



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センター

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、 CO_2/N_2 分離、 CO_2/CH_4 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 $0.38 \times 0.38 \text{ nm}$ の細孔に着目し、 D_2/H_2 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 D_2/H_2 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 ($\text{K}_{10.8}\text{Al}_{10.4}\text{Si}_{25.6}\text{O}_{72}$, 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 ($\text{Cs}_{7.8}\text{K}_{2.4}\text{Al}_{10.8}\text{Si}_{25.2}$, 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ー充填した。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 ($R\text{-}3m$, #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 ($4 \sim 40^\circ$ (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 $a = 1.387(2)$, $c = 1.517(3) \text{ nm}$ 、303 K では $a = 1.375(2)$, $c = 1.500(3) \text{ nm}$ と見積もられた。 c 軸方向の変化が大きく、CHA 型ゼオライトの 8 員環細孔サイズが変化していることが示唆される。今後、 Na^+ , Ca^{2+} 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/>

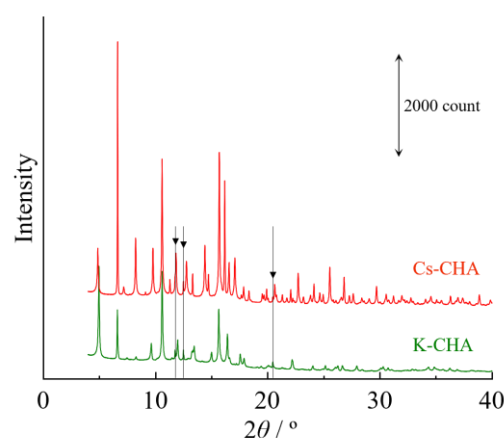


Fig.1 163K における K-CHA および Cs-CHA の XRD パターン (▼：氷)

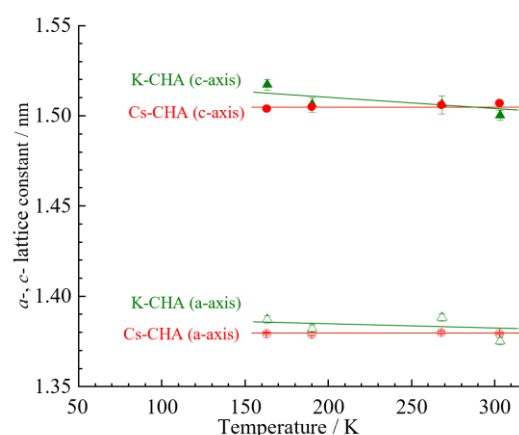


Fig.2 温度による格子定数 (a, c) の変化