

## 《 解 説 》

## 高シリカモルデナイトの直接水熱合成

魯 保旺, 近江靖則, 佐野庸治

北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科

工業用触媒, 吸着剤等に幅広く利用されているモルデナイト (MOR) の直接水熱合成法による高シリカ化について検討した。有機構造規定剤 (SDA) テトラエチルアンモニウム水酸化物, フッ素化合物 NaF, 種結晶および鋳化剤  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  を組み合わせ, その組成を最適化することにより, これまでに報告された中で最も大きな Si/Al 比約 34 の高シリカ MOR の合成に成功した。NaF および  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  添加により得られた MOR 骨格構造中には格子欠陥は少なく, その耐熱安定性は Si/Al 比の増大とともに向上した。なお, 残存する NaF は耐熱安定性を著しく低下させた。また, 重水素化アセトニトリルおよびベンゼン吸着により, これらの高シリカ MOR 結晶中のアルミニウム分布についても検討した。その結果, Si/Al 比の増大とともに, メインチャンネルと呼ばれる 12 員環の細孔中に存在するアルミニウムの割合が減少することが明らかとなった。

## 1. はじめに

高シリカゼオライトの一つであるモルデナイト (MOR) の典型的な単位胞組成は  $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  であり,  $c$  軸方向にメインチャンネルと呼ばれる 12 員環 (6.5 × 7.0 Å) の細孔が,  $b$  軸方向にサイドポケットと呼ばれる 8 員環 (2.6 × 5.7 Å) の細孔が存在する (図 1)。MOR は二次元細孔を形成しているが, 8 員環細孔は途中でかなり歪んでいるため, 通常は 12 員環の一次元細孔を有するゼオライトとして考えられており, 吸着分離剤やクラッキング反応, 異性化反応およびアルキル化反応などの固体酸触媒として工業的に広く用いられている<sup>1,2)</sup>。そのため, より耐熱性および耐酸性に優れた高シリカ MOR の調製に関する研究が今なお盛んに行われている。通常の水熱合成法で得られる MOR の Si/Al 比は 5 ~ 10 であるため, スチーミングおよび酸処理による骨格構造からの脱アルミニウムにより高シリカ化が行われている。しかし, 一般に脱アルミニウム処理で調製した高シリカ MOR の構造安定性は, 直接水熱合

成法により得られたものと比較して低い<sup>3)</sup>。そのため, 水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム, 水酸化テトラエチルアンモニウム, ヘキサメチレンイミン, カテコール等の様々な有機物を構造規定剤 (SDA) に用いた高シリカ MOR の合成が検討されている<sup>4-8)</sup>。しかし, これまでのところ, MOR の Si/Al 比の上限は 17.5 に留まっております<sup>5)</sup>, より高シリカな MOR の直接水熱合成法の確立が望まれている。

ところで, ゼオライトを水熱合成する際には, 出発原料ゲルの溶解および生成したシリケートやアルミニウム種の安定性の向上, さらには結晶成長速度の促進, 構造規定および鑄型効果を目的に鋳化剤, フッ素化合物等の種々の添加物が用いられている<sup>9-22)</sup>。また, 結晶化速度の促進および生成物の純度の向上という点から, 種結晶の添加も詳細に検討されている<sup>23-25)</sup>。しかし, 高シリカ MOR 合成の研究においては, 必ずしもこれらの添加物の効果について系統的に検討されていない。

以上の観点および MOR 骨格構造中のアルミニウム量はどこまで減少させることができるのだろうかという単純な発想から, 著者らは現在 MOR の高シリカ化に取り組んでいる。ごく最近, フッ素イオン, 種結晶および鋳化剤の最適な組み合わせによりこれまでに報告されている以上の高シリカ MOR の直接水熱合成に成功した。そこで本稿では, その合成法

受理日: 2005 年 6 月 24 日

〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1

北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科

e-mail: t-sano@jaist.ac.jp

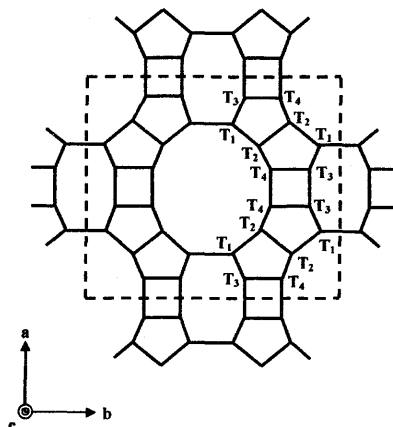


Fig.1 MOR framework viewed along the *c*-axis. T<sub>1</sub>-T<sub>4</sub> implies the four possible different sites of Al atoms.

