

Title	H調整Post-synthesis法によるベータゼオライトへの 2種類金属の導入
Author(s)	神通川, 泉
Citation	
Issue Date	2003-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3005
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

C18p3 pH調整 Post-synthesis 法によるベータゼオライトへの2種類金属の導入

神通川 泉 (佐野研究室)

【緒言】 ゼオライトの物理化学的性質の制御という観点から、骨格構造中の Al を他の金属に置換することが種々のゼオライトで行われている。当研究室では、ベータゼオライト(BEA)を塩酸処理することにより生成した骨格構造外アルミニウム種が溶液の pH を調整することで骨格構造中に容易に再挿入すること、また Al 以外にも Ga の導入ができることを見出した(pH 調整 Post-synthesis 法)。しかし、2 種類金属の同時挿入に関しては全く検討されていない。そこで本研究では、BEA 骨格構造中への Al と Ga の 2 種類金属の導入挙動について検討したので報告する。

【実験】 BEA(Al) (Si/Al=20) の脱アルミニウムは、BEA(Al) 5g を 8M HCl aq. 20g を用いて 80 °C で 2h 処理することにより行った。酸処理後、濾過し得られた生成物を蒸留水で十分に洗浄した。この生成物に Al(NO₃)₃ aq. と Ga(NO₃)₃ aq. の混合溶液 20ml を加え、0.2M NaOH aq. を滴下し所定の pH に調整した後、80 °C で 0.5 h 加熱攪拌した。得られた生成物のキャラクタリゼーションは XRD, XRF, XPS, FT-IR, ²⁷Al MAS NMR, ⁷¹Ga MAS NMR および N₂ 吸着測定により行った。

【結果と考察】 HCl による脱アルミニウム処理後の BEA(Al)の Si/Al 比は約 700 であり、ほとんどの Al は骨格構造外へ脱離した。Si/Al 比から計算した Al 脱離量が約 4mmol であることを考慮して、溶液中の全金属 (Al+Ga) 量を 4mmol として様々な pH で金属の導入について検討した。その結果、pH 5-6 の時に導入される金属量(Al+Ga)が最も多かったため、pH を 5 と一定にし溶液中の Al と Ga の比率を変化させ、その影響について検討した。Table 1 より、いずれの BEA の Si/(Al+Ga)比も約 40 であり、Al および Ga 単独の場合と同じであった。また、BEA 中の Al/(Al+Ga)比は、溶液中の Al/(Al+Ga)比が 0.5 以上ではほぼ同じであった。しかし、溶液中の Al/(Al+Ga)比 0.5 以下では若干差が観察され、Al の比率が小さい場合には Ga に比べ Al の方が導入されやすいことが分かった。

次に、ゼオライト骨格構造中の Al および Ga の存在状態について調べた。Fig. 1 に代表的な BEA(Al,Ga)の ²⁷Al-および ⁷¹Ga-MAS NMR スペクトルを示す。4 配位 Al および Ga に基づくピークが 54 ppm および 160 ppm 付近に観察された。しかし、骨格構造外 Al および Ga に基づくピークはほとんど観察されなかった。また、Al および Ga の BEA 骨格構造中への導入を確認するため、H⁺イオン交換した BEA(Al,Ga)の水酸基領域の IR スペクトルを測定した(Fig. 2)。Si(OH)Al および Si(OH)Ga の OH 基に基づくピーク(3606 および 3615cm⁻¹)との間に若干ブロードなピーク(3610cm⁻¹)が観察された。このことは、導入された Al と Ga は骨格構造中に存在していることを示している。

以上の結果から、pH 調整 Post-synthesis 法は、BEA 骨格構造中への 2 種類金属の導入にも有効であることが分かった。

【Keywords】 BEA zeolite, pH control, co-incorporation

Table 1 Characteristics of various BEA zeolites prepared at pH 5.

Sample No.	Amount of metal in solution			Atomic ratio of BEA			
	Al [mmol]	Ga [mmol]	Al/(Al+Ga)	Si/Al	Si/Ga	Si/(Al+Ga)	Al/(Al+Ga)
1	4.0	-	-	40	-	-	-
2	2.5	1.5	0.625	63	120	41	0.66
3	2.0	2.0	0.50	76	82	39	0.52
4	1.5	2.5	0.375	91	77	41	0.46
5	1.0	3.0	0.25	114	59	39	0.34
6	0.5	3.5	0.125	177	52	40	0.23
7	-	4.0	-	-	42	-	-

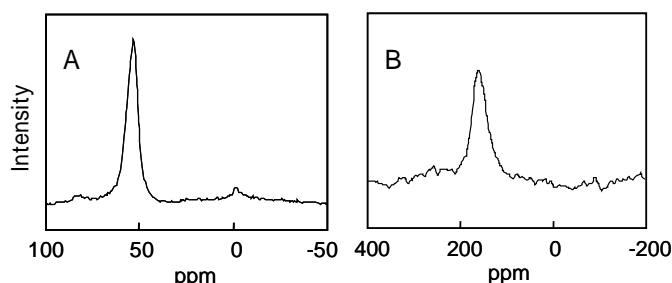


Fig. 1 (A) ²⁷Al- and (B) ⁷¹Ga-MAS NMR spectra of typical BEA(Al,Ga) zeolite prepared.

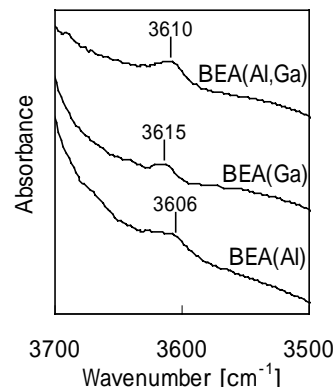


Fig. 2 IR spectra of various BEA zeolites.