

膜状 SAPO-5 の合成

化学部 向吉郁朗, 清住嘉道*, 佐野庸治*, 水上富士夫*

Synthesis of Molecular Sieve SAPO-5 Film

Ikuro MUKOYOSHI, Yoshimiti KIYOZUMI*, Taneji SANO* and Fujio MIZUKAMI*

SiO₂源, Al₂O₃源および結晶化時間をかえてSAPO-5膜を合成した。得られた膜の両面と粉末の形態観察と組成分析から, 結晶化の初期においては, アルミノリン酸塩 (AlPO-5) が優先的に合成されていること, およびSAPO-5結晶内のSi分布は, 用いた原料に大きく依存することが明らかになった。

1. はじめに

筆者らは, シリコアルミノリン酸塩 (SAPO)¹⁾ の結晶化過程の解明という観点から, SAPO結晶だけからなる膜の合成を検討しており, SAPO-5を含むいくつかのSAPO膜が得られることを見出した。

ここではSAPO-5の結晶化過程についてさらに詳しく調べるためにSiO₂源の影響と結晶化時間の影響について検討を行い, 合成したSAPO-5膜の両面の形態観察及び組成分析を行った結果について報告する。

2. 実験

2.1 試薬

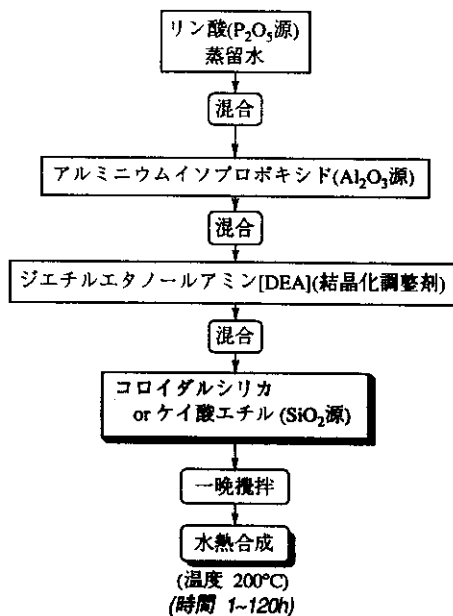
SiO₂源としてコロイダルシリカ (カタロイドSI-30触媒化成物; 30.4 wt % SiO₂, 0.38 wt % NaO₂, 水分69.22 wt %) 及びケイ酸エチルを用いた。

Al₂O₃源としてアルミニウムイソプロポキシド, P₂O₅源として85%リン酸, 結晶化調整剤としてジエチルエタノールアミン (DEA) を用いた。

2.2 合成法

図1に示す手順でSiO₂源, Al₂O₃源, P₂O₅源, 結晶化調整剤および蒸留水を1.0Al₂O₃ · 1.0P₂O₅ ·

0.3SiO₂ · 1.0DEA · 47H₂Oのモル比になるように混合調製した水性ゲル混合物を, 図2に示すテフロン製内筒を有する内容積50mlのステンレス製オートクレーブを用い, テフロン板存在下200℃で1~120時間の範囲で水熱合成することによりSAPO-5の粉末が容器の底にSAPO-5の膜がテフロン板上に生成する。



