

嵩高い層間カチオンを含んだ層状アルミノリン酸塩の一段階合成と 多孔質リン酸アルミニウムへの構造変化

(岐阜大・工)○入山翔太・伴 隆幸・大矢 豊

【緒言】当研究室ではこれまでに、チタン酸ナノシートなどの金属酸ナノシートが、原料を室温で攪拌するという非常に簡単な方法によって、嵩高いカチオンが層間に入った層状化合物が合成できることを発見した。従来、金属酸ナノシートは、層間にアルカリ金属イオンをもつ層状金属酸を高温での固相法で合成し、多段階のイオン交換によりテトラブチルアンモニウムイオン($N(C_4H_9)_4^+$)などの嵩高いイオンを層間にインターカレートして、層剥離により合成されている。一方、当研究室の方法は、金属酸ナノシートや層間に嵩高いカチオンをもつ層状金属酸塩が一段階でボトムアップ合成できるのが特徴である。これまでにこの方法により、チタン酸ナノシートのような一種類のカチオンしか含まないものを合成してきた。そこで、層内に複数のカチオンを含む金属酸ナノシートの合成へもこの方法が応用できないかと考えた。その一つとして、層内に金属とリンの二種類のカチオンをもつ層状メタロリン酸塩がある。層状メタロリン酸は様々な金属:リン比のものや様々な結晶構造が知られており、層状チタン酸塩などと同様に負に帯電した層からなる。本研究では、層状アルミノリン酸塩のナノシートを当研究室の合成法を用いて合成することを試みた。

【実験方法】ペーマイト、リン酸、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド($N(CH_3)_4OH$)と水を 1 $AlO(OH)$: 1 H_3PO_4 : 1 $N(CH_3)_4OH$: 50 H_2O のモル比で混合した反応ゲルを種々の温度で二日間水熱処理をした。

【結果と考察】層状アルミノリン酸塩の合成条件として、合成温度の影響を調べた。水熱処理で得られた沈殿の XRD 測定結果を Figure 1 に示す。室温では原料のペーマイトのみが得られ、反応は進まなかった。80°Cにおいてゲル状の沈殿物が得られ、底面隔 1.43 nm の層状化合物のピークが現れたことから、層間にテトラメチルアンモニウムイオンをもつ層状化合物が合成されたと考えられる。170°Cにおいては、ゲル状の沈殿物と粉末状の沈殿物が得られた。ゲル状の沈殿物では、80°Cで得られた層状化合物のピークと底面隔 2.32 nm の層状化合物のピークが現れたことから、底面隔の異なる二種類の層状化合物が合成されたと考えられる。ここでは、80°Cではじめて得られた底面隔 1.43 nm の化合物を層状化合物 A、170°Cではじめて得られた底面隔 2.32 nm の化合物を層状化合物 B と呼ぶ。粉末状の沈殿物では、ゼオライト様の結晶性多孔体(AIPO-14)のピークが得られた。この結果から、ゲル状の沈殿物として層状化合物が得られ、粉末状沈殿物として結晶性多孔体が得られることがわかった。また、低い温度から層状化合物 A が生成し、温度を高くするにつれて層状化合物 B が増えた後、結晶性多孔体へと変化していることが推測された。次に、生成物の変化を詳細に調べるため、合成時間を変化させ、生成物の経時変化について調べた。合成によって得られたゲルと粉末の重量変化を調べたところ、合成時間が長くなるにつれてゲルが減少し、粉末が増加することがわかった。それぞれの段階において XRD 測定を行ったところ、ゲルにおいては、1 日目では層状化合物 A のピークのみが得られ、2 日間の反応で層状化合物 A のピークに加え、層状化合物 B のピークが得られた。粉末においては、1 日目では未反応成分であるペーマイトのピークのみが得られ、2 日間の反応で結晶性多孔体 AIPO-14 のピークが得られた。この結果から合成温度の影響と同様に、層状化合物が結晶性多孔体に構造変化していることが推測された。二種類の層状化合物と結晶性多孔体との関係を Figure 2 に示す。生成した層状化合物 A が、層状化合物 B を経由した後に層間の縮合が起こり、結晶性多孔体へと構造変化していることが示唆された。

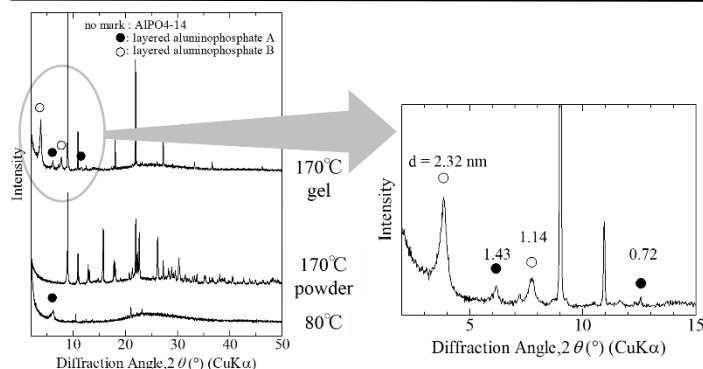


Figure 1 XRD pattern of the samples obtained by hydrothermally treating at different temperatures for 2 days.

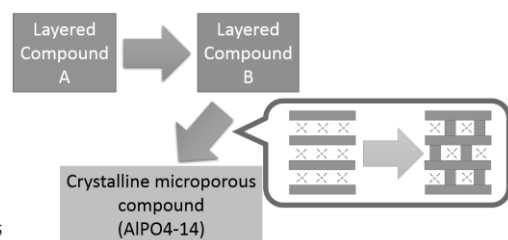


Figure 2 Relations of two types of layered compounds and crystalline microporous compound