

モレキュラシーブ型シリコアルミノリン酸塩膜の合成について

化学部 ○向吉郁朗

化学技術研究所 清住嘉道, 佐野庸治, 水上富士夫

1. はじめに

モレキュラシーブは分子ふるい(篩)と訳され、結晶構造に由来する細孔が分子オーダーの寸法を持つため、選択的に分子を吸着することができる。 AlPO_4 の化学式で表される結晶質のアルミノリン酸塩(以下、 AlPO_4 と略す)にはモレキュラシーブとしての結晶構造を持つものがあり、細孔径の異なる結晶が多数合成されている。しかし、モレキュラシーブの1種であるゼオライトがイオン交換能をもつのに対し、 AlPO_4 は電気的に中性であるためにイオン交換能を持たない。そこで、 AlPO_4 の結晶骨格中にSiを組み込むことにより、イオン交換能をもたすことができる。こうして合成されたものをシリコアルミノリン酸塩(以下、SAPOと略す)といい、ゼオライトと同様に固体酸性、分子ふるいなどの性質を持ち、触媒、イオン交換剤、吸着剤などの利用法がある。

合成モレキュラシーブは現在のところミリメートルオーダーの結晶は得られておらず、ゼオライトについては膜化や結晶の大型化についての研究が行われている。

今回、新たに図1に結晶構造を示す AlPO_4-5 と同じ結晶構造を持つSAPO-5の合成を行ったところ、SAPO-5の結晶がテフロン板上に膜状に形成されることを見出した。モレキュラシーブの膜は分離膜等への応用が考えられるため、その合成方法、原料、結晶化時間などの膜化条件および膜の性状について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 合成法の選択について

SAPO-5の合成法には、結晶化調整剤、原料、合成条件などが異なる方法がいくつかあることがわかっている¹⁾ので、それらの方法に従いSAPO-5を合成した。生成物をX線回折で調べ、その結果より、SAPO-5以外の不純物の量が少なく、かつ膜を生成する方法を1つ選び、その方法について2.2の実験を行った。選択した合成法の手順は次の通りである。

合成法: P_2O_5 源として85wt%リン酸115.30g, 蒸留水385.5g, Al_2O_3 源としてアル

ミニウムイソプロポキシド (AIP) 204.30 g, 結晶化調整剤としてジエチル
エタノールアミン (DEA) 58.40 g, SiO₂源としてコロイダルシリカ (CS)
(SiO₂として30%含有) 30.10 gを混合し一晩攪拌する。その混合物をテフロン
板とともに, テフロン内筒を有するオートクレーブに入れ
200℃自生圧力下で168時間加熱することによりSAPO-5の膜と粉末が水熱
合成により生成する。生成した膜と粉末をそれぞれ濾過しながら洗浄し, 洗
浄後100℃で乾燥する。

2. 2 原料, 結晶化時間による影響について

原料の違いによる影響を見るためにCSとAIPを用いた場合, オルトケイ酸エチル (TEOS)とAIPを用いた場合, CSとペーマイトを用いた場合についてそれぞれ結晶化時間
をかえた実験を行った。これらの実験ではAl₂O₃ : P₂O₅ : SiO₂ : DEA : H₂Oのモル比
が変わらないように混合物を調製した。

生成したSAPO-5の膜と粉末について, X線回折, EDX付走査型電子顕微鏡により
成分分析と形態観察を行った。

3. 結果及び考察

どの原料を用いた場合でも, テフロン板上及びテフロン内筒内に膜状の生成物を得る
ことができた。写真1に得られた膜の一例を示す。これらの膜の両面および粉末のX線
回折の結果からどの原料を用いた場合でもSAPO-5が生成されていることがわかった。
TEOSとAIPを用いた場合はSAPO-5以外のピークが認められずほぼ純粋であった。
CSとAIPを用いた場合とCSとペーマイトを用いた場合はSAPO-5以外のピークが認
められた。このことから生成するSAPO-5の純度は原料により差が見られることがわ
かった。

写真2~4に得られたSAPO-5膜の電子顕微鏡像を示す。写真よりSAPO-5膜は
小さな結晶の集まりで構成されていることがわかった。CSとAIPを用いた場合とTEOS
とAIPを用いた場合では各結晶の間に隙間が存在していたが, CSとペーマイトを用いた
場合ではテフロン側に, 10 μmほどの厚さの緻密な層が形成されていることがわかった。

膜の厚さは一様でなかったが, 結晶化時間とともに増大する傾向を示し, 結晶化時間
120時間では150~300 μmであった。

4. おわりに

水熱合成法によりSAPO-5を膜状に合成することができた。合成されたSAPO-5

膜は結晶の間が緻密でなかったり、緻密であっても不純物を含んでいたりしたため今後の課題として、緻密かつ純粋なSAPO-5の膜化条件について原料、結晶化時間などの条件についてさらに検討する必要がある。

