

Title	高シリカモルデナイトの合成とキャラクタリゼーション
Author(s)	佐々木, 均
Citation	
Issue Date	2003-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3003
Rights	
Description	Supervisor: 佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

【緒言】 ゼオライトのイオン交換能、固体酸性、耐熱性等の物理化学的特性は骨格構造中の Al 含有量に大きく依存する。なかでも構造安定性は Al 含有量の低下とともに著しく向上することが知られており、さまざまなゼオライトの脱 Al 処理が行われている。しかし、結晶構造の一部破壊等が起きるため、水熱合成法による高シリカゼオライトの直接合成が活発に研究されている。筆者は、フッ素添加水熱合成法に着目し、Structure-directing agent としてテトラエチルアンモニウム水酸化物(TEAOH)、フッ素源として NaF を用いて高シリカモルデナイト(MOR)の直接合成の可能性について検討した。また、得られた高シリカ MOR の耐熱性についても検討した。

【実験】 ゼオライト合成は湿式法シリカ、塩化アルミニウム、水酸化ナトリウム、TEAOH 及び蒸留水より調製した所定のモル組成の出発水性ゲルをテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブに仕込み、静置条件下 170 °C で所定時間水熱処理することにより行った。生成物のキャラクターゼーションは XRD、XRF、ICP、SEM、N₂ 吸着、TG、FT-IR、イオン電極法、¹³C-CP MAS NMR 及び ²⁷Al-MAS NMR により行った。

【結果と考察】 Table 1 に出発水性ゲルの組成(Si/Al 比、NaOH/AlCl₃ 比および NaF/SiO₂ 比)と得られたゼオライト結晶の相および化学組成を示す。NaF 無添加の場合では、NaOH/AlCl₃ 比の増大により Si/Al 比 20 までは MOR を単一相で得ることができたが、それ以上の Si/Al 比では BEA が生成した。しかし、NaF 添加により BEA の生成が抑制され、Si/Al 比 25 以上でも MOR が単一相で得られ、Si/Al 比 30、NaOH/AlCl₃ 比 5、NaF/SiO₂ 比 0.8 の出発水性ゲルからは Si/Al 比 26.5 の高シリカ MOR が生成した。この Si/Al 比はこれまでに文献等で報告されている中で最も高い値である。得られた MOR の結晶サイズは 16 μm 程度であり、その形態は丸みを帯びた直方体であった。なお、XRD パターンには NaF に起因するピークが観測され、NaF が混在していることがわかった。

次に、得られた種々の Si/Al 比を有する MOR の耐熱性について検討した。なお、耐熱性は 900 °C・1 h 焼成処理前後の XRD ピーク強度比(相対結晶化度)により評価した。NaF 無添加で合成した MOR の相対結晶化度は Si/Al 比の増大とともに向上した。一方、NaF が混在する MOR の結晶構造は、900 °C 焼成によりクリストバライトへと変化した。しかしながら、NaF 除去を目的に行った水熱処理(170 °C, 2 days)によってその相対結晶化度は著しく増大し、耐熱性が飛躍的に向上した(Fig. 1)。また、MOR の耐熱性はその合成方法によらず骨格構造中の Si/Al 比で整理できることが明らかとなった。

【Keywords】 High-silica, Mordenite, Direct synthesis, Thermal stability, Fluoride method

Table 1 Effects of chemical composition of starting gel^{a)}

Sample No.	Chemical composition of starting gel			Product (by-product)		
	Si/Al	NaOH /AlCl ₃	NaF /SiO ₂	Phase	Bulk Si/Al ratio	
					XRF	ICP
1	15	3	0	MOR	15.3	14.6
2	20	3	0	BEA(MOR)	-	-
3	20	4	0	MOR	17.6	-
4	25	5	0	BEA	21.8	-
5	15	3	0.2	MOR	15.3	-
6	15	3	0.8	MOR	16.9	-
7	20	3	0.8	MOR	17.8	17.2
8	25	5	0.8	MOR	19.8	-
9	30	5	0.8	MOR	26.5	-
10	35	6	0.8	MOR	25.1	-

a) 170 °C, 3 days

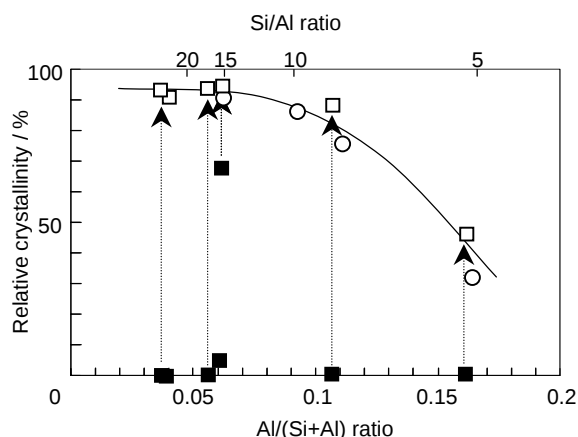


Fig. 2 Relationship between Si/Al ratio and relative crystallinity of MOR after calcination at 900 °C for 1 h.

■ :MOR synthesized with NaF.
□ :MOR after hydrothermal treatment.
○ :MOR synthesized without NaF.

Arrow denotes the hydrothermal treatment at 170 °C for 2 days (3 times).