について概説するとともに、得られた高シリカ MOR 結晶の耐熱安定性および物性・特性の理解に重要な情報を与える構造中のアルミニウム分布についても以下に簡単に述べる<sup>26-32)</sup>。

## 2. NaF 添加効果

まず、フッ素イオンの添加効果を調べるため、取り扱いの容易な NaF を用いて、テトラエチルアンモニウム水酸化物 (TEAOH) 存在下で高シリカ MOR の合成を行った (表1)<sup>31)</sup>。なお、アルミニウム源に塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムを用いて、その影響についても検討した。NaF 無添加の場合、Si/Al 比20の出発原料ゲルを用いて得られた生成物には石英やアモルファス物質が共存した。一方、NaF 添加の場合 (アルミニウム源：塩化アルミニウム)、出発原料ゲルの NaOH/Al 比を増大させることにより Si/Al 比35までは MOR を単一相で得ることができた。このことは、NaF の添加は MOR の結晶成長を促進することを示唆している。この時得られた MOR の Si/Al 比の最大値は約25であった。なお、Si/Al 比40以上の出発原料ゲルからはベータ (BEA) と ZSM-5 (MFI) が生成した。また、アルミニウム源に硝酸アルミニウムを用いた場合、Si/Al 比35、NaOH/Al 比5および Si/Al 比40、NaOH/Al 比9の出発原料ゲルからは

Table 1 Synthesis of high-silica MOR zeolites in the presence of NaF<sup>a</sup>.

Run no.	Starting gel				Time (days)	Phase	Product (by-product)				
	Al source	Si/Al	NaOH/Al	NaF/SiO <sub>2</sub>			Si/Al		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>Mic</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	F content (ppm)
						XRF	ICP				
1	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	15	3	0	3	MOR	15.3		441	0.16	
2	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	4	0	3	MOR(am)					
3	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	4	0	5	MOR(Quartz)					
4	AlCl <sub>3</sub>	15	3	0.8	3	MOR	15.5	14.5	292	0.14	4,800
5	AlCl <sub>3</sub>	20	4	0.8	3	MOR	17.9				
6	AlCl <sub>3</sub>	25	5	0.8	3	MOR	21.0		356	0.16	3,100
7	AlCl <sub>3</sub>	30	6	0.8	3	MOR	26.5	23.1	358	0.15	2,600
8	AlCl <sub>3</sub>	35	6	0.8	3	MOR	25.1	24.2	298	0.13	1,800
9	AlCl <sub>3</sub>	40	7	0.8	3	BEA(MFI)					
10	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	15	3	0.8	3	MOR	15.6		283	0.13	4,500
11	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	4	0.8	3	MOR	19.1				
12	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25	5	0.8	3	MOR	20.1				6,000
13	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	30	6	0.8	3	MOR	26.1				
14	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	35	5	0.8	5	MOR	31.0	28.8	298	0.13	2,700
15	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40	9	0.8	3	MOR	30.1	28.3	302	0.14	2,000
16	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	45	9	0.8	3	BEA(MFI)					
17	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	15	3	0.8	3	BEA(MOR)					
18	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	4	0.8	3	MOR(BEA)					

<sup>a</sup> Synthesis conditions: TEAOH/SiO<sub>2</sub>=0.23, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=7.4, Temp.=170°C. S<sub>BET</sub>: BET specific surface area, V<sub>Mic</sub>: Micropore volume.

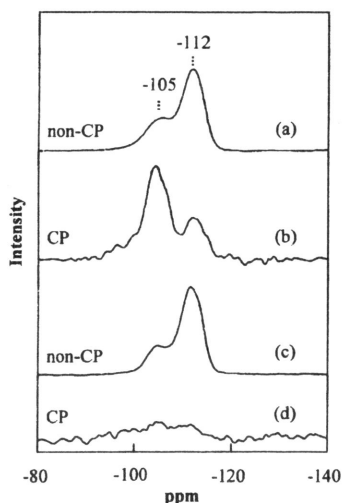


Fig.2  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of MOR zeolites synthesized without (a, b) and with (c, d) NaF.