出発ゲル混合物組成

Al₂O₃ P₂O₅ SiO₂ DEA H₂O
1 : 1 : 0.3 : 1 : 47

図1 SAPO-5の合成手順

* 工業技術院化学技術研究所

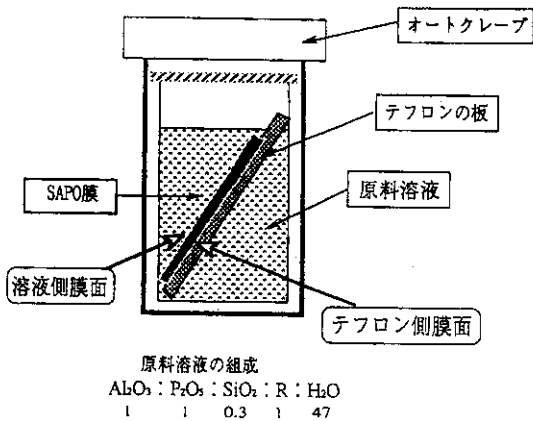


図2 SAPO-5結晶膜の合成法

2.3 SAPO-5のキャラクタリゼーション 生成物の同定はX線回折を用いた。

成分分析はAl, P, Siの三成分について行い、バルクの分析にはICPを用い、表面の分析と結晶の形態観察にはEDXつき走査形電子顕微鏡を用いて分析を行った。

そのほか、 ^{29}Si -NMR、比表面積についても測定した。

3. 結果及び考察

写真1に300mlのオートクレーブを用いて合成したSAPO-5膜を示す。

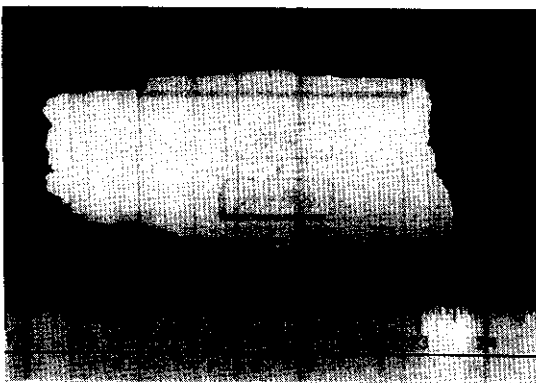


写真1 合成したSAPO-5膜

ここでSAPO膜は図2のようにテフロン板の上に形成されテフロン側から溶液側へ成長するためにテフロン側は結晶化初期の結晶を溶液側は後で形成された結晶を反映している。

図3にコロイダルシリカを用いた場合のSAPO-5の膜の両面及び粉末のX線回折パターンを示す。

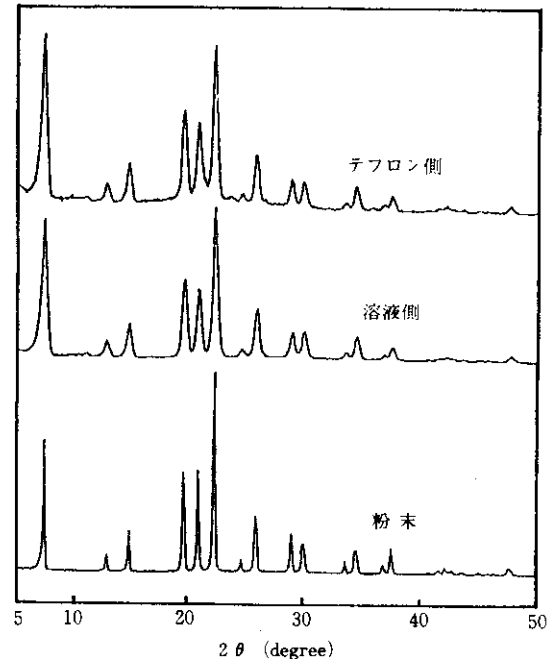


図3 X線回折パターン

SiO_2 源: コロイダルシリカ

3つともSAPO-5のX線回折パターンを示しており、膜及び粉末ともほぼ均一な結晶構造を持つ事がわかる。

ケイ酸エチルを用いた場合も同様の結果が得られた。

つぎに、走査型電子顕微鏡により膜の両面と断面の結晶形態の観察を行った。写真2~7に電子顕微鏡写真を示す。写真より合成されたSAPO-5膜は小さな結晶からなる多結晶膜であることがわかる。

また、コロイダルシリカを用いた場合では膜の両面で結晶の大きさが異なりテフロン側は小さな



写真2 溶液側 (SiO₂源:コロイダルシリカ)



写真5 溶液側 (SiO₂源:ケイ酸エチル)



写真3 テフロン側 (SiO₂源:コロイダルシリカ)



写真6 テフロン側 (SiO₂源:ケイ酸エチル)



写真4 膜の断面 (SiO₂源:コロイダルシリカ)



写真7 膜の断面 (SiO₂源:ケイ酸エチル)

表1 SAPO-5 合成条件とキャラクターゼーション

合成条件	膜								粉末				
	膜厚	比表面積	表面 ^a		バルク ^b		結晶化度	比表面積	表面		バルク		
			テフロン側	溶液側	P/Al	Si/Al			P/Al	Si/Al	P/Al	Si/Al	
SiO ₂ 源	時間 (h)	(μ m)	(m^2/g)	P/Al	Si/Al	P/Al	Si/Al	(%)	(m^2/g)	P/Al	Si/Al	P/Al	Si/Al
CS	1							0					
CS	2							12					
CS	3	60~100		1.18	0.033	1.13	0.085	58		1.03	0.067		
CS	24	70~120	385	1.12	0.055	1.08	0.122	91		1.07	0.177	0.905	0.0735
CS	72	90~130	350	1.13	0.085	1.07	0.172	94		1.08	0.179		
CS	120	160~280	388	1.12	0.081	1.03	0.193	100	345	1.07	0.164		
TEOS	3							57					
TEOS	24	100~180		1.19	0.139	1.10	0.155	98					
TEOS	72	190~230	397	1.28	0.139	1.19	0.167	100	393				
non	24	130~150	326	1.18		1.19		1.03				1.17	1.01

a Determined by EDX.

b Determined by ICP.

c Determined by N₂ adsorption at -196 °C.

d Relative crystallinity.

