

シリカライト-1 ゼオライト結晶のシリカ源による形態制御

(岐阜大・工) ○大石 翔太・伴 隆幸・大矢 豊

[緒言] ゼオライトは、その細孔を利用した触媒として広く応用されている。近年、その触媒反応に寄与する分子の細孔中での吸着、拡散を直接観察することが研究され始めている。このような研究においては、大きな結晶を用いることが有効である。本研究で着目したシリカライト-1 ゼオライトは、インターグロースと呼ばれる異なった結晶方位をもつ二つ以上の結晶が重なった形態になりやすく、その単結晶を得るにはインターグロースを抑制する必要がある。本研究では、合成したシリカゲルをシリカ源として用い、そのシリカゲルの合成条件を様々に変化させてインターグロースしない結晶ができないかを検討した。また、インターグロースしていないシリカライト-1 ゼオライトを大きくして、大きな単結晶を合成することを試みた。

[実験方法] まず、原料となるシリカゲルを以下のように合成した。Si(OC₂H₅)₄ (TEOS)、添加剤として N(C₂H₅)₃ (NEt₃)、テンプレート剤である NPr₄Br (TPABr) を蒸留水中で 1 TEOS:0.2 TPABr:0.5 NEt₃:40 H₂O の比で混合してケイ酸水溶液を調製した。その水溶液を、パイプラフムポンプによる減圧下で 45°C または 70°C で加熱し、溶媒と NEt₃ を除去してシリカゲルを調製した。次に、シリカライト-1 は、そのシリカゲルと、塩基として用いたアミンを 1 SiO₂:3 Amine:40 H₂O のモル比で混合した反応ゾルから 170°C で 10 日~5 ヶ月間で水熱合成した。

[結果と考察] まず、ケイ酸水溶液からシリカゲルを調製する時の減圧加熱の温度を変えて、シリカゲル中のシリカ種の縮重合の程度が結晶形態に対して与える影響を検討した。45°C で調製した湿潤ゲルを用いると、インターグロースしていないシリカライト-1 結晶が得られたのに対し、70°C で調製した乾燥ゲルでは、インターグロースした結晶となった(図 1)。つまりゲル中のシリカ種の縮重合が進んでいない方がインターグロースしていない結晶が得られると考えられた。インターグロースしていないシリカライト-1 結晶が得られたので、次にそれを大きくして大きな単結晶を合成することを試みた。結晶を大きくする方法として塩基として用いたアミンの種類を変えることや、ケイ酸イオンに配位する有機配位子を添加することでケイ酸イオン濃度を制御することと、テンプレート剤濃度を変えることを検討した。

まず、添加するアミンの種類を変えた結果、ほとんどのシリカゲル系で、pK_b 4.5 より強い塩基性のアミンではシリカライト-1 が結晶化したのに対し、それより弱い塩基性のアミンでは結晶化が起こらなかった。このことからアミンの塩基性の違いでシリカゲルの溶解速度を変化させることで、反応ゾル中のケイ酸イオン濃度や、シリカライト-1 の結晶化を制御できることが分かった。また、アミンの塩基性が弱くなるにつれ結晶サイズが大きくなった。その時、厚さや幅に対する長さの比が増大したことにより、長さ方向に優先的に大きくなることが分かった。アミンの種類を変えた時、反応ゾルの塩基性とケイ酸イオン濃度の両方が変化しているため、どちらが長さ方向の優先的な成長に寄与しているか調べるためにケイ酸イオンに配位する有機配位子であるピロカテコールを添加し、その結果大きくなり、それはアミンの種類を変化させた時と同様に長さ方向に優先的なものだった。このことからケイ酸イオン濃度を小さくすることで、結晶が長さ方向に優先的に大きくなることが分かった。

次に、テンプレート剤濃度の影響を調べた。TPABr の添加量を減らすことや、これまで TPABr をシリカゲル中に分散してきたが、反応ゾルの液相中に TPABr を溶解することで、テンプレート剤のシリカゲル近傍での濃度を小さくした。その結果、結晶核生成速度が遅くなり結晶が大きくなった。その大きくなり方は、厚さや幅に対する長さの比は変化せず、等方的なものであった。また、さらにテンプレート剤濃度を小さくするために、TPA⁺ とイオン対を形成する物質であるナフタレンジカルボン酸を添加した時も同様であった。本研究で得られた最も大きい結晶は、長さ約 180 μm のものだった(図 2)。

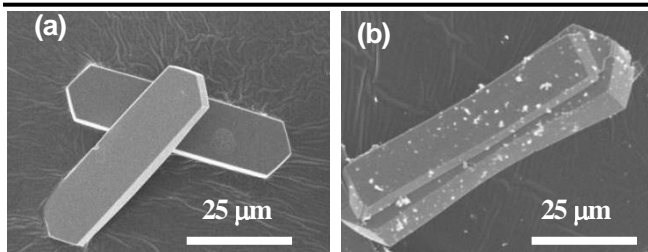


図 1 種々のシリカゲル((a)湿潤ゲル, (b)乾燥ゲル)を用いて合成したシリカライト-1 結晶

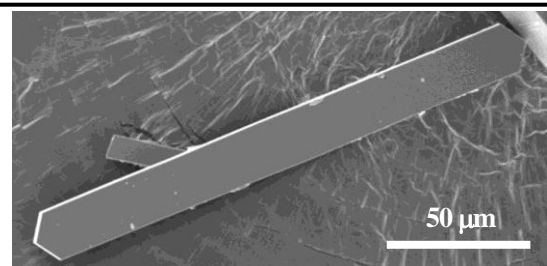


図 2 得られた最も大きいシリカライト-1 結晶