Si/Al比約30の高シリカMORが得られた (Run nos. 14,15)。なお、硫酸アルミニウムを用いた場合にはMORを全く単一相で得ることはできなかったが、その理由の詳細については、現段階では不明である。

表1には、得られた高シリカMORの物性値 (Si/Al比, BET比表面積, 細孔容積, F含有量) を示す。NaF無添加のMORと比較して, NaF添加のMORのBET比表面積および細孔容積はいずれも小さかった。これはMOR結晶中に残存するNaFによる細孔の一部閉塞のためである<sup>31,32</sup>。また, 得られた高シリカMORの結晶形態は直方体であり, その大きさは10~15  $\mu\text{m}$ であった。図2<sup>28</sup>)にNaF無添加および添加で得られたMORの $^{29}\text{Si}$  MAS NMRスペクトルを示す。MAS NMRスペクトルには, -112および-105 ppm付近に, それぞれ $\text{Q}^4(\text{OAl})$ および $\text{Q}^4(\text{1Al})$ または $\text{Q}^3(\text{OAl})$ に基づく二つのピークが観察された<sup>33</sup>。また, NaF無添加のMORのCP MAS NMRスペクトルでは-105 ppm付近のピーク強度の増大が観察された。しかし, NaF添加のMORではピーク強度の増大はほとんど観測されなかった。このことは, NaF添加で得られたMOR骨格構造中には格子欠陥が少ないことを示しており, これまでのフッ素イオン存在下でのゼオライト合成の結果と一致している。MOR合成におけるNaF添加効果をさらに調べるために, NaFを水熱合成途中に添加して水熱合成を行った。その結果, NaFを途中添加してもMORを単

Table 2 Synthesis of high-silica MOR zeolites using seed crystals<sup>a</sup>.

Run no.	Starting gel		Phase	Product (by product)			
	Si/Al	NaOH/Al		Si/Al XRF	Si/Al ICP	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Mic}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
19	20	4	MOR	19.1	17.7	418	0.19
20	25	5	MOR	20.8			
21	30	6	MOR	26.5	24.9	401	0.18
22	35	7	MOR	28.7			
23	40	8	MOR	30.3	28.6	400	0.19
24	45	9	BEA(MOR)				

<sup>a</sup> Synthesis conditions:  $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2=0.23$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=7.4$ , Seed crystals (Run no.1)=4 wt%, Al source:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , Time=3 days, Temp.=170  $^\circ\text{C}$ .

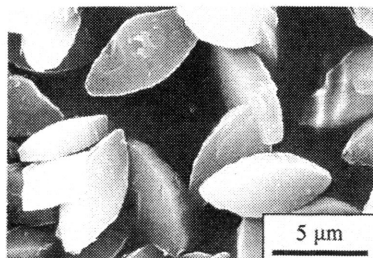


Fig.3 SEM image of high-silica MOR zeolite (Run no.23).

一相で得ることができ, NaF添加時間を遅くするほど, 結晶中に残存するF含有量は少なくなった。

以上の結果から, NaF添加はMORの核形成および結晶成長を促進することが明らかとなった。

### 3. 種結晶の効果

ゼオライトの結晶成長の促進および得られるゼオライト結晶の純度の向上という観点から, 種結晶の添加によるゼオライト合成がよく行われる。種結晶から溶出したゼオライト微結晶の表面が, 核生成および結晶成長の場として作用すると考えられている。そこで, NaF添加の代わりに種結晶を添加して水熱合成を行った (表2)<sup>28</sup>)。Si/Al比15.3のMORを種結晶 (表1のRun no. 1) として用いることにより, Si/Al比20~40以上の出発原料ゲルからMORが単一相で生成した。中でも, Si/Al比40の出発原料ゲルからはSi/Al比30.3の高シリカMORが得られた。この値はフッ素イオン無添加で合成されたMORのSi/Al比の中で最も大きな値である。図3<sup>28</sup>)にその

**Table 3** Synthesis of high-silica MOR zeolites in the presence of  $\text{NH}_4\text{NO}_3^a$ .

Run no.	Starting gel			Time (days)	Phase	Product (by-product)				
	Si/Al	$\text{NH}_4^+/\text{SiO}_2$	NaOH/Al			Si/Al		$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{Ext}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Mic}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
						XRF	ICP			
25	20	0.046	4	3	MOR	20.4		493	23	0.16
26	25	0.074	5	3	MOR	24.3	22.5	468	32	0.19
27	30	0.096	6	5	MOR(Quartz)					