CS: Colloidal silica.

TEOS: Tetraethyl orthosilicate.

結晶の集まりで、溶液側では大きな結晶の集まりで構成されていることがわかった。一方、ケイ酸エチルを用いた場合、どちらの面においても結晶の大きさにほとんど差がみられなかった。

表1に、生成条件とキャラクターゼーションの結果を示す。

得られた膜の厚さは一様ではなかったが、結晶化時間とともに増大し、結晶化時間120時間後では150~300 μ mであった。比表面積は300~400 m^2/g であり結晶化時間との相関は特にみられなかった。

つぎにSi/Al比について、用いたSiO₂源がコロイダルシリカの場合のSi/Al比と結晶化時間の関係を図4に示す。

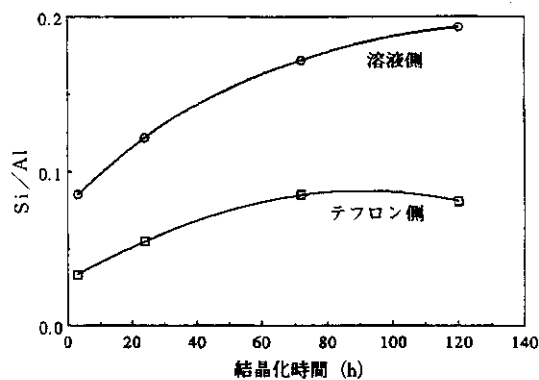


図4 結晶化時間とSi/Alの関係

SiO₂源: コロイダルシリカ

これから、膜の両面においてSi/Al比が結晶化時間とともに大きくなっていくことがわかった。また、同じ結晶化時間で膜の両面を比較するとテフロン側よりも溶液側の方が大きいことがわかった。

用いたSiO₂源がケイ酸エチルの場合、テフロン側と溶液側のSi/Al比の差は小さかった。

このことから、コロイダルシリカを用いた場合、結晶化初期においてはSiO₂がとりこまれにくく、AIPO-5が優先的に合成されていることがわかる。

また、原料によって結晶化初期におけるSiO₂のとりこまれ方に違いがあることもわかった。

次にSiが結晶骨格構造中にあるかどうか見るために²⁹SiのNMRを測定した。図5にNMRのパターンを示す。

アルミが4配位しているSiのピークがみられることからSiが結晶骨格構造中にあることがわかる。

NMRのパターンは原料に関係なく大体2つのパターンにわかれ、Si/Al比が低い場合、(A)の様にアルミが4配位しているSiのピークだけがみられる。また、Si/Al比が高い場合、(B)の様に、結晶骨格構造外のSiのピークもみられるようになる。

4. おわりに

今回の研究で、つぎのことが明らかになった。

① 結晶化時間とともにSiが結晶に取り込まれる割合が増加する。

② 結晶化初期に結晶に取り込まれるSiの割合は用いる原料に大きく依存する。

重合度の高いコロイダルシリカを用いた場合、結晶化初期に結晶構造中にSiが取り込まれにくく、モノメリックなケイ酸エチルを用いた場合、結晶化初期からSiが取り込まれやすい。

③ NMRの結果から原料に関係なくSi/Al比が大きくなるとSAPO-5結晶骨格構造外のSiが増加する。

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・パットン, 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., **106**, 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)

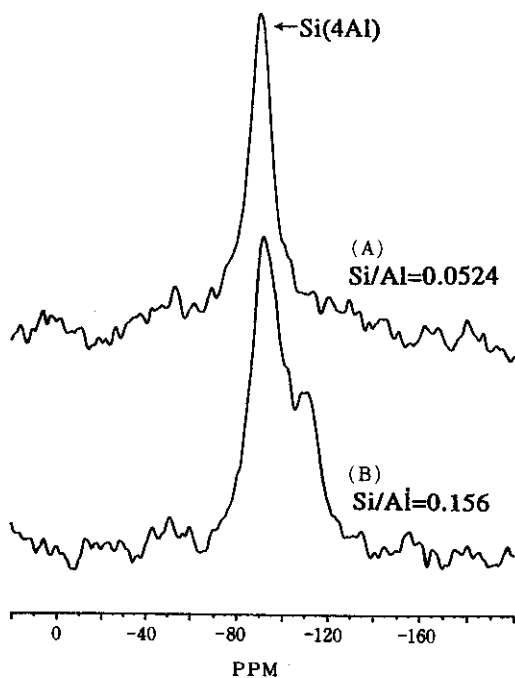


図5 ²⁹Si-MAS-NMR スペクトル