

Title	層状珪酸塩illeriteの層間修飾およびゼオライト化
Author(s)	竹岡, 岳志
Citation	
Issue Date	2006-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3229
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

1 緒言

層状珪酸塩をナノパーツに用いたゼオライト合成という観点から、層状珪酸塩を出発原料に用いた新規ゼオライト合成に関する研究が盛んに行われている。当研究室でも新規層状珪酸塩 PLS-1 を用いてその層間のシラノール基を脱水重縮合させ、結合させることにより新規結晶構造を有するゼオライト CDS-1 の合成および構造解析に成功した¹⁾。しかし、そのゼオライト合成法の確立までには至っていない。そこで本研究では、層状珪酸塩をナノパーツとして用いるゼオライト合成法の確立を目指し、層状珪酸塩 ilerite の層間修飾およびゼオライト化を試みた。

2 実験方法

ilerite の合成は、シリカゲル、水酸化ナトリウム及び蒸留水より所定のモル組成に調製した水性ゲル混合物 ($\text{SiO}_2:0.5\text{Na}_2\text{O}:7\text{H}_2\text{O}$) をオートクレーブに仕込み、105 °C・23 日間水熱処理することにより行った。層間修飾は、0.01~2.0 M の水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH) 水溶液また含有メタノール溶液および 0.1~10 M の各種酸 (塩酸, リン酸, ギ酸, 酢酸, 安息香酸) を用い、30 °C で 1~3 日間攪拌することにより行った。層間修飾 ilerite のゼオライト化は、600 °C で真空加熱処理することにより行った。得られたサンプルのキャラクタリゼーションは、XRD、SEM、窒素吸着、水吸着、TG、FT-IR、 ^{13}C CP/MAS NMR および ^{29}Si MAS NMR を用いて行った。

3 結果と考察

CDS-1 の合成と同様に、層状珪酸塩 ilerite を真空加熱処理したが、脱水重縮合が起こる前に構造破壊が進行し、ゼオライト化には至らなかった。そこで、脱水重縮合が起こる温度まで層構造を安定に維持させることを目的に、有機分子である TMAOH や種々の酸を用いて ilerite の層間修飾を行った。Fig. 1 から明らかなように、(004) 面に起因する第一ピークは層間修飾後シフトした (Fig. 1(b),(c))。このことは、ilerite 層間に存在する水和物が脱離し、代わりに有機分子が層間に導入された可能性を示唆している。このことを確かめるため TG/DTA 測定を行った (Fig. 2)。TMAOH 処理の場合、354 °C 付近に有機物の燃焼に基づく発熱ピークと重量減少が、酢酸処理の場合、255 °C 付近に酢酸分子の脱離に基づく吸熱ピークと重量減少が観察された。また、FT-IR および ^{13}C CP/MAS NMR 測定結果からも有機物の存在が確認されており、ilerite 層間へ有機物が導入したと思われる。

次にこれら層間修飾 ilerite の真空加熱処理を行った (Fig. 1(d),(e))。酢酸処理の場合、(004) 面に起因する第一ピークは高角度側にシフトした。すなわち層間距離が縮まり、ilerite から調製される RWR 型ゼオライトと同様な XRD パターンを示し、ゼオライト化が進行した。TMAOH 処理の場合、酢酸処理と同様に層間距離は縮まったが、その層間距離は RWR 型ゼオライトと比べ長く、ゼオライト化には至らなかった。このことは加熱処理後のサンプルの FT-IR スペクトルに有機物に起因するピークが確認されたことから、層間に有機物がコーク質として残存したため、層間での脱水重縮合がより完全に進行しなかったと思われる。

以上の結果より、層状化合物のゼオライト化には、層間の脱水重縮合が起こる温度まで存在できるある程度の大きさを有する分子を挿入し、層間を保持する必要があることが明らかとなった。

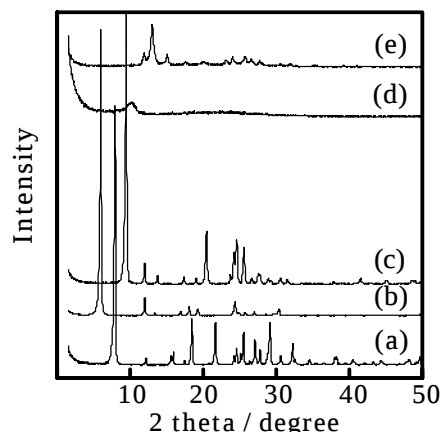


Fig. 1. XRD patterns of the products obtained. (a) ilerite, (b) 2.0 M TMAOH treatment, (c) 10 M CH_3COOH treatment, (d) calcined sample (b), (e) calcined sample (c)

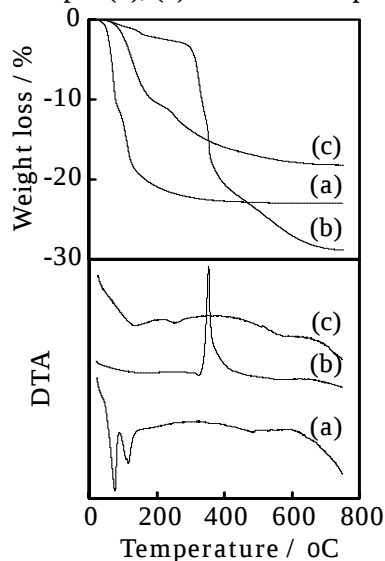


Fig. 2. TG/DTA curves. (a) ilerite, (b) 2.0 M TMAOH treatment, (c) 10 M CH_3COOH treatment

1) T. Ikeda et al., Angew. Chem. Int. Ed., 43, 4892 (2004)

keywords : ilerite、層状珪酸塩、ゼオライト化