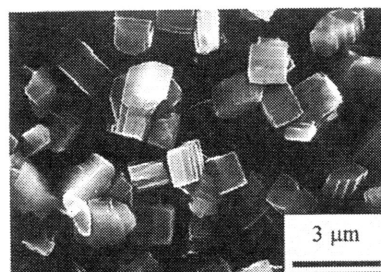
<sup>a</sup> Synthesis conditions: Al source:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=7.4$ ,  $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2=0.23$ , Temp. = 170 °C.  $S_{\text{EXT}}$ : External surface area.

**Table 4** Synthesis of high-silica MOR zeolites using  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , seed crystals and NaF<sup>a</sup>.

Run no.	Starting gel				Phase	Product (by-product)			
	A sol.		B sol.			Si/Al (XRF)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Mic}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	F content (ppm)
	Si/Al	$\text{NH}_4^+/\text{SiO}_2$	NaOH/Al	NaOH/Al					
28 <sup>b</sup>	45	0.123	9	0	am(MFI,MOR)				
29	45	0.123	9	0	MOR(MFI)				
30	45	0.096	6	3	MOR	34.2	486	0.18	60
31	45	0.074	5	4.9	MOR	29.2	511	0.18	210
32	50	0.096	6	4	MOR(MFI)				

<sup>a</sup> Synthesis conditions: A solution:  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=7.4$ ,  $\text{NaF}/\text{SiO}_2=0.8$ ; B solution:  $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2=0.23$ ; Al source:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , Seed crystals (Run no.1)=4 wt%, Temp. = 70 °C, Time = 3 days. <sup>b</sup> Without seed crystals.

SEM 写真を示す。結晶の形態は葉状で、その大きさは約7.5  $\mu\text{m}$ であった。得られたMORのBET比表面積および細孔容積は、いずれも工業用に用いられているものと同様であった。なお、NaF添加で合成した、より高シリカなMORを種結晶に用いたが、Si/Al比30以上の高シリカMORを得ることはできなかった。

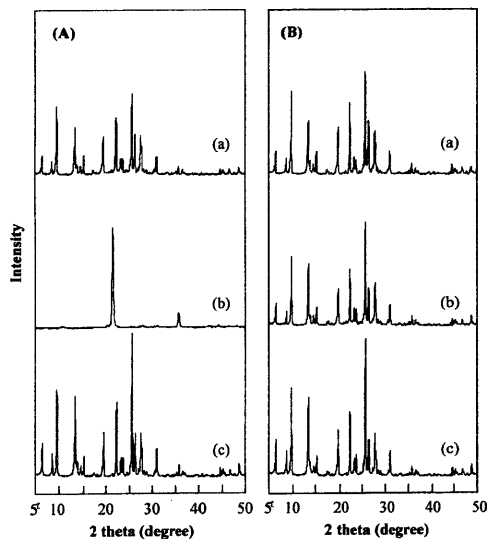
**Fig.4** SEM image of high-silica MOR zeolite (Run no.30).

#### 4. $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 添加効果

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ の鋳化剤としての可能性を検討した結果を表3<sup>27)</sup>に示す。MORが単一相で得られない出発原料ゲル(表1のRun no. 2)に $\text{NH}_4\text{NO}_3$ を添加すると結晶性の高いMORが単一相で得られたことから、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 添加は石英の生成を抑制し、MORの結晶成長を促進することが分かった。得られたMORの結晶形態は立方体で、その大きさは約12  $\mu\text{m}$ であった。また、<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルを測定した結果、NaF添加の場合と同様に骨格構造中には格子欠陥が少ないことも明らかとなった。

以上の結果から、NaF、種結晶および $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 添加は高シリカMORの合成に有効であることが分かったので、次にさらなるSi/Al比の向上を目的に、これらの添加物を組み合わせて高シリカMOR合成

