



CHA ゼオライトの低温 XRD 測定

田口 明

富山大学 水素同位体科学研究中心

キーワード : ゼオライト, 低温 XRD

1. 背景と研究目的

CHA 型ゼオライトはオレフィン合成 (MTO 反応) に高活性を示すほか, CO₂/N₂ 分離, CO₂/CH₄ 分離能を有することから, 近年, 触媒材料, 吸着材料, 分離材料として特に注目されている。申請者らは CHA 型ゼオライトが有する 0.38×0.38 nm の細孔に着目し, D₂/H₂ 分離能の評価を行っている。その結果, 201 Kにおいて K-CHA は D₂/H₂ 選択性は約 1.10, Cs-CHA は約 1.37 を有することを見出した。この様な選択性の違い, および温度の影響を明らかにするために, 本実験では低温域における X 線回折測定と構造解析を検討した。

2. 実験内容

K⁺を対カチオンとする CHA 型ゼオライトは, HY (東ソー (株)) と KOH 混合水溶液を用い, 110°C, 4 日間の水熱処理で合成した (K_{10.8}Al_{10.4}Si_{25.6}O₇₂, K-CHA)。続いて K-CHA を CsOH 水溶液中で 110 °C, 24 h のイオン交換を行った (Cs_{7.8}K_{2.4}Al_{10.8}Si_{25.2}, Cs-CHA)。両試料を 350 °C, 3 h, 減圧下で脱水した後, Ar グローブボックス内でキャピラリ充填した。本測定では, 試料温度を 303 (室温), 268, 190, 163 K (降温速度 : 50 K/min, 保持時間 : 10 min) に設定し, 15.5 keV の X 線を用いて, 各温度における回折パターンを測定した。格子定数の精密化は, Hexagonal (*R*-3*m*, #166) を初期構造として [1], Malvern Panalytical 社の HighScore (ver. 4.6) を用いて行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に例として, 163 Kにおける K-CHA と Cs-CHA の XRD パターン (4~40° (2θ)) を示した。いずれの試料も CHA 型ゼオライトに帰属される, ほぼ単相の回折シグナルが観察された [1]。しかしながら, Fig.1 から明らかなように, K-CHA の回折強度は Cs-CHA と比較しておよそ 1/3 であり, 試料充填が不十分であった。

Fig.2 に測定温度による格子定数 (*a*, *c*) の変化を示した。Cs-CHA では測定温度範囲によって *a*, *c*, それぞれ 1.379, 1.505 nm でほぼ一定であった。これに対し, K-CHA では温度の上昇と共に格子定数の減少が観察された。163 K では *a* = 1.387(2), *c* = 1.517(3) nm, 303 K では *a* = 1.375(2), *c* = 1.500(3) nm と見積もられた。今後, Na⁺, Ca²⁺を有する試料について, 同様の検討を試みる。一方, 測定試料の作成に不手際があり, 再測定も検討する。

4. 参考文献

- [1] <http://www.iza-structure.org/databases/>

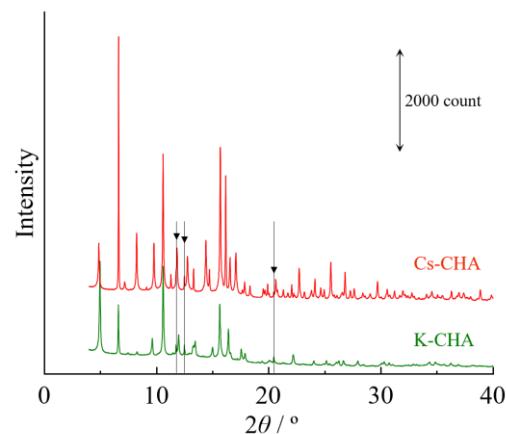


Fig.1 163K における K-CHA および Cs-CHA の XRD パターン (▼: 氷)

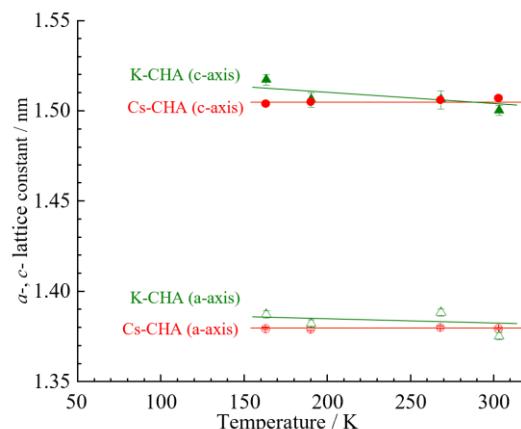


Fig.2 温度による格子定数 (*a*, *c*) の変化