参 考 文 献

- 1) プレント・メイ・タク・ロウ, セレステ・アンネ・メシーナ, ロバート・ライル・バットン, リチャード・タデウス・ガジエク, 特開 昭59-35018号. (1984)
- 2) B.M.Lok.C.A.Messina.R.L.Patten.R.T.Gajek.T.R.Cannan and E.M.Flanigen, J.Am.Chem.Soc., 160, 6092, (1984)
- 3) J.M.Bennett and W.J.Dytrych, J.J.Pluth.J.W.Richardson.Jr and J.V.Smith, ZEOLITES, 6, September, 349, (1986)
- 4) 新重光, ニューセラミックス, 3, 85 (1989)
- 5) 新重光, ニューセラミックス, 4, 69, (1989)

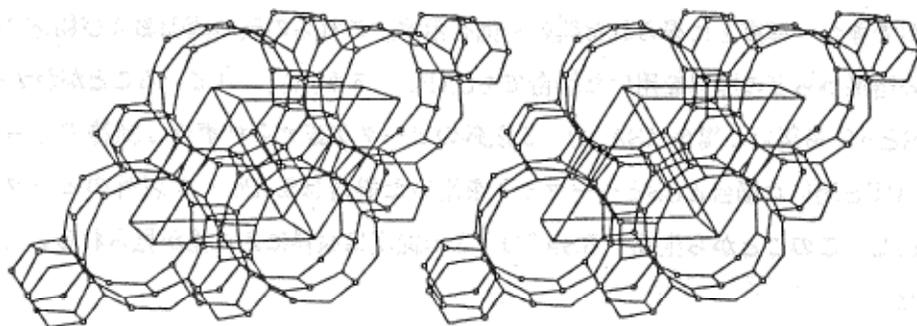


図1 AlPO₄-5の結晶構造のステレオ図³⁾

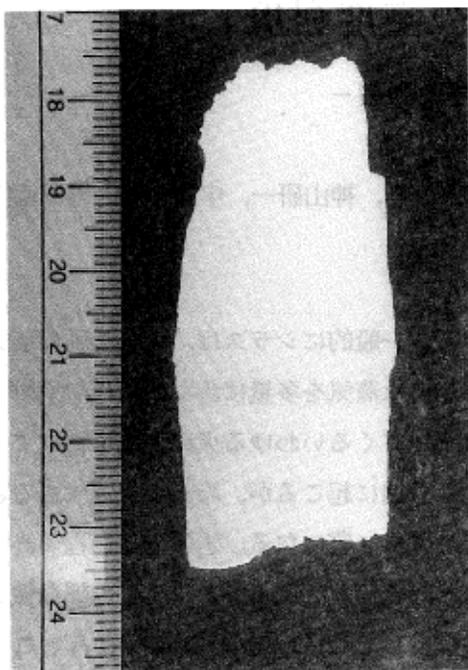


写真1 SAPO-5膜
TEOS, AIP, 72時間

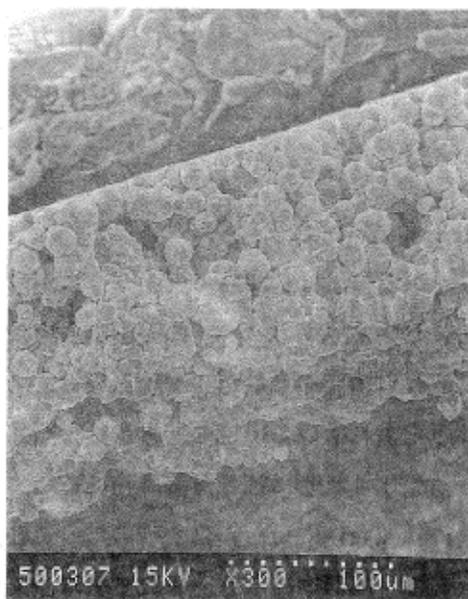


写真2 SAPO-5膜の断面
CS, AIP, 3時間

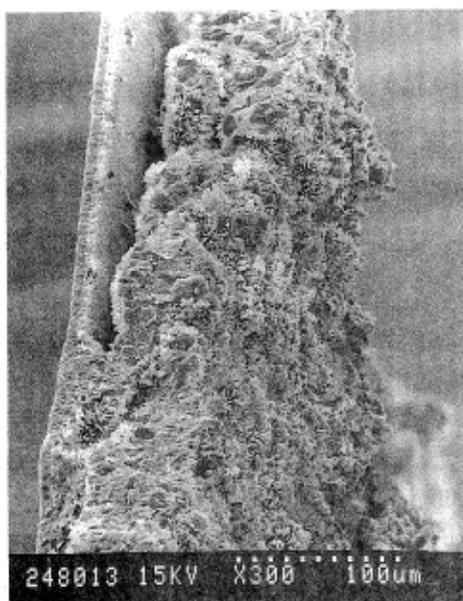


写真3 SAPO-5膜の断面
CS, ペーナイト, 3時間



写真4 SAPO-5膜の断面
TEOS, AIP, 72時間