換 Y 型ゼオライトに固定化された Mo (CO)<sub>6</sub> (●), Mo (CO)<sub>3</sub> (○) 種の Mo 3d<sub>5/2</sub> 準位結合エネルギーのゼオライト格子酸素の O1s 準位結合エネルギー依存性

る側鎖アルキレーション, 2-プロパノールの脱水素反応,  $\gamma$ -ブチロラクトンの $H_2S$ による $\gamma$ -チオブチロラクトンへの転化などいずれもY型よりもX型が高い活性を示し, カチオンでは $Li < Na < K < Rb < Cs$ の順に活性が上昇する。これらの結果は, 少なくとも定性的には $O1s$ 準位のBEから推定される塩基強度の順序とよく一致している。しかし, XPSの分解能は格子酸素の種々の状態を区別できるほど十分ではないので, 触媒作用のように活性サイトの局所構造が関係する場合には, 注意深く議論する必要があるであろう。

塩基強度は吸着ピロールのNH伸縮振動数 $\nu_{NH}$ のシフトから推定されている。各種カチオン交換ゼオライトに吸着したピロールについて, Sandersonの電気陰性度平均化原理に基づいて求めた格子酸素の電子密度の増大と共に $\nu_{NH}$ が低下することがIRを用いて見いだされている<sup>30)</sup>。最近, Huangら<sup>20, 31)</sup>はゼオライトに吸着したピロールの状態をXPSを用いて検討している。結果の一部を表1に示した。アルカリ金属イオン交換X型ゼオライトに吸着したピロールによる $N1s$ スペクトルはピーク分離の結果3本のピークからなることがわかった。ピーク1は表1の全てのゼオライトで共通に存在しており,  $Na^+$ カチオンに隣接した格子酸素に吸着したピロールに帰属され, ピーク2はBEが交換カチオン種に依存することから交換カチオンに隣接した格子酸素に吸着したピロールに依るものと帰属されている。塩基強度が強くなるに従い $N1s$ 準位のBEが低下することより, 格子酸素からピロールへの電子移動が格子酸素の電子密度が高くなるにつれ強くなることを示唆している。ピーク3はカチオンに直接隣接しない格子酸素に吸着したピロールによると推定されている。塩基性の比較的弱いY型ゼオライトではピーク3に対応する $N1s$ ピークは見いだされていない。以上の帰属はIRによる結果とも一致する<sup>32)</sup>。

異なるカチオンを含むゼオライトでそれぞれのカチオン種に対応する吸着ピロール種がみられることは, ゼオライトの塩基サイトの強度, すなわち格子酸素の電子密度は細孔内で不均質であることを示唆している<sup>20)</sup>。図2の構造IIによる負電荷は主としてカチオン近傍の格子酸素, すなわちAlに結合した格子酸素に局在していると推定される。この事は,

表1 ゼオライトXに吸着したピロールの $N1s$ ピークの結合エネルギー(eV)とピーク強度(%)

ゼオライト	カチオン組成	$N1s$ ピーク		
		ピーク1	ピーク2	ピーク3
CsX	$Cs_{28.8}Na_{66.6}$	399.7 (51.3)	398.3 (41.0)	401.5 ( 7.7)
RbX	$Rb_{37.7}Na_{47.7}$	399.8 (46.3)	398.7 (37.1)	401.6 (16.6)
KX	$K_{48.3}Na_{37.1}$	399.8 (44.0)	399.1 (43.7)	401.5 (12.3)
NaX	$Na_{86.4}$	399.8 (87.0)	399.8 (87.0)	401.5 (13.0)
LiX	$Li_{54.3}Na_{31.1}$	399.7 (37.3)	400.3 (50.4)	401.5 (12.3)

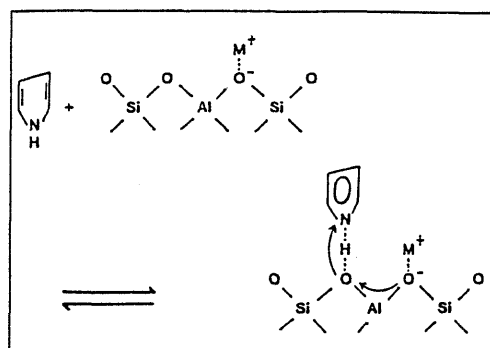


図4 ゼオライトに吸着したピロールの結合モデル<sup>31)</sup>

先にも指摘したようにAl, Naの内殻準位のBEがAl含量に殆ど依存しないことと一致していると思われる。Huangら<sup>20, 31)</sup>は, 図4に示すピロールの吸着モデルを提案している。しかし, カチオンと吸着ピロール環との直接の相互作用により塩基サイトの不均質性が強調されている可能性もあろう。

ゼオライトの酸性質はピリジン吸着をプローブとして知ることができる。Boradorら<sup>33)</sup>は, H-ZSM-5に吸着したピリジンのXPSスペクトルより, 398.7, 400.3, 402.1 eVに3種の $N1s$ ピークを見いだした。ゼオライトの加熱排気温度, ピリジンの脱離温度などの検討より, BEの小さい順にL酸点, 弱いB酸点, 強いB酸点に吸着したピリジンに帰属されている。IRではB酸点に吸着したピリジンは一種類しか見いだされず, XPSで見られる弱いB酸点の特定はできていない。XPSの場合, ピーク強度比が直接吸着量の比を表しているので各酸量の定量性はIRより優れている。HY<sup>34)</sup>, ZSM-22<sup>35)</sup>, Al-, Fe-, B-ZSM-5<sup>36)</sup>ゼオライト系の酸性質についても同様にピリジン吸着のXPSにより検討されている。

