

Title	高シリカモルデナイト合成におけるNaF添加効果
Author(s)	金井, 岳英
Citation	
Issue Date	2005-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/3173">http://hdl.handle.net/10119/3173</a>
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

## 1. 緒言

当研究室ではテトラエチルアンモニウム水酸化物 (TEAOH) とフッ化ナトリウム (NaF) を用いた高シリカモルデナイト (MOR) 合成を検討しており、Si/Al 比約 30 の高シリカ MOR の直接合成に成功し既に報告した<sup>1, 2)</sup>。本研究では高シリカ MOR 合成における NaF 添加効果を明らかにするため、NaF 添加時間を変化させて水熱合成を行い、得られたゼオライトのキャラクタリゼーションを行なったので報告する。

## 2. 実験

ゼオライトの合成には以下のモル組成を有する出発水性ゲルを用いた。

$$\text{Si/Al} = 15\text{-}25, \text{NaOH/AlCl}_3 = 3\text{-}5, \text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 7.4,$$

$$\text{NaF/SiO}_2 = 0\text{-}0.8, \text{TEAOH/SiO}_2 = 0\text{-}0.23$$

調製した水性ゲル混合物を内容量 30ml のステンレス製オートクレーブに仕込み、静置条件下 170 で水熱合成を行なうことにより MOR を合成した。NaF を途中段階で添加する場合は、オートクレーブを一度冷却した後開封し、NaF を加え再び所定時間結晶化を行なった。生成物のキャラクタリゼーションは、XRD、XRF、SEM、窒素吸着、<sup>27</sup>Al MAS NMR およびアセトニトリル吸着により行なった。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 には NaF 無添加および添加の出発水性ゲルから種々の結晶化時間で得られた生成物の XRD パターンを示す。NaF 無添加の場合には結晶化時間 24 時間でベータゼオライト (BEA) に基づく回折ピークが観測され始め、結晶化時間 48 時間で結晶性の高い BEA が単一相で得られた。一方、NaF 添加の場合には BEA に基づく回折ピークが観測されず、結晶化時間 42 時間で MOR 由来の回折ピークが観測され始め、結晶化時間 72 時間で高い結晶性の MOR が得られた。このことは、ゼオライト相の決定に NaF が重要な役割をはたしていることを示唆している。

Fig. 2 に 1173K 焼成前後の MOR の <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルを示す。NaF を最初から添加した出発水性ゲルから得られた MOR では、1173K 焼成によっても骨格構造 4 配位アルミニウム種に基づく 54 ppm のピーク強度はほとんど変化なく、脱アルミニウムは起こらなかった (Fig. 2 (B))。一方、NaF 無添加および途中添加の出発水性ゲルから得られた MOR では、1173K 焼成により 55 ppm のピーク強度は減少し、脱アルミニウム挙動に大きな違いが観察された (Fig. 2 (A), (C))。脱アルミニウムがほとんど進行しなかった NaF を最初から添加した MOR では Na/Al 比は約 1 であったが、NaF 無添加及び途中添加の MOR ではその値は約 0.5 であった。従って、この脱アルミニウム挙動の違いは、骨格構造中の電荷補償を行う H<sup>+</sup> 量の差に起因していることを示している。

また、アセトニトリルをプローブ分子に用いて得られた MOR 結晶中の Al 分布についても検討した。その結果、Si/Al 比の増大すなわち Al 量の低下と共にサイドポケット中に Al が存在する割合が増大することが明らかとなった。

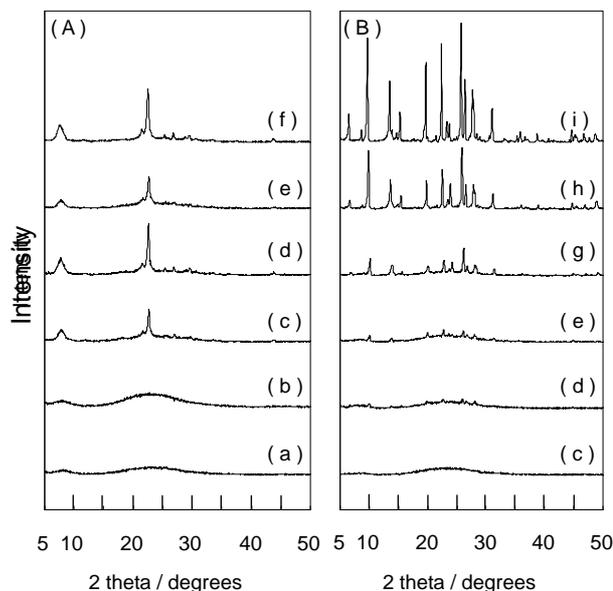


Fig. 1 XRD patterns of BEA and MOR zeolites synthesized. (A) without and (B) with NaF. Crystallization time (a) 12 h, (b) 18 h, (c) 24 h, (d) 36 h, (e) 42 h, (f) 48 h, (g) 54 h, (h) 66 h, (i) 72 h. Synthesis condition : Si/Al = 20, NaOH/AlCl<sub>3</sub> = 3, NaF/SiO<sub>2</sub> = 0 or 0.8, temp. = 443K.

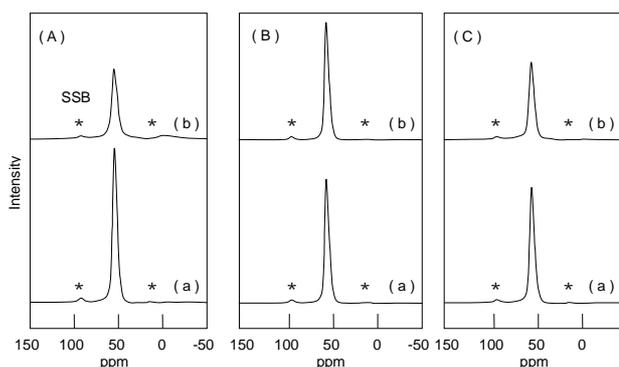


Fig. 2 <sup>27</sup>Al MAS NMR spectra of various MOR zeolites after thermal treatment. (A) MOR ( Si/Al = 15.3 ) synthesized using the starting gel without NaF, (B) Addition time of NaF 0h, (C) Addition time of NaF 36h. (a) As-synthesized MOR was treated hydrothermally at 443K for 2 days (3 times), followed by calcination at 773K for 10 h. (b) Sample (a) was calcined at 1173K for 1 h.

1) H. Sasaki et al., *J. Mater. Chem.*, **13**, 1173 (2003)

2) B. Lu et al., *Chem. Mater.*, **16**, 286 (2004)

keywords : 高シリカ・モルデナイト・NaF