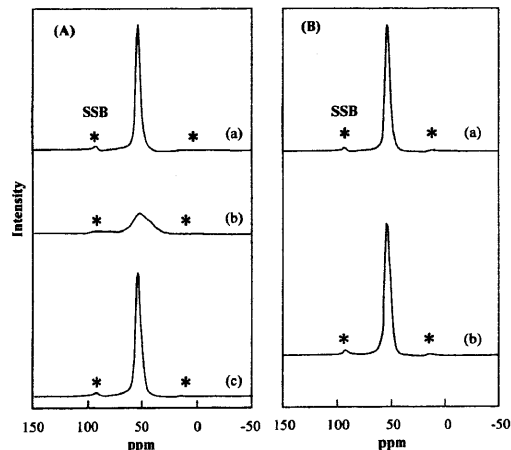
を試みた(表4<sup>27)</sup>。アルカリ源NaOHを一度に使用した場合にはMORを単一相で得ることができなかったが、NaOHをAとB水溶液の二つに分けることにより、Si/Al比が34.2というこれまでに文献、特許等で報告されているものの中で最も高い値を有する高シリカMORが得られた(Run no. 30)。結晶形態は板状で、大きさは約1.2  $\mu\text{m}$ であった(図4<sup>27)</sup>。なお、Si/Al比34.2のMORの単位胞に存在するAl原子数は1.37個である。これらの結果は高シリカMOR合成では溶液中のアルミニウムの化学状態( $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 等)をいかに制御するかが重要な因子であることを示唆している。



**Fig.5** XRD patterns of various MOR zeolites. Sample no.: (A) Run no.12, (B) MOR obtained at 36 h of NaF addition time. (a) MOR calcined at 500 °C for 10 h. (b) Sample (a) was calcined at 900 °C for 1 h. (c) As-synthesized MOR was treated hydrothermally at 170 °C for 2 days (3 times), calcined at 500 °C for 10 h and then calcined at 900 °C for 1 h.

## 5. 耐熱安定性

得られた高シリカ MOR の耐熱安定性の評価は、900 °C で 1 時間焼成処理することにより行った。なお、焼成処理前に試料は NH<sub>4</sub>Cl 水溶液を用いて飽和水蒸気圧下で水和させた。図 5<sup>31)</sup> および 6 に 900 °C 焼成処理前後の MOR の XRD パターンおよび <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルをそれぞれ示す。図 5(A) から明らかなように、NaF を最初から出発原料ゲルに添加して得られた MOR の骨格構造は、900 °C 焼成処理により破壊され、クリストパライトに基づくピークのみ観察された。一方、NaF を水熱合成開始 36 時間後に添加して得られた MOR の場合、焼成処理後において XRD パターンのピーク強度はほとんど変化がなかった (図 5(B))。この耐熱安定性の違いは、焼成処理前後の <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルに観測される骨格構造中 4 配位アルミニウム種に基づく 55 ppm 付近のピーク強度の低下の違いからも確かめられた。NaF 添加で得られた MOR の耐熱安定性の低さは、結晶中に残存する NaF と結晶表面のシラノール基との反応によって局部的に NaOH および HF が



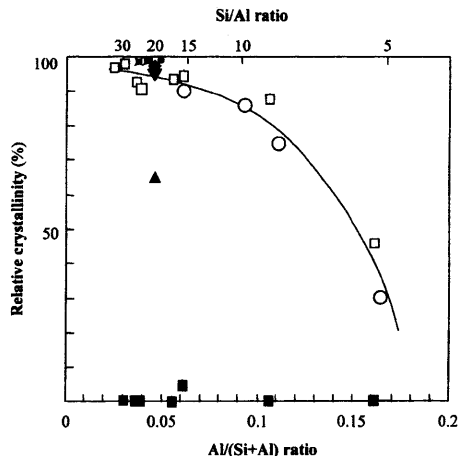
**Fig.6** <sup>27</sup>Al MAS NMR spectra of various MOR zeolites. (A) Run no.12, (B) MOR obtained at 36 h of NaF addition time. (a) MOR calcined at 500 °C for 10 h. (b) Sample (a) was calcined at 900 °C for 1 h. (c) As-synthesized MOR was treated hydrothermally at 170 °C for 2 days (3 times), calcined at 500 °C for 10 h and then calcined at 900 °C for 1 h.