## 4. おわりに

ゼオライトのXPSによるキャラクタリゼーションは非常に広範な系について行われてきた。また、単に表面組成分析という観点からのみならず、最近ではゼオライトの化学結合状態、電子状態という本質的な議論もされるようになってきた。今後、XPS測定上の問題点も含め、より詳細な議論がなされることを期待したい。さらに、アルミノシリケート系以外の $ALPO_4$ 、SAPO、メタロシリケート、各種層状化合物についてもXPSによるキャラクタリゼーションが系統的になされ、その物性、機能の理解が深まることが望まれる。また、ここでは紙数の都合で触れられなかったが、ゼオライト細孔内の遷移金属錯体、金属クラスター、金属酸化物など、最近急速に発展しつつある領域にもXPSは多く利用され、興味深い知見が集積されている。今後とも、ゼオライトと言う基礎科学的にも工学的にも興味の尽きない、重要な物質系に、XPSがさらに応用されゼオライト科学の発展に役立つことを期待したい。

## 文 献

- 1) 日本化学会編「電子分光」(1977).
- 2) 岡本康昭, 触媒, **27**, 36, 205 (1985).
- 3) D.ブリッグス, M. P.シーア「表面分析」アグネ承風社, 1990.
- 4) 岡本康昭, 表面科学, **12**, 596 (1991).
- 5) E. Ponthieu, P. Grange, *Zeolites*, **12**, 402 (1992).
- 6) E. G. Derouane, J. P. Gilson, Z. Gabelica, C. Monsty-Desbupuoit, J. Verbist, *J. Catal.*, **71**, 447 (1981).
- 7) T. L. Barr, M. Linska, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3178 (1986).
- 8) S. L. Suib, A. M. Winiiecki, A. Kostapapas, *Langmuir*, **3**, 483 (1987).
- 9) J. N. Ness, D. J. Joyner, A. P. Chapple, *Zeolites*, **9**, 250 (1989).
- 10) A. Corma, V. Formes, O. Pallota, J. M. Cruz, A. Ayerbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 333 (1986).
- 11) S. Namba, A. Inaoka, T. Yashima, *Zeolites*, **6**, 107 (1986).
- 12) Y. S. Yin, A. Anroux, J. C. Vedrine, *Appl. Catal.*, **37**, 21 (1988).
- 13) J. M. Thomas, X. Lin, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4843 (1986).
- 14) X. Liu, J. Lin, X. Lin, J. M. Thomas, *Zeolites*, **12**, 936 (1992).
- 15) D. R. Corbin, M. Keane, L. Abrams, R. D. Farlee, P. E. Bierstedt, T. Bein, *J. Catal.*, **124**, 268 (1990).
- 16) 丹羽 幹, 村上雄一, 日本化学会誌, **32**, 410 (1989).
- 17) V. Kanazirev, G. L. Price, G. Tyuliev, *Zeolites*, **12**, 846 (1992).
- 18) Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.*, **112**, 427 (1988).
- 19) T. L. Barr, *Zeolites*, **10**, 760 (1990).
- 20) M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10005 (1992).
- 21) J. Stoch, J. Lercher, S. Ceckiewicz, *Zeolites*, **12**, 81 (1992).
- 22) 池田重良「電子分光」(日本化学会編) 1977, p. 188.
- 23) T. R. Sanderson, "Chemical Bonds and Bond Energy", Academic Press, New York, 1976.
- 24) W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt, *Prog. Solid State Chem.*, **16**, 1 (1985).
- 25) 岡本康昭, 触媒, **32**, 188 (1990).
- 26) Y. Okamoto, A. Maezawa, H. Kane, I. Mitsushima, T. Imanaka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 851 (1988).
- 27) A. Maezawa, H. Kane, Y. Okamoto, T. Imanaka, *Chem. Lett.*, 241 (1988).
- 28) Y. Okamoto, T. Imanaka, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3700 (1991).
- 29) Y. Ono, "Catalysis by Zeolites" (B. Imelik et al.) Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 19.
- 30) D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **88**, 42 (1984).
- 31) M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Catal.*, **137**, 322 (1992).
- 32) M. Huang, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 751 (1992).
- 33) R. B. Borado, A. Sayari, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5989 (1990).
- 34) R. B. Borado, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3949 (1990).
- 35) R. B. Borado, A. Adnot, S. Kaliaguine, *Zeolites*, **12**, 76 (1992).
- 36) R. B. Borado, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Catal.*, **126**, 26 (1990).

## Characterization of Zeolites by XPS

Yasuaki OKAMOTO

Department of Chemical Engineering,  
Faculty of Engineering Science, Osaka University

Recent applications of XPS techniques to zeolites are reviewed to show characteristics of external and inner pore surfaces. The surface composition of zeolite is dependent on a synthesis method and particle size and strongly modified by dealumination procedures and surface modifications. XPS provides important information on the electronic structure and chemical bondings of zeolites. It is reported that the O1s binding energy decreases, that is, the electron density of framework oxygen increases with the increase in the Al-content or with the decrease in the electronegativity of the extraframework cation. Bonding models of zeolites proposed in literature are critically reviewed. The basicity of zeolite can be evaluated by an XPS study of pyrrol adsorption. The framework oxygens adjacent to the cation are proposed to be strongly basic. The acidic nature is characterized by pyridine adsorption. The N1s binding energy depends on acid form (L or B) and acid strength. Catalytic properties of zeolite are briefly discussed on the basis of the XPS characterization.

Key words: XPS, Zeolite, Surface composition, Bonding nature, Basic sites, Acidic sites, Catalysis.