生成し、これにより結晶構造の破壊が引き起こされているためである<sup>31,32)</sup>。そのため、MOR 結晶の耐熱安定性を比較するために 170 °C ・ 24 時間の水熱処理を 3 回繰り返し、結晶中に残存する NaF を取り除いた。水熱処理後の MOR 中の F 含有量は 100 ppm 以下となり、図 5(c) および 6(c) に示すように、その耐熱安定性は著しく向上した。

図 7<sup>31)</sup> に MOR の Si/Al 比と 900 °C 焼成処理後の相対結晶化度の関係を示す。NaF 添加時間に関係なく、結晶中の NaF 量を減少できれば、その耐熱安定性は Si/Al 比とともに増大することがわかる。なお、種結晶および NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> を用いて合成した MOR も骨格構造中に格子欠陥が少なく、高い耐熱安定性を示した。

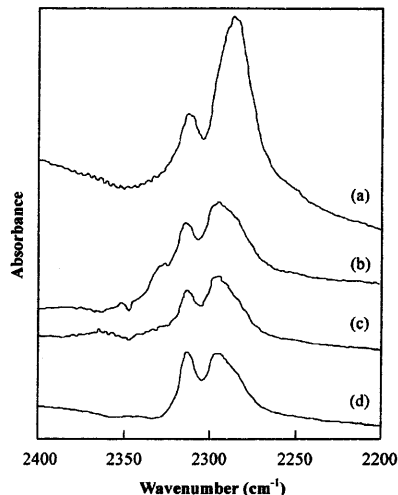
## 6. アルミニウム分布

ゼオライト骨格構造中のアルミニウム分布を知ることが、ゼオライトの物性・特性を理解するのに非常に重要であり、様々な方法で検討されている。そこで、MOR の 12 員環メインチャンネルおよび 8 員環サイドポケットの両方の細孔に吸着できる塩基性分子重水素アセトニトリル CD<sub>3</sub>CN とメインチャンネル

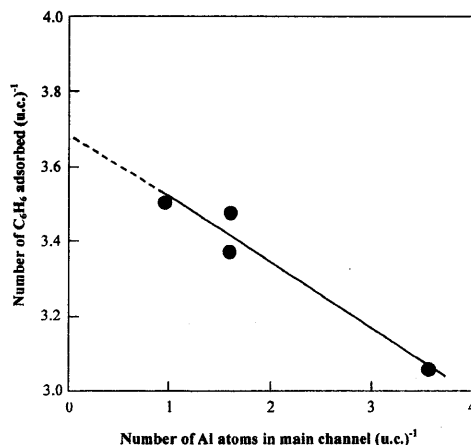


**Fig. 7** Relationship between bulk Si/Al ratio and relative crystallinity of MOR zeolite after calcination at 900°C for 1 h. ■: MOR synthesized from starting gel with NaF. □: MOR after hydrothermal treatment at 170°C. ○: MOR synthesized without NaF. ▲: MOR synthesized at 18 h of NaF addition time. ▼: MOR synthesized at 36 h of NaF addition time. ◆: MOR synthesized at 48 h of NaF addition time. ●: MOR synthesized with seed crystals. ■: MOR synthesized with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

にのみ吸着できるベンゼン分子を用いて、本研究で得られた高シリカMORのアルミニウム分布を検討した。図8<sup>34)</sup>にプロトン交換した種々のSi/Al比のMOR(H-MOR)上に吸着した $\text{CD}_3\text{CN}$ のFT-IRスペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても、2280~2295および2315  $\text{cm}^{-1}$ それぞれメインチャンネルおよびサイドポケットの橋かけ水酸基 $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ に吸着した $\text{CD}_3\text{CN}$ に基づくピークが観察された。その二つのピーク強度比はSi/Al比に大きく依存し、Si/Al比の増大とともに、2315  $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度は相対的に増大した。すなわち、アルミニウム量の減少とともに、メインチャンネルおよびサイドポケットに存在するAlの割合が、それぞれ減少および増加することが分かった。板橋ら<sup>35)</sup>もSDAを用いない方法で合成したMOR(Si/Al比5~12)において同様な結果を報告している。このことはAl原子近傍に存在するカチオンの数が減少し、吸着スペースが増大することを意味している。そこで $\text{Na}^+$ イオンでイオン交換したMOR(Na-MOR)を用いて、メインチャンネルの細孔のみに吸着できるベンゼンの吸着量の変化を調べた。図8の二つのピーク強度



**Fig. 8** FT-IR spectra of  $\text{CD}_3\text{CN}$  adsorbed on H-MOR zeolites with various Si/Al ratios. Run nos.: (a) Si/Al = 8.4 synthesized without TEAOH and NaF, (b) 1, (c) 19, (d) 21.



**Fig. 9** Relationship between the number of Al atoms in the main channel of Na-MOR and the number of benzene molecules adsorbed.

から算出したメインチャンネル中のAl原子数とベンゼン吸着量との関係を図9<sup>34)</sup>に示す。この図から明らかのように、予想通りAl原子数の減少とともに、ベンゼン吸着量は直線的に増加した。このことはメインチャンネル中に存在する $\text{Na}^+$ カチオンにより、ベンゼンの吸着が阻害されていることを示している。

ところで、MOR骨格構造中には結晶学的にAl原子が存在できるTサイトは4種類ある。この内 $\text{T}_3$ サ

イトは図1に示したようにサイドポケット内に存在する。したがって、Si/Al比の増大にともないメインチャンネルおよびサイドポケットに存在するAlの割合が、それぞれ相対的な減少および増加したという上述の結果は、高シリカMORではT<sub>3</sub>サイトにAl原子が優先的に配列することを示唆している。このことはT<sub>1</sub>からT<sub>4</sub>サイトにAl原子を配列させ計算したクラスターモデルの安定化の序列 (T<sub>3</sub>>T<sub>4</sub>>T<sub>1</sub>>T<sub>2</sub>) と一致した<sup>34)</sup>。

## 7. おわりに

工業的に既に様々な分野で利用されているゼオライトMORの合成においても、まだ多くの課題が残されており、著者らは今回そのうちの一つである高シリカ化に挑戦した。その結果、構造規定剤TEAOH、フッ素化合物NaF、種結晶および鉍化剤NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>の組み合わせによりこれまででない Si/Al比が30以上の高シリカMORの直接水熱合成にはじめて成功した。また、得られたMORの耐熱安定性およびアルミニウム分布についても新しい知見を得ることが出来た。しかし、「単位胞当りのAl原子数を1以下にすることは直接水熱合成法では無理なのか？」あるいは「アルミニウムフリーのMORはどのような特性を示すのか？」等興味は尽きない。近いうちにこれらの課題が解決されるのを期待する。

## 謝 辞

本研究を遂行するあたり東ソー(株)の板橋慶治氏には試料の分析に加え貴重な助言を頂いた。ここに謝意を表する。

## 文 献

- 1) P. K. Bajpai, *Zeolites*, **6**, 2 (1986).
- 2) L. D. Fernandes, J. L. F. Monteiro, E. F. Sousa-Aguiar, A. Martinez, and A. Corma, *J. Catal.*, **177**, 363 (1998).
- 3) H. K. Beyer, I. M. Belenykaja, I. W. Mishin, and G. Borbely, *Structure and Reactivity of Modified Zeolites*, Eds.: P. A. Jacobs, N. I. Jaeger, P. Jiru, V. B. Kazansky, and G. Schulz-Ekloff, Elsevier, Amsterdam, 133 (1984).
- 4) 上田 智, 福島利久, 小泉光恵, *粘土科学*, **22**, 18 (1982).
- 5) A. A. Shaikh, P. N. Joshi, N. E. Jacob, and V. P. Shiralkar, *Zeolites*, **13**, 511 (1993).
- 6) H. Jongkind, K. P. Datema, S. Nabuurs, A. Seive, and W. H. J. Stork, *Microporous Mater.*, **10**, 149 (1997).
- 7) B. Qian, G. Guo, X. Wang, Y. Zeng, Y. Sun, and Y. Long, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4164 (2001).
- 8) C. Shao, H.-Y. Kim, X. Li, S.-J. Park, and D.-R. Lee, *Mater. Lett.*, **56**, 24 (2002).
- 9) R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolite*, Academic Press, London (1982).
- 10) E. M. Flanigen and R. L. Patton, US Patent, 4073865 (1983).
- 11) R. Mostowicz, F. Testa, F. Crea, R. Aiello, A. Fonseca, and J. B. Nagy, *Zeolites*, **18**, 308 (1997).
- 12) X. Qi, X. Liu, and Z. Wang, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 02P39 (2001).
- 13) C. A. Fyfe, D. H. Brouwer, A. R. Lewis, L. A. Villaescusa, and R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7770 (2002).
- 14) D. P. Serrano, R. Van Grieken, P. Sanchez, R. Sanz, and L. Rodriguez, *Microporous Mesoporous Mater.*, **46**, 35 (2001).
- 15) M. Kato, K. Itabashi, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1788 (2003).
- 16) T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martinez, J. A. Perdigon-Melon, and S. Valencia, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 75 (1998).
- 17) M. A. Cambor, A. Comrma, and S. Valencia, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2137 (1998).
- 18) J. L. Guth, H. Kessler, and R. Wey, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Zeolite Conference*, Eds.: Y. Murakami, A. Iijima, and J. W. Ward, Elsevier, Amsterdam, 121 (1986).
- 19) H. Koller, A. Wolker, H. Eckert, C. Panz, and P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2823 (1997).
- 20) I. Bull, L. A. Villaescusa, S. J. Teat, M. A. Cambor, P. A. Wright, P. Lightfoot, and R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7128 (2000).
- 21) C. A. Fyfe, D. H. Brouwer, A. R. Lewis, and J. M. Chezeau, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8797 (2001).
- 22) G. Sastre, J. A. Vidal-Moya, T. Blasco, J. Rius, J. L. Jorda, M. T. Navarro, F. Rey, and A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4722 (2002).
- 23) T. A. M. Twomey, M. Mackay, H. P. C. E. Kuipers, and R. W. Thompson, *Zeolites*, **14**, 162 (1994).
- 24) S. Gonthier and R. W. Thompson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **4**, 43 (1994).
- 25) S. Kasahara, K. Itabashi, and K. Igawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 185 (1986).
- 26) B.-W. Lu, T. Kanai, Y. Oumi, H. Itou, K. Itabashi, and T. Sano, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, in press.
- 27) B.-W. Lu, Y. Oumi, K. Itabashi, and T. Sano,

- Microporous Mesoporous Mater.*, **81**, 365 (2005).
- 28) B.-W. Lu, T. Tsuda, Y. Oumi, K. Itabashi, and T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **76**, 1 (2004).
- 29) 津田朋宏, 魯保旺, 八尾佳幸, 近江靖則, 板橋慶治, 寺西利治, 佐野庸治, *J. Ceram. Soc. Japan*, **112**, 332 (2004).
- 30) T. Tsuda, B.-W. Lu, H. Sasaki, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Teranishi, and T. Sano, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **154**, 224 (2004).
- 31) B.-W. Lu, T. Tsuda, H. Sasaki, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Teranishi, and T. Sano, *Chem. Mater.*, **16**, 286 (2004).
- 32) H. Sasaki, Y. Oumi, K. Itabashi, B. W. Lu, T. Teranishi, and T. Sano, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1173 (2003).
- 33) P. Wu, T. Komatsu, and T. Yashima, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10923 (1995).
- 34) B.-W. Lu, T. Kanai, Y. Oumi, and T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, submitted.
- 35) K. Itabashi, T. Fukushima, and K. Igawa, *Zeolites*, **6**, 30 (1986).
- 

## Direct Hydrothermal Synthesis of High-silica Morденite

Baowang Lu, Yasunori Oumi, and Tsuneji Sano

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology

Influences of various additives in the direct hydrothermal synthesis of high-silica mordenite (MOR) zeolite using tetraethylammonium hydroxide were studied in detail. The addition of NaF as a fluoride source enhanced the nucleation and crystal growth of MOR zeolite. The addition of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  as a mineralizing agent was also effective for the synthesis of high-silica MOR zeolite. Under well-optimized conditions, the highly crystalline and pure MOR zeolite with the highest Si/Al ratio of ca. 34 was synthesized by adding seed crystals as well as NaF and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . The obtained MOR zeolites had much less framework defects as compared with those synthesized without the additives. From an evaluation of the thermal stability of MOR zeolites obtained, it was found that the thermal stability increases with an increase in the bulk Si/Al ratio and that NaF remaining in the zeolite crystals considerably reduces the thermal stability. It was also found from  $\text{CD}_3\text{CN}$  and benzene adsorption experiments that the Al distribution in high-silica MOR zeolites is strongly dependent upon the Si/Al ratio. The proportion of Al atoms in the main channels relatively decreased with an increase in the Si/Al ratio of MOR zeolite.

Keywords: high-silica, mordenite, additive, thermal stability